



**HAL**  
open science

# Contribution au développement de la métrologie des agrégats de nanoparticules et à la caractérisation des particules de suie

Jerôme Yon

► **To cite this version:**

Jerôme Yon. Contribution au développement de la métrologie des agrégats de nanoparticules et à la caractérisation des particules de suie . Milieux fluides et réactifs. Univeristé de Rouen, 2014. tel-01682587

**HAL Id: tel-01682587**

**<https://hal.science/tel-01682587>**

Submitted on 12 Jan 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire présenté à l'Université de Rouen

pour l'obtention de

l'Habilitation à Diriger des Recherches

Contribution au développement de la métrologie  
des agrégats de nanoparticules et à la  
caractérisation des particules de suie

par

**Jérôme Yon**

soutenue le Jeudi 2 Octobre 2014

*Jury*

---

**Rapporteurs**

Alfred Weber	Professeur - Technische Universität Clausthal
Sylvain Picaud	Directeur de recherche - UTINAM UMR 6213
Rodolphe Vaillon	Directeur de recherche - CETHIL UMR 5008

---

**Examineurs**

Pascale Desgroux	Directrice de recherche - PC2A UMR 8522
Olivier Sublemontier	Ingénieur de recherche - CEA/IRAMIS
Claude Rozé	Professeur - Université de Rouen, CORIA UMR 6614
Alexis Coppalle	Professeur - INSA de Rouen, CORIA UMR 6614



---

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>1</b>	<b>Présentation générale du candidat</b>	<b>11</b>
1	Fiche état civile, cursus . . . . .	11
2	Expérience doctorale . . . . .	11
3	Expérience de l'enseignement . . . . .	12
3.1	Département Sciences et Technologies Pour l'Ingénieur . . . . .	12
3.2	Département Energétique et propulsion . . . . .	13
3.3	Ecole doctorale SPMI . . . . .	13
3.4	Ecole thématique du CNRS . . . . .	13
4	Expérience de l'encadrement et expertise scientifique . . . . .	14
4.1	Stages . . . . .	14
4.2	Encadrement doctoral . . . . .	14
4.3	Encadrement post doctoral . . . . .	14
4.4	Membre de jurys de thèses . . . . .	15
4.5	Rapporteur d'articles pour les revues scientifiques internatio- nales . . . . .	15
5	Autres responsabilités administratives, scientifiques et pédagogiques . . . . .	15
6	Valorisation scientifique . . . . .	16
6.1	Publications dans des revues spécialisées internationales avec comité de lecture . . . . .	16
6.2	Colloques avec actes et comités de lecture . . . . .	17
6.3	Conférences et séminaires sur invitation . . . . .	18
6.4	Distinctions . . . . .	18
7	Implication contractuelle . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Contribution scientifique à la physique et à la métrologie des aéro- sols</b>	<b>21</b>
1	Formation des agrégats fractals réels et virtuels . . . . .	21
1.1	La sphérule primaire . . . . .	21
1.2	La distribution de taille des sphérules primaires . . . . .	21
1.3	L'aggrégation . . . . .	26
2	Taille et morphologie de la particule de suie . . . . .	29
2.1	L'autocorrélation de paire . . . . .	29
2.2	La taille des agrégats . . . . .	30
2.3	La morphologie fractale . . . . .	32
2.4	Relation liant rayon de mobilité au rayon de giration . . . . .	34
2.5	La distribution de taille des particules de suie . . . . .	37

3	Caractérisation et modélisation d'une morphologie plus réaliste des agglomérats de suie . . . . .	38
3.1	La reconstruction tomographique 3D . . . . .	38
3.2	Génération d'agrégats virtuels réalistes . . . . .	39
4	Le transport et la collection des particules de suie . . . . .	41
4.1	Impact de la méthode de prélèvement sur l'analyse des clichés MET . . . . .	41
4.2	Dépôt thermophorétique . . . . .	42
4.3	Injection des suies dans des enceintes basse pression méthode et applications . . . . .	46
5	Perspectives . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Contribution scientifique à la métrologie optique des agrégats fractals</b>	<b>49</b>
1	Modèle d'interaction lumière - agrégats fractals . . . . .	49
1.1	Théorie de Rayleigh Debye-Gans pour les agrégats fractals RDG-FA . . . . .	49
1.2	Impact de la multidiffusion au sein de la particule sur ses propriétés radiatives . . . . .	53
1.3	Limites de la RDG-FA du point de vue de la taille des sphères primaires . . . . .	57
1.4	Mise en évidence et caractérisation de la dépolarisation de la lumière par la particule de suie . . . . .	58
2	Détermination des propriétés optiques de la suie . . . . .	60
2.1	Méthode reposant sur le couplage Extinction / Diffusion . . . . .	61
2.2	Méthode reposant sur l'analyse du spectre d'extinction . . . . .	63
3	Exploitation de la diffusion angulaire pour la mesure granulométrique <i>in-situ</i> des particules de suie . . . . .	64
3.1	Positionnement du problème . . . . .	64
3.2	Mise en évidence de la polydispersion à partir d'une mesure de diffusion angulaire . . . . .	67
3.3	Méthodologie d'inversion sur la base d'une mesure à 3 angles de diffusion . . . . .	70
4	Perspectives . . . . .	72
<b>4</b>	<b>Les applications à divers procédés de combustion</b>	<b>75</b>
1	Problématique incendie : Combustion de matériaux solides . . . . .	75
2	Problématique moteurs : Les flammes spray et la haute pression . . . . .	77
3	Problématiques fondamentales sur la suie de combustion . . . . .	81
3.1	Validation d'un modèle d'astrophysique sur l'explosion Coumbienne . . . . .	81
3.2	Hygroscopicité de la suie . . . . .	82
3.3	Influence des additifs dans les flammes . . . . .	82
3.4	Adsorption des HAPs . . . . .	84
4	Perspectives . . . . .	86

---

# REMERCIEMENTS

---

Je remercie les membres du jury pour avoir étudié ce travail, pour la qualité et la pertinence de leurs questions. Je les remercie pour leur avis favorable ainsi que pour tous les commentaires bienveillants et conseils avisés dont ils m'ont fait part.

Je remercie mes collègues et en particulier Alexis Coppalle pour m'avoir accompagné, *façonné* tout au long de ces dix années, François-Xavier Ouf ainsi que d'autres partenaires qui se reconnaîtront pour nos collaborations scientifiques fructueuses.

Je remercie l'ensemble des services du laboratoire CORIA pour leur efficacité et leur dynamisme qui font de notre laboratoire un lieu propice à la recherche.

Je remercie les étudiants, doctorants, post-doctorant avec qui je travaille au quotidien pour mettre en musique mes idées folles.

Et merci enfin à ma petite famille qui m'encourage.



---

# INTRODUCTION

---

La particule de suie est au cœur des travaux présentés dans ce mémoire. Elle est produite par les dispositifs faisant intervenir la combustion et cause, entre autres, l'atténuation de la lumière dans les panaches de fumées. Au delà du problème de visibilité qu'elle pose, elle apparaît avoir un rôle néfaste sur la santé et l'environnement. L'exemple le plus ancien et le plus frappant au sujet de l'impact sanitaire de la suie demeure le grand smog de Londres qui causa plus de 12000 morts en 1952. Plus récemment, sur le plan environnemental, il a été estimé que la suie est le second contributeur d'origine anthropique sur le réchauffement climatique, derrière le dioxyde de carbone ([Jacobson, 2001](#)).

Cependant, pendant de nombreuses années, il fut difficile de caractériser puis de modéliser précisément ces particules du fait de leurs tailles submicroniques et de leur forme irrégulière. Puis, l'intuition de B. Mandelbrot permis en 1974 de décrire des formes complexes respectant le principe d'autosimilarité<sup>1</sup> et leur donna le nom d'objets *fractals*. Cette découverte permis à R. Julien et R. Botet en 1987 de décrire mathématiquement la morphologie ramifiée des agrégats de nanoparticules dont ils simulaient, par ailleurs, la formation. Cette observation s'applique également aux particules de suie, elles-mêmes constituées de nanoparticules souvent appelées particules primaires, et cette découverte donna le coup d'envoi d'une progression exponentielle des études sur ces émissions particulières (fig. 1).

Cette progression n'est toujours pas terminée à ce jour. En effet, malgré l'important effort de recherche mené par la communauté scientifique internationale sur les 30 dernières années, de nombreuses questions demeurent :

- Quels sont les processus physico-chimiques précis se produisant dans les zones réactives des flammes menant à la formation des noyaux, germes de la suie ?
- Quel est le rôle joué par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sur la formation et la toxicité de ces particules ?
- Quel est l'impact de la composition du carburant (Diesel / biocarburant / kérosène...) sur les émissions, propriétés microphysiques et optiques, sur la toxicité des particules générées ?
- Quel est l'impact de la morphologie ramifiée de ces particules sur leur transport, leur dépôt sur les parois (conduites, façades, voies respiratoires), sur l'emploi des diagnostics en vigueur ?
- Comment évaluer précisément les facteurs d'émission de ces particules ?

---

1. Définition donnée par le site Wikipédia : "Un objet autosimilaire est un objet qui conserve sa forme, quelle que soit l'échelle à laquelle on l'observe"

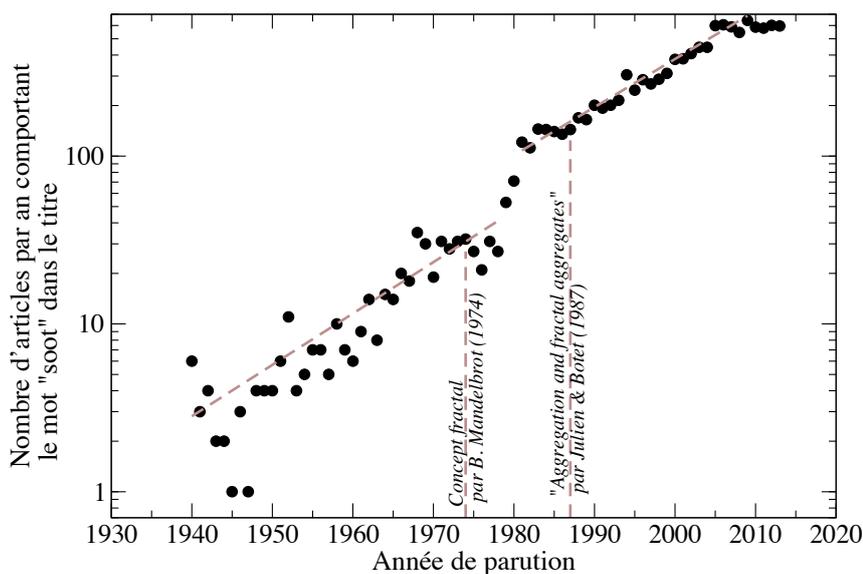


FIGURE 1 – Nombre d'articles publiés par an contenant le mot **soot** sources *Google Scholar*

- Comment ces particules vont-elles évoluer dans l'atmosphère (réactivité à l'eau, formation de nuages, impact sur le réchauffement climatique...)
- Comment développer une métrologie *in-situ* capable de caractériser en temps réel le taux de suie produite ou de nanoparticules agrégées dans des installations industrielles ?
- ...

Pour répondre à ces questions, un effort de développement d'outils de métrologie toujours plus puissants les uns que les autres doit être maintenu afin de permettre aux chercheurs d'investiguer de plus en plus finement les propriétés microphysiques, chimiques et optiques de la suie. C'est dans ce contexte de développement métrologique que se situe l'essentiel des résultats présentés dans ce mémoire.

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit relève de la section 62 du CNU intitulée *Énergétique, génie des procédés*. A l'image de cette section, il s'agit d'un travail pluridisciplinaire se positionnant à l'interface de spécialités différentes (voir figure 2) :

1. Physique et métrologie des aérosols.
2. Métrologie optique des particules,
3. Rejets polluants des procédés de combustion.

Mon activité de recherche à l'UMR 6614 - CORIA est principalement identifiée dans l'axe métrologie optique, d'où mon appartenance au département Optique et Laser et plus particulièrement au groupe thématique *Sources Laser et diagnostics en milieux denses*. Mes activités dans ce cadre vont du développement d'un modèle d'interaction lumière-particule à l'application de ce modèle à la caractérisation expérimentale en phase gaz des suies par

- mesure et analyse du spectre d'extinction de la lumière, "*turbidimétrie*",
- mesure et exploitation de la dépendance angulaire de l'intensité diffusée par ces particules<sup>2</sup>,

2. Diffusion statique de la lumière, *SLS* en anglais

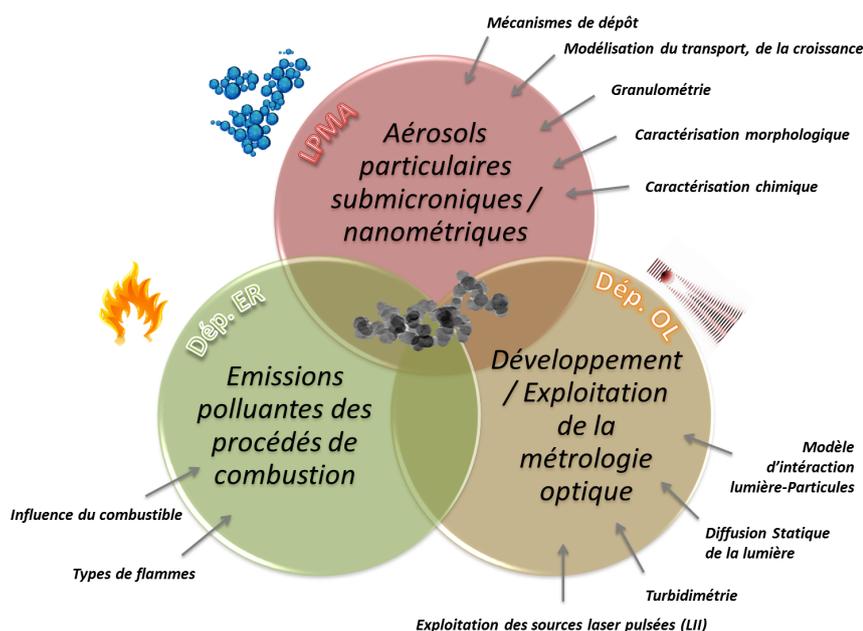


FIGURE 2 – Contexte scientifique de l'étude

- ou encore en étudiant les propriétés radiatives de ces particules après exposition à une source pulsée intense de lumière<sup>3</sup>.

Néanmoins, l'objet d'étude demeurant la particule de suie, mon activité ne peut se cloisonner qu'au département optique et s'avère être en très forte connection avec le département combustion du CORIA, en particulier sur la thématique incendie pilotée par Alexis Coppalle qui a initié et développé cet axe d'étude au laboratoire. En outre, le volet applicatif de mes recherches se fait toujours en conjonction avec ce département (impact de la nature du combustible, type de flammes...).

Cependant, le développement d'une métrologie fine de l'aérosol constitué de particules de suie ne peut se faire sans une connaissance et une maîtrise de la façon dont ces particules sont générées, répondant aux lois de la physique des aérosols (formation, transport, dépôt, ...) ainsi que des moyens de caractérisation *conventionnels* (taille, morphologie, composition chimique...). Nous verrons, par exemple, que le développement d'un modèle d'interaction lumière particule *RDG-FA*<sup>4</sup> a nécessité le développement d'un outil de génération virtuelle d'agrégats respectant les principales lois de transport et de coalescence des aérosols nanométriques. Cette composante de mes recherches ne s'inscrit pas directement dans les grands axes du CORIA. C'est pour cette raison qu'une part importante de mes travaux sur cette spécialité se fait en étroite collaboration avec le *LPMA*<sup>5</sup> de l'*IRSN*<sup>6</sup>, en particulier avec François-Xavier Ouf et François Gendarmes.

Dans beaucoup de domaines de recherche, on observe une nécessité croissante d'un travail collaboratif permettant la mise en commun de savoir-faire et de compétences

3. Incandescence Induite par laser, *LII* en anglais

4. Rayleigh Debye Gans Theory for Fractal Aggregates

5. Laboratoire de Physique et Métrologie des Aérosols

6. Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire

diverses. Le domaine d'étude concerné par la suie n'échappe pas à cette règle. Pour preuve au niveau national, la récente mise en place par le CNRS d'un *GDR*<sup>7</sup> *Suie* piloté par Sylvain Picaud<sup>8</sup> et dont je suis membre du comité de pilotage en tant que co-animateur du premier thème *synthèse et caractérisation des suies de combustion* au côté de Pascale Desgroux<sup>9</sup>.

Après une partie décrivant mon investissement dans les tâches d'enseignement et administratives, ce manuscrit s'articule autour des développements effectués dans les trois thématiques précédemment exposées au travers d'une tentative de séparation des tâches. Cette approche sectorielle, bien qu'ayant l'avantage d'être didactique n'est, bien entendu, pas strictement réaliste puisque l'objet d'étude "*la suie*" demeure à l'intersection des trois thèmes et que certains développements sont à l'interface de deux de ces thèmes. Ce document n'a pas pour objectif d'être exhaustif ou de rentrer dans le détail des différents travaux que j'ai pu exercer, mais ambitionne de montrer la cohérence de mes travaux de recherche qui se répartissent de façon équilibrée sur un volet numérique et un volet expérimental et dont les applications sont diverses et variées. Pour cette raison, les travaux ne sont pas présentés de façon chronologique et si tous ont fait l'objet de communications, certains d'entre eux n'ont pas nécessairement donné lieu à des publications dans des revues internationales.

Bonne lecture.

---

7. Groupement De Recherche

8. Institut UTINAM - UMR CNRS 6213

9. PC2A - UMR CNRS 8522

---

# PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU CANDIDAT

---

## 1 Fiche état civile, cursus

<b>Jérôme Yon</b> Maître de conférences à l'INSA de Rouen Laboratoire UMR 6614 CORIA Département Optique et Lasers né à Rouen le 30/06/1977	Avenue de l'Université 76801 Saint Etienne du Rouvray, France e-mail : yon@coria.fr Tel : 02.32.95.36.30 Marié, père de deux enfants
1999-2000	DEA énergétique et aérothermochimie option écoulements réels (mention Bien) UMR 6614 CORIA / Université de Rouen.
2000-2003	Thèse de doctorat de physique - énergétique dirigée par le Pr. Ledoux, intitulée « <i>Jet Diesel Haute Pression en champ proche et lointain : Etude par imagerie</i> » (Allocataire de recherche). Thèse soutenue le 16 décembre 2003 à l'INSA de Rouen (mention très honorable avec les félicitations du jury).  UMR 6614 CORIA / Université de Rouen Monitorat à l'INSA de Rouen.
2003-2004	Attaché Temporaire à l'Enseignement et à la Recherche UMR 6614 CORIA / Université de Rouen.
depuis 2004	Maître de conférences à l'INSA de Rouen. Enseignements dans le département Sciences et Techniques Pour l'Ingénieur. Chercheur à l'UMR 6614 CORIA, département <i>Optique et Lasers</i> .

## 2 Expérience doctorale

Pendant ma thèse, je me suis attaché à développer des outils d'analyse d'images du jet Diesel et de son spray afin de mieux comprendre les processus d'atomisation de ce carburant. Une description morphologique du contour du jet et l'élaboration de distributions de taille de gouttelettes ont été réalisées tout au long du cycle d'injection et ceci pour différentes pressions d'injection. Ce travail à *la source* du processus de combustion paraît bien éloigné des travaux concernant la suie qui résulte de la combustion incomplète de carburant. Pourtant, même si la nature, la forme et les dimensions relatives aux objets liquides se démarquent en tous points de celles des

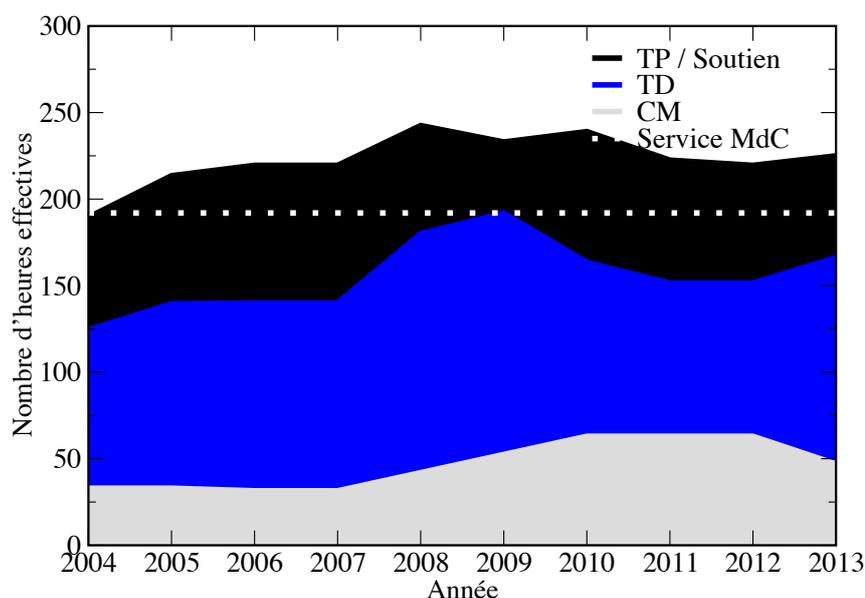


FIGURE 1.1 – Evolution de mon service d’enseignement depuis mon recrutement à l’INSA de Rouen exprimé en heures effectives non convertie en équivalent TD.

résidus solides de combustion, ces deux thématiques ont en commun le développement d’une métrologie ayant pour vocation de déterminer de façon quantitative la taille et la forme des particules en phase gaz. Le traitement d’images de jets ou de micrographies électroniques fait appel à des outils similaires, de même que la granulométrie à des appareils et des méthodes de mesures optiques ou mécaniques.

### 3 Expérience de l’enseignement

Comme indiqué précédemment, mon activité de recherche se déroule au CORIA dont l’INSA de Rouen, où j’effectue mes enseignements, représente l’une des tutelles. Mon activité d’enseignement se déroule majoritairement dans le département Sciences et Technologies Pour l’Ingénieur qui représente le premier cycle de formation de nos élèves. Dans ce département, les bases techniques et scientifiques sont inculquées à nos étudiants. La difficulté d’enseigner à ce niveau d’études n’est pas tant sur la complexité du contenu du programme que sur l’habileté pédagogique nécessaire pour que le jeune public acquiert de solides notions tout en apprenant des méthodes de travail et une démarche intellectuelle. Cependant, comme vous le verrez ci-dessous, mon expérience de l’enseignement ne se borne pas à ce département.

La figure 1.1 représente l’évolution de mon service d’enseignement et sa décomposition en terme de cours magistraux (CM), travaux dirigés (TD) et travaux pratiques ou soutient pédagogique.

#### 3.1 Département Sciences et Technologies Pour l’Ingénieur

Ce département gère deux années d’enseignements post-bac pour plus de 500 étudiants. Les unités d’enseignements sont ainsi très volumineuses et complètent mon service d’enseignements avec un nombre restreint de matières. Afin de diversifier autant que possible mes enseignements, je partage mes matières avec quelques collègues physiciens. J’administre néanmoins quatre unités d’enseignements :

- mécanique du point (pour environ 110 élèves par an),
- mécanique des fluides (pour environ 150 élèves par an),
- théorie cinétique des gaz (pour environ 110 élèves par an),
- coordination des projets de physique (pour l'ensemble des étudiants de seconde année soit 250-300 élèves par an).

Cela signifie que j'assure le cours magistral, un certain nombre de groupes de travaux dirigés et pratiques, la coordination avec les intervenants ainsi que la préparation et le suivi des examens ou encore l'organisation des travaux pratiques. Par exemple, dans le cadre des projets de physique, il faut coordonner chaque année approximativement 55 projets, c'est à dire faire appel à une quinzaine d'intervenants, répartir les étudiants en prenant en compte leurs choix d'orientation thématique, organiser une journée d'audition des soutenances orales (journée pleine avec deux sessions parallèles et les jurys).

### 3.2 Département Energétique et propulsion

N'étant pas rattaché administrativement à ce département de spécialité, mon implication est relativement réduite. Outre l'encadrement de bureaux d'études, j'anime depuis la rentrée 2013 un cours de transfert thermique et rayonnement aux étudiants de la formation par alternance du département EP « Performance Énergétique ». Pour cette formation, j'ai dû monter un cours/TD adapté au public particulier concerné. En effet, cette formation d'ingénierie s'effectue en alternance avec une activité professionnelle et le public ciblé n'a pas suivi la formation type classe préparatoire comme les élèves des autres filières. Ces élèves sont issus de formations de type BTS ou DUT. Il est donc important d'adapter la formation dispensée à ces élèves qui ne disposent pas, à leur arrivée, des outils mathématiques considérés comme des "près-requis" dans les autres filières.

### 3.3 Ecole doctorale SPMI

Depuis 2010, j'interviens dans la formation de l'école doctorale SPMII<sup>1</sup>. Je forme les doctorants à la pratique du code *Scilab*<sup>2</sup> qui donne un environnement de calcul scientifique libre d'accès.

### 3.4 Ecole thématique du CNRS

Je suis intervenu à l'école de physique des Houches (CNRS) sur la thématique « *les poussières, de la troposphère au milieu interstellaire* »<sup>3</sup>. Mon cours portait sur la « *Caractérisation physique et chimique des nanoparticules* ». Ce fut l'occasion pour moi de mettre à profit mes connaissances liées à mon activité de recherche à un cours dont le public est constitué de doctorants ou collègues chercheurs.

---

1. Sciences Physiques, Mathématiques et de l'Information pour l'Ingénieur

2. <https://www.scilab.org/fr>

3. <http://www.dust-leshouches.u-psud.fr/>

## 4 Expérience de l'encadrement et expertise scientifique

### 4.1 Stages

Depuis mon intégration à l'INSA de Rouen, j'ai eu l'opportunité d'encadrer 16 étudiant(e)s d'origines et de niveaux variés sur des périodes supérieures à 2 mois :

- 1 étudiant L3, Département Génie Mathématique de l'INSA de Rouen.
- 1 étudiant L3, Mécanique et ingénierie, Université de Rouen.
- 1 étudiant M1, Physique, Mécanique, et Sciences de l'Ingénieur (PMSI), Université de Rouen.
- 2 étudiants M1, Développement des Instruments scientifiques, Optique et Détection, Université de Rouen.
- 1 étudiant M1, Mechanical Engineering Indian Institute of Technology Kanpur, India.
- 3 étudiants M1, Stage 4ème année, énergétique et propulsion, INSA de Rouen.
- 1 étudiant M1, Stage 4ème année, département mécanique, INSA de Rouen.
- 3 étudiants M2, Energie, Fluides et Environnement, Université de Rouen.
- 1 étudiante M2, Stage 5ème année, Énergétique et Propulsion, INSA de Rouen.
- 1 étudiant M2, Développement des Instruments scientifiques, Optique et Détection, Université de Rouen.
- 1 étudiant M2, Ingénierie Biomédicale (IBIOM), Esigelec, Rouen.

### 4.2 Encadrement doctoral

**Mathieu Maugendre** (encadrement 50%), directeur de thèse : A. Coppalle, 01/10/2005 - soutenue le 21/12/2009 à Rouen (4 ans). « *Étude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester* ».

**Loïc Lucas** (encadrement 50%), directeur de thèse : A. Coppalle, 01/10/2007 - non achevée, démission du doctorant. « *Analyse angulaire de la diffusion de la lumière par des agrégats de suie* ».

**Edouard Brugière** (encadrement 20%), directeur de thèse : A. Coppalle, 02/11/2009 - 03/12/2012. « *Le Spectromètre Thermophorétique Circulaire, un nouvel instrument pour mesurer la thermophorèse : Application aux agrégats de suies de morphologie fractale* ».

**Chloé Caumont-Prim** (encadrement 80%), directeur de thèse : K-F Ren, 01/12/2009 - 15/01/2012. « *Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suie par analyse du spectre d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière* ».

**Alexandre Bescond** (encadrement 80%), directeur de thèse : Claude Rozé, 01/10/2012 - fin prévue : 01/10/2015. « *Développement de diagnostics optiques pour la caractérisation des émissions particulaires aéronautiques et l'étude de leur réactivité* ».

### 4.3 Encadrement post doctoral

**Ghassen Saidani** (encadrement 50%), 01/03/2014 - 01/04/2015. Dans le cadre du projet CAHAPS-Labex EMC3.

**Damien Hebert** (encadrement 100%), 01/12/2014 - 01/12/2015. Dans le cadre du projet Dimosoot.

**Mirvatte Francis** (encadrement 100%), 01/05/2014 - 01/12/2014. Soutient aux projets Mermose et Dimosoot.

#### 4.4 Membre de jurys de thèses

**Nicolas Fdida**, Université de Rouen. « *Développement d'un système de granulométrie par imagerie application aux sprays larges et hétérogènes* », le 5 décembre 2008 à Rouen.

**Mathieu Maugendre**, INSA de Rouen. « *Caractérisation des suies de kérosène laminaire et turbulent à pression atmosphérique et haute pression* », le 21 décembre 2009 à Rouen.

**Edouard Brugière**, INSA de Rouen. « *Le Spectromètre Thermophorétique Circulaire, un nouvel instrument pour mesurer la thermophorèse : Application aux agrégats de suies de morphologie fractale* », le 3 décembre 2012 à Saclay (INSTN).

**Damien Hebert**, INSA de Rouen. « *Etude de la combustion des matériaux solides, application à la sécurité incendie* », le 12 décembre 2012 à Saint Etienne du Rouvray (CORIA).

**Salma Bejaoui**, Université de Lille 1 - Sciences et Technologies. « *Étude spectroscopique des suies et de leurs précurseurs par Incandescence et Fluorescence Induite par laser* », le 19 décembre 2012 à Villeneuve d'Ascq (Cerla).

**Chloé Caumont-Prim**, INSA de Rouen. « *Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suie par analyse du spectre d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière* », le 15 janvier 2013 à Saint Etienne du Rouvray (CORIA).

**Viet Dung NGO**, Université de Rouen. « *Etude de la morphologie des éléments d'un spray liquide et de leur production* », le 26 février 2013 à Rouen.

**Loïc Coquelin**, Supélec. « *Contribution aux traitements des incertitudes : application à la métrologie des nanoparticules en phase aérosol* », le 4 octobre 2013 à Gif sur Yvette (SUPELEC).

#### 4.5 Rapporteur d'articles pour les revues scientifiques internationales

- Aerosols Science and Technology (2013),
- Applied Physics B (2010 et 2012),
- Energy & Fuels (2012),
- Flow Turbulence and Combustion (2006),
- Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer (2 papiers en 2012 et un en 2014),
- Proceedings of the Combustion Institute (2014).

### 5 Autres responsabilités administratives, scientifiques et pédagogiques

- Membre élu au conseil de laboratoire de l'UMR6614 CORIA : 2008-2012
- Membre élu au conseil de département STPI de l'INSA de Rouen : 2009-2017
- Membre de l'observatoire des thèses de l'UMR6614 CORIA : 2009-2014
- Responsable qualité du département Sciences et Techniques pour l'Ingénieur (STPI) de l'INSA de Rouen : 2011-2014
- Membre élu au conseil scientifique de l'UMR 6614 CORIA : 2012-2017
- Membre du groupe de travail "instrumentation" du Club Nanométrie : <https://www.club-nanometrologie.fr>
- Membre de l'AFVL : Association Française de Vélocimétrie Laser

- Membre de 2 commissions pour le recrutement de collègues Maître de conférences ou Professeur Agrégé.
- Président de séance au Congrès Français sur les Aérosols <sup>4</sup>, session « *Physique des Aérosols* », le 27/01/2011.
- co-organisateur du workshop international LII <sup>5</sup> qui s'est tenu au Touquet du 8 au 11 mai 2012.
- Président de séance au Workshop LII, session « *combined methods* », le 10/05/2012.
- Membre du comité de pilotage du Groupement De Recherches **Suie** : *synthèse et caractérisation des suies de combustion*.
- Président de séance au Congrès Français sur les Aérosols, session « *Particules de suie* », le 23/01/2014.

## 6 Valorisation scientifique

### 6.1 Publications dans des revues spécialisées internationales avec comité de lecture

1. Yon, J., Blaisot, J.B., & Ledoux, M. (2002). *Unusual laser-sheet tomography coupled with backlight imaging configurations to study the diesel jet structure at the nozzle outlet for high injection pressures*. Journal of Flow Visualization and Image Processing, 9, 55-73.
2. Yon, J., Lalizel, G., & Blaisot, J.B. (2004). *A statistical morphological determination of the growth rate of the interfacial disturbance of an excited Rayleigh jet*. Journal of Flow Visualization and Image Processing, 11, 239.
3. Blaisot, J., & Yon, J. (2005). *Droplet size and morphology characterization for dense sprays by image processing : application to the Diesel spray*. Experiments in fluids, 39, 977-994.
4. Yon, J., Roze, C., Girasole, T., Coppalle, A., & Mees, L. (2008). *Extension of RDG-FA for scattering prediction of aggregates of soot taking into account interactions of large monomers*. Part. Part. Syst. Char., 25, 54-67.
5. Ouf, F.X., Vendel, J., Coppalle, A., Weill, M., & Yon, J. (2008). *Characterization of soot particles in the plumes of over-ventilated diffusion flames*. Combustion Science and Technology, 180, 674-698.
6. Lemaire, R., Maugeudre, M., Schuller, T., Therssen, E., & Yon, J. (2009). *Original use of a direct injection high efficiency nebulizer for the standardization of liquid fuels spray flames*. Review of Scientific Instruments, 80, 105105.
7. Ouf, F.-X., Yon, J., Ausset, P., Coppalle, A., & Maillé, M. (2010). *Influence of Sampling and Storage Protocol on Fractal Morphology of Soot Studied by Transmission Electron Microscopy*. Aerosol Science and Technology, 44, 1005 - 1017.
8. Yon, J., Lemaire, R., Therssen, E., Desgroux, P., Coppalle, A., & Ren, K. (2011). *Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements* (online first : DOI : 10.1007/s00340-011-4416-4). Appl. Phys. B, 104, 253-271.

4. <http://www.asfera.org/fr/conference.php>

5. <http://pc2a.univ-lille1.fr/Actualites/?id=20077>

9. Wozniak, M., Onofri, F., Barbosa, S., Yon, J., & Mroczka, J. (2011). *Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from TEM images*. Journal of Aerosol Science, 47, 12-26.
10. Caumont-Prim, C., Yon, J., Coppalle, A., & Ren, K. (2011). *Measurement of aggregates size distribution by inversion of angular light scattering*. AAPP| Physical, Mathematical, and Natural Sciences, 89.
11. Bescond, A., Yon, J., Girasole, T., Jouen, C., Rozé, C., Coppalle, A. (2013). *Numerical investigation of the possibility to determine the primary particle size of fractal aggregates by measuring light depolarization*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 126, 130-139.
12. Brugière, E., Gensdarmes, F., Ouf, F.-X., Yon, J., Coppalle, A., & Boulaud, D. (2013). *Design and performance of a new device for the study of thermophoresis : The radial flow thermophoretic analyser*. Journal of Aerosol Science, 61, 1-12.
13. Ouf, F.X., Delcour, S., Azema, N., Coppalle, A., Ferry, L., Gensdarmes, F., Lopez-Cuesta, J.M., Niang, A., Pontreau, S., & Yon, J. (2013). *Contribution to the study of particle resuspension kinetics during thermal degradation of polymers*. Journal of Hazardous Material, 250-251, 298-307.
14. Tissot, J., Talbaut, M., Yon, J., Coppalle, A., & Bescond, A. (2013). *Spectral study of the smoke optical density in non-flaming condition*. Procedia Engineering 62, 821-828.
15. Caumont-Prim, C., Yon, J., Coppalle, A., Ouf, F.-X., & Fang Ren, K. (2013). *Measurement of aggregates' size distribution by angular light scattering*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 126, 140-149.
16. Yon, J., Liu, F., Bescond, A., Caumont-Prim, C., Rozé, C., Ouf, F.-X., & Coppalle, A. (2014). *Effects of multiple scattering on radiative properties of soot fractal aggregates*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 133, 374-381.
17. Bescond, A., Yon, J., Ouf F.-X., Ferry, D., Delhayé, D., Gaffié, D., Coppalle, A., Rozé, C. (2014). *Automated determination of aggregates primary particle size distribution by TEM image analysis : application to soot*. Aerosol Science and Technology, accepté pour publication.
18. Brugière, E., Gensdarmes, F., Ouf, F.-X., Yon, J. & Coppalle, A. (2014). *Increase in thermophoretic velocity of carbon aggregates as a function of particle size*. Journal of aerosol Science.

## 6.2 Colloques avec actes et comités de lecture

A ce jour, l'ensemble de mes activités et travaux collaboratifs ont donné lieu à 91 présentations dans des congrès nationaux et internationaux, le plus souvent avec actes. Bien entendu, toutes ces communications ne seront pas référencées dans le présent manuscrit. J'invite donc le lecteur souhaitant accéder à la liste exhaustive de mes communications à se reporter à ma page personnelle sur le site internet du CORIA : <http://www.coria.fr/spip.php?auteur71&ong=808>.

### 6.3 Conférences et séminaires sur invitation

**Association Française de Vélocimétrie Laser**, J. Yon et C. Caumont, *Formation et caractérisation in-situ des agrégats de suie*, Meudon, 24/03/2011.

**Groupe Français de la Combustion / Société Française de Thermique**, J. Yon, K. Ren et A. Coppalle, *Rayonnement des suies dans les flammes : Evaluation de l'émissivité totale des suies*, Saint Etienne du Rouvray, 08/01/2010.

**Journée scientifique de l'IRSN**, J. Yon, *Caractérisation des agrégats de suie*, Arles (France), 21/09/2010.

**Séminaire au PC2A**, J. Yon, *Caractérisation des agrégats de suie présentation (non exhaustive) des moyens métrologiques*, Villeneuve d'Ascq, 25/2/2010.

**Séminaire au LCPP**, J. Yon, *Formation et caractérisation des agrégats de suie*, Paris, 9/4/2010.

**Journées rayonnement-combustion** organisées par le la Société Française de Thermique (SFT), en partenariat avec l'Action Concertée en Rayonnement Thermique (GDR ACCORT) et le groupement français de combustion (GFC), J. Yon, *Les propriétés radiatives des nanoparticules de suie*, Lyon, 6-7/2/2014.

### 6.4 Distinctions

- Best Poster Award of the International Aerosol Conference : 29/08/2010 - 3/09/2010, Helsinki, Finland.
- Best Poster Award of the European Aerosol Conference : 4-9/09/2011, Manchester, UK.

## 7 Implication contractuelle

- « *CAPAS* » : *Caractérisation des particules de suie. Application aux chambres de combustion des moteurs d'avion*, Projet national. Décision d'aide n°03 T 235, coordonné par le PC2A (P. Desgroux), 2004-2006.
- « *TLC* » : *Toward Lean Combustion*, Projet Européen n° AST4-CT-2005-012326, coordonné par la SNECMA (O. Penanhoat), 2005-2010.
- « *SOOT* » : *Impact des combustibles alternatifs sur les caractéristiques des suies, de leurs précurseurs et sur leurs processus de formation dans les flammes*, ANR Blanc : BLAN06-1\_137840 coordonné par le PC2A (P. Desgroux), 2006-2010.
- *Génération d'un code d'agrégation de type DLCCA et étude des transpositions des propriétés physiques des suies mesurées en 2D aux valeurs en 3D*, Contrat exécuté par le CORIA (J. Yon) pour l'IRSN : DSU/SERAC/LPMA/CDC/09-01,2009.
- « *CARMINA* » : *CARactérisation in-situ de systèmes Micro- et Nano- particulaires*, ANR BLANC : ANR-09-BLAN-0023-02 coordonné par l'IUSTI (F. Onofri), 2009-2012.
- *Investigation of the collective ionisation phenomenon in x-ray irradiated nanoparticle aggregates*, Projet sur grand équipement SOLEIL, ligne Pléiades n° 20110105 piloté par l'Université de Rennes (B. Mitchell), 13-19 septembre 2011.
- *X-ray study of freshly emitted carbonaceous nano-aerosols*, Projet sur grand équipement SOLEIL, ligne Pléiades n° 20120209 piloté par l'IRSN (F.-X. Ouf), 12-16 juillet 2012.

- « *MERMOSE* » : *Caractérisation des émissions de particules des moteurs aéronautiques*, contrat ONERA-CNRS (D. Gaffié), dans le cadre du réseau thématique Aéronautique et Environnement (Impact sur le climat), 2012-2014.
- « *ALF* » : *Aerodynamic Lens Focusing* , porté par le CEA/IRAMIS (O. Sublemontier) dans le cadre de l'appel à projet Triangle de la physique, 2012-2013.
- « *CAHAPS* » : *Caractérisation en ligne de l'Adsorption d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques par les suies*, financement LABEX EMC3, porté par le CORIA (J. Yon), en collaboration avec le CIMAP, 2013-2014.
- *Freshly emitted and aged carbonaceous nano-aerosols probed by X-ray spectroscopy*, Projet sur grand équipement SOLEIL, ligne Pléiades n° 20130067 piloté par l'IRSN (F.-X. Ouf), 12-15 juillet 2013.
- *A SAXS/WAXS study about the role of Coulomb interactions and heterogeneous nucleation on the creation process of soot nuclei in a doped premixed flame*, Projet sur grand équipement SOLEIL, ligne Swing n° 20130463 piloté par Dr Stefano Di Stasio (Italie), 8-11 novembre 2013.
- « *ASMAPE* » : *Modélisation avancée des suies pour les moteurs aéronautiques et à piston*, ANR Transports Durables et Mobilité 2013 ANR-13-TDMO-0002-03, coordonné par l'IFPEN (O. Collin), 2014-2018.
- « *DimoSoot* » : *Développement et Intégration de la Métrologie Optique pour la caractérisation in situ des suies dans les chambres de combustion*, financement AAP Carnot ESP, porté par le CORIA (J. Yon), en collaboration avec le CERTAM, 2014.



---

# CONTRIBUTION SCIENTIFIQUE À LA PHYSIQUE ET À LA MÉTROLOGIE DES AÉROSOLS

---

## 1 Formation des agrégats fractals réels et virtuels

### 1.1 La sphérule primaire

La particule de suie est un bon exemple d'agrégat « quasi fractal ». Elle se forme dans les régions réactives de la flamme, lorsque les réactions chimiques en chaîne permettent la formation de composés moléculaires *lourds* appelés Hydrocarbure Aromatiques Polycycliques (**HAP**). Les chemins réactionnels à l'origine de ces HAP sont encore remis en question même si le plus cité demeure le mécanisme **HACA** pour « H-Abstraction-C2H2-Addition », proposé par [Frenklach et al. \(1985\)](#). La forte concentration locale en HAP conduit ces derniers à s'assembler pour former des **nucléi**s (dont le diamètre est inférieur à 2 nm). Les molécules en phase gaz se condensent alors sur ces nucléi et participent à la croissance rapide de ces particules qui, encore malléables, peuvent également coaguler avec d'autres pour former des particules sphériques. Ces particules appelées **particules primaires** ou encore **monomères** atteignent une croissance limite, pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres (voir figure 2.1). Dans certains cas, les particules primaires présentent une structure d'empilement de couches graphitiques dite « en pelure d'oignon », bien observable au microscope électronique (figure 2.2(a)). Dans d'autres cas, l'agencement semble plus désordonné, on parle alors de carbone amorphe (figure 2.2(b)).

### 1.2 La distribution de taille des sphérules primaires

L'inhomogénéité de la zone réactive ou encore le niveau de turbulence dans la flamme peuvent induire des temps de séjours différents selon les sphérules primaires conduisant à une variabilité de leur taille. L'analyse manuelle sur la base d'observations de clichés obtenus au Microscope Électronique en Transmission (MET) montre que la densité de probabilité de taille de ces sphérules peut souvent être considérée **normale** :

$$\frac{dp(D_p)}{dD_p} = \frac{1}{\sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{D_p - \overline{D}_p}{\sigma_p} \right]^2 \right\} \quad (2.1)$$

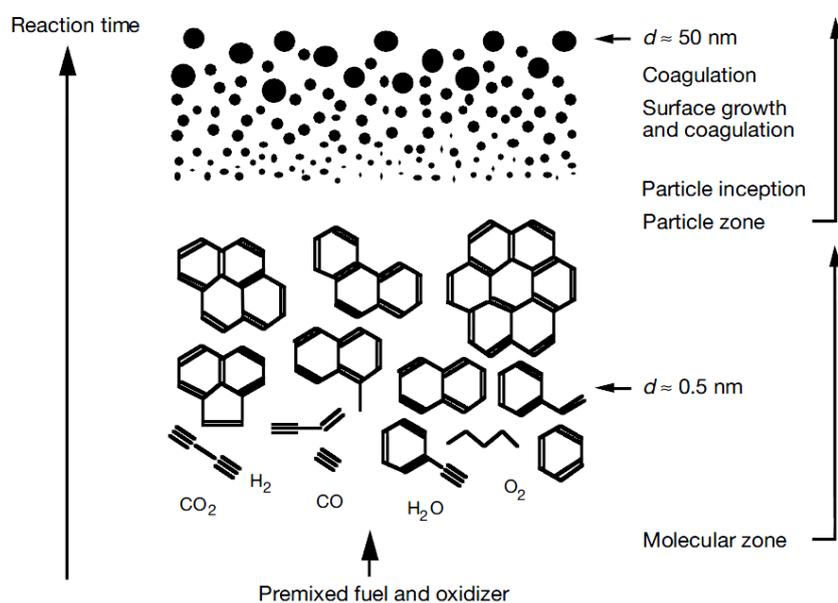
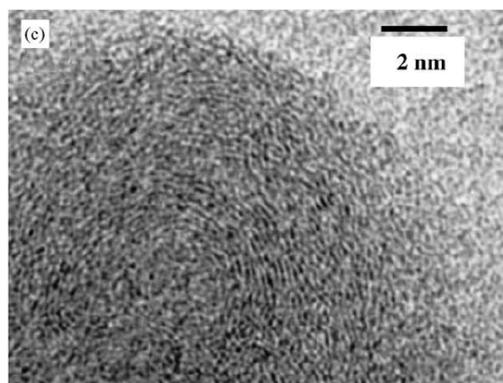
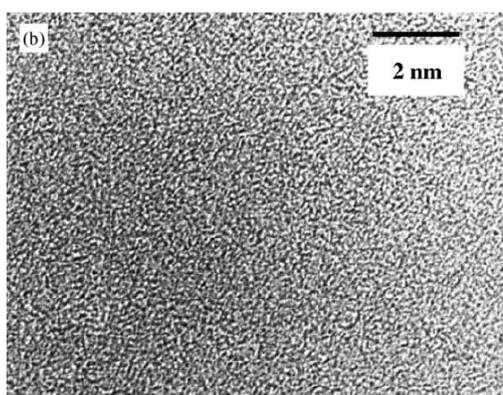


FIGURE 2.1 – Formation des suies à partir d'un mélange combustible-comburant (Warnatz et al. (2006) d'après les travaux de Bockhorn (1994))



(a) Particule primaire graphitique



(b) Particule primaire amorphe

FIGURE 2.2 – Observation par MET de particules primaires (Wentzel et al., 2003)

On note néanmoins que [Delhaye \(2007\)](#) est parvenu à construire des distributions de taille des sphérules primaires en relevant manuellement plusieurs milliers de diamètres à partir de clichés MET d'images d'agrégats de suie générés par des réacteurs d'avions. Il a alors observé qu'avec une statistique suffisante, la distribution de taille est de nature lognormale (voir equ. 2.2). C'est également ce que certains auteurs ont constaté à partir de mesures effectuées au SMPS<sup>1</sup>.

$$\frac{dp(D_p)}{d \ln D_p} = \frac{1}{\ln \sigma_{p,geo} \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\ln(D_p/D_{p,geo})}{\ln \sigma_{g,geo}} \right]^2 \right\} \quad (2.2)$$

Cependant, l'analyse manuelle du diamètre des sphérules reste une tâche longue et ingrate. Pour cette raison, dans le cadre du projet [MERMOSE](#) et de la thèse d'Alexandre Bescond, nous avons développé une méthode automatisée et robuste d'analyse de clichés MET capable de nous informer du mode et de l'écart-type de la distribution de taille des particules primaires. Cette méthode est inspirée des travaux développés au laboratoire par [Dumouchel et al. \(2008\)](#) et [\(2009\)](#) qui ont développé, pour l'analyse des structures liquides en cours d'atomisation, le concept de distribution d'échelle mesuré à partir de l'outil d'analyse d'images *EDM*<sup>2</sup>. Pour calculer l'image EDM des particules de suie, nous utilisons la library *OpenCV*<sup>3</sup> implémentée en langage *C++* sous environnement *Qt*<sup>4</sup>.

L'image EDM indique, pour chaque pixel, la distance minimale (codée en niveaux de gris) séparant le pixel du contour de l'objet. A partir de telles images, il est possible en un temps réduit d'évaluer l'ouverture morphologique<sup>5</sup> de l'objet en fonction d'un paramètre de taille (ou d'échelle) sans avoir à définir un élément structurant et son point d'application.

Pour chaque échelle considérée  $D$ , on observe la réduction relative de la surface apparente de la suie érodée  $\frac{S(D)}{S(0)}$ . Cette fonction est caractéristique de la morphologie de la particule étudiée et contient, de ce fait, l'information relative à la distribution de taille des sphérules primaires.

Ceci a été mis en évidence en étudiant cette fonction pour des images virtuelles d'agrégats générés en imposant une loi de distribution gaussienne (équ. 2.1) ou lognormale (equ. 2.2) des sphérules primaires<sup>6</sup>. Nous avons ainsi observé qu'en représentant la fonction de surface en fonction du paramètre  $X = \frac{D_p - \bar{D}_p}{\sigma_p}$  dans le cas normal et  $X = \frac{\ln(D_p/D_{p,geo})}{\ln \sigma_{g,geo}}$  dans le cas lognormal, des figures unifiées apparaissent (voir figure 2.3).

L'unification de ces courbes, quelque-soit le couple mode et écart-type de la distribution, indique qu'il est possible de remonter à ces paramètres à l'aide de la courbe résultant de l'analyse EDM.

Ceci est confirmé lors de l'application de la méthode sur des séries d'images MET de suies réelles produites par un moteur d'avion (projet [MERMOSE](#)) et par une flamme de diffusion d'éthylène dont les distributions de taille (déterminées manuellement) apparaissent toutes deux lognormales avec des paramètres très différents

1. Scanning Mobility Particle Sizer

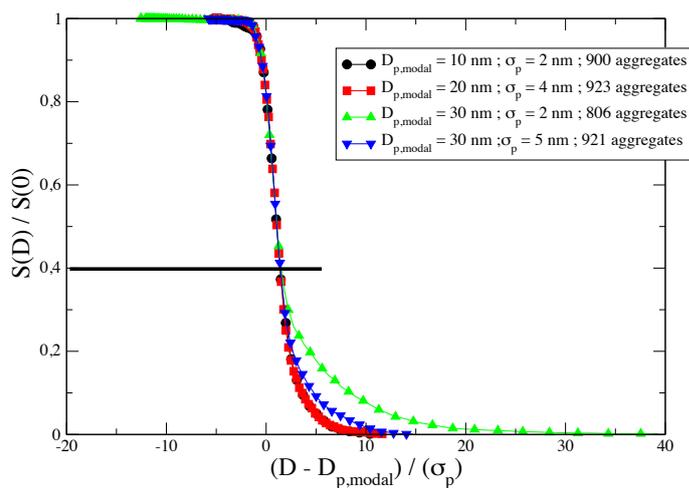
2. *Euclidian Distance Mapping*

3. <http://opencv.org/>

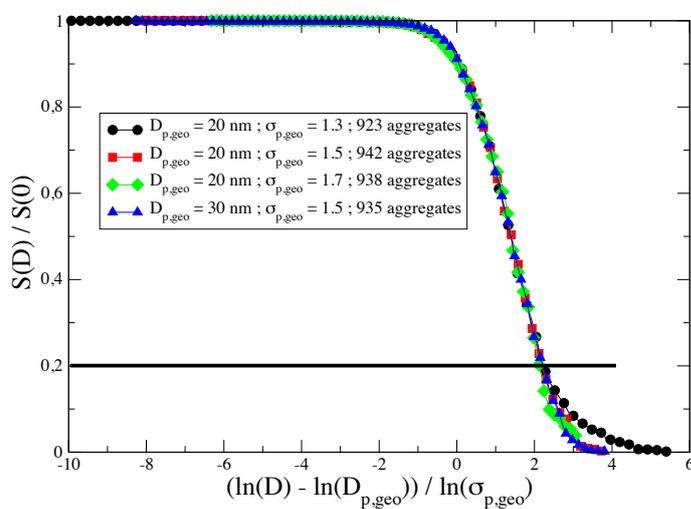
4. <http://qt.digia.com/>

5. L'ouverture morphologique correspond à la succession d'une érosion puis d'une dilatation morphologique. Après ouverture par un élément structurant de diamètre  $D$ , ne subsistent que les éléments de l'image dont la taille est supérieure à  $D$ .

6. la méthode de génération sera décrite dans la section 1.3 de ce chapitre.

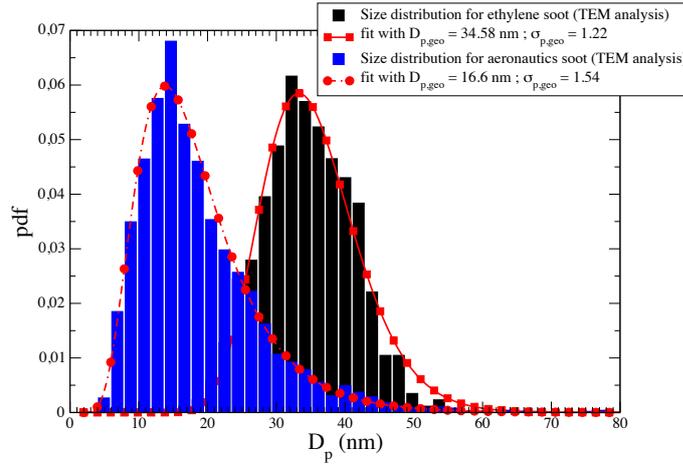


(a) Calibration par distribution normale

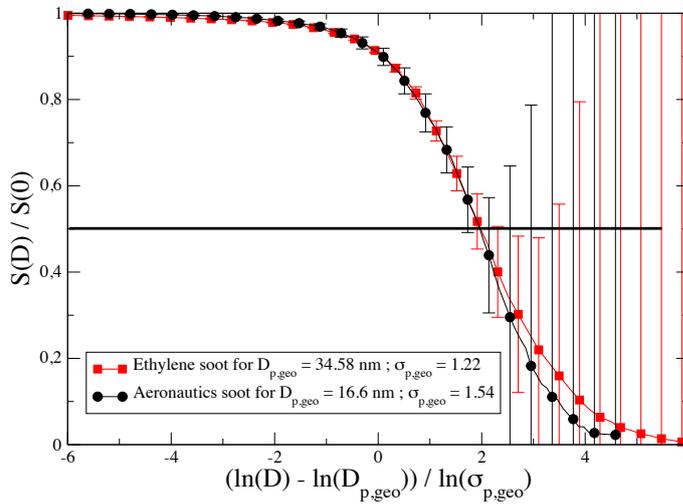


(b) Calibration par distribution lognormale

FIGURE 2.3 – Représentation normalisée de la fonction déduite de l'analyse EDM - Bescond et al. (2014)



(a) Distribution de taille des suies réelles



(b) Resultat de l'analyse EDM sur les suies réelles

FIGURE 2.4 – Application de l'analyse EDM à des suies réelles de combustion - Bescond et al. (2014)

(voir figure 2.4(a)). En effet, les suies aéronautiques sont plus petites et plus polydispersées que les suies d'éthylène. La figure 2.4(b) présente les courbes issues de l'analyse EDM des images en adaptant l'axe des X aux cas considérés. On observe, comme pour le cas virtuel, une correspondance parfaite des courbes  $\frac{S(D)}{S(0)}$  pour une valeur supérieur à 0.5.

La courbe unifiée est une sigmoïde répondant à l'équation :

$$\frac{S(D)}{S(0)} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{X-1}{0.87}\right)} \quad (2.3)$$

Ainsi, à partir d'une analyse EDM d'un échantillon de suies donnant une courbe de type sigmoïde, il est donc possible de retrouver le mode et l'écart type géométrique de la distribution de taille des shérules primaires en recherchant le couple  $(D_p, D_{p,geo})$  permettant de modéliser la courbe issue de l'expérience avec la loi donnée en équation 2.3.

Cette méthode d'analyse représente un gain de temps considérable pour les analyses de clichés MET et s'avère être particulièrement robuste. Elle confirme égale-

ment qu’avec une statistique suffisante, la densité de probabilité de taille des sphérules primaires semble mieux s’accorder à une description de type lognormale que normale.

### 1.3 L’agrégation

A l’échelle de la particule primaire, le gaz porteur ne peut plus être vu comme continu mais comme un milieu corpusculaire dont l’agitation thermique dépend naturellement du type du gaz et des conditions thermodynamiques (régime moléculaire libre  $K_n = \frac{2\lambda_g}{D_p} \gg 1$ ). Les collisions ératiques du gaz porteur avec la sphérule primaire lui confèrent un mouvement désordonné encore appelé mouvement **Brownien**. Ce mouvement peut être vu comme un déplacement en lignes brisées dont la longueur moyenne parcourue est appelée libre parcours moyen  $\lambda_p$  :

$$\lambda_p = \frac{8D}{\pi\bar{v}} \text{ avec } \bar{v} = \frac{8k_B T}{\pi m_p} \text{ et } D = \frac{k_B C_c}{3\pi\eta D_p} \quad (2.4)$$

où  $\bar{v}$  représente la vitesse moyenne de la particule et  $D$  son coefficient de diffusion.  $T$ ,  $\eta$ ,  $m_p$  et  $D_p$  représentent respectivement la température, la viscosité dynamique du gaz, la masse et le diamètre de la particule.  $C_c$  est le facteur de correction de Cunningham (forme empirique proposée par [Allen and Raabe, 1985](#)) :

$$C_c = 1 + Kn \left( A + B \exp\left(-\frac{C}{Kn}\right) \right) \quad (2.5)$$

C’est cette fonction qui autorise d’évaluer le coefficient de diffusion pour un régime quelconque d’écoulement ( $0 \leq Kn < \infty$ ). Différentes valeurs de  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont rapportées dans la littérature. Nous utiliserons les valeurs  $A$ ,  $B$  et  $C$  proposées par [Willeke and Baron \(1993\)](#) et qui sont les valeurs utilisées par notre granulomètre commercial ( $A = 1,142$ ,  $B = 0,558$  et  $C = 0,999$ ).

Lorsque, sous l’effet de leur mouvement brownien, les particules primaires se rencontrent, il y a une probabilité assez élevée que l’agrégat ainsi formé ne se *rompt* pas. Les liaisons covalentes sont en effet suffisamment fortes pour maintenir le contact. Les codes d’agrégation DLCA<sup>7</sup> et RLCA<sup>8</sup> simulent le déplacement des particules par un libre parcours moyen  $\lambda_p$  constant et attribuent une probabilité de collage lors d’un contact (probabilité = 1 dans le cas DLCA et  $\neq 1$  dans le cas RLCA). Si ces derniers ont l’avantage de permettre la génération virtuelle d’agrégats dont la morphologie est proche de celle des agrégats de nanoparticules, ces approches ont néanmoins deux inconvénients :

- ces algorithmes ne permettent pas une prise en compte du fait que le libre parcours de la particule se réduit au fur et à mesure de la croissance de celle-ci : il est considéré constant ;
- ensuite, à chaque itération, une particule est choisie de façon aléatoire et son déplacement lui est imprimé dans une direction aléatoire sur une portée égale à  $\lambda_p$ .

Le premier point implique que les conditions thermodynamiques ne sont pas considérées et il apparaît ainsi impossible d’observer une possible transition d’une agrégation

7. Diffusion Limited Cluster Cluster Aggregation

8. Reaction Limited Cluster Cluster Aggregation

ballistique (typique du régime moléculaire libre qui favorise la génération d'agrégats compacts) à une agrégation diffusionnelle (qui favorise des agrégats moins denses). Les travaux d'Hayashi et al. (1999) font exception puisque ces auteurs ont développé un code DLCA qui tient compte explicitement de la température, de la pression du gaz et il associe à chaque particule un coefficient de diffusion bien défini (equ. 2.4). Le second point, quant à lui, implique que les plus grosses particules, normalement les moins mobiles, sont appelées à se déplacer aussi souvent que les plus petites. Aucun temps physique de résidence homogène pour l'ensemble de la population n'est ainsi défini.

Dans le cadre d'un contrat pour l'IRSN (Yon, 2009), j'ai développé un code d'agrégation qui permet de résoudre les problèmes soulevés par les deux précédents points (Yon, Ouf, Coppalle, and Talbaut, 2010). A la différence de l'approche d'Hayashi, les particules sont déplacées avec une règle de sélection dépendant de la durée entre deux collisions; ainsi, même si le temps caractéristique du déplacement des particules diffère, la progression temporelle globale est physiquement respectée. De plus, à chaque instant de la formation des agrégats, le diamètre de mobilité, permettant le calcul de leurs propriétés diffusionnelles est évalué à l'aide d'un modèle qui tient compte de leur morphologie fractale et du fait que ces particules peuvent être amenées, durant leur croissance, à changer de régime d'écoulement (ce modèle sera discuté plus loin). Enfin, une dernière particularité de ce code d'agrégation est de permettre l'agrégation de sphérules primaires dont la polydispersion en taille respecte une loi normale ou lognormale (voir équ. 2.1 et 2.2).

Les différentes courbes contenues dans la figure 2.5 illustrent l'évolution temporelle du rapport  $\lambda_p/dist$  en fonction du nombre de Knudsen.  $\lambda_p/dist$  représente le rapport entre le libre parcours moyen des particules (equ. 2.4) sur la moyenne des distances bord à bord entre les différents agrégats. Plus ce rapport est élevé, plus les collisions sont de nature balistique (ce qui se produit lorsque la fraction volumique est élevée) alors que lorsque ce rapport est faible, une particule doit parcourir un certain nombre de libres parcours moyens avant qu'une collision avec une autre particule puisse se produire, correspondant à un régime d'agrégation diffusionnel. Par ailleurs, la figure 2.5 montre, qu'au cours de l'agrégation, une transition de régime d'écoulement s'opère (axe des abscisses). La fraction de volume joue un rôle prépondérant sur la nature des collisions alors que la taille des sphérules primaires ne joue un rôle que sur l'amplitude de la variation du nombre de Knudsen représentative de la transition de régime d'écoulement. La polydispersion en taille des sphérules quant à elle ne joue pas un rôle important.

La capacité du code développé à évaluer un temps de résidence est mise en évidence dans la figure 2.6. En effet, cette figure représente l'inverse de la concentration en nombre de particules en fonction du temps de résidence pour 3 fractions volumiques différentes. On observe aisément que plus la concentration en particules est élevée, plus le processus d'agrégation est rapide. Au début du procédé, lorsque les agrégats ne sont constitués que de quelques monomères, l'agrégation peut être approximée par un processus de coalescence monodisperse qui est représenté par une droite discontinue. La pente théorique de cette droite en représentation log-log est 1 et elle est bien retrouvée par le code même si une légère surestimation du temps de résidence est observée. Au bout d'un certain temps, lorsque l'agrégation devient effective, la pente  $z$  de la courbe change ( $z = 0.85$  pour  $f_v = 1ppm$  et tend vers 2.79 pour  $f_v = 10^5 ppm$ ).

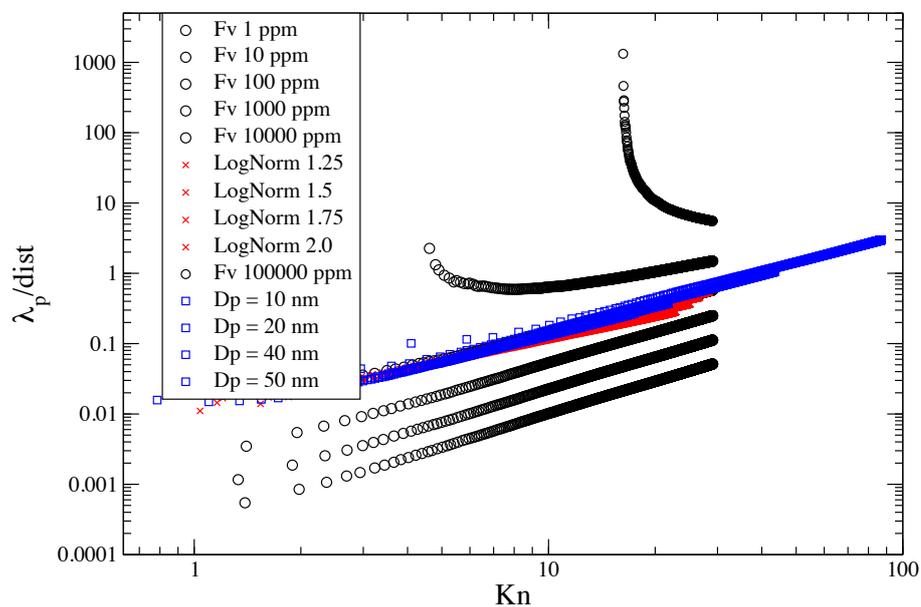


FIGURE 2.5 – Illustration de la prise en compte du changement de régime d'écoulement au cours de l'agrégation et d'une transition entre un régime d'agrégation balistique à diffusionnel.  $T = 1500K$ ,  $P = 1atm$ ,  $\rho_p = 1800kg/cm^3$ .

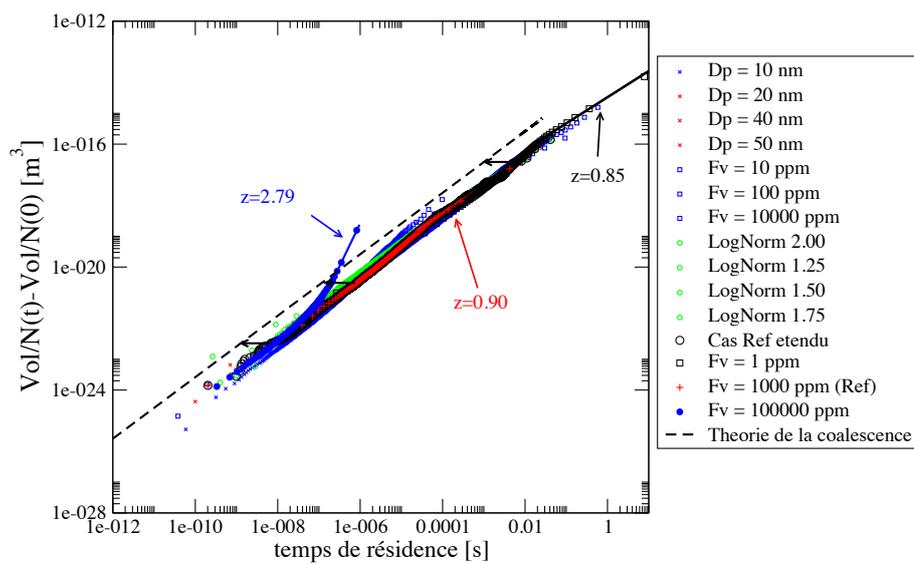


FIGURE 2.6 – Cinétique d'agrégation et évaluation d'un temps de résidence.  $D_p = 30nm$ ,  $\sigma_{geo} = 1.0$ ,  $T = 1500K$ ,  $P = 1atm$ ,  $\rho_p = 1800kg/cm^3$ .

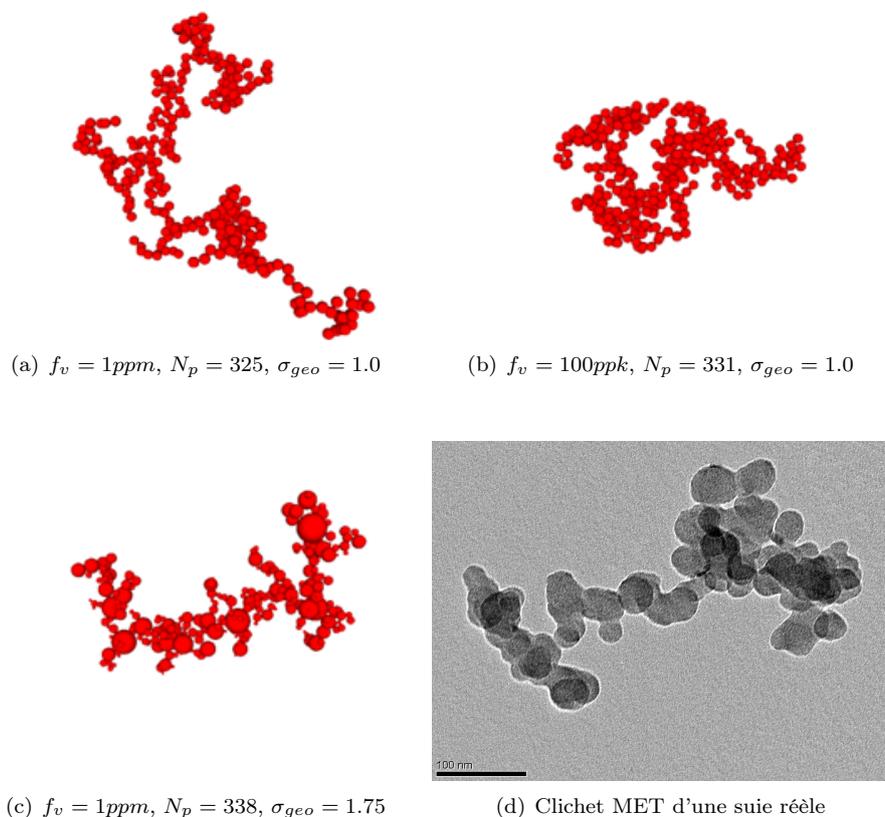


FIGURE 2.7 – Exemple d'agrégats générés par le code d'agrégation développé.

La figure 2.7 illustre quelques agrégats ainsi générés. On observe notamment que les agrégats générés en condition de très grande concentration sont plus compacts du fait de la prédominance des collisions balistiques. On note néanmoins que de telles concentrations ne sont pas rencontrées dans les flammes. On observe sur cette figure que les agrégats ainsi générés ont une structure similaire à celles de suies réelles observées au microscope électronique en transmission.

## 2 Taille et morphologie de la particule de suie

### 2.1 L'autocorrélation de paire

Le calcul d'autocorrélation de paire (equ. 2.6) nous fournit des informations précieuses concernant la taille et la morphologie des agrégats :

$$A(\vec{u}) = \int n(\vec{r}) n(\vec{r} - \vec{u}) d\vec{r} \quad (2.6)$$

où  $n(\vec{r})$  représente la fonction spatiale de densité (1 si  $\vec{r}$  pointe vers l'intérieur de l'agrégat, 0 sinon). Le calcul est effectué dans l'hypothèse d'isotropie de la fonction d'auto-corrélation, en moyennant le calcul sur un nombre élevé de vecteurs  $\vec{r}$ , pour une norme fixée et des orientations aléatoires. Des exemples de courbes d'auto-corrélations d'agrégats issus du code précédemment exposé sont présentées dans la figure 2.8.

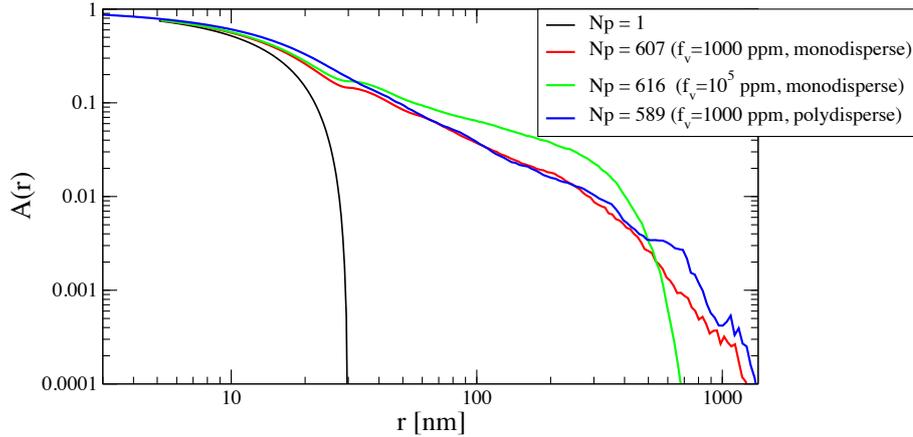


FIGURE 2.8 – Exemples de courbes d’auto-corrélations pour les agrégats virtuels précédemment générés.

Le calcul d’auto-corrélation nous informe de la variation radiale de densité de matière. La densité de matière est alors définie comme le rapport entre la masse  $dm$  de l’agrégat contenue dans une boule creuse de rayon  $r$  et d’épaisseur  $dr$  sur le volume  $dv$  de cet élément de boule :

$$A(r) = \frac{dm}{dv} \quad (2.7)$$

On observe sur la figure 2.8 en représentation log-log que, pour les agrégats constitués d’un nombre de monomères  $N_p$  suffisamment élevé, apparaît une décroissance radiale de la masse volumique indiquant le caractère ramifié des agrégats. Plus la décroissance est rapide, plus l’objet est *poreux*. Le caractère quasi-fractal ou auto-similaire des agrégats ainsi générés tient à la présence d’une portion de droite dans cette représentation log-log. On introduit ainsi la notion de dimension fractale individuelle massique  $D_{fi}$  de l’agrégat en modélisant la courbe d’auto-corrélation par la fonction :

$$A(r) = \alpha r^{D_{fi}-3} \exp\left(-\left(\frac{r}{\xi}\right)^\beta\right) \quad (2.8)$$

Le terme en exponentiel est une fonction de coupure qui limite l’étendue spatiale de l’agrégat. Il en résulte que le paramètre  $\xi$  est directement lié à la taille de l’agrégat. En ne retenant que la portion linéaire de la courbe (domaine fractal en  $r^{D_{fi}-3}$ ) et en intégrant la masse contenue dans une boule de rayon  $r$ , on parvient à montrer que la masse d’un agrégat est de la forme :

$$m \propto r^{D_{fi}} \quad (2.9)$$

Autrement dit, les agrégats ont une ramification spatiale particulière qui leur confère une loi fractale de masse.

## 2.2 La taille des agrégats

La figure 2.7 illustre donc bien la nature ramifiée des particules de suie. N’étant pas sphériques, la définition d’une taille pour ces particules n’est pas immédiate. Il est en effet possible de définir un diamètre de sphère ayant le même volume ou même

surface que la particule, ou encore présentant la même surface projetée... Il s'avère que les paramètres de taille les plus fréquemment employés sont, en fait, définis par la méthode de mesure utilisée. Nous ne discutons ici que de deux d'entre eux.

### Le rayon de giration $R_g$

Le rayon de giration est un paramètre purement géométrique. Il ne dépend ni de l'environnement de la particule ni du régime d'écoulement. Il résulte du calcul du tenseur d'inertie de la particule (Heinson et al., 2012). Ce paramètre intervient donc naturellement pour évaluer l'inertie de la particule mais aussi, comme nous le verrons plus loin, l'interaction élastique de la lumière avec ces particules.

Dans le cas d'un agrégat constitué de sphérules polydisperses en taille et sans recouvrement ni gangue au niveau du contact entre elles, le rayon de giration peut se calculer comme :

$$R_g^2 = \frac{3 \sum_{i=1}^{N_p} R_{p,i}^5}{5 \sum_{i=1}^{N_p} R_{p,i}^3} + \frac{\sum_{i=1}^{N_p} R_{p,i}^3 L_i^2}{\sum_{i=1}^{N_p} R_{p,i}^3} \quad (2.10)$$

où  $R_{p,i}$  est le rayon de la sphérule  $i$  et  $L_i$  la distance de cette sphérule depuis le centre de masse. La prise en compte de la dispersion en  $R_p$  dans cette formule est souvent négligée dans la littérature conduisant à l'expression suivante :  $R_g^2 = 3/5 R_p^2 + \overline{L_i^2}$ .

### Le diamètre de mobilité $D_m$

La mobilité électrique d'une particule chargée représente sa capacité à se mouvoir dans le gaz porteur (force hydro- ou aérodynamique) sous l'effet d'un champ électrique  $E$ . La mobilité  $Z_e$  se définit comme le rapport entre la vitesse terminale de chute  $v_{TE}$  acquise par une particule portant  $n$  charges élémentaires  $e$  ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C) dans ce champ de force et  $E$  :

$$Z_e = \frac{v_{TE}}{E} = \frac{N \cdot e \cdot C_c}{3\pi\eta D_m} \quad (2.11)$$

En contrôlant l'état de charge des particules, l'entraînement de celles-ci dans une colonne (DMA<sup>9</sup>) et le potentiel électrique appliqué dans cette colonne, on parvient à sélectionner les particules par leur diamètre de mobilité. C'est le principe de fonctionnement du granulomètre SMPS qui représente à ce jour l'appareil de référence de mesure de taille pour l'analyse des aérosols submicroniques et nanométriques. Cet appareil (ainsi que d'autres reposant sur le même principe de sélection tel que le DMS 500) nous renseigne donc de la distribution en taille des particules définie par leur diamètre de mobilité électrique  $D_{me}$ . Ce diamètre permet d'évaluer la mobilité électrique  $Z_e$  de la particule à l'aide de l'équation 2.11 en prenant  $n = 1$ . Cette définition de la mobilité fait naturellement appel à la force de traînée d'une sphère dans un gaz, ou encore à son coefficient de diffusion (voir équ. 2.4). Il en résulte que le diamètre de mobilité représente le diamètre réel d'une sphère.

Pour un objet non sphérique, tel que les agrégats fractals, l'interprétation quantitative du diamètre de mobilité (en terme de masse, surface...) n'est pas immédiate. Nombre d'auteurs fait intervenir des facteurs de formes qu'il n'est pas toujours aisé de définir, en partie parce que ces derniers doivent prendre en compte les conditions thermodynamiques (contrairement au rayon de giration). A ce titre, la modélisation

9. pour *Differential Mobility Analyser*

de la relation entre rayon de giration et diamètre de mobilité représente toujours un enjeu. Notamment lorsque l'on exploite simultanément des diagnostics faisant chacun appel à ces deux paramètres de taille (SMPS et mesures optiques). Nous reviendrons sur ce point très prochainement.

### 2.3 La morphologie fractale

#### La loi fractale

La fonction d'auto-corrélation de paire a mis en évidence l'existence d'une relation de puissance entre la masse de l'agrégat et sa taille (équ. 2.9). Si les mécanismes collisionnels sont similaires pour un ensemble de particules au cours de l'agrégation, il apparaît raisonnable de considérer que la dimension fractale individuelle ne varie que faiblement d'une particule à l'autre. Ce raisonnement pousse à définir une *dimension fractale d'ensemble*  $D_f$  qui serait représentative de la population d'agrégats. La méthode de référence consiste alors à reporter dans une figure log-log la masse de chaque agrégat (ou bien son nombre  $N_p$  de sphérules) en fonction de leur taille. Le paramètre de taille de référence est le rayon de giration puisque ce dernier est purement géométrique. Le nuage de points forme alors une droite dont la pente correspond à la dimension fractale *d'ensemble*.

Pour les particules de suie, la dimension fractale est souvent contenue entre 1.6 et 2. Les codes DLCA génèrent des agrégats dont la dimension fractal est un bon compromis (de l'ordre de 1.7) et constituent à ce jour la méthode de référence de génération virtuelle d'agrégats de suie.

Le plus souvent, on normalise le rayon de giration par le rayon de la sphère primaire et cela permet d'introduire le préfacteur fractal  $k_f$  :

$$N_p = k_f \left( \frac{R_g}{R_p} \right)^{D_f} \quad (2.12)$$

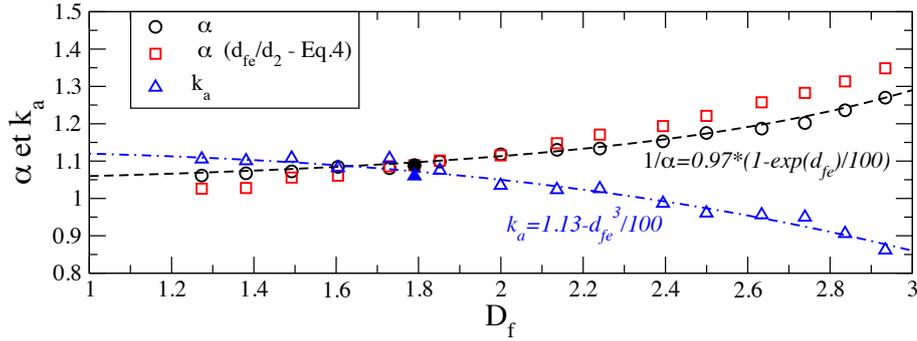
Les codes DLCA conduisent à des préfacteurs fractals de l'ordre de 1.4 alors que de nombreuses expériences aboutissent à des valeurs plus élevées (entre 1 et 4). Cette variabilité observée du préfacteur fractal (Sorensen and Roberts, 1997) peut s'expliquer par différents facteurs comme le recouvrement des sphérules (Brasil et al., 1999). Mais, ce dernier dépend également d'autres facteurs et fait encore actuellement l'objet d'études (Heinson et al., 2012).

#### Détermination de la dimension fractale par analyse de clichés MET

La loi fractale 2.12 fait appel au nombre de sphérules et au rayon de giration qui sont deux grandeurs 3D difficilement observables. Dans la majorité des cas, l'analyse fractale repose sur l'analyse d'images de clichés obtenus au microscope électronique en transmission. Sur ces images, seules des grandeurs projetées telles que la surface, le périmètre, la longueur maximale ou encore les rectangles de Ferret sont accessibles. Des relations entre les grandeurs 3D et les grandeurs projetées ont alors été établies. Par exemple, le nombre de sphérules  $N_p$  semble être parfaitement corrélé à la surface projetée  $A_a$  de l'agrégat :

$$N_p = k_a \left( \frac{A_a}{A_p} \right)^\alpha \quad (2.13)$$

où  $A_p$  représente la surface projetée d'une sphérule primaire. Les paramètres  $\alpha$  et  $k_a$  ont été évalués numériquement à partir de codes DLCA (Köylü et al., 1995),

FIGURE 2.9 – Dépendance des paramètres  $\alpha$  et  $k_a$  à la dimension fractale

donc pour des dimensions fractales de 1.7. Dans le cadre du contrat effectué pour l'IRSN, j'ai élaboré un code de génération d'agrégats qui, contrairement au code discuté en section 1.3, n'est pas piloté par des lois physiques mais permet de générer des agrégats avec une morphologie imposée. Parmi les résultats de cette étude, j'ai pu déterminer la dépendance des paramètres  $\alpha$  et  $k_a$  à la dimension fractale des agrégats (voir figure 2.9).

La dimension fractale est, le plus souvent, déterminée par une technique d'analyse d'images plus ou moins similaire à celle discutée ci-avant. Elle impose pourtant une phase de prélèvement possiblement intrusive et de dépôt des particules (voir section 4). De plus elle implique l'utilisation d'un microscope électronique en transmission ainsi que l'emploi d'outils d'analyse d'images et enfin, elle nécessite l'utilisation de relations de transposition 2D-3D précédemment décrites. Pour cette raison, une méthode alternative reposant sur la mesure de masse volumique effective<sup>10</sup> a vu le jour.

#### Détermination *en ligne* de la dimension fractale par la technique de masse volumique effective

Cette méthode consiste à mesurer la masse volumique des suies en fonction de leur taille (voir équation 2.7). Le calcul d'auto-corrélation de paire (equ. 2.6) illustre ce que doit représenter une telle mesure pour les agrégats fractals (figure 2.8) et l'équation correspondante (equ. 2.8) indique, qu'en représentation log-log, une portion linéaire doit apparaître avec une pente égale à  $D_f - 3$  (McMurry et al., 2002).

Il existe différentes approches permettant de réaliser la mesure de la densité effective des suies. Il s'agit toujours d'un couplage d'une métrologie directe ou indirecte de la masse avec une sélection en taille à l'aide d'une colonne DMA. Le couplage d'un DMA avec un *ELPI*<sup>11</sup> constitue la première approche la plus couramment employée. En effet, la connaissance du diamètre de mobilité (via la sélection DMA) et du diamètre aérodynamique permet d'évaluer une masse. On définit alors la densité effective telle que :

$$\rho_{eff}(D_m) = \frac{m}{\pi D_m^3 / 6} \quad (2.14)$$

Dans le cadre des travaux de thèse de François-Xavier Ouf (2005), j'ai participé à l'interprétation de telles mesures sur des suies issues de la combustion de différents combustibles (Ouf, Coppalle, Vendel, Weill, and Yon, 2006b, Ouf, Vendel, Coppalle,

10. effective density en anglais

11. *Electrical Low Pressure Impactor*

Weill, and Yon, 2006c). Il apparaît que la dimension fractale ainsi mesurée est systématiquement supérieure à celle déduite d'une analyse de clichés MET (1.17 fois supérieur pour des particules dont le diamètre de mobilité est compris entre 100 et 500 nm). Ce constat a également été fait par Park et al. (2004) qui montra une surestimation d'un facteur 1.26 de la dimension fractale mesurée par cette méthode.

Cependant, on note que, par cette méthode, la mesure de masse n'est pas précise et, depuis quelques années, la méthode décrite ci-avant est supplantée par le couplage d'un DMA et d'un APM<sup>12</sup> ou d'un CPMA<sup>13</sup> qui autorisent une mesure plus directe et donc plus fiable de la masse des nanoparticules (indiquons qu'une particule de suie ayant un diamètre de mobilité de 100 nm a une masse de l'ordre de 0.5 fg). Dans le cadre du projet **MERMOSE** encore en cours (voir chapitre 7), nous avons effectué la mesure de densité effective des suies générées par le brûleur miniCAST à l'aide du tandem DMA-CPMA (voir figure 2.10(a)). Là encore, pour l'ensemble des points de fonctionnements considérés, nous avons observé des dimensions fractales comprises entre 2.3 et 2.6 (puisque les pentes mesurées  $D_f - 3$  sont comprises entre 0.42 et 0.7).

L'origine de ce désaccord entre dimension fractale déduite des analyses de clichés MET et obtenue par densité effective provient du fait que le paramètre de taille utilisé pour définir cette masse volumique effective ( $D_m$ ) est, comme nous l'avons vu, dépendant du régime d'écoulement et des conditions thermodynamiques alors que la définition même de dimension fractale repose sur un paramètre de taille purement géométrique (equations 2.8 et 2.12). Afin d'avoir une mesure directe de la dimension fractale, il aurait donc fallu être en mesure de sélectionner les particules par leur rayon de giration puis de mesurer leur masse. Mais nous ne disposons pas, à ce jour, d'un tel outil de classification. C'est donc l'apparente non linéarité entre ces deux paramètres de taille qui serait à l'origine des différences de valeurs de dimensions fractales obtenues par cette technique. Afin d'approfondir l'interprétation quantitative des mesures de masse volumique effective, il apparaît donc essentiel d'être en mesure de modéliser la relation entre  $R_g$  et  $D_m$ .

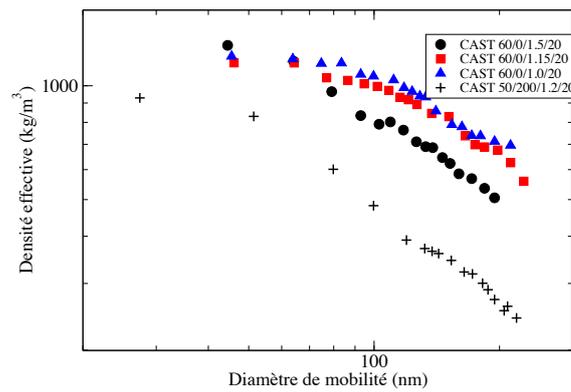
## 2.4 Relation liant rayon de mobilité au rayon de giration

En 1993, Rogak et al. (1993) ont introduit une fonction  $\beta = \frac{R_g}{R_m}$  qu'ils ont tenté d'évaluer numériquement. Ces auteurs ont constaté que ce rapport croît avec la taille des particules et peut atteindre une valeur asymptotique pour les plus grosses particules. Cette valeur plateau dépend de la dimension fractale, donc de la morphologie de l'agrégat. Depuis ces travaux, de nombreuses études ont été menées sur ce sujet. Sorensen (2011) a publié récemment une revue très complète reprenant les résultats de nombreuses études liant le rayon de giration au rayon de mobilité.

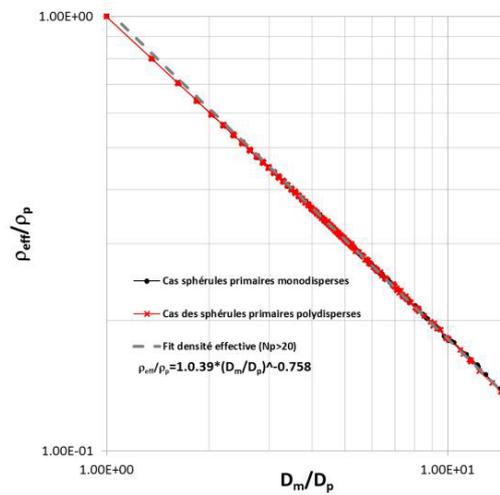
Pour le régime intermédiaire les choses sont plus complexes et la fonction  $\beta$  est toujours mal connue. Filippov (2000) a étudié le comportement de la fonction  $\beta$  par simulation numérique, pour des agrégats dans le régime transitoire (nombre de Knudsen modéré). En faisant varier la dimension fractale, ils sont parvenus à mettre en évidence que lorsque l'on s'éloigne de la configuration « chaîne », la fonction  $\beta$  dépend du nombre de Knudsen et de la dimension fractale en régime transitoire. D'autres travaux vont dans le même sens (Vainshtein and Shapiro, 2005) et il en ressort que la fonction  $\beta$  dépend d'au moins quatre paramètres : la dimension fractale

12. *Aerosol Particle Mass Analyzer*

13. *Centrifugal Particle Mass Analyzer*



(a) Mesures DMA-CPMA sur cast, extrait de Yon et al. (2014a)



(b) Modélisation via le code DLCA, extrait de Yon, Ouf, and Ferry (2012)

FIGURE 2.10 – Mesure et modélisation de la densité effective

$D_f$ , le nombre de Knudsen  $K_n$  ainsi que le nombre  $N_p$  et le diamètre  $D_p$  des particules primaires. Cependant, aucune approche semi-empirique simple d'emploi n'a encore été proposée.

Dans le cadre du projet **MERMOSE** et des thèses de Chloé Caumont-Prim et d'Alexandre Bescond, nous avons élaboré un tel modèle semi empirique. Ce modèle repose sur la loi fractale (équ. 2.12) qui fait intervenir  $R_g$  mais également sur une loi similaire (équ. 2.15) reposant sur le diamètre de mobilité  $D_m$ . Dans cette autre expression de la loi fractale, la dimension fractale  $D_f$  est remplacée par  $D_{fm}$  signifiant *dimension fractale de mobilité*. En fait, ce terme n'est pas approprié puisque la dépendance de  $D_m$  au régime d'écoulement implique que  $D_{fm}$  dépende également de ce régime, on parle alors plus rigoureusement de paramètre d'échelle<sup>14</sup> :

$$N_p = k_{fm} \left( \frac{D_m}{D_p} \right)^{D_{fm}} \quad (2.15)$$

En combinant ces deux formes de lois fractales (équ. 2.12 et 2.15), on parvient aisément à établir la relation entre  $D_g$  et  $D_m$  :

$$\frac{D_g}{D_m} = B N_p^{\frac{1}{D_f}(1-\chi)} \quad \text{où } B = \frac{k_{fm}^{1/D_{fm}}}{k_f^{1/D_f}} \quad \text{and } \chi = \frac{D_f}{D_{fm}} \quad (2.16)$$

Toute la difficulté du modèle développé consiste donc à proposer une description de la dépendance des paramètres  $B$  et  $\chi$  dans l'équation 2.16 au nombre de Knudsen  $K_n$ . Dans ce modèle, cette dépendance résulte d'observations expérimentales :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = \exp\left(-\frac{C}{K_n}\right); \\ D_{fm}(K_n) = x D_{fm}^{mmol} + (1-x) D_{fm}^{cont} \\ k_{fm}(K_n) = x k_{fm}^{mmol} + (1-x) k_{fm}^{cont} \end{array} \right. \quad (2.17)$$

où  $D_{fm}^{mmol} = 2.17$ ,  $D_{fm}^{cont} = D_f$  (en accord avec les observations expérimentales de la littérature, voir [Sorensen, 2011](#), [Shapiro et al., 2012](#)),  $k_{fm}^{mmol} = 1$  et  $k_{fm}^{cont}$  est un paramètre d'ajustement qui conditionne la valeur asymptotique du rapport  $\beta = D_g/D_m$ .

La figure 2.11 présente l'impact de  $D_f$  et  $D_p$  sur les résultats déterminés par le modèle présenté ici, pour des agrégats dans l'air à  $T = 300K$ , en fixant  $k_{fm}^{cont} = 2$ .

On vérifie que le modèle prédit bien un ratio  $\beta = D_g/D_m$  constant quand le nombre de sphérules primaires est assez grand. Plus  $D_p$  est grand, plus  $D_g/D_m$  atteint rapidement une valeur constante, pour un nombre de sphérules primaires plus petit.

Ce modèle permet d'évaluer le diamètre de mobilité associé à tout agrégat généré par le code d'agrégation. C'est cela qui permet d'ailleurs au code d'agrégation d'évaluer un libre parcours moyen plus physique (equ. 2.4). C'est aussi cela qui permet de modéliser la densité effective telle que représenté en figure 2.10(b). Comme on peut le voir sur cette figure, les résultats obtenus conduisent à une loi de puissance avec l'exposant  $D_{fm} - 3 = 0.758$  c'est à dire une dimension fractale obtenue par cette méthode de  $D_{fm} = 2.24$  pour une dimension fractale issue du code d'agrégation de  $D_f = 1.66$  soit un rapport  $D_{fm}/D_m = 1.35$  tout à fait représentatif des résultats discutés dans la section précédente.

Dans le cadre de la thèse d'Alexandre Bescond, nous allons poursuivre cette confrontation du modèle à des mesures expérimentales de densité effective.

14. Traduction de *scaling factor*

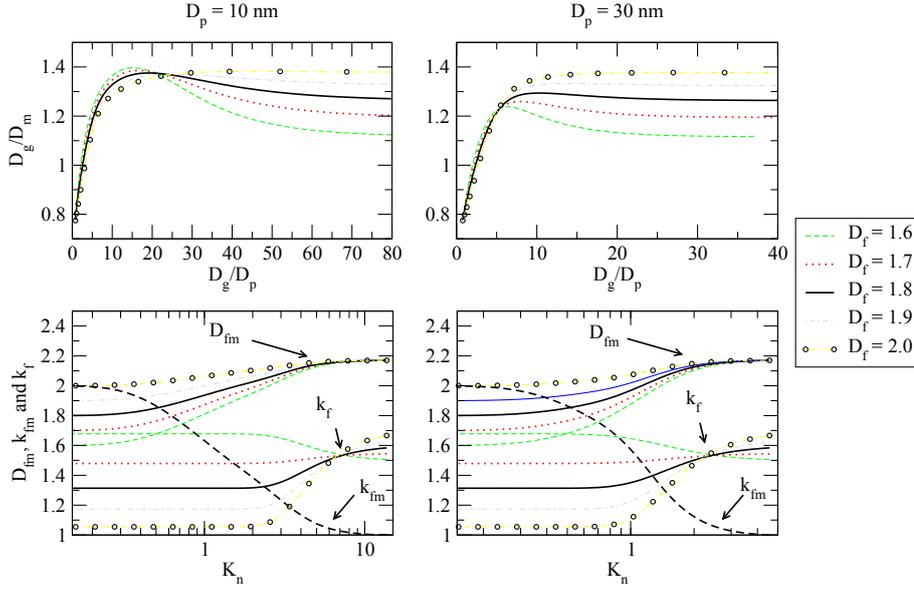


FIGURE 2.11 – Variation des différents paramètres du modèle de conversion  $D_g-D_m$  pour  $T = 300K$ ,  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = 2$

## 2.5 La distribution de taille des particules de suie

La théorie de la coalescence a été établie par Smoluchowski (se reporter au livre de [Friedlander](#)) :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K(i, j) n_i n_j - n_k \sum_{i+j=k} K(i, k) n_i \quad (2.18)$$

Dans cette célèbre équation,  $n_k$  représente la concentration en particules issues de la coalescence de  $k$  monomères. La croissance de  $n_k$  s'explique par la coalescence de particules plus petites (premier terme du membre de droite de l'équation) alors que sa décroissance s'explique par le fait que les particules ayant  $k$  sphérules vont elles-même coalescer avec d'autres particules pour en former de plus grandes (second terme du membre de droite). Les paramètres essentiels sont le noyau de coalescence  $K$  et la concentration en particules  $n$ . Dans l'hypothèse où le processus de coalescence ne résulte que du phénomène de transport des particules par agitation Brownienne on a :

$$K(i, j) = 4\pi (D_i + D_j) (a_i + a_j)$$

où  $a_i$  représente le rayon de la particule résultant de la coalescence de  $i$  sphérules. [Heinson et al. \(2010\)](#) et [Pierce et al. \(2006\)](#) ont étudié le noyau  $K$  dans le processus d'agrégation pour certains régimes d'écoulement. Ces auteurs posent que la nature autosimilaire des agrégats se traduit également par la relation suivante :

$$K(ai, aj) = a^\lambda K(i, j) \quad (2.19)$$

où  $\lambda$  représente le degrés d'homogénéité. Cette hypothèse a le mérite de fournir une solution analytique à l'équation 2.18 qui correspond à la forme asymptotique de la distribution de taille au cours de l'agrégation. Cette forme analytique de distribution de taille, appelée solution auto-similaire<sup>15</sup>, est toujours exprimée en terme de

15. pour *Self-Preserving*

probabilité de rencontrer un agrégat constitué de  $N_p$  monomères. En exploitant la loi fractale, il est possible d'exprimer cette solution asymptotique sous forme de loi de densité de probabilité en fonction du diamètre de giration :

$$\frac{dP(D_g)}{d \ln D_g} = \frac{D_f(1-\lambda)^{1-\lambda} X^{1-\lambda} \exp(-(1-\lambda)X)}{\Gamma(1-\lambda)} \quad \text{avec} \quad X = \left( \frac{D_g}{\widetilde{D}_g} \right)^{D_f} \quad (2.20)$$

avec  $\widetilde{D}_g = \sqrt[D_f]{D_g^{D_f}}$ . Cette distribution de taille est un cas particulier de la loi gamma généralisée. Elle présente l'avantage de découler d'une approche théorique mais aussi de présenter une décroissance plus abrupte aux grands diamètres que celle décrite par une loi lognormale, ce qui a des répercussions sur l'évaluation des propriétés radiatives des particules de suie (Sorensen, 2011). Cependant, la quantité foisonnante de résultats expérimentaux de caractérisation granulométrique de l'aérosol suie, pour la majorité à l'aide de granulomètres SMPS, montre qu'une modélisation lognormale (équ. 2.2 en  $D_m$ ) est le plus souvent plus appropriée.

### 3 Caractérisation et modélisation d'une morphologie plus réaliste des agglomérats de suie

#### 3.1 La reconstruction tomographique 3D

Dans le cadre de mes collaborations avec l'IRSN et le CINAM et au travers des programmes CAAT3<sup>16</sup> et du programme **MERMOSE**, je participe à l'effort de reconstruction tomographique 3D d'agrégats de suie réels. Le principe étant de *tilter* le plan d'observation à l'intérieur du microscope électronique afin d'obtenir une série de prises de vues puis de reconstruire un objet virtuel 3D de la particule observée appelé tomogramme. La reconstruction est rendue possible grâce au module TOMOJ développé par l'institut Curie<sup>17</sup> fonctionnant sous le logiciel libre ImageJ<sup>18</sup>. Dans le cadre de la thèse de Lottin (2013), des reconstructions tomographiques ont été réalisées sur la base d'agrégats réels (figure 2.12(a)) et virtuels (figure 2.12(b)). Les agrégats réels ont été échantillonnés en sortie d'un réacteur d'avion tandis que l'agrégat virtuel est issu du code d'agrégation décrit dans ce chapitre. L'objectif principal de cette confrontation de reconstructions était avant tout de valider la méthodologie mise au point pour la reconstruction. La comparaison des reconstructions montre néanmoins à quel point la méthode de génération virtuelle est encore *idéale* du point de vue morphologie. La figure 2.12 montre que :

- le contact entre sphérules n'est pas ponctuel mais présente une transition que nous nommerons *gangue*,
- au-delà de la gangue, un recouvrement des sphérules n'est pas à exclure,
- il apparaît qu'une certaine polydispersion en taille des sphérules primaires est à considérer.

Cette transition continue de la matière d'une sphérule à une autre s'explique par la croissance de surface qui coexiste avec l'agrégation dans la zone réactive de la flamme. Dans ce cas, on ne parle plus d'agrégats mais d'agglomérats. Le code DLCA présenté dans ce mémoire prend en compte la polydispersion en taille des monomères.

16. Comité Aviation Atmosphère

17. <http://u759.curie.fr/fr/download/software/TomoJ>

18. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>

Nous allons voir maintenant qu'il est possible de générer des agglomérats virtuels plus réalistes, répondant aux deux premières observations.

### 3.2 Génération d'agrégats virtuels réalistes

Une fois la génération d'agrégats virtuels accomplie (section 1.3), nous proposons d'élaborer un post-traitement capable de simuler le recouvrement ainsi que la présence d'une **gangue**<sup>19</sup> caractéristique des agglomérats de suie. Le recouvrement consiste simplement à rapprocher le centre des sphérules. Ce rapprochement est contrôlé par un paramètre de recouvrement  $C_{ov}$  introduit par Brasil et al. (1999) :

$$C_{ov} = \frac{\overline{D_p} - D_{ij}}{\overline{D_p}} \quad (2.21)$$

où  $\overline{D_p}$  représente le diamètre moyen des sphérules primaires et  $D_{ij}$  la distance entre deux sphérules en interpénétration. Nous avons montré qu'en fonction du vieillissement des suies, ce paramètre évolue ( $0.15 < C_{ov} < 0.3$ ) (Ouf et al., 2011). Brasil et al. (1999) ont montré que ce paramètre affecte la valeur du préfacteur fractal (equ. 2.12) et peut expliquer la dispersion rencontrée des valeurs de ce paramètre.

Le second effet consiste à générer une transition continue de la matière au niveau du contact entre deux sphérules (effet de gangue), contrairement au contact ponctuel des agrégats DLCA. Il ne s'agit pas là exactement d'une agglomération formée par *sintering*<sup>20</sup> tel que modélisé par Al Zaitone et al. (2009) et Eggersdorfer et al. (2011) mais plutôt d'un lissage de la transition inter monomères. Cet effet repose sur l'élaboration d'une fonction 3D dite *Level-Set* qui permet d'évaluer, en tout point de l'espace, un nombre scalaire  $\psi$  tel que  $\psi = 0.5$  à l'interface de l'agglomérat. Cette fonction scalaire de l'espace est évaluée grâce à l'équation suivante :

$$\psi(x, y, z) = \sum_{i=1}^{N_p} \frac{1}{2} \left( 1 + erf \left( -\frac{1}{\alpha} \left( \frac{l_i}{R_{p,i}} - 1 \right) \right) \right) \quad (2.22)$$

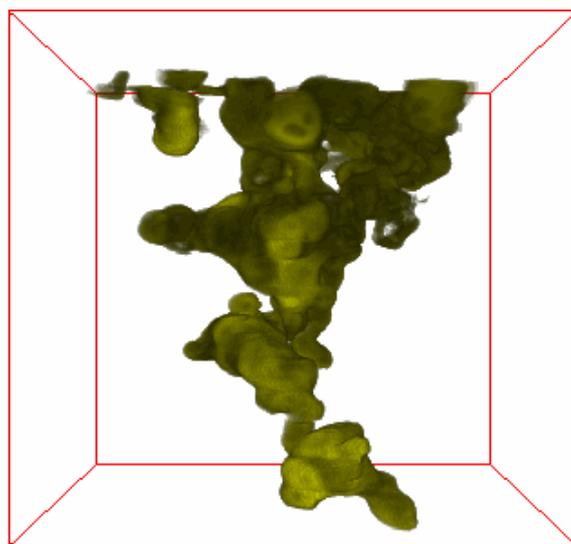
où  $\alpha$  est un paramètre de gangue. Plus  $\alpha$  est élevé plus l'apport de matière au niveau du contact inter-sphérules est important.

Les effets couplés des paramètres  $C_{ov}$  et  $\alpha$  sur la morphologie des agglomérats générés sont illustrés dans la figure 2.13 pour un même agrégat initialement composé de 63 sphérules. La vignette en haut à droite ( $C_{ov} = 0$  et  $\alpha = 0$ ) est représentative de l'agrégat initialement généré par le code DLCA. Bien entendu, le recouvrement induit une perte de masse alors que l'ajout d'une gangue constitue un apport de masse. La transition  $\alpha$  de 0.005 à 1 conduit à une augmentation de 96% de la masse, sans affecter de façon significative le rayon de giration de la particule ou son anisotropie, alors qu'une modification du paramètre  $C_{ov}$  de 0 à 0.4 implique une réduction de masse de 24% accompagnée d'une réduction de 40% de son rayon de giration. L'impact des paramètres  $C_{ov}$  et  $\alpha$  représentés sur la figure 2.13 sur  $D_f$  et  $k_f$  correspond respectivement à  $1.7 < D_f < 2.2$  et  $1.3 < k_f < 2.1$ .

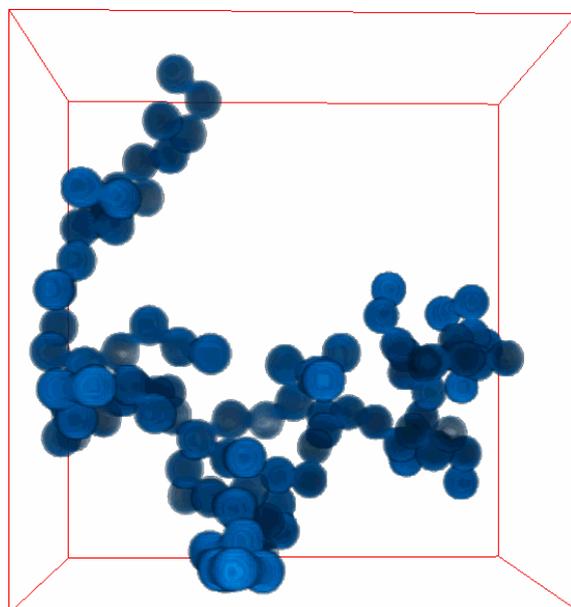
L'outil ainsi développé ouvre de nombreuses perspectives pour l'étude de l'impact d'une morphologie réaliste sur la physique et la métrologie des aérosols. Nous avons par exemple montré que la prise en compte de cette morphologie réaliste joue un rôle important sur la dépolarisation de la lumière par les agrégats fractals , (Bescond,

19. *necking* en anglais

20. processus d'effondrement de l'agrégat sur lui-même par traitement thermique



(a) Reconstruction d'un agrégat réel



(b) Reconstruction d'un agrégat DLCA

FIGURE 2.12 – Reconstruction tomographie d'agrégats réel et virtuel, thèse de [Lottin \(2013\)](#)

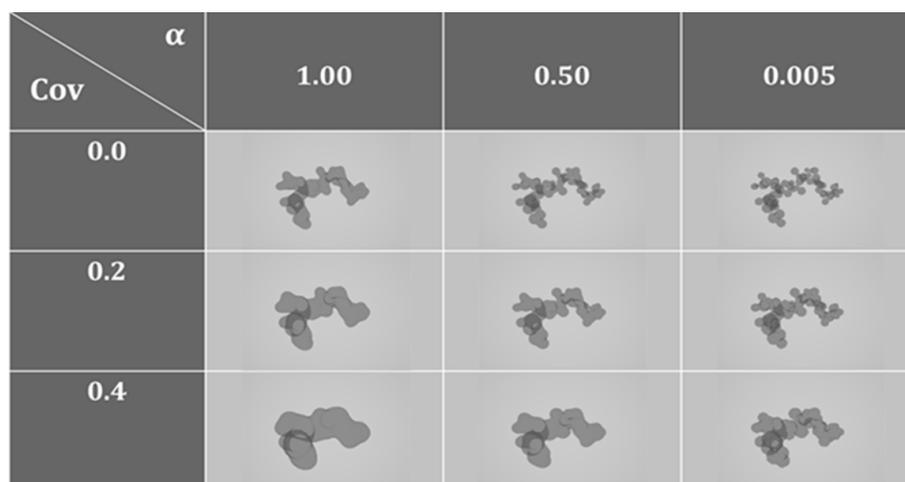


FIGURE 2.13 – Simulation d’images MET obtenues par *ray-tracing* pour différents couples de paramètres de recouvrement  $C_{ov}$  et de gangle  $\alpha$ . La résolution des images est conservée constante.

[Yon, Girasole, Jouen, Rozé, and Coppalle, 2013a](#)) mais nous y reviendrons dans le chapitre suivant.

## 4 Le transport et la collection des particules de suie

Comme nous l’avons vu précédemment, la métrologie *de référence*, aussi bien du point de vue de la caractérisation granulométrique que morphologique nécessite, dans le meilleur des cas, de prélever puis d’acheminer les particules jusqu’à l’appareil de mesure (*mesure en ligne*) ou, dans les cas les plus défavorables, de prélever puis de déposer les particules sur un substrat (*mesure ex-situ*). Il faut donc s’assurer que les échantillons prélevés et, le cas échéant déposés, sont bien représentatifs des particules dans leur milieu naturel. Il faut donc maîtriser les mécanismes de dépôt (inertiel, diffusion turbulente, diffusion brownienne, thermophorétique, électrophorèse, par sédimentation, par filtration...). Ces mécanismes font l’objet d’une littérature foisonnante mais, le plus souvent, les particules sont considérées sphériques. La prise en compte de la structure agrégat et de la nature fractale est relativement récente. Dans le cadre du partenariat engagé avec le Laboratoire de Physique et Métrologie des Aérosols de l’IRSN et du CORIA, et en collaboration avec le CEA et le synchrotron SOLEIL, je participe à l’effort de prise en compte de cette morphologie spécifique pour les agrégats fractals. Dans cette section, j’illustre cette contribution par trois études spécifiques.

### 4.1 Impact de la méthode de prélèvement sur l’analyse des clichés MET

Il existe plusieurs méthodes pour déposer les particules de suie sur une grille de microscope électronique. La méthode de référence consiste à injecter la grille directement dans la flamme sur une durée courte (quelques centaines de millisecondes) privilégiant ainsi un dépôt thermophorétique. C’est le gradient local de température généré par la différence de température entre la grille et la flamme qui engendre un transport des particules vers la zone froide, c’est-à-dire vers la grille. Nous nommerons cette méthode *TPP* pour *Thermophoretic Piston Probe*.

Les autres méthodes sont *ex-situ* et aucune méthode de référence pour assurer le prélèvement dans la flamme ne se dégage. Au CORIA, ainsi qu'à l'IRSN, nous utilisons une sonde *FPS 4000* commercialisée par DEKATI constituée d'un éjecteur et d'un double étage de dilution auquel un embout en céramique est fixé. Ce dispositif a l'avantage de générer un flux d'aérosol aisément connectable aux différents appareils de mesures tout en contrôlant le taux de dilution de l'aérosol.

Plusieurs méthodes de dépôt de l'aérosol dilué en sortie de la sonde FPS peuvent être utilisées. L'aérosol étant à température ambiante, le dépôt thermophorétique n'est plus efficace à moins d'utiliser une grille refroidie. C'est le principe du *TPS*<sup>21</sup> qui refroidit la grille par effet pelletier. Les particules peuvent également être récupérées par filtration à l'aide de filtres nuclépore *NFS*<sup>22</sup> ou simplement en insérant la grille dans l'écoulement *IPS*<sup>23</sup>. La méthode NFS nécessite un traitement chimique afin de transférer les particules déposées sur le filtre vers une grille de microscope. Cette méthode est couramment employée pour l'analyse des aérosols atmosphériques. La méthode IPS est plus directe mais les mécanismes de dépôt mis en jeu sont multiples (impaction, interception, diffusion).

Nous avons comparé ces 4 méthodes de prélèvement des suies produites par une flamme d'éthylène (Ouf, Yon, Ausset, Coppalle, and Maille, 2011). La comparaison sur la distribution de taille est illustrée dans la figure 2.14. On vérifie aisément que les différentes méthodes de prélèvement présentées mettent en jeu des mécanismes de dépôt différents associés à des fonctions de transfert privilégiant certaines gammes de tailles. On en conclut que l'analyse de la distribution de taille par analyse de clichés MET n'est certainement pas représentative de la polydispersion rencontrée dans la flamme. L'analyse de la dimension fractale a également été menée et une disparité a été mise en évidence ( $1.69 - NFS < D_f < 1.80 - IPS$ ). Cette disparité peut en partie s'expliquer par les différentes gammes de tailles prises en compte pour l'analyse (Wozniak, Onofri, Barbosa, Yon, and Mroczka, 2012).

Cette étude a également permis de mettre en évidence l'impact du traitement chimique induit par la méthode de transfert du prélèvement NFS sur la taille des sphérules primaires ainsi que sur leur taux de recouvrement ( $C_{ov}$ , voir equ. 2.21). Nous avons, en effet, constaté que ce traitement pouvait induire une surestimation d'un facteur pouvant atteindre 46% et 35% des paramètres respectifs  $D_p$  et  $C_{ov}$ . Enfin, nous avons montré que le mode et la durée de conditionnement des particules avant l'analyse au microscope électronique pouvait induire une contraction de ces particules sur elles-mêmes (voir figure 2.15). Cet effet de vieillissement est moins important si la conservation est faite sous atmosphère inerte.

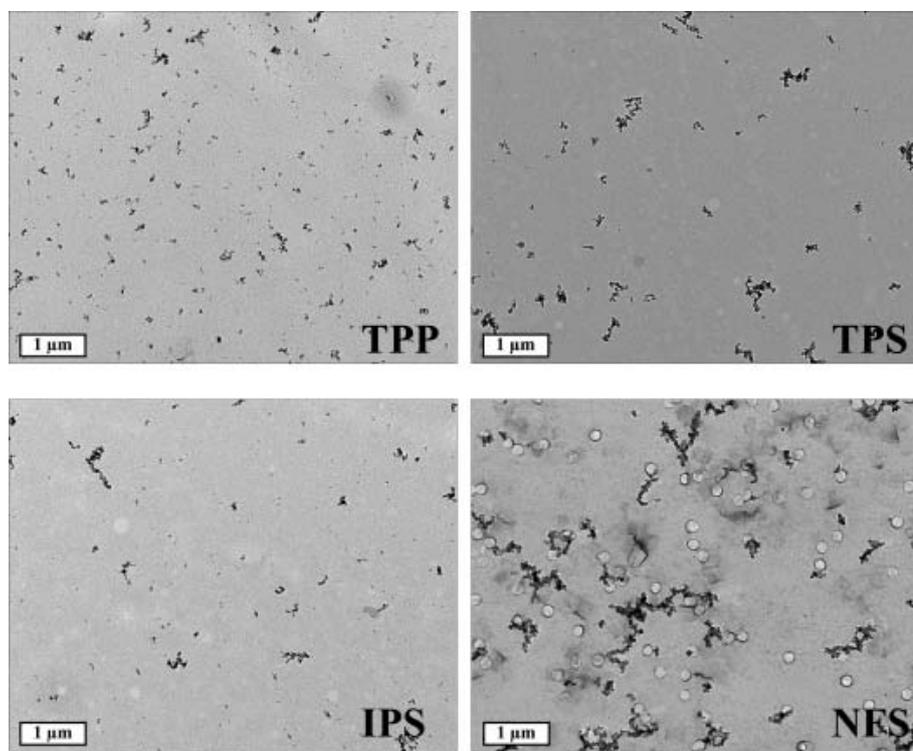
## 4.2 Dépôt thermophorétique

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, le dépôt thermophorétique représente l'un des mécanismes majeurs de transport et de dépôt des particules submicroniques. L'origine de la force thermophorétique provient d'un déséquilibre du bombardement moléculaire entre les zones froides et chaudes des particules (en présence donc d'un gradient de température). Les particules subissant cette force vont se déplacer dans le gaz porteur s'exposant ainsi une force aérodynamique. La

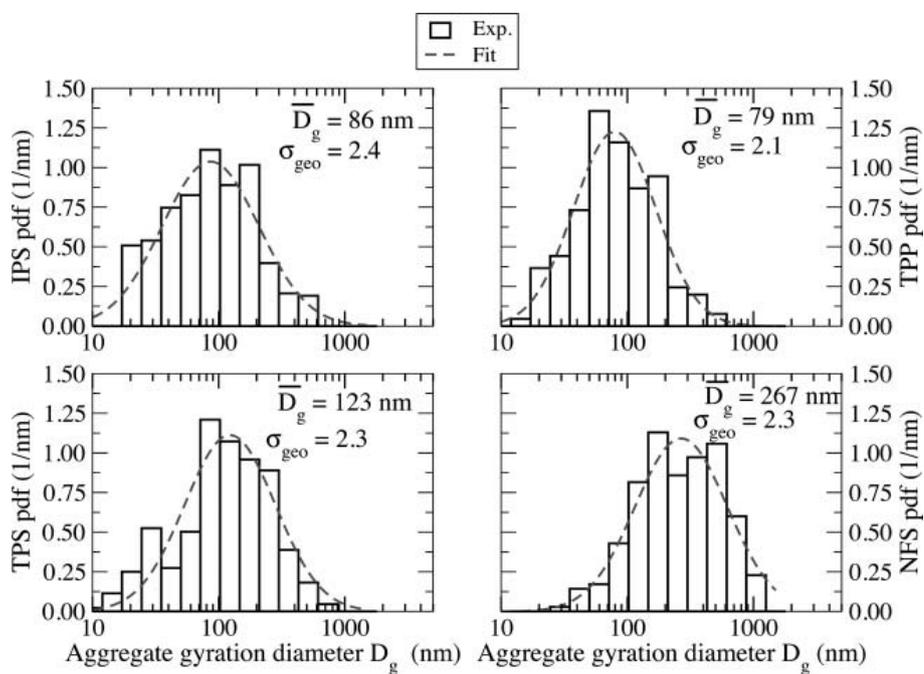
21. *Thermophoretic Particle Sampler*

22. *Nuclepore Filtration Sampler, il s'agit de membranes en polycarbonate*

23. *Insertion Particle Sampler*



(a) Clichés MET



(b) Distributions de tailles

FIGURE 2.14 – Influence de la méthode de prélèvement des suies sur la distribution de taille déterminée par analyse MET (Ouf et al., 2011)

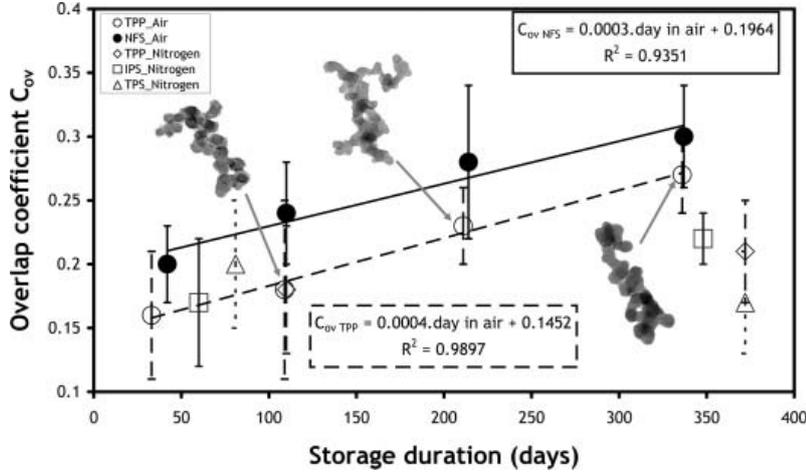


FIGURE 2.15 – Mise en évidence de la contraction morphologique des suies par recouvrement des sphérules en fonction de la durée et du mode de conservation des grilles MET (Ouf et al., 2011)

résultante des forces s'annule lorsque la particule atteint une vitesse terminale :

$$V_{th} = -K_{th} \frac{\mu_g}{\rho_g T_g} \vec{\nabla} T \quad (2.23)$$

où  $\mu_g$ ,  $\rho_g$ ,  $T$  représentent respectivement la viscosité dynamique, la densité et la température locale du gaz porteur,  $\vec{\nabla} T$  le gradient de température et  $K_{th}$  le coefficient de thermophorèse.

De nombreuses expressions analytiques de ce coefficient ont été proposées dans la littérature en fonction notamment de la prise en compte ou non du régime d'écoulement ( $K_n$ ). Nous retiendrons ici les travaux théoriques de Beresnev and Chernyak (1995) développés pour des particules sphériques.

Dans le cadre de la thèse d'Edouard Brugiére (2012), un appareil dédié à la mesure directe de la vitesse thermophorétique a été élaboré. Cet appareil porte le nom de **SMTC** pour *SpéctroMètre Thermophorétique Circulaire*. Il reprend la géométrie du **SMEC**<sup>24</sup> développé par Pourprix (1992, 1997) dont le principe est similaire à celui d'un *DMA* à l'exception du fait que l'écoulement du gaz n'est plus vertical mais radial (voir figure 2.16).

En configuration standard, le SMEC sélectionne les particules par leur diamètre de mobilité, c'est à dire que seules les particules ayant une certaine balance entre forces électrique et aérodynamique peuvent sortir du dispositif (voir section 2.2). En configuration *SMTC*, la force électrique est remplacée par la force thermophorétique (voir figure 2.16). De ce fait, seules les particules ayant une certaine vitesse  $V_{th}$  peuvent sortir du dispositif par la partie centrale inférieure. Ainsi, pour un gradient thermique imposé et une injection de particules prés-sélectionnées par leur diamètre de mobilité<sup>25</sup>, on recherche la vitesse thermophorétique associée en agissant sur la vitesse radiale d'injection des particules dans le dispositif et en recherchant le débit pour lequel la concentration en particules en sortie est maximale<sup>26</sup>. En effet, par une étude théorique de la fonction de transfert de l'appareil, on montre que le débit associé à la concentration maximale en particules sortant de l'appareil est

24. Spectromètre de Mobilité Électrique Circulaire

25. un *DMA* est positionné en amont du *SMTC*

26. un compteur à noyau de condensation *CPC* est positionné en aval du *SMTC*

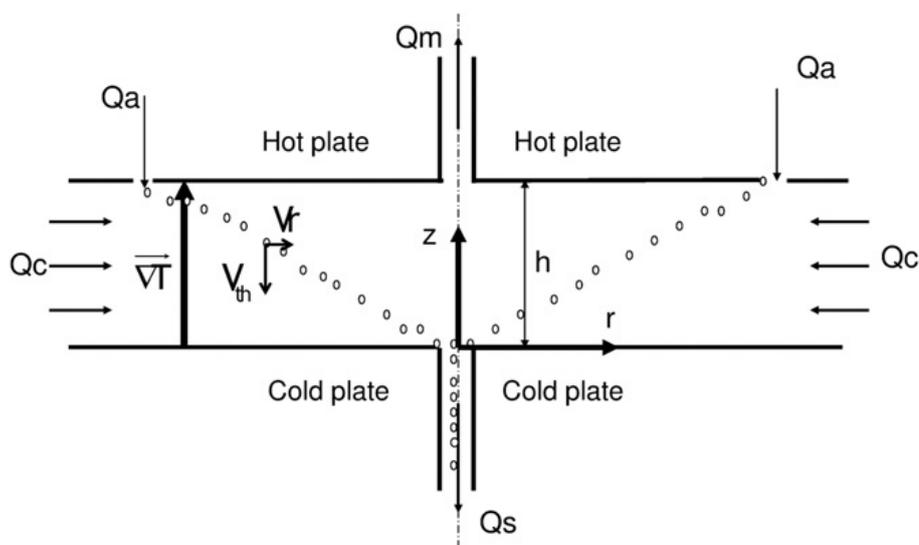


FIGURE 2.16 – Schéma de principe du fonctionnement du SMTC - Brugière et al. (2013)

directement lié à la grandeur recherchée  $V_{th}$ . Les résultats obtenus avec des billes de latex (présentant une morphologie sphérique, voir figure 2.17) ont montré un très bon accord avec la théorie développée par Beresnev and Chernyak (1995).

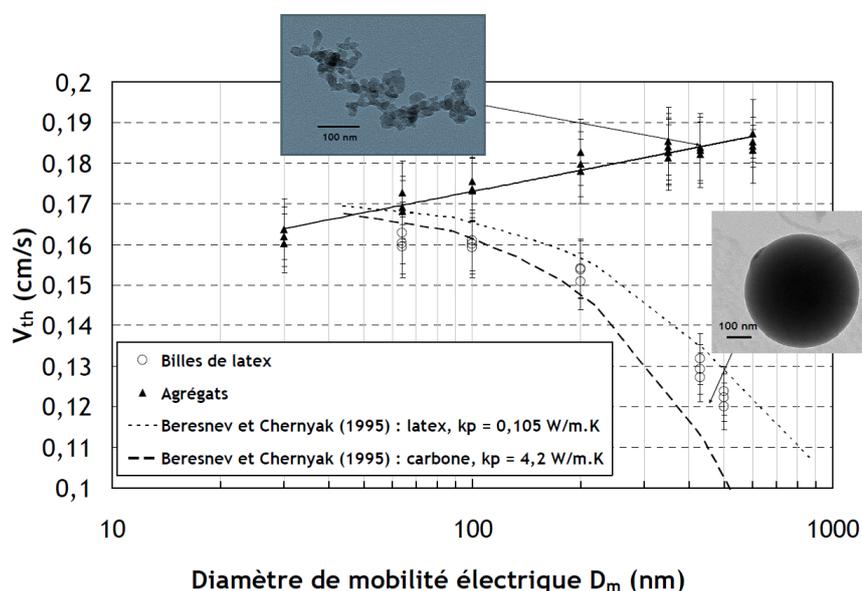


FIGURE 2.17 – Mesure de la vitesse thermophorétique de particules sphériques et de suie à l'aide du SMTC - Brugière et al. (2014)

Dans cette figure, sont également présentés les résultats pour des particules de suie générées par le miniCAST, en fonction de leur diamètre de mobilité. Ces résultats montrent à quel point la morphologie non sphérique affecte l'évaluation de la vitesse de thermophorèse. Au contraire des particules sphériques, pour lesquelles l'augmentation du diamètre conduit à une réduction de  $V_{th}$ , on observe ici une croissance de cette vitesse associée à l'augmentation du diamètre de mobilité. On note néanmoins que cette croissance est faible et que l'ordre de grandeur de la vitesse de

thermophorèse d'un agrégat est avant tout pilotée par le diamètre des sphérules primaires. L'analyse de ces résultats est encore en cours et une poursuite de ces travaux de thèse est envisagée afin d'étudier plus finement l'impact de la taille des sphérules primaires ou celle de la dimension fractale ou encore le nombre de Knudsen sur la vitesse de thermophorèse des particules de suie.

### 4.3 Injection des suies dans des enceintes basse pression méthode et applications

Nous terminerons ce chapitre avec la problématique de l'injection de l'aérosol particulaire dans une enceinte à basse pression. En effet, dans le cadre de projets menés sur grands équipements :

- SOLEIL<sup>27</sup> exploitant l'interaction entre les particules et un faisceau de rayonnement X (*étude sur l'ionisation collective*, caractérisation chimique de surface 1 et 2)
- et GANIL<sup>28</sup> exploitant l'interaction entre les particules et un faisceau d'ions lourds (*Etude de l'adsorption des HAPs par les suies*),

nous avons été amenés à devoir injecter les particules de suie dans une enceinte à basse pression où se produit l'interaction entre les particules et le rayonnement X (ou faisceau d'ions).

Au delà du problème posé par l'injection en elle-même, il convient de focaliser le faisceau de particules dans l'enceinte et d'aligner le faisceau de particules avec le faisceau de lumière. Ceci est rendu possible grâce aux lentilles aérodynamiques (Liu et al., 1995a,b). Il s'agit d'un empilement d'orifices permettant de diminuer graduellement la pression tout en focalisant les particules.

Dans le cadre des projets menés sur la ligne *pléiades* du synchrotron SOLEIL, nous avons injecté des particules de suies générées par le *miniCAST* et par le *PALAS GFG1000* à l'aide de la lentille développée par l'équipe de la ligne. Étant donné les difficultés rencontrées lors de nos premiers essais pour injecter les particules de suie dans la chambre d'interaction, nous nous sommes interrogés sur l'efficacité de focalisation des lentilles aérodynamiques pour les particules agrégées telles que les particules de suie. Il s'est en effet avéré qu'aucun dispositif expérimental de caractérisation de l'efficacité des lentilles aérodynamiques n'avait été développé malgré l'emploi généralisé de telles lentilles. C'est pour cette raison qu'Olivier Sublemontier<sup>29</sup> du CEA-IRAMIS a mis en oeuvre le projet *ALF*<sup>30</sup>. Dans le cadre de ce projet collaboratif, Flory-Anne Barreda (Post-Doctorante) a développé un dispositif optique de comptage des particules en sortie de lentille aérodynamique (voir figure 2.18(a)). Le comptage est assuré par le rayonnement induit par le plasma généré lors de l'interaction d'un pulse laser intense avec la particule (LIBS<sup>31</sup>). Ce dispositif est monté sur micro-déplacements permettant de générer une cartographie du comptage des particules définissant ainsi une courbe représentative de l'efficacité de focalisation des nanoparticules telle que présentée dans la figure 2.18(b).

Cette étude a démontré l'efficacité des lentilles aérodynamiques à focaliser les particules sous vide. Nous avons cependant observé que la présence d'une phase vapeur d'eau (produite lors de la combustion) pouvait dégrader fortement l'efficacité

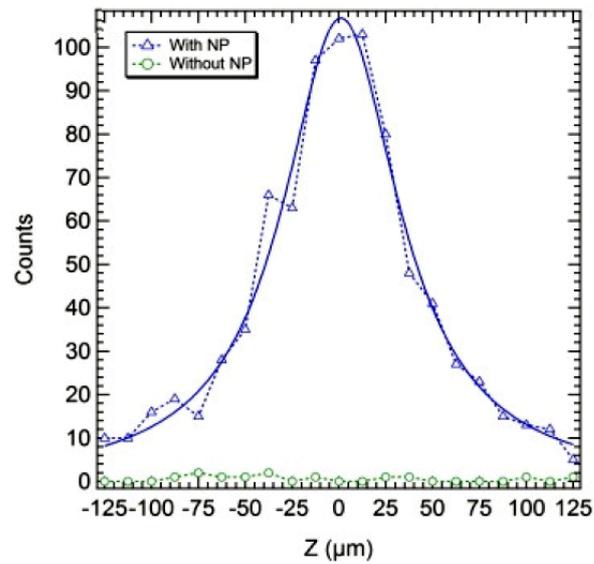
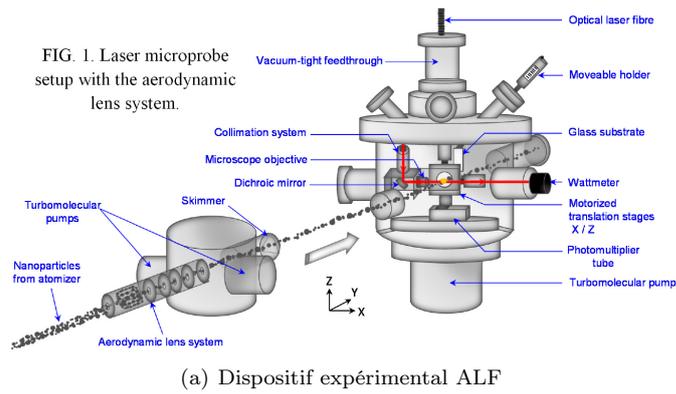
27. <http://www.synchrotron-soleil.fr/>

28. <http://http://www.ganil-spiral2.eu//>

29. <http://iramis.cea.fr/Pisp/olivier.sublemontier/>

30. Aérodynamique Lens Focusing

31. Laser-induced breakdown spectroscopy



(b) Exemple de cartographie obtenue pour l'injection de tryptophane

FIGURE 2.18 – Dispositif de mesure et résultat de qualification d'une lentille aérodynamique - Projet ALF.

des lentilles indiquant que la phase liquide doit se condenser sur les suies empêchant ainsi leur transport dans l'enceinte. Il est donc important d'utiliser des assècheurs tels que du gel de silice en amont de la lentille.

## 5 Perspectives

Les développements attendus pour la compréhension des mécanismes physiques de formation et pour la métrologie non-optique des particules agrégées sont nombreux. De par l'expertise que j'ai pu acquérir lors de ces dix dernières années et les fructueuses collaborations déjà engagées, un certain nombre d'entre eux sont d'ores et déjà envisagés dans les quinze prochaines années :

- Concernant l'influence du nombre de Knudsen dans les processus d'agrégation, je souhaite mettre au point une cellule de caractérisation granulométrique (taille des agrégats et de leurs sphérules primaires) et morphologique en conditions de températures et de pressions du gaz porteur maîtrisées. Un tel dispositif permettra un contrôle du régime d'écoulement et sera doté de diagnostics commerciaux ou développés dans le cadre de mes recherches (voir chapitre suivant). Les résultats qui pourront ainsi être obtenus alimenteront les modèles d'agrégation par le biais d'une détermination des noyaux de coalescence (voir equ. 2.19).
- Ce dispositif pourra également être utilisé pour étudier le vieillissement ou la réactivité des suies en les exposant à des espèces gazeuses particulières. L'adsorption de phases organiques ou HAPs pourrait également être étudiée dans un tel dispositif.
- Je souhaite par ailleurs continuer à faire évoluer les outils numériques permettant de générer des agrégats toujours plus réalistes. Il faut, en parallèle, mettre au point des méthodes de caractérisation expérimentale des paramètres utilisés pour cette génération virtuelle tels que le  $C_{ov}$  et  $\alpha$ .
- L'effort mené sur la prise en compte de la morphologie fractale sur l'évaluation de forces telles que aérodynamique (modèle  $\beta$ ) ou thermophorétique est à poursuivre pour l'évaluation d'autres forces. En particulier pour les forces de pression radiative qui pourraient trouver de nombreuses applications dans le développement de moyens de métrologie. On peut, par exemple, envisager la mise au point d'un classificateur optique (sorte de DMA optique) qui aurait l'avantage de ne pas nécessiter une neutralisation préalable ainsi qu'une maîtrise de l'état de charge.
- Enfin, en ce qui concerne le transport des particules agrégées, je souhaite mettre au point un dispositif de détermination de l'alignement des particules dans un champ de force. La mesure de dépolarisation (voir section 1.4) pourrait tout à fait nous informer de cet alignement qui est susceptible de modifier certaines forces. Par exemple, une orientation privilégiée dans une colonne DMA peut modifier la force aérodynamique et ainsi affecter la classification en taille et, par la même, modifier le diamètre de mobilité de la particule. Nous avons déjà engagé quelques études non mentionnées précédemment sur ce problème (Ouf et al., 2012).

---

# CONTRIBUTION SCIENTIFIQUE À LA MÉTROLOGIE OPTIQUE DES AGRÉGATS FRACTALS

---

Le cœur de mes activités de recherche au sein du CORIA concerne la caractérisation optique des nanoparticules de type suie et le développement de diagnostics optiques adaptés. L'objectif étant, jusqu'ici, de déterminer les propriétés optiques des particules de suie (indice complexe de réfraction - section 3), leur distribution granulométrique (section 2) ou encore le diamètre des sphérules primaires. Pour y parvenir, il faut tout d'abord interpréter les signaux résultant de l'interaction entre la lumière et les particules à l'aide d'une théorie adaptée. Étant donné la spécificité morphologique des agrégats de suie, il convient d'exploiter une théorie adaptée (la théorie de Mie, parfaite pour les objets sphériques, ne convient pas ici). Je me suis donc tourné vers une théorie asymptotique relativement simple appelée RDG-FA. En parallèle du développement de métrologie optique exploitant cette théorie, j'ai également étudié les limites de celle-ci et proposé des facteurs correctifs permettant de prendre en compte des phénomènes jusqu'ici non pris en compte tels que la multidiffusion au sein des agrégats. Ces développements seront exposés dans la section 1. On note néanmoins que ces développements ont nécessité la génération d'agrégats virtuels, justifiant les travaux de modélisation exposés dans la section 2. Les développements expérimentaux non optiques également présentés dans la section 2 ont, quant à eux, pour vocation d'avoir une bonne maîtrise de la métrologie conventionnelle des nanoparticules afin de pouvoir, le cas échéant, valider les outils de métrologie développés et présentés dans ce chapitre.

## 1 Modèle d'interaction lumière - agrégats fractals

### 1.1 Théorie de Rayleigh Debye-Gans pour les agrégats fractals RDG-FA

La théorie RDG-FA postule que chaque sphérule primaire est suffisamment petite devant la longueur d'onde pour que cette dernière diffuse la lumière comme un dipôle électromagnétique (diffusion *Rayleigh* - *RDG*). Les ondes électromagnétiques diffusées par chaque sphérules interfèrent, brisant ainsi l'isotropie naturelle de la diffusion RDG. La répartition spatiale des dipôles (représentant la matière) est dictée par la loi fractale (equ. 2.12). [Dobbins and Megaridis \(1991\)](#) et [Köylü and Faeth \(1993\)](#) ont été les pionniers dans le développement et l'application de cette théorie. On note cependant les nombreux travaux effectués par Sorensen et son équipe, en

particulier l'excellente revue qu'il a rédigé sur cette théorie (Sorensen, 2001).

La théorie RDG-FA indique que la section efficace d'absorption est proportionnelle au nombre de sphérules primaires dans l'agrégat (et de se fait au volume de la particule) et que la section efficace de diffusion (angulaire ou totale) est, quant à elle, proportionnelle au carré du nombre de sphérules :

$$\begin{aligned} C_{abs}^a &= N_p \frac{4\pi x_p^3}{k^2} E(m) \text{ avec } x_p = \frac{\pi D_p}{\lambda}, k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ et } E(m) = \operatorname{Im} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \\ C_{sca}^a &= N_p^2 \frac{8\pi x_p^6}{3k^2} F(m) g(kR_g, D_f) \text{ avec } F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \\ \frac{dC_{vv}^a}{d\Omega} &= N_p^2 \frac{x_p^6}{k^2} F(m) f(qR_g, D_f) \text{ avec } q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Dans ces équations,  $C_{abs}^a$ ,  $C_{sca}^a$  and  $\frac{dC_{vv}^a}{d\Omega}$  sont respectivement les sections efficaces d'absorption, de diffusion totale et angulaire pour une polarisation verticale-verticale.  $E$  et  $F$  sont les fonctions d'absorption et de diffusion qui dépendent de l'indice optique  $m$  de la particule,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source lumineuse incidente et  $\theta$  est l'angle de diffusion.

La fonction  $f$ , appelée *structur factor* en anglais, permet de décrire la dépendance angulaire de l'intensité diffusée par les agrégats fractals  $f = I(\theta)/I_0$ . Elle est d'une importance capitale pour une détermination de la taille des particules ou encore de leur morphologie par la technique de diffusion angulaire. Sorensen (2001) a montré que cette fonction peut se déduire de deux approches. Une approche d'échelle qui sera détaillée puis complétée plus loin et par le calcul de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation (equ. 2.6). Dans le cas où la fonction d'autocorrélation est pûrement radiale, ce calcul de transformée de Fourier se simplifie :

$$f(\theta) \propto \int A(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (3.2)$$

La figure 3.1 présente des fonctions  $f$  obtenues en appliquant l'équation 3.2 aux fonctions d'autocorrélations présentées dans la figure 2.8.

Dans cette figure, on observe tout d'abord que, pour une sphérule seule, la fonction  $f$  est bien conforme à la diffusion *Rayleigh* puisque indépendante de l'angle de diffusion. Par contre, pour les agrégats de particules, on observe une décroissance de cette fonction avec l'augmentation du paramètre  $q$  indiquant une diffusion arrière plus faible que la diffusion avant. On observe également que, pour des angles suffisamment grands, la décroissance apparaît linéaire en représentation log-log. Ceci est encore plus marqué lorsque le calcul est effectué à partir de la forme idéalisée de la fonction d'auto-corrélation de paire (equ. 2.8, courbes en traits discontinus). Cette portion de courbe correspond au *régime de puissance*. Aux plus petits angles, on observe le *régime de Guinier*. Le régime de Guinier présente une décroissance typique d'une figure d'interférence de type diffraction par de petits objets. Ce régime est en mesure de nous informer sur la taille de la particule ( $R_g$ , voir 2.10). Le régime de puissance, quant à lui, nous informe de la dimension fractale de la particule. En effet, on montre que la pente de la fonction  $f$  en représentation log-log est l'opposée de la dimension fractale (Teixeira, 1988).

Différentes expressions des fonctions  $f$  (et  $g$ ) peuvent être trouvées dans la littérature (Sorensen, 2001) en particulier celles définies par Dobbins et Megaridis (1991)

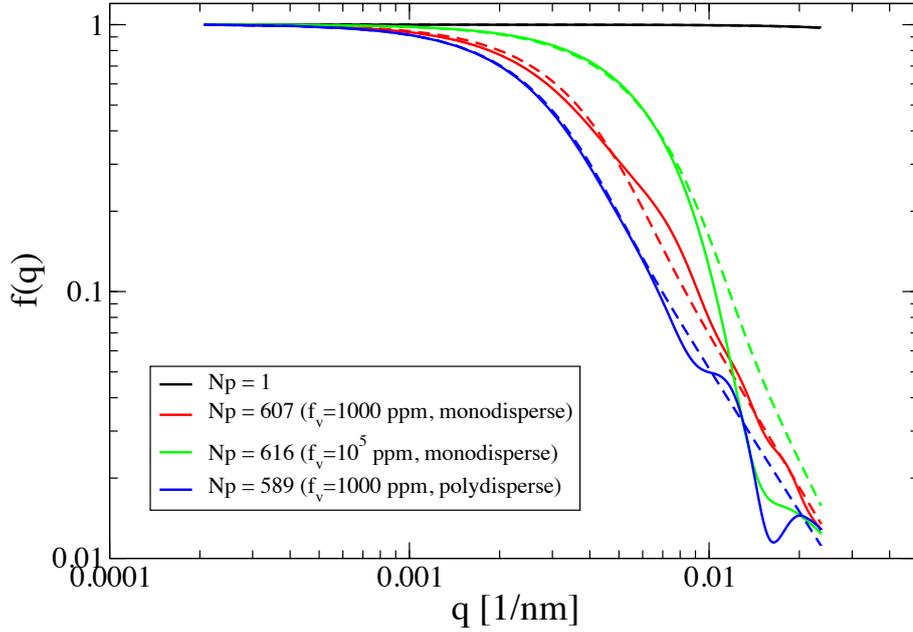


FIGURE 3.1 – Exemples de calculs de fonction  $f$  déduits des fonctions d'autocorrélations présentées en figure 2.8) pour  $\lambda = 532nm$ . Les courbes en traits discontinus sont issues du même calcul de transformée de Fourier mais à partir de l'expression théorique de la fonction d'autocorrélation des agrégats considérés (équ. 2.8).

qui vérifient bien les propriétés associées à différents régimes décrits ci-avant :

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

$$f = \exp\left(-\frac{1}{3} (qR_g)^2\right) \quad \text{if } (qR_g)^2 < 1.5D_f \text{ (régime de Guinier) et} \quad (3.3)$$

$$f = \left(\frac{3D_f}{2e} \frac{1}{(qR_g)^2}\right)^{D_f/2} \quad \text{if } (qR_g)^2 \geq 1.5D_f \text{ (régime de puissance)}$$

La simplicité de la RDG-FA est en partie due aux importantes hypothèses qui ont été faites pour le développement de cette théorie. La première impose que la sphérule diffuse dans la limite de Rayleigh aux longueurs d'onde considérées, imposant ainsi que l'indice optique et la taille de la sphérule primaire permettent le respect de l'hypothèse de décalage de phase  $|m - 1| \ll 1$  et  $2x_p |m - 1| < 1$  ainsi que  $x_p \ll 1$  (Bohren and Huffman, 2008).

Ensuite, chaque sphérule primaire est supposée être exposée à l'onde électromagnétique incidente sans *effet d'ombrage* ou d'interférence avec les autres. Cette hypothèse est naturellement d'autant plus respectée que la dimension fractale est faible ( $D_f < 2$ ) indiquant que l'objet est peu compact. Enfin, les effets de diffusion multiples au sein de l'agrégat sont négligés.

En dépit de ces hypothèses fortes, de nombreuses études reposant sur des mesures optiques faites sur des agrégats de nanoparticules ont employé la théorie RDG-FA. Tout d'abord parce que des études numériques concernant la validité de cette théorie ont été menées (Chen et al., 1988, Farias et al., 1996, Köylü and Faeth, 1993, Van-Hulle et al., 2002, Yon et al., 2008) mais aussi parce que des études expérimentales

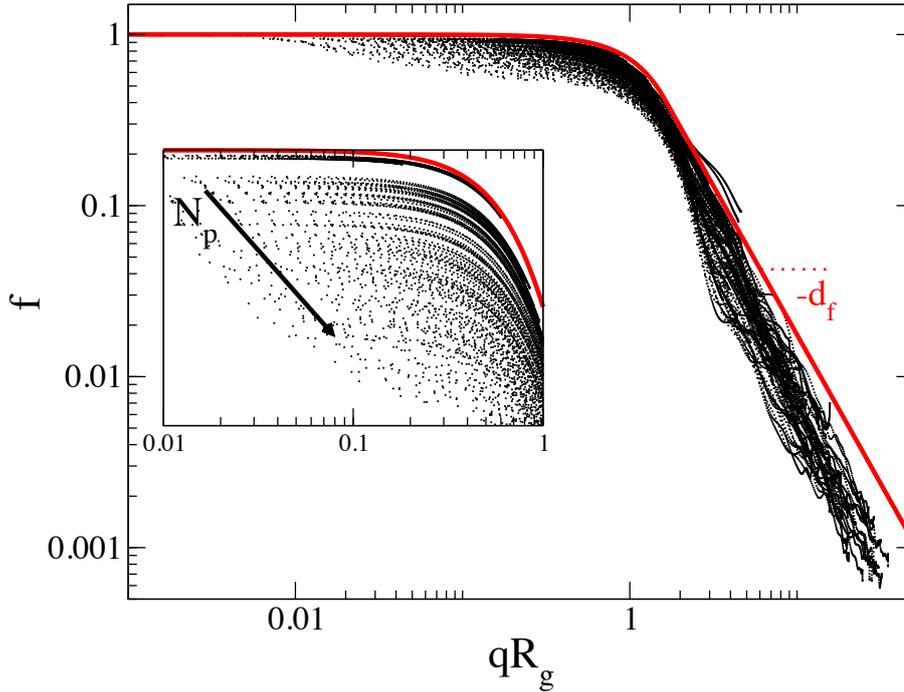


FIGURE 3.2 – Comparaison entre le calcul rigoureux de la fonction  $f = \frac{dC_{vv}^a}{d\Omega} / \left( N_p^2 \frac{x_p^6}{k^2} F(m) \right)$  par calculs DDSCAT (points noirs) et l'évaluation de cette fonction par la RDG-FA (courbe rouge) pour  $\lambda = 266 \text{ nm}$  - (Yon et al., 2013)

ont montré que cette théorie apparaît raisonnablement fiable en comparaison des erreurs expérimentales de mesures (Chakrabarty et al., 2007, Köylü and Faeth, 1994, Wang and Sorensen, 2002).

Néanmoins, ces études s'accordent à évaluer l'erreur induite par cette théorie pour l'estimation des sections efficaces d'absorption et de diffusion par les agrégats entre 10 à 30% (Sorensen, 2001, Farias et al., 1996, Van-Hulle et al., 2002, Yon et al., 2008, Mackowski, 1995).

Une estimation plus rigoureuse et plus précise des propriétés radiatives des agrégats fractals reste cependant possible. On peut en effet calculer les sections efficaces d'absorption et de diffusion pour un agrégat donné en employant des méthodes de résolution rigoureuses des équations de Maxwell. On citera le code *GMM*<sup>1</sup> (Xu, 1997), T-Matrix (Mishchenko et al., 2004) ou encore DDA<sup>2</sup> (Draine and Flatau, 2010).

Par exemple, la figure 3.2 compare la fonction  $f$  évaluée avec DDSCAT pour un ensemble de 150 agrégats avec le résultat obtenu avec la RDG-FA. On observe que le nombre de sphérules impacte la diffusion avant et que la pente observée en log-log peut diverger significativement de la pente théorique ( $-D_f$ ).

Mais l'exploitation de résultats de tels calculs pour interpréter des signaux mesurés expérimentalement est compromis pour différentes raisons. Tout d'abord, à cause de la durée de ces calculs rigoureux (en moyennant le spectre diffusé sur un nombre d'orientations suffisant, il faut plusieurs heures de calculs pour un seul agrégat, Liu et al., 2008). Ensuite, parce que les sections efficaces ainsi évaluées sont très dépendantes de l'agrégat considéré : le nombre de paramètres à considérer est très grand ( $D_f$ ,  $k_f$ ,  $D_p$ ,  $\lambda$ ,  $N_p$ ,  $m$ , polydispersion en  $D_p$  et en taille  $R_g$ ...). De cette fa-

1. Generalized Multi-sphere Mie-solution

2. Discret Dipole Approximation

çon, il paraît illusoire de générer une base de données pouvant évaluer les propriétés radiatives exactes en considérant toutes les combinaisons possibles des paramètres précités.

C'est la raison pour laquelle mes efforts se sont concentrés sur l'exploitation de la RDG-FA tout en essayant d'évaluer les limites de cette théorie ou en tentant de la corriger. Ces deux approches vont être décrites dans les sections suivantes.

## 1.2 Impact de la multidiffusion au sein de la particule sur ses propriétés radiatives

Dans le cadre de la thèse de Chloé Caumont-Prim, du programme ANR **CARMINA** et d'une collaboration avec Fengshan Liu du *NRC*<sup>3</sup>, nous nous sommes intéressés à évaluer des facteurs correctifs que nous pourrions apporter à la RDG-FA notamment vis à vis des effets de multidiffusion (Yon, Liu, Bescond, Caumont-Prim, Rozé, Ouf, and Coppalle, 2013).

La méthodologie consiste, tout d'abord, à sélectionner un ensemble d'agrégats (ici 150 agrégats pour  $N_p = 1$  à 1006) générés par le code DLCA présenté dans la section 1.3, représentatifs des particules de suie produites par notre flamme d'éthylène ( $\overline{D}_p = 34.2 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 6.85 \text{ nm}$ ,  $D_f = 1.78$ ,  $k_f = 1.44$ ) (Caumont-Prim et al., 2012). Ensuite, pour chacun de ces agrégats et pour 7 longueurs d'ondes ( $266 \text{ nm} < \lambda < 1064 \text{ nm}$ ), on évalue les sections efficaces d'absorption, de diffusion totale et angulaire.

A l'aide de ces sections efficaces, nous sommes en mesure d'évaluer, pour chaque agrégat et chaque longueur d'onde :

- la fonction  $f$  en divisant  $\frac{dC_{vv}^a}{d\Omega}$  par  $N_p^2 \frac{dC_{vv}^p}{d\Omega}$  où  $\frac{dC_{vv}^p}{d\Omega}$  représente la section efficace différentielle de diffusion angulaire de la sphérule primaire pour une polarisation verticale-verticale,
- la fonction  $g$  en divisant  $C_{sca}^p$  par  $N_p^2 C_{sca}^p$  où  $C_{sca}^p$  représente la section efficace de diffusion totale par une sphérule primaire,
- enfin, on propose d'évaluer un facteur correctif  $h$  à l'évaluation de la section efficace d'absorption par la RDG-FA :

$$h = C_{abs}^a / (N_p C_{abs}^p)$$

### Interprétation de la fonction $f$ ainsi déterminée

Sorensen 2001 a montré qu'il est possible d'expliquer qualitativement l'apparition des régimes de Guinier et de puissance à l'aide d'un raisonnement reposant sur des lois d'échelles<sup>4</sup>. Cette approche repose sur ce que l'on appelle les  $q$ -régions, c'est à dire les portions de l'espace délimitées par une boule de rayon  $a = q^{-1}$ . En effet, l'auteur indique que les dipôles, au nombre  $N_q$ , contenus dans une  $q$ -région diffusent en phase l'onde incidente produisant une intensité diffusée proportionnelle à  $N_q^2$ . De cette façon, s'il faut  $n_q$   $q$ -régions pour recouvrir l'agrégat, on peut postuler que l'intensité diffusée est de la forme :

$$I(q) \propto n_q N_q^2 \quad (3.4)$$

En faisant appel à la loi fractale pour évaluer  $n_q$  en fonction de  $q$ , l'auteur montre, notamment, que la diffusion angulaire dans le régime de puissance est bien associée théoriquement à une pente  $-D_f$ .

3. National Research Council Canada

4. *scaling approach* en Anglais

Afin d'inclure dans cette démonstration les effets de diffusion multiples, nous avons fait l'hypothèse que le nombre de dipôles qui, en présence de diffusion multiple, diffusent effectivement en phase peut s'écrire :

$$N_{q, equ} = N_p^{\alpha_1}(q) \times \alpha_2 N_{qp} \quad (3.5)$$

Dans cette équation,  $N_p(q)$  représente le nombre de sphérules dans une  $q$ -région,  $N_{qp}$  correspond au nombre de dipôles dans une sphérule et  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont deux paramètres modélisant l'influence de la diffusion multiple que nous chercherons à évaluer pour différentes longueurs d'ondes.

Afin d'évaluer le nombre  $n_q$  de  $q$ -régions recouvrant l'agrégat, [Sorensen](#) fait appel à la dimension fractale de surface  $D_s$  qu'il considère égale à  $D_f$ . Nous pensons que cette hypothèse est correcte pour les agrégats très peu denses. Mais il apparaît logique de considérer de façon générale que  $D_s < D_f$ . De plus, en présence de diffusion multiple et des interférences destructives qui apparaissent, il est probable que le nombre effectif de  $q$ -régions ne soit plus linéairement corrélé à la surface de l'agrégat. C'est pour ces raisons que nous introduisons un troisième paramètre  $\beta$  défini par  $D_s = \beta D_f$ .

En incorporant les trois paramètres  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta$  dans l'équation [3.4](#), on parvient à la forme généralisée de l'expression de la fonction  $f$  proposée par [Dobbins and Megaridis](#) (voir équ. [3.3](#)) :

$$\begin{aligned} I(q) &= I_0 A N_p^2 \frac{dC_{sca}}{d\Omega} \exp\left(-\frac{B}{3}(qR_g)^2\right) \text{ if } (qR_g)^2 < \frac{3C}{2B} \text{ (régime de Guinier) et} \\ I(q) &= I_0 A N_p^2 \frac{dC_{sca}}{d\Omega} \left(\frac{3C}{2Be} \frac{1}{(qR_g)^2}\right)^{C/2} \text{ if } (qR_g)^2 \geq \frac{3C}{2B} \text{ (régime de puissance)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

où les paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  s'expriment :

$$\begin{aligned} A &= \alpha_2^2 N_p^{2(\alpha_1-1)} \\ B &= \frac{3D_f(2\alpha_1 - \beta)}{2ek_s^{\frac{2}{D_f(2\alpha_1 - \beta)}}} \\ C &= D_f(2\alpha_1 - \beta) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Sans multidiffusion  $\alpha_1 = 1$ ,  $\alpha_2 = 1$  et  $\beta = 1$ , ce qui conduit  $A = 1$ ,  $B = 1$  et  $C = D_f$ . Dans ce cas, la forme généralisée de la fonction  $f$  donnée en équation [3.6](#) s'harmonise avec l'expression donnée par [Dobbins and Megaridis](#) (équ. [3.3](#)). Dans le cas contraire, la déviation des paramètres  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta$  de l'unité peut être responsable d'une variation de l'intensité diffusée à tout angle, et en particulier en diffusion avant, ainsi que de la déviation de la pente dans le régime de puissance tel qu'observé dans la figure [3.2](#).

En cherchant, pour chaque longueur d'onde, les paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  permettant, à l'aide des équations [3.6](#), de modéliser au mieux les fonctions  $f$  calculées rigoureusement, on parvient à déterminer (à l'aide des équations [3.7](#)) la dépendance spectrale des paramètres  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta$  de notre modèle (voir figure [3.3](#)). On observe ainsi que le l'ensemble des paramètres sont proches de 1 ou tendent vers cette valeur, spécialement aux plus grandes longueurs d'ondes (les phénomènes de diffusion multiple sont plus intenses aux plus petites longueurs d'ondes). On observe également

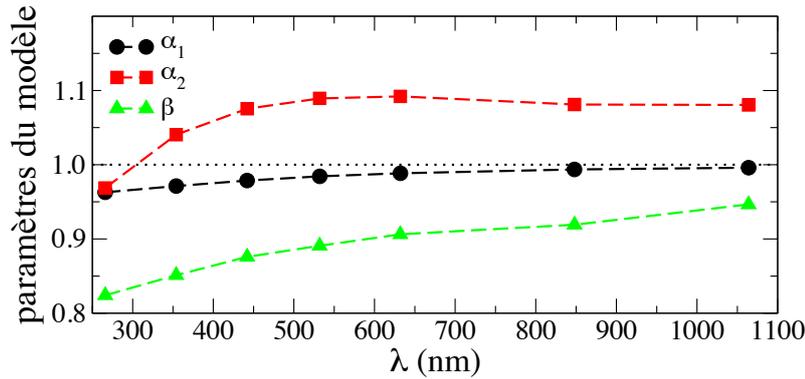


FIGURE 3.3 – Dépendance des paramètres  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta$  à la longueur d'onde - (Yon et al., 2013).

que la pente observée en régime de puissance ( $C$ ) peut effectivement s'éloigner de la dimension fractale, en grande partie à cause de l'écart croissant du paramètre  $\beta$  à 1 au fur et à mesure que la longueur d'onde décroît.

Outre la mise en évidence des effets de multidiffusion et leur incorporation à la loi d'échelle initialement introduite par Sorensen, l'intérêt principal de la présente étude est de permettre l'amélioration de la précision de la RDG-FA en intégrant, dans cette théorie via la fonction  $f$  généralisée (équ. 3.6), la dépendance spectrale des paramètres  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta$ .

### Correction de la RDG-FA relative à l'évaluation de la section efficace d'absorption

La fonction  $h$  a été introduite afin de proposer une correction vis à vis de l'évaluation de la section efficace d'absorption faite par la RDG-FA. Il s'avère que cette correction dépend du nombre de sphérules primaires ainsi que de la longueur d'onde (voir figure 3.4(a)). Cette figure indique que la RDG-FA peut conduire à une surestimation de la section efficace d'absorption ( $h < 1$ ) pour les plus petites longueurs d'ondes et, au contraire, à une sous-estimation ( $h > 1$ ) pour les plus grandes longueurs d'ondes ou les plus petits agrégats. Dans tous les cas, l'amplitude des corrections à apporter est loin d'être négligeable devant les possibles erreurs expérimentales de mesures de l'extinction de la lumière.

Une conséquence importante de ce résultat est la mise en évidence de la non proportionnalité entre section efficace d'absorption (mesure d'absorption de la lumière souvent considéré égale à la mesure d'extinction) et la fraction de volume de suie. Or, cette hypothèse, légitimée par la RDG-FA, est très souvent employée afin de déterminer la fraction de volume de suie par mesure d'extinction de la lumière ou encore pour calibrer la technique d'incandescence induite par laser.

Nous avons observé que le comportement de la correction  $h$  vis à vis de  $N_p$  et de  $\lambda$  semble similaire à celui du paramètre  $A$  des équations 3.6 et 3.7. Ceci est mis en évidence par la figure 3.4(b). En effet, cette figure indique que, pour peu que les agrégats contiennent suffisamment de sphérules pour que la structure fractale soit établie, les deux corrections  $A$  et  $h$  sont en relation linéaire. On observe ainsi que lorsque l'évaluation de la section efficace de diffusion par la RDG-FA nécessite un facteur correctif  $\alpha$ , il faut alors apporter une correction plus élevée d'un facteur 11% ( $1.11\alpha$ ) à l'évaluation de la section efficace d'absorption par cette même théorie. Il apparaît, en définitive, que l'influence de la multidiffusion sur les phénomènes conduisant à l'absorption et à la diffusion de la lumière soient de même nature.

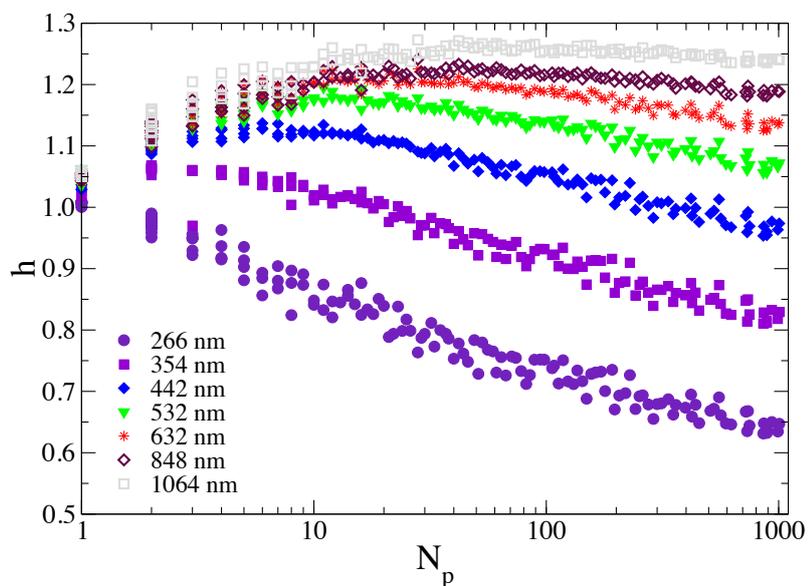
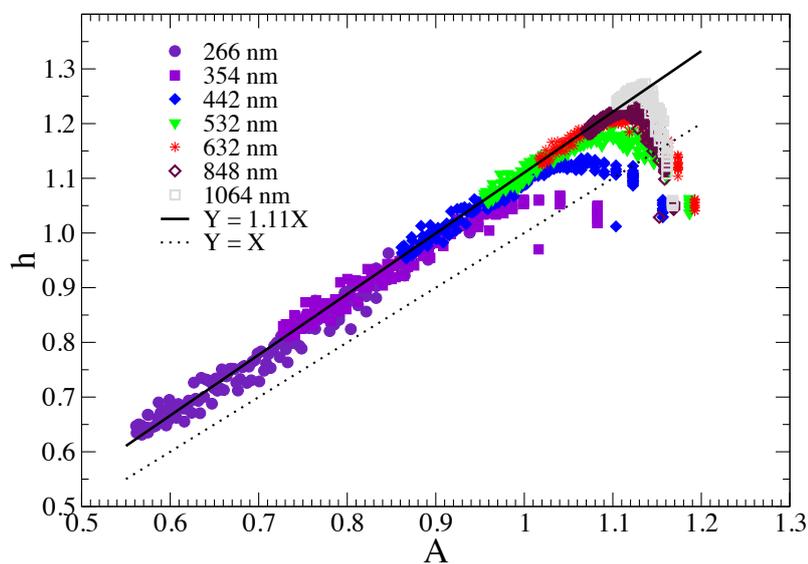
(a) Dépendance de  $h$  à  $N_p$  et  $\lambda$ (b) Corrélation entra  $h$  et  $A$ 

FIGURE 3.4 – Correction de la RDG-FA relative à l'évaluation de la section efficace d'absorption  $C_{abs}^a$  - (Yon et al., 2013)

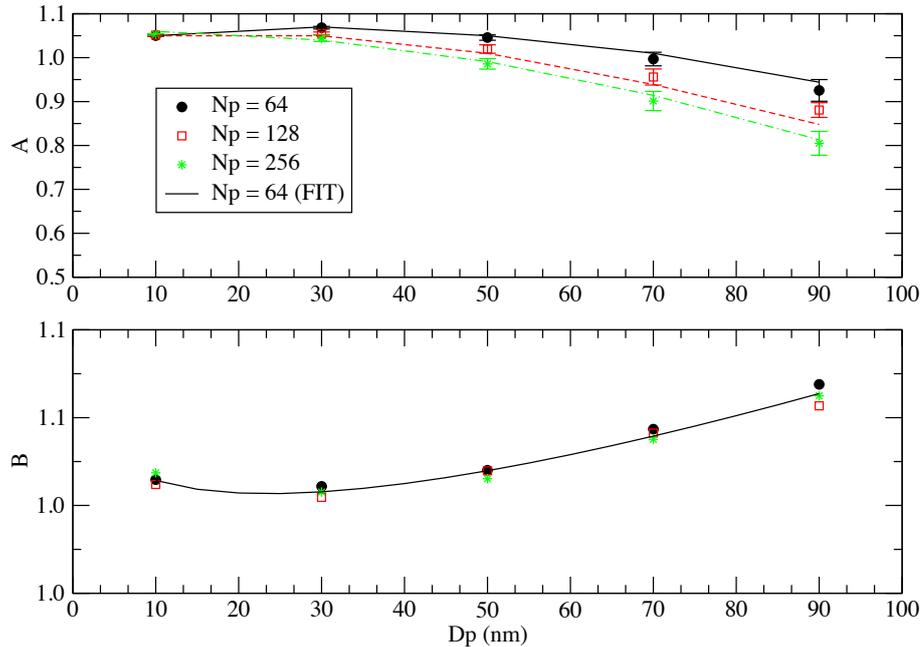


FIGURE 3.5 – Influence du diamètre des sphérules primaires sur les paramètres  $A$  et  $B$  de la fonction  $f$  généralisée, compilation de [Yon et al. \(2008\)](#)

### 1.3 Limites de la RDG-FA du point de vue de la taille des sphérules primaires

Le diamètre des sphérules primaires des particules de suie peut atteindre dans certains cas  $50$  ou  $60\text{nm}$ . A ces échelles, on peut légitimement s'interroger sur la validité de l'emploi de la RDG-FA du point de vue de la limite de Rayleigh, d'autant plus si on utilise des longueurs d'ondes faibles. C'est dans ce contexte que j'ai développé mes premiers calculs d'interactions lumière-agrégats ([Yon, Rozé, Girasole, Coppalle, and Mees, 2008](#)). A ce moment, je ne disposais que du code d'agglomération balistique qui ne permettait pas de générer les suies à l'aide de lois physiques, mais qui avait l'avantage de générer des agrégats ayant une morphologie imposée. Pour évaluer l'influence de la taille des sphérules primaires sur les sections efficaces d'absorption et de diffusion en limitant l'influence d'autres paramètres morphologiques, nous avons dilaté les agrégats considérés. Pour différentes dilatations (et donc de diamètres de sphérules primaires) les sections efficaces ont été déterminées à l'aide du logiciel libre DDSCAT pour une longueur d'onde et un indice optique imposés ( $\lambda = 632\text{nm}$  et  $m = 1.57 - i0.56$ <sup>5</sup>). Les sections efficaces ont été interprétées avec le même protocole que défini ci-avant (calcul de  $f$ ,  $g$  et  $h$ ) et les fonctions  $f$  ont été interprétées à l'aide de la fonction de Dobbins et Megaridis généralisée (equ. 3.6).

La figure 3.5 montre l'influence du diamètre des sphérules primaires sur les paramètres  $A$  et  $B$  de la fonction  $f$  généralisée. On rappelle que le paramètre  $A$  est un facteur correctif sur la section efficace de diffusion (à tous les angles). Ici, on observe que plus les sphérules sont grosses, plus ce paramètre est faible indiquant que la RDG-FA surestime la diffusion de la lumière par l'agrégat lorsque ce dernier est constitué de grosses sphérules. Cet effet est d'autant plus accentué que l'agrégat

5. Valeur célèbre attribuée à [Dalzell and Sarofim \(1969\)](#)

gat contient un nombre élevé de sphérules. Ce sont en fait, des effets couplés de multidiffusion et de limite de Rayleigh qui expliquent ces écarts à la théorie. Sur la figure 3.5, on montre également l'influence de  $D_p$  sur le paramètre  $B$ . Ce paramètre, s'il est différent de 1, peut induire une mauvaise interprétation de la taille ( $R_g$ ) des agrégats lorsque celle-ci est déterminée à partir de la mesure de diffusion angulaire. Ainsi, on observe que plus  $D_p$  est grand, plus  $B$  est élevé, conduisant à une légère surestimation du rayon de giration déduit de l'analyse de la mesure à l'aide de la RDG-FA. Cependant cette surestimation reste très faible et ne semble pas dépendre du nombre de sphérules dans l'agrégat. L'influence de  $D_p$  sur l'évaluation de la section efficace d'absorption par la RDG-FA a également été étudiée. Il apparaît que, tout comme montré précédemment pour l'influence de la diffusion multiple (figure 3.4(b)), une relation linéaire apparaît entre le paramètre  $A$  et  $h$ .

#### 1.4 Mise en évidence et caractérisation de la dépolariation de la lumière par la particule de suie

L'ensemble des corrections proposées ci-avant concernent l'évaluation des sections efficaces d'absorption, de diffusion totale et de diffusion angulaire en polarisation verticale-verticale. En effet, puisque la RDG-FA néglige la multidiffusion, cette théorie stipule que  $\frac{dC_{hh}^a}{d\Omega} = \frac{dC_{vv}^a}{d\Omega} \times \cos(\theta)$  et que  $\frac{dC_{vh}^a}{d\Omega} = \frac{dC_{hv}^a}{d\Omega} = 0$ .

Cependant, des mesures expérimentales ont montré que les sections efficaces de diffusion croisés n'étaient pas nécessairement nulles (di Stasio, 1998). Certaines études ont même suggéré que la mesure du taux de dépolariation pourrait conduire à la détermination optique de la taille des sphérules primaires (Francis et al., 2011, di Stasio, 2000).

Sur la base d'agrégats générés par DLCA et de calculs numériques de type DDA, Lu and Sorensen (1994) ont déterminé que le facteur de dépolariation, définie par 3.8, était plus sensible au nombre de sphérules  $N_p$  qu'à la taille des sphérules primaires suggérant que d'autres paramètres pouvaient également influencer sur la valeur du taux de dépolariation.

$$\rho = I_{vh}/I_{vv} \quad (3.8)$$

Il est donc important d'étudier la possibilité d'exploiter la mesure du taux de dépolariation afin de déterminer d'autres paramètres tels que le diamètre des sphérules primaires, ne pouvant pas être déterminés par une mesure de diffusion statique de la lumière, à l'aide de la RDG-FA. C'est pour cette raison que j'ai entrepris une étude expérimentale et numérique visant à montrer l'influence de nombreux paramètres ( $\lambda$ , polydispersion des  $D_p$ ,  $N_p$ ,  $D_f$ , paramètres morphologiques réalistes  $\alpha$  et  $C_{ov}$  présentés en figure 2.13 et indice optique  $m$ ). Cette étude a fait l'objet du stage de master d'Alexandre Bescond et d'une publication (Bescond, Yon, Girasole, Jouen, Rozé, and Coppalle, 2013a).

Il s'est avéré que la dimension fractale (ou de façon plus directe l'anisotropie des particules) joue un rôle prédominant sur le facteur de dépolariation (voir figure 3.6).

En effet, plus la particule est compacte et tend vers une sphère, plus la symétrie spatiale tend à annihiler les effets de multidiffusion, à l'image de la diffusion de la lumière par une sphère telle que décrite rigoureusement par la théorie de Mie.

Cependant, dans le cadre des dimension fractales usuellement rencontrées dans les flammes ( $D_f \approx 1.7$ ), on observe, pour les agrégats suffisamment gros pour diffuser en

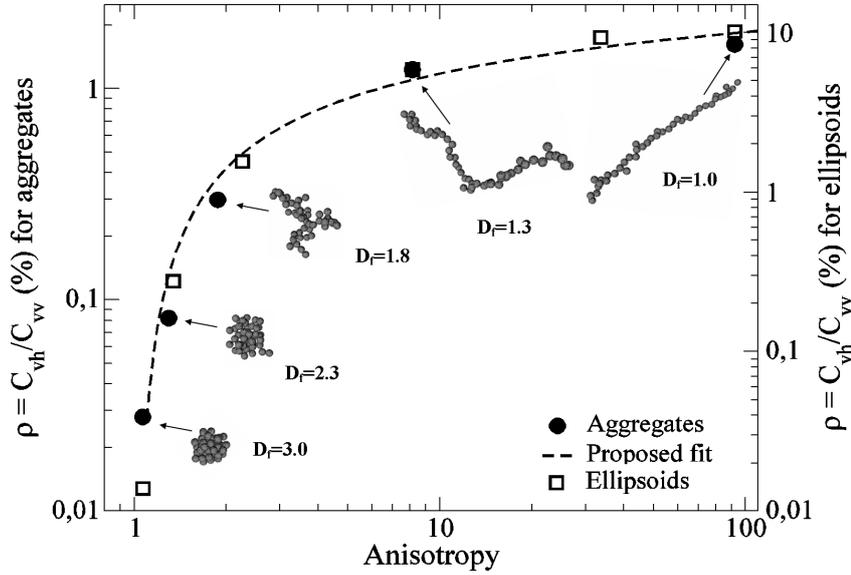


FIGURE 3.6 – Influence de la dimension fractale sur le taux de dépolarisation de la lumière (Bescond et al., 2013a), avec  $D_p = 30 \text{ nm}$ ,  $N_p = 50$ ,  $C_{ov} = 0$ ,  $\alpha = 0$ ,  $m = 1.61 - i0.74$  et  $\lambda = 532 \text{ nm}$

régime de puissance, que les figures de dépolarisation s'unifient quelque soit l'angle de collection, la taille des sphérules primaires et la longueur d'onde, pour peu que l'on représente ces courbes en fonction de  $qR_p$  (voir figure 3.7).

Sur cette figure, on vérifie que la dépolarisation est plus intense aux petites longueurs d'ondes, ce qui est attendu puisque la dépolarisation découle des effets de multidiffusion qui sont eux-mêmes plus intenses à faibles  $\lambda$ . Mais on constate surtout que cette unification devrait permettre la détermination du diamètre des sphérules primaires. En effet, puisque quelque soit  $\lambda$  on trouve  $\rho = F \times 8.8 (qR_p)^{1.79}$ , on en déduit que pour un angle de diffusion, des propriétés optiques et une longueur d'onde fixée, la mesure de dépolarisation devrait nous permettre de déterminer le diamètre des sphérules primaires.

Nous avons souhaité valider expérimentalement cette méthode en représentant le taux de dépolarisation en fonction de  $qR_p$  pour deux aérosols constitués de sphérules primaires très distinctes<sup>6</sup>. Même si la dépendance spectrale et l'unification des courbes en fonction de  $qR_p$  ont bien été vérifiées, il s'est avéré que le taux de dépolarisation expérimental était 4 à 8 fois supérieur à celui déterminé numériquement.

Nous avons mis en évidence que cette sous estimation du taux de dépolarisation pouvait s'expliquer par le fait que les agrégats DLCA n'étaient pas suffisamment réalistes d'un point de vue morphologique. En effet, en reprenant les calculs numériques de dépolarisation pour des agrégats pourvus d'une guangue au niveau du contact entre les sphérules (fig. 3.8-A) ou d'un taux de recouvrement (fig. 3.8-B)(voir section 3.2), nous sommes parvenus à retrouver par le calcul des taux de dépolarisation conformes à la mesure.

Cette étude a donc montré que le taux de dépolarisation, qui résulte de la mul-

6.  $D_p = 6.4 \text{ nm}$  pour le Palas GFG 1000 et  $D_p = 34.2 \text{ nm}$  pour les suies générées par une flamme de diffusion d'éthylène

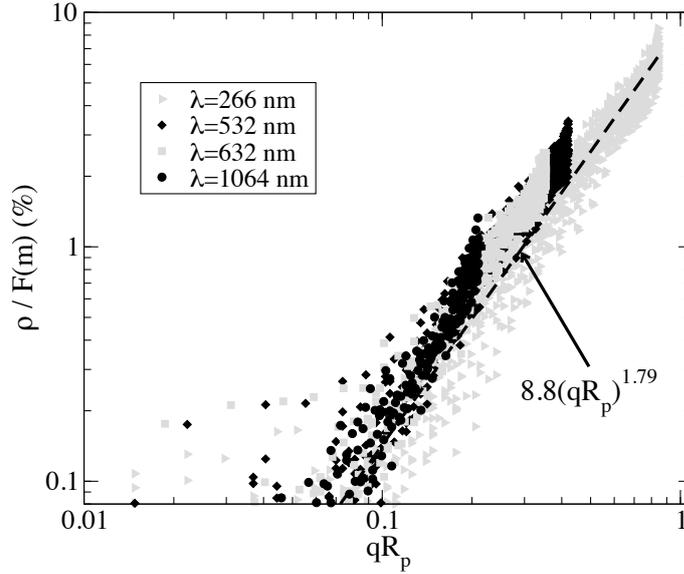


FIGURE 3.7 – Influence de la taille des sphérules primaires et de la longueur d’onde.  $D_p = 34.19$  nm,  $\sigma_p = 7.0$  nm,  $\lambda = 266, 532, 632, 1064$  nm et respectivement  $m = 1.16 - i0.71, 1.61 - i0.74, 1.68 - i0.73, 1.81 - i0.76$ ,  $0^\circ < \theta < 167^\circ$ ,  $R_g/\lambda > 0.5$ ,  $C_{ov} = 0$ ,  $\alpha = 0$  - (Bescond et al., 2013a).

tidiffusion au sein des agrégats, contenait des information pertinentes liées à la morphologie des agrégats ( $D_p$ ,  $D_f$ ,  $C_{ov}$  et  $\alpha$ ). Cependant, cette mesure ne permet pas de remonter à l’un de ces paramètres de façon directe.

## 2 Détermination des propriétés optiques de la suie

Comme nous l’avons vu au travers des sections précédentes, la connaissance des propriétés optiques de la suie (indice optique  $m$  ou les fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$ ) est essentielle à la caractérisation quantitative exacte de mesures optiques pratiquées sur ces particules. Cependant, la variété des grandeurs trouvées dans la littérature atteste, au mieux de la dépendance de celles-ci à leur composition chimique ou à l’arrangement micro-physiques de ses composés sinon, de la difficulté de mesurer ces propriétés. L’indice optique de la suie le plus cité dans la littérature est attribué à Dalziel and Sarofim ( $m = 1.57 - i0.56$ , 1969) qui ont exploité la mesure de réflectométrie sur un échantillon de suie rendu compact. Cette mesure est *ex-situ* et le compactage particulièrement intrusif.

La mesure *idéale* consisterait à accéder aux propriétés de diffusion et d’absorption de la lumière par les agrégats de suie en phase aérosol, puis d’interpréter ces dernières à l’aide d’une théorie d’interaction lumière-particule valide et enfin, de maîtriser l’ensemble des paramètres d’entrées de la théorie autres que liés aux propriétés optiques (distribution de taille, description morphologique, concentration) de façon à procéder à une inversion. C’est l’approche qui a été menée par Lee and Tien (1981), Habib and Vervisch (1988), Charalampopoulos et al. (1989), Schkolnik et al. (2007). Mais ces auteurs ont fait l’hypothèse que les particules de suie étaient sphériques. Et, comme nous l’avons vu, la morphologie fractale confère aux particules de suie des propriétés radiatives spécifiques et il apparaît indispensable d’utiliser une théorie telle que la RDG-FA plus appropriée que la théorie de Mie (Dobbins et al., 1994). Krishnan et al. (2000) ont combiné des mesures gravimétriques *ex-situ* et des mesures

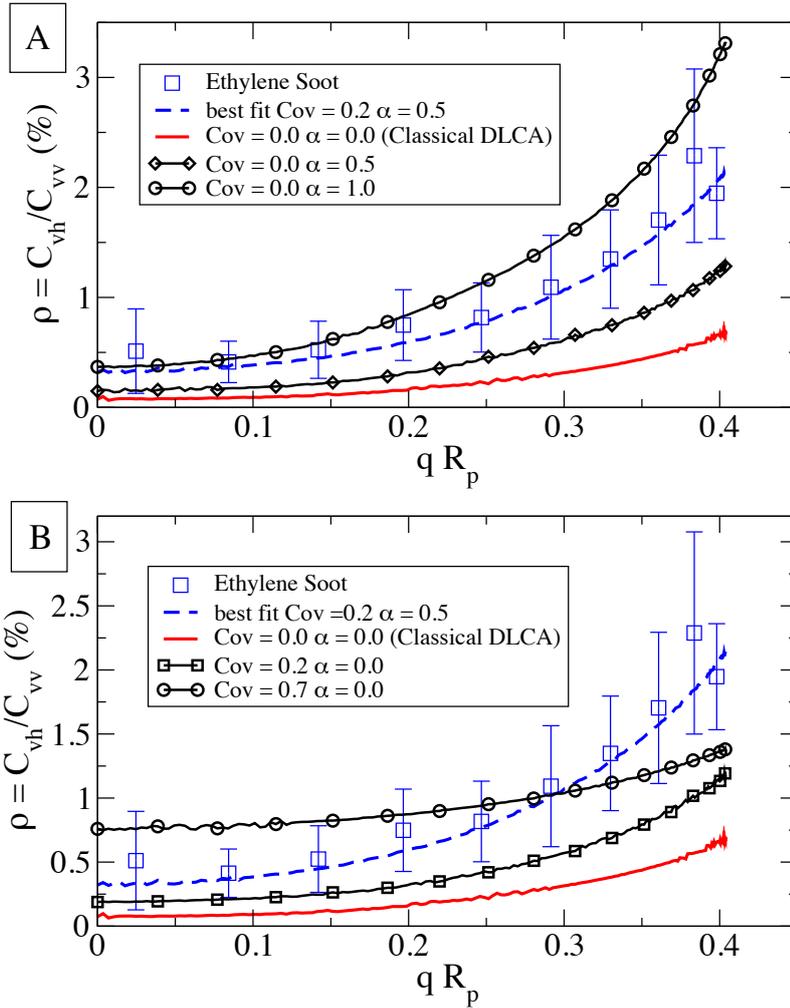


FIGURE 3.8 – Comparaison entre dépolarisation mesurée expérimentalement dans une flamme de diffusion d'éthylène avec son évaluation numérique sur la base d'agrégats réalistes ( $C_{ov}$  et  $\alpha$ ). A : Impact du paramètre  $\alpha$ , B : Impact du paramètre  $C_{ov}$  pour des agrégats DLCA ( $D_p = 34.19$  nm,  $\sigma_p = 7.0$  nm),  $\lambda = 532$  nm,  $m = 1.61 - i0.74$  - (Bescond et al., 2013a)

*in-situ* d'extinction et de diffusion de la lumière. Si ces auteurs ont bien tenu compte de la morphologie fractale des agrégats de suie, ils n'ont pas pour autant tenu compte de la distribution de taille de ces particules.

Dans les deux prochaines sections, je présenterai la méthodologie employée au CORIA pour déterminer les propriétés optiques de la suie en tenant compte de leur morphologie fractale mais également de leur distribution de taille.

## 2.1 Méthode reposant sur le couplage Extinction / Diffusion

Cette méthode de mesure et d'analyse a été mise au point dans le cadre de la thèse de Pascal Van-Hulle (2002, 2002) antérieure à ma prise de fonction. Cette méthodologie d'analyse a ensuite été reprise lors des travaux de thèse de François-Xavier Ouf (2005, 2008a, 2006a, 2006) puis de Mathieu Maugendre (2009, 2008) avec le dispositif de mesure que j'ai développé dans le cadre des projets CAPAS et SOOT.

Ce dispositif est un banc dans lequel l'aérosol est injecté et permettant la mesure de l'intensité transmise en présence ( $I_t$ ) ou non ( $I_{t,0}$ ) des particules ainsi que celle diffusée à  $90^\circ$  ( $I_{vv}$ ) en polarisation verticale-verticale. La mesure de transmission est effectuée sur une longueur  $L$  ajustable (de 1 à 24 m) puisque le banc est équipé d'un jeu de miroirs convexes permettant le contrôle d'un nombre multiple d'allers et retours dans le dispositif. Les sources lasers utilisées à 532 ou 1064 nm sont fibrées. On déduit des signaux mesurés les coefficients d'extinction et de diffusion par la suite présente dans le banc optique :

$$\begin{aligned} K_{ext} &= -\frac{1}{L} \ln \left( \frac{I_t}{I_{t,0}} \right) \\ K_{vv} &= \frac{I_{vv} - I_{vv,0}}{I_{vv,ref} - I_{vv,0}} \times K_{vv,ref} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Contrairement à la mesure d'extinction, la mesure du coefficient de diffusion nécessite l'emploi d'un aérosol ou d'un gaz de référence dont la section efficace de diffusion est connue à la longueur d'onde considérée. Ces coefficients d'extinction et de diffusion sont associés aux sections efficaces des particules par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} K_{ext} &= N^{agg} \int_0^\infty (C_{abs}^a + C_{sca}^a) P(D_g) dD_g \\ K_{vv} &= N^{agg} \int_0^\infty \frac{dC_{vv}^a}{d\Omega} P(D_g) dD_g \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dans cette équation,  $P(D_g)$  représente la densité de probabilité de taille de l'agrégat exprimée en diamètre de gyration,  $N^{agg}$  la concentration totale par unité de volume des particules (en  $\text{part}/\text{m}^3$ ),  $C_{abs}^a$ ,  $C_{sca}^a$  et  $\frac{dC_{vv}^a}{d\Omega}$  représentent respectivement les sections efficaces d'absorption, de diffusion totale et différentielle des agrégats (voir equ. 3.1).

En exploitant la théorie RDG-FA présentée en section 1, on parvient à la formulation des coefficients d'extinction et de diffusion angulaire suivante :

$$\begin{aligned} K_{ext} &= \varphi_{abs} N^{agg} M_{abs} E(m) + \varphi_{sca} N^{agg} M_{sca} F(m) \\ K_{vv} &= \varphi_{vv} N^{agg} M_{vv} F(m) \end{aligned} \quad (3.11)$$

où  $\varphi_{abs} = \pi^2 \overline{D_p^3} / \lambda$ ,  $\varphi_{sca} = 2\pi^5 \overline{D_p^6} / (3\lambda^4)$  et  $\varphi_{vv} = \frac{3}{8\pi} \varphi_{sca}$  sont des fonctions qui ne dépendent que du diamètre des sphérules primaires et de la longueur d'onde.

$M_{abs}$ ,  $M_{sca}$  et  $M_{vv}$  sont respectivement les moments d'absorption, de diffusion totale et angulaire<sup>7</sup> :

$$\begin{aligned} M_{abs} &= \int_0^\infty N_p P(D_g) dD_g \\ M_{sca} &= \int_0^\infty N_p^2 g(R_g, \lambda, D_f) P(D_g) dD_g \\ M_{vv} &= \int_0^\infty N_p^2 f(R_g, \lambda, D_f) P(D_g) dD_g \end{aligned} \quad (3.12)$$

Dans la pratique, les coefficients  $\varphi_{abs}$ ,  $\varphi_{sca}$ ,  $\varphi_{vv}$  ainsi que  $D_f$  sont déterminés à partir de l'analyse de clichés MET (voir section 1.2 et 2.3),  $N_p$  est déduit de  $D_g$  via la loi

7. A noter que si le terme *moment* est approprié au sens mathématique pour le terme d'absorption, ce n'est pas rigoureusement le cas pour la diffusion. Nous garderons cette terminologie par soucis de simplification.

fractale (section 2.3) et  $N^{agg}$  et  $P(D_g)$  sont mesurés à l'aide d'un granulomètre SMPS (voir section 2.2) dont les granulométries sont converties en diamètres de giration à l'aide des lois de conversion présentées en section 2.4.

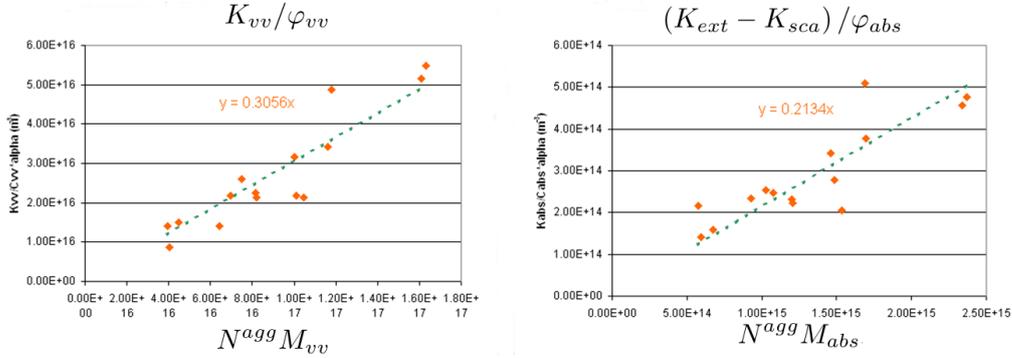


FIGURE 3.9 – Détermination des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$  pour des suies d'éthylène pour  $\lambda = 632$  nm, thèse de Mathieu Maugendre (2009).

A partir de ces grandeurs granulométriques et morphologiques, les moments sont calculés (equ. 3.12). D'après l'équation 3.11, en traçant le coefficient de diffusion à  $90^\circ$  divisé par  $\varphi_{vv}$  en fonction de  $N^{agg}M_{vv}$ , un comportement linéaire doit être observé dont la pente doit être égale à  $F(m)$ . Cette méthodologie a été appliquée sur des particules de suie générées par différentes flammes. Les résultats présentés en figure 3.9 ont été obtenus pour une flamme d'éthylène. La valeur ainsi déterminée de  $F(m)$  est ensuite utilisée pour évaluer le coefficient de diffusion totale ( $K_{sca} = \varphi_{sca}N^{agg}M_{sca}F(m)$  dans l'équation 3.11). De cette façon, la section efficace d'absorption  $K_{abs} = K_{ext} - K_{sca}$  peut être évaluée et représentée en fonction de  $N^{agg}M_{abs}$  permettant ainsi la détermination de  $E(m)$  (voir figure 3.9).

Avec cette méthodologie, nous avons pu déterminer l'indice optique des particules de suie ( $m = 1.87 + i0.60$  pour  $\lambda = 633$  nm et  $m = 1.77 + i0.66$  pour  $\lambda = 1064$  nm pour l'éthylène).

Cette méthodologie doit être répétée avec différentes sources lasers afin d'accéder à la dépendance spectrale de l'indice optique. De plus, cette méthode d'analyse nécessite le couplage d'un nombre important de mesures (morphologie, distribution de taille, diamètre des sphérules primaires, extinction et diffusion) rendant le résultat relativement sensible à toute incertitude liée à l'une de ces mesures. Il est donc important de réduire le nombre de mesures. Étant donné que l'interprétation quantitative du coefficient de diffusion  $K_{vv}$  nécessite l'emploi d'un élément diffusant étalon, nous avons développé une autre méthode d'analyse qui nous permet d'éviter le recours à la mesure de ce coefficient.

## 2.2 Méthode reposant sur l'analyse du spectre d'extinction

Cette seconde méthode de détermination de l'indice optique de la suie repose sur l'analyse du spectre d'extinction de la lumière (également appelée *turbidimétrie*). Pour obtenir cette fonction, on utilise une source de lumière *blanche* et un spectromètre. La figure 3.10 représente le coefficient d'extinction divisé par la concentration massique de suie ( $C_s$  en  $g/m^3$ ).

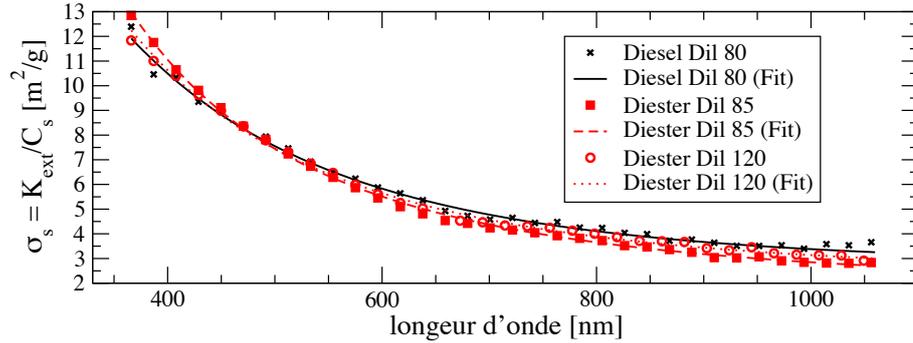


FIGURE 3.10 – Exemple de mesures d’extinction spécifiques  $K_{ext}/C_s$  - Yon et al. (2011).

La mesure ( $K_{ext}(\lambda)$ ) reste interprétable à l’aide des équations 3.11 et 3.12. Cependant, pour chaque longueur d’onde, nous avons une mesure  $K_{ext}$  et deux inconnues ( $E(m)$  et  $F(m)$ ). L’équation manquante relève de la prise en compte d’un modèle de dispersion capable d’associer  $E(m)$  et  $F(m)$  ou encore  $n$  et  $k$  pour chaque longueur d’onde. Nous avons considéré le modèle empirique de Lorentz Drude qui a déjà été employé pour caractériser la suie (Dalzell and Sarofim, 1969, Habib and Vervisch, 1988, Lee and Tien, 1981). Certains paramètres de ce modèle ont été fixés et d’autres sont recherchés ( $n_t$  la densité totale d’électrons libres et liés,  $n_c$ , la densité d’électrons libres et  $g_2$  la fréquence propre des électrons liés sur la seconde couche de valence). Ainsi, en exploitant la RDG-FA et le modèle de dispersion, il est possible, à partir de la connaissance des propriétés morphologiques  $D_p$ ,  $D_f$  et  $k_f$ , granulométriques  $P(D_g)$  et des paramètres  $n_t$ ,  $n_c$  et  $g_2$  de simuler  $K_{ext}(\lambda)$ . Nous avons recherché les paramètres  $n_t$ ,  $n_c$  et  $g_2$  qui permettent à la courbe d’extinction spectrale simulée de s’approcher au mieux de la mesure. Les triplets de paramètres ainsi obtenus permettent l’évaluation des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$ . Les résultats ainsi obtenus pour différents combustibles sont reportés dans les figures 3.11 et 3.12

### 3 Exploitation de la diffusion angulaire pour la mesure granulométrique *in-situ* des particules de suie

#### 3.1 Positionnement du problème

Comme nous l’avons vu dans le chapitre 2, l’outil de référence pour accéder à la distribution de taille des aérosols nanométriques (le *SMPS*) est un diagnostic *en ligne* nécessitant un des particules dans leur milieu naturel, ou de production, puis de les acheminer jusqu’à l’appareil de mesure. Si, avec cette technique, la mesure est particulièrement bien résolue, la représentativité de l’échantillon analysé soulève néanmoins des interrogations. Par ailleurs, nous avons montré que l’exploitation quantitative de distributions de taille exprimées en diamètre de mobilité électrique pour des aérosols de morphologies non sphériques n’est pas simple (nécessitant le développement de modèles de conversion tel que celui présenté en section 2.4). Enfin, il faut noter que ce dispositif de mesure impose une bonne maîtrise de l’état de charge électrique de l’aérosol. Si les lois de charge sont bien connues pour les particules sphériques, ce n’est pas le cas pour les particules non sphériques et, en particulier, pour les agrégats fractals qui font encore l’objet d’un certain nombre d’études à ce

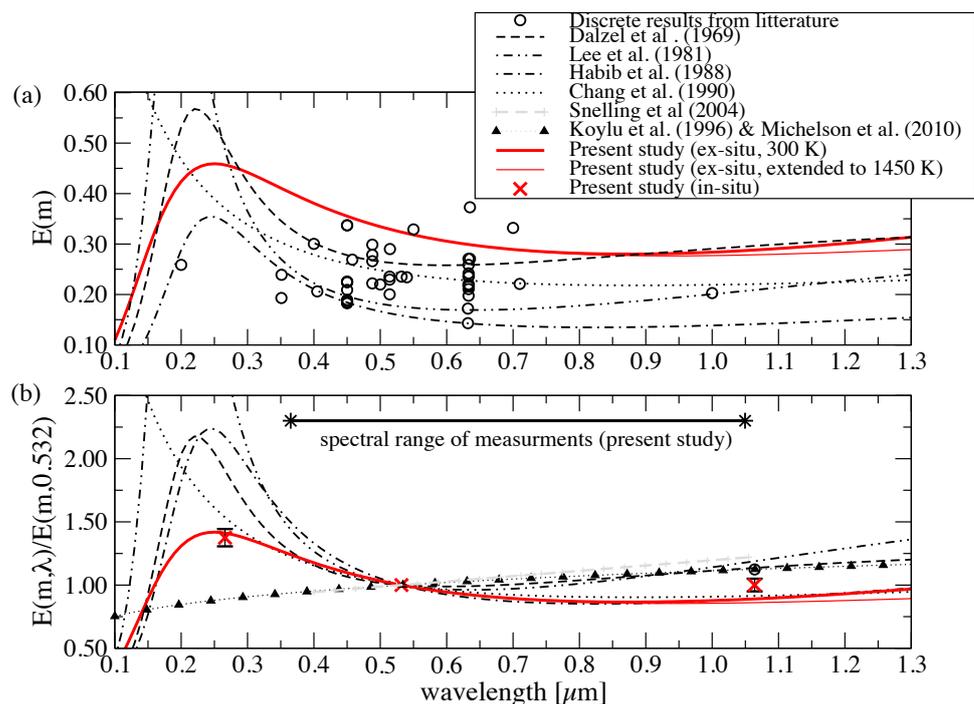


FIGURE 3.11 – Détermination de la fonction d’absorption pour des suies issues de la combustion de carburants Diesel et de bio-carburants - Yon et al. (2011).

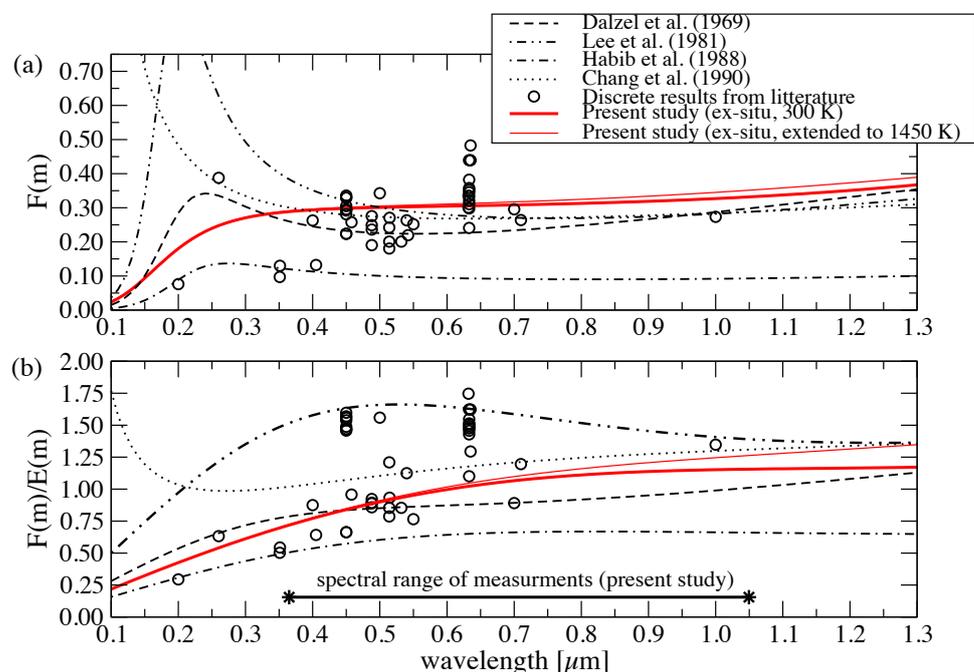


FIGURE 3.12 – Détermination de la fonction de diffusion pour des suies issues de la combustion de carburants Diesel et de bio-carburants - Yon et al. (2011).

jour.

Pour ces raisons, il semble tout à fait opportun de développer la métrologie optique. En effet, l’utilisation de sources laser autorise une mesure *in-situ* et la théorie

de la RDG-FA, exposée précédemment dans ce chapitre, permet l'interprétation des intensités diffusées à certains angles en terme de rayon de giration  $R_g$ , qui a l'avantage, par rapport au diamètre de mobilité, de ne pas dépendre des conditions thermodynamiques.

Par exemple, en normalisant l'intensité lumineuse diffusée à un angle  $\theta$  en régime de Guinier par celle à l'angle 0 on aboutit à :

$$\frac{I_{vv}(q)}{I_{vv}(0)} = \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (3.13)$$

En effectuant un développement limité de l'équation 3.13 (Dobbins and Megaridis, 1991), on obtient :

$$\frac{I_{vv}(q)}{I_{vv}(0)} = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \text{ pour } q^2 R_g^2 \rightarrow 0 \quad (3.14)$$

$I(q)/I(0)$  est donc une fonction affine de  $q^2$ , et sa pente est  $R_g^2/3$  (Gangopadhyay et al., 1991).

Cette approche permet de déduire une taille d'agrégat grâce à une mesure de diffusion angulaire aux petits angles (di Stasio, 2001, Sorensen et al., 1992). Mais, la normalisation par l'angle 0 pose problème, puisque cette mesure n'est pas accessible expérimentalement. Une extrapolation est donc généralement faite pour atteindre cette valeur. Pour cette raison, certaines approches privilégient l'exploitation d'un rapport de dissymétrie correspondant au rapport d'intensités diffusées à deux angles (Yang and Köylü, 2005, di Stasio and Massoli, 1998, De Iuliis et al., 2011). Mais, par ces approches, aucune information sur la polydispersion en taille de l'aérosol n'est obtenue, rendant le rayon de giration ainsi déterminé difficilement interprétable.

Les travaux engagés sur la détermination optique d'une distribution de taille ont nécessité une mesure conjointe de diffusion angulaire à plusieurs angles et d'extinction de la lumière. En supposant un certain nombre de paramètres ( $D_f$ ,  $k_f$ ,  $m$ ) et en exploitant la théorie de la RDG-FA, certains auteurs sont parvenus à déterminer des rapports de moments d'ordres différents des distributions de tailles exprimées en  $N_p$  (Dobbins and Megaridis, 1991, Köylü and Faeth, 1994, Iyer et al., 2007, Sorensen et al., 1992) :

$$\frac{\overline{N_p^{2+2/D_f}}}{\overline{N_p^2}} \quad (3.15)$$

$$\overline{N_p^2}/\overline{N_p}$$

L'interprétation de ces moments nécessite finalement de connaître la nature de la distribution de taille (lognormale, self-preserving). Burr et al. (2011) ont par ailleurs montré que cette contrainte était indispensable puisque le problème mathématique de la détermination d'une distribution de taille par inversion du signal de diffusion angulaire est mathématiquement mal posé. Du fait des nombreuses mesures granulométriques effectuées par SMPS indiquant que les distributions de taille de particules de suie sont de nature lognormale (equ. 2.2), la majorité des interprétations de mesures optiques ont été menées en ce sens. On note néanmoins les travaux menés par Sorensen (2011) qui ont favorisé l'emploi d'une loi *self-preserving* (equ 2.20).

### 3.2 Mise en évidence de la polydispersion à partir d'une mesure de diffusion angulaire

Dans le cadre des programmes ANR **CARMINA** et **SOOT** et de la thèse de Chloé Caumont-Prim, nous avons développé une méthode d'analyse de mesure de diffusion angulaire qui permet la détermination des paramètres de la loi lognormale avec uniquement trois mesures angulaires et la connaissance de la dimension fractale. Cette méthode d'analyse permet donc de s'affranchir de la connaissance des paramètres suivants :  $D_p$ ,  $k_f$ ,  $m$  et constitue, à ce titre, une avancée importante.

Cette méthode repose sur l'exploitation de la RDG-FA qui conduit à la formulation suivante de l'intensité diffusée pour un certain angle de diffusion :

$$I \propto \frac{dC_{vv}^a}{d\Omega} = \int_0^\infty N_p^2 \frac{dC_{vv}^p}{d\Omega} f(q^2 R_g^2) P(R_g) dR_g \quad (3.16)$$

Les inconnues recherchées dans cette distribution sont les paramètres permettant de définir la distribution de taille  $P(R_g)$ . L'évaluation du paramètre  $\frac{dC_{vv}^a}{d\Omega}$  impose la connaissance de  $D_p$  et de  $m$ . Nous proposons de nous en affranchir en travaillant avec la quantité  $\Psi(\theta)$  qui correspond au rapport de l'intensité diffusée à l'angle  $\theta$  par celle diffusée à un angle de *référence*  $\theta_{ref}$  :

$$\Psi(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(\theta_{ref})} = \frac{\int N_p^2 f(q^2 R_g^2) P(R_g) dR_g}{\int N_p^2 f(q_{ref}^2 R_g^2) P(R_g) dR_g} \quad (3.17)$$

À l'aide de la loi fractale, la quantité  $N_p^2$  peut s'exprimer en fonction de  $R_g$  faisant apparaître les paramètres  $D_p$  et  $k_f$  qui se simplifient dans l'expression du rapport des intensités de l'équation 3.17 :

$$\Psi(\theta) = \frac{\int R_g^{2D_f} f(q^2 R_g^2) P(R_g) dR_g}{\int R_g^{2D_f} f(q_{ref}^2 R_g^2) P(R_g) dR_g} \quad (3.18)$$

On observe ainsi que la fonction  $\Psi(\theta)$  ne dépend finalement que de la loi de distribution considérée  $P$  et du choix de la fonction  $f$ . Dans ce qui va suivre, nous adopterons l'expression donnée par Dobbins et Megaridis (voir equ. 3.3) mais on note que les développements apportés sur la prise en compte des effets de multidiffusion peuvent également être pris en compte (voir section 1.2).

On définit maintenant une fonction de l'angle de diffusion notée  $R_g^*(\theta)$  vérifiant l'équation suivante :

$$\Psi(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(\theta_{ref})} = \frac{f(q, R_g^*)}{f(q_{ref}, R_g^*)} \quad (3.19)$$

Nous proposons d'interpréter la fonction  $\Psi(\theta)$  comme si cette dernière émanait d'une population monodisperse. Pour chaque angle de diffusion  $\theta$ , on détermine un rayon de giration équivalent, qui sera noté  $R_g^*(\theta)$ , correspondant au rayon de giration de la population monodisperse qui aurait, à l'angle  $\theta$ , les mêmes propriétés de diffusion que la population polydisperse étudiée, c'est à dire la même fonction  $\Psi(\theta)$  :

$$\Psi(\theta) = \frac{f(q, R_g^*)}{f(q_{ref}, R_g^*)} \quad (3.20)$$

Dans le cas d'une distribution monodisperse<sup>8</sup>, il apparaît immédiatement que  $R_g^*(\theta)$  devient indépendant de l'angle de diffusion et égal à  $R_g$ . Ceci a été vérifié expérimentalement à partir de mesures de diffusion effectuées sur des agrégats monodisperses générés en couplant un PALAS GFG1000 et un DMA, nous permettant de plus de contrôler la taille des particules ainsi sélectionnées.

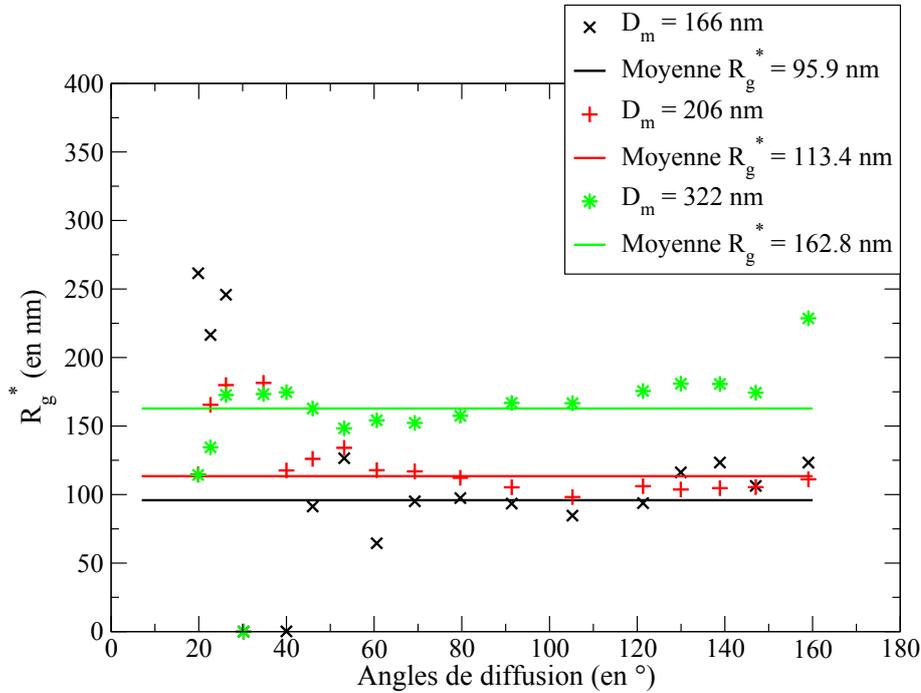


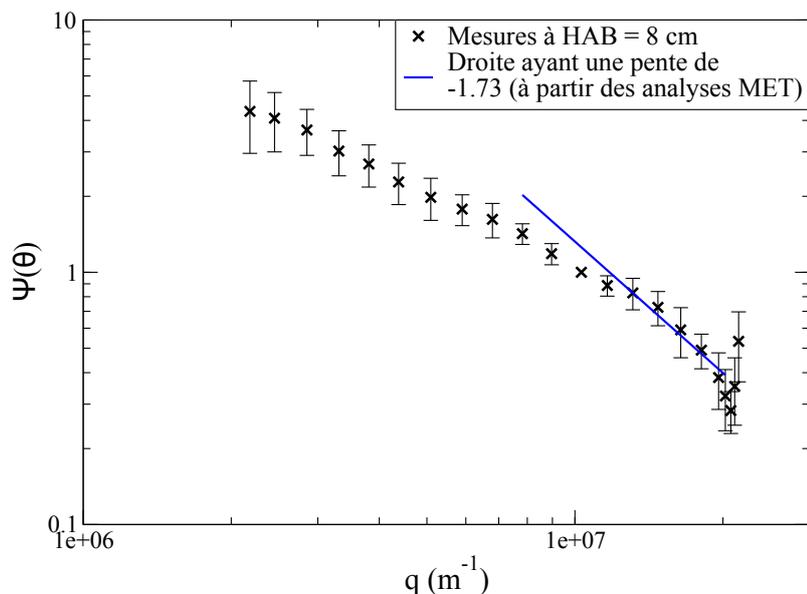
FIGURE 3.13 – Calcul des fonctions  $R_g^*$  pour des agrégats générés par le PALAS sélectionnés en diamètre de mobilité par le DMA avec  $\theta_{ref} = 30^\circ$  et  $D_f = 1.61$  - Caumont-Prim (2013).

On constate effectivement sur la figure 3.13 que la fonction  $R_g^*$  ainsi déterminée est constante mais aussi que le rayon de giration ainsi obtenu augmente bien en accord avec la sélection de mobilité électrique.

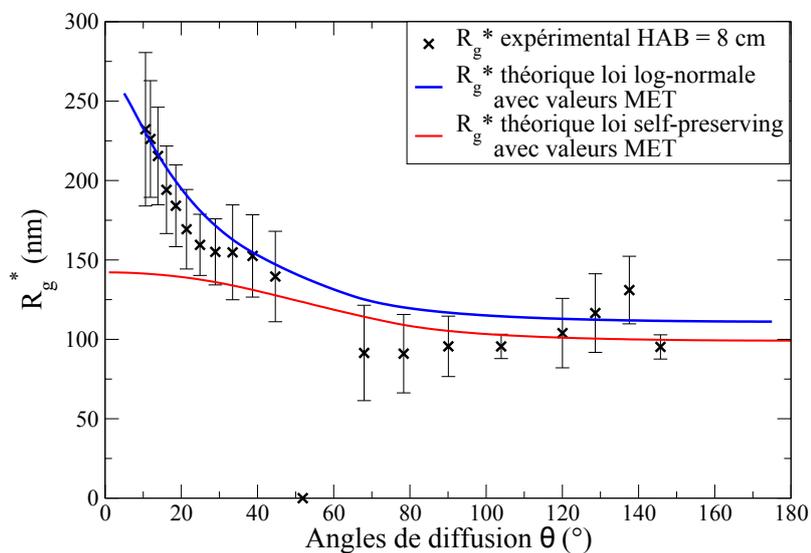
La figure 3.14(a) représente l'intensité diffusée pour une population polydisperse en taille de suie générée par une flamme d'éthylène. La figure 3.14(b), quant à elle, représente en croix noires la fonction  $R_g^*$  associée. On observe une décroissance de cette fonction avec l'augmentation de l'angle de diffusion mettant en évidence la polydispersion des suies d'éthylène. Par ailleurs, l'histogramme de taille de ces particules a été déterminé sur la base d'une analyse statistique d'images obtenues au microscope électronique, suite à un prélèvement thermophorétique. Cet histogramme a été modélisé par une loi lognormale puis par la fonction *self-preserving* (equ 2.20). Pour ces deux modélisations, la fonction  $\Psi$  a peu être évaluée numériquement (equ. 3.20) ainsi que les fonctions  $R_g^*$  associées (fig. 3.14(b)).

On observe ainsi que la fonction  $R_g^*$  déduite de la mesure expérimentale est très proche de la fonction théorique obtenue sur la base d'une interprétation lognormale de l'histogramme des ratons de giration issus de l'analyse MET. En conséquence, l'approche *self-preserving* semble peu représentative de la polydispersion réelle des suies d'éthylène.

8.  $P(R_g)$  est alors assimilable à un pic de Dirac centré sur le rayon de giration représentatif de la taille des agrégats.



(a) Intensité diffusée normalisée  $\Psi(\theta)$



(b) Fonction  $R_g^*(\theta)$

FIGURE 3.14 – Mesure et interprétation de l'intensité lumineuse diffusée par les suies d'une flamme d'éthylène à HAB = 8 cm pour  $\theta_{ref} = 50^\circ$  - Caumont-Prim (2013).

### 3.3 Méthodologie d'inversion sur la base d'une mesure à 3 angles de diffusion

Nous allons maintenant voir comment déterminer pratiquement les paramètres de la distribution de taille à partir d'une fonction  $R_g^*$ . Pour ce faire, nous définissons deux paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  qui vont nous permettre de définir  $D_{g,geo}$  et  $\sigma_{g,geo}$ , les paramètres de la distribution lognormale. Ils sont définis comme suit :

$$\alpha = R_{g1}^* - R_{g2}^* \quad (3.21)$$

$$\beta = \frac{R_{g1}^* + R_{g2}^*}{2} \quad (3.22)$$

où  $R_{g1}^*$  et  $R_{g2}^*$  sont respectivement les valeurs de la fonction  $R_g^*(\theta)$  à deux angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$ .  $\alpha$  est relié à la notion de polydispersion des suies. En effet, plus  $\alpha$  est grand, plus la fonction  $R_g^*$  est décroissante. Quand  $\alpha$  tend vers zéro, la fonction  $R_g^*$  est quasiment constante, et la distribution de taille tend donc vers une distribution monodisperse. Quant à  $\beta$ , il est relié au mode de la distribution de taille. Lorsque la population est monodisperse,  $\beta$  représente directement le rayon de giration des particules étudiées.

Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  permettent de déterminer les paramètres de la distribution de taille des particules étudiées grâce à une cartographie. Pour un angle de référence et une dimension fractale fixés, nous pouvons calculer pour chaque couple  $(D_{g,geo}, \sigma_{g,geo})$  les ratios d'intensité  $\Psi(\theta_1)$  et  $\Psi(\theta_2)$  pour deux angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  grâce à l'équation 3.18. On peut alors exprimer les deux valeurs de  $R_g^*$  correspondantes à ces deux angles.  $R_{g1}^*$  et  $R_{g2}^*$  sont déterminées grâce à l'équation 3.20. Ces deux valeurs de  $R_g^*$  connues, on peut calculer les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  qui correspondent à cette distribution de taille. Cette démarche est faite pour un ensemble de couples  $(D_{g,geo}, \sigma_{g,geo})$  conduisant à la figure 3.15.

Sur cette cartographie, les courbes bleues correspondent aux isovaleurs de  $\alpha$  et les courbes rouges en traits pleins correspondent aux valeurs de  $\beta$ . On voit clairement sur cette cartographie que les courbes d'iso-valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  se croisent chacune une seule fois. Un couple  $(\alpha, \beta)$  correspond donc à un unique couple  $(D_{g,geo}, \sigma_{geo})$ .

En mesurant l'intensité diffusée à trois angles de diffusion ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_{ref}$ ) par une population d'agrégats, on peut ainsi obtenir un couple  $(\alpha_{sca}, \beta_{sca})$  qui permet, via une cartographie comme celle représentée par la figure 3.15, de définir les paramètres de la distribution de taille de la population d'agrégats étudiée.

Cette technique a été appliquée à la courbe  $R_g^*$  déduite de l'expérience sur la flamme d'éthylène (fig. 3.14). Afin de comparer le résultat obtenu par cette méthode à une mesure effectuée par le DMS500, il est nécessaire de convertir la distribution exprimée en  $D_g$  en distribution en  $D_m$ . Ceci est rendu possible à l'aide de la loi de conversion des diamètres décrite en section 2.4<sup>9</sup>. La distribution ainsi obtenue est représentée sur la figure 3.16 en traits discontinus verts.

On observe un très bon accord entre la distribution déduite de la mesure de diffusion angulaire avec la mesure DMS500 (en croix rouges). La conversion de la distribution issue de l'analyse MET montre elle un accord moins satisfaisant.

9. le modèle  $\beta$  a été utilisé avec  $D_f = 1,73$ ,  $D_p = 35,9$  nm obtenus par l'analyse MET. Le paramètre  $N_p^*$  est fixé à 15

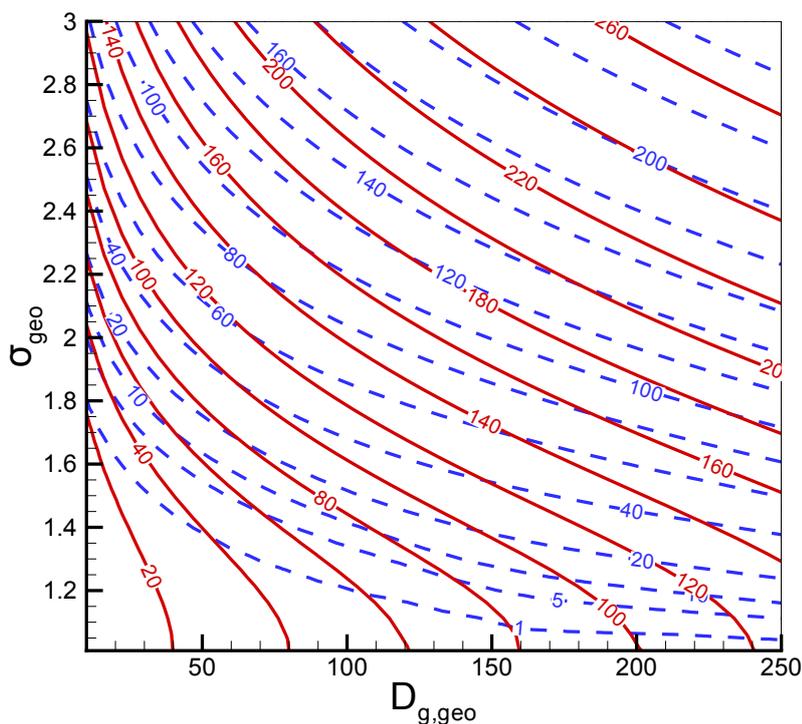


FIGURE 3.15 – Cartographie de  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  construite à partir de  $I_{vv,theo}$  pour  $D_f = 1,73$ ,  $\theta_1 = 15^\circ$ ,  $\theta_2 = 120^\circ$  et  $\theta_{ref} = 50^\circ$  —  $\alpha_{sca}$  en traits bleus pointillés et  $\beta_{sca}$  en traits continus rouges - Caumont-Prim et al. (2012).

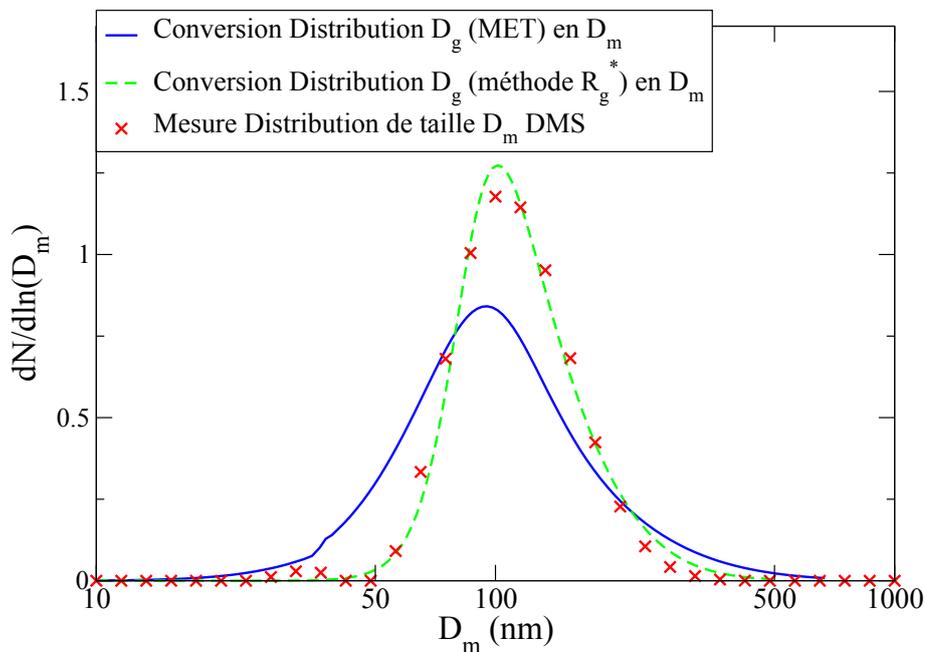


FIGURE 3.16 – Comparaison entre la distribution de taille déterminée par DMS et celle déterminée par notre méthode  $R_g^*$ , convertie en diamètre de mobilité - Caumont-Prim (2013).

## 4 Perspectives

Les potentiels de la métrologie optique pour la caractérisation des nanoparticules agrégées en phase gaz sont importants. Dans les quinze prochaines années mes efforts vont porter sur :

- La modélisation via le calcul rigoureux (DDA ou GMM) des propriétés radiatives des agrégats présentant des guangues de composés caractérisés par des propriétés optiques différentes de celles de la particule recouverte. Les moyens de modélisation d'agrégats réalistes (section 3.2) se prêtent à ce genre d'exercice. Des calculs préliminaires ont montrés qu'une couche de glace sur un agrégat de suie augmente considérablement son albédo (Bescond et al., 2013b).
- Les moyens tant expérimentaux que de modélisation précédemment exposés seront appliqués pour caractériser les propriétés morphologiques, granulométriques et optiques des nanoparticules agrégées. A cette fin, une cellule optique combinant les méthodes de mesure par transmission et par diffusion sera mise au point. Cette cellule de mesure optique des aérosols en phase gaz devra être compacte, robuste et transportable afin de pouvoir être exploitées en dehors du laboratoire. Au-delà des applications liées à la caractérisation de la suie, des applications sur les dispositifs de génération de nanoparticules (Scilicium, dioxyde de titane...) sont fortement souhaitées (collaboration envisagée avec l'IRAMIS<sup>10</sup> et le Gremi<sup>11</sup>).
- Le couplage des techniques élastiques (extinction/diffusion) avec des techniques inélastiques (LII) est d'ores déjà engagé via le programme DIMOSOOT qui vise à exploiter conjointement ces deux approches afin de déterminer dans le moteur à compression rapide du CERTAM<sup>12</sup>, la fraction volumique et la taille des suies produites au cours du cycle de combustion des moteurs Diesel.
- J'aimerais mettre en œuvre la technique dite de *DLS*<sup>13</sup>, qui exploite la signature optique des particules soumises au mouvement Brownien, afin de déterminer la température des flammes suitées. Cette technique, qui a été appliquée par le passé pour déterminer la taille des agrégats de suie, a été délaissée au profit des techniques reposant sur l'interaction élastique ou en encore la LII. L'un des principaux inconvénients était la nécessité de connaître la température du milieu pour interpréter les signaux en terme de diamètre de mobilité de l'agrégat. Étant donné les avancées récentes qui ont eu lieu tant sur la détermination de la distribution de taille des particules de suie que sur la modélisation de la relation  $R_g - R_m$ , il me semble que cette technique pourrait être à nouveau mise à profit afin de déterminer, cette fois-ci, la température des flammes, quantité difficilement accessible dans les flammes suitées.
- Les sources laser femtosecondes ouvrent des perspectives intéressantes pour le diagnostic des produits de combustion. Des développements concernant la métrologie femtoseconde ont lieu au CORIA tant pour la caractérisation des particules en milieux denses (rayons balistiques) que pour la caractérisation des espèces chimiques intervenant dans les procédés de combustion en milieux réactifs. Il semble tout à fait prometteur d'étudier les atouts d'une métrologie femtoseconde sur les particules de suie.

10. laboratoire du CEA <http://iramis.cea.fr/spam/>

11. <http://www.univ-orleans.fr/gremi/>

12. Centre d'étude et de recherche technologique en aérothermique et moteurs <http://www.certam-rouen.com/>

13. Dynamic Light Scattering

- Je souhaite également continuer à faire appels aux grands instruments de mesures. En effet, les techniques de mesure reposant sur le rayonnement synchrotron (SAXS, XANES, XPS...) offrent des perspectives de caractérisation granulométrique, morphologique et chimique exceptionnels dans des conditions de travail optimales. Ma récente participation à un projet exploitant la technique SAXS<sup>14</sup> (décrite dans la section 3.3 du prochain chapitre) m'a convaincu de la complémentarité de cette technique avec celles que je développe au sein du CORIA.

---

14. Small Angle X ray Scattering



---

# LES APPLICATIONS À DIVERS PROCÉDÉS DE COMBUSTION

---

Ce chapitre a pour objectif de montrer le caractère applicatif des travaux exposés dans les deux chapitres précédents. La plupart des applications ont été menées dans le cadre de projets ou contrats réalisés au cours des 10 dernières années qui ont permis les développements métrologiques précédemment exposés. Les objectifs applicatifs ont été concernés par des problématiques incendie, moteur ou plus fondamentales.

## 1 Problématique incendie : Combustion de matériaux solides

Outre les problèmes sanitaires et environnementaux déjà mentionnés en introduction, la suie générée lors des incendies est également préoccupante. Tout d'abord pour les agents du feu et les personnes en danger qui doivent faire face au fort rayonnement thermique induit par ces particules. A noter que ce rayonnement thermique, fortement piloté par la suie, contribue à la propagation du feu. Le risque incendie lié à l'émission de suie concerne également le problème des feux se déclarant dans des lieux confinés (avion, sous-marins...) ou lorsqu'il est nécessaire de confiner ces particules (incendie dans une centrale nucléaire). Dans tous ces cas, la production de suie est, le plus souvent, issue de la combustion de matériaux solides. Dans le cadre des travaux de thèses de François-Xavier Ouf (2005) les taux d'émission, la caractérisation granulométrique, morphologique et optique de la suie produite lors de la pyrolyse du PMMA<sup>1</sup> ont été déterminés et comparés à ceux issus de la combustion de carburants liquides ou gazeux. Ce matériau a été choisi pour sa présence fréquente dans les objets du quotidien mais aussi parce que les boîtes à gants en sureté nucléaire sont fabriqués avec ce matériau. En première approche, la morphologie des particules de suie issues de la combustion du PMMA est similaire à celles des suies de combustibles plus *traditionnels* (fig. 4.1(a)). Le facteur d'émission de suie produite<sup>2</sup> lors de la combustion du PMMA apparaît différent de ceux des autres combustibles (fig. 4.1(b)). On observe, par exemple, des émissions dix fois inférieures à celles des combustibles liquides ou gazeux et une tendance différente lorsque l'on augmente la richesse globale. Les extinctions spécifiques<sup>3</sup> sont quant à elles tout à fait semblables.

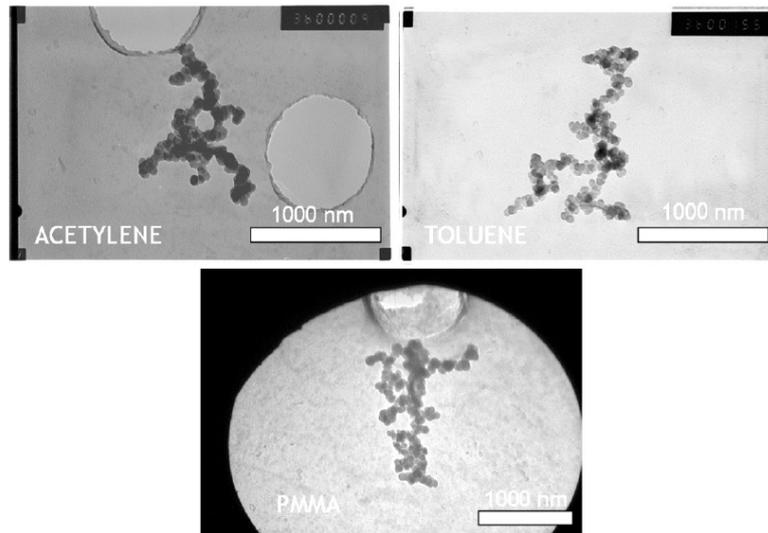
Les travaux de thèses de Damien Hébert Hébert (2012) encadrés par A. Coppalle

---

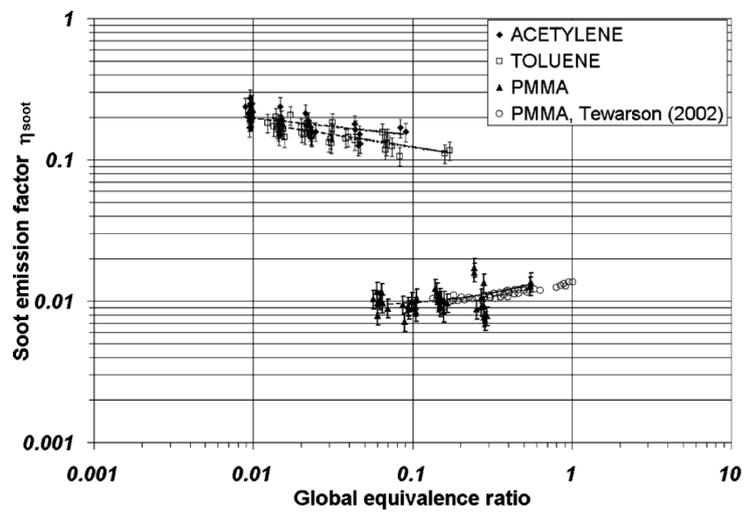
1. de l'anglais *PolyMethyl MethAcrylate*

2. Défini comme le rapport du débit massique de suies émises sur le débit massique de combustible brûlé.

3. Rapport du coefficient d'extinction et de la concentration massique.



(a) clichés MET



(b) facteurs d'émissions

FIGURE 4.1 – Morphologie et facteur d'émission des suies issues de la combustion du PMMA - Ouf et al. (2008b).

au CORIA ont récemment prolongé l'investigation des suies produites par la combustion du PMMA. Dans le cadre de cette thèse, la technique LII a été appliquée à une plaque de PMMA verticale en combustion (Hebert et al., 2012).

## 2 Problématique moteurs : Les flammes spray et la haute pression

Les systèmes de propulsion automobile et aéronautique mettent en jeu la combustion d'un carburant sous forme liquide (*combustion diphasique*). Dans le cadre de nombreux projets, j'ai été amené à caractériser les suies produites lors de ce type de combustion. Dans le cadre des projets CAPAS et SOOT, deux stratégies d'injections ont été menées. La première développée au CORIA consiste à générer une flamme spray laminaire et la seconde développée au PC2A une flamme spray turbulente.

Au CORIA, nous avons donc développé un dispositif d'injection à faible vitesse d'un spray de carburant dans une flamme pilote de méthane. Le spray est obtenu à l'aide d'un injecteur ultrasonique<sup>4</sup> puis entraîné par un flux d'air au centre d'un brûleur Mc Kenna *troué* (voir figure 4.2). Ce dispositif permet la génération d'une flamme spray laminaire et dont la granulométrie du spray est indépendante des conditions d'entraînement.

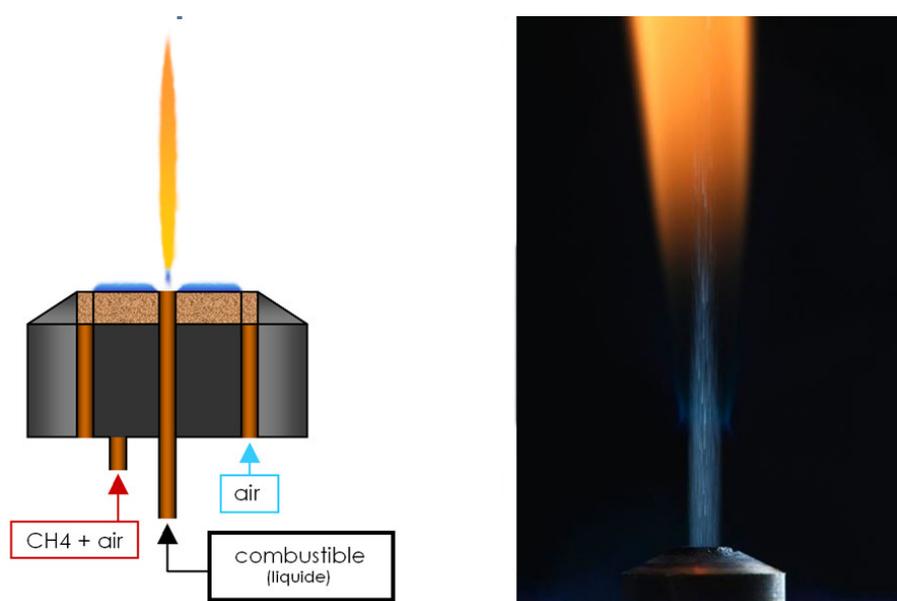


FIGURE 4.2 – Dispositif d'injection et de combustion d'un carburant spray - Maugendre (2009).

Dans le cadre de ces projets, plusieurs carburants liquides ont été considérés et en particulier le Diester (Diesel/RME) et le kérosène. Mais des mesures de référence ont également été menées sur une flamme gaz (injection d'éthylène au centre du brûleur). Les suies prélevées correspondent à une hauteur au dessus du brûleur de 4 cm. Le diamètre des sphérules primaires est élevé du fait des temps de séjours longs dans la flamme laminaire (voir 4.1). On note néanmoins que pour ces analyses, la technique de transfert des suies sur grilles MET a probablement dû accroître artificiellement ce paramètre, tel que nous l'avons découvert par la suite (Ouf et al., 2011, présenté

4. Polyspray sprl 1348 Louvain-La-Neuve

en section 4.1). Les dimensions fractales obtenues par analyse de clichés MET sont plus élevées pour le Diester que pour les deux autres combustibles et, au contraire, le mode de la distribution mesurée par SMPS est plus faible pour le Diester.

TABLE 4.1 – Bilan des analyses menées sur la flamme spray laminaire du CORIA - [Maugendre \(2009\)](#) et turbulente - [Lemaire \(2008\)](#)

Carburant	Ethylène		Kérosène		Diesel	
	Laminaire (CORIA)	Laminaire (CORIA)	Laminaire (CORIA)	Laminaire (CORIA)	Turbulent (PC2A)	Turbulent (PC2A)
$D_p$ (nm)	43.3	45.4	40.9	40.9	16.3	17.2
$D_f$ (nm)	1.49	1.50	1.67	1.67	1.8	1.75
$D_m$ (nm)	164	172	144	144	117	104
$\sigma_s$ ( $m^2/g$ ) à 532 nm	3.8	8.8	3.1	3.1	5.4	4.8
$\sigma_s$ ( $m^2/g$ ) à 1064 nm	15.3	8.5	3.27	3.27	2.8	2.8

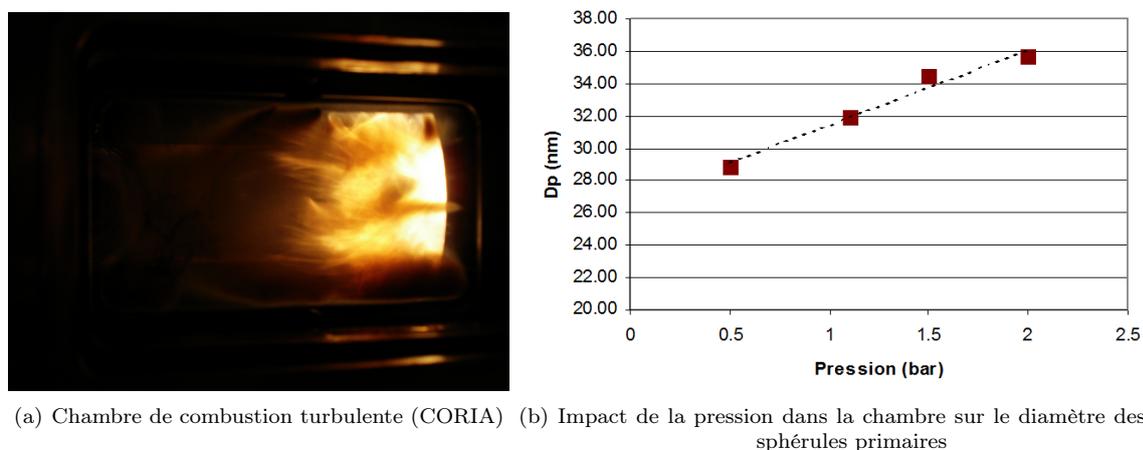


FIGURE 4.3 – Résultats liés à la chambre de combustion tubulaire du CORIA - [Maugendre \(2009\)](#)

Un second dispositif d'injection a été développé par le PC2A. Ce dernier est constitué d'un même brûleur Mc Kenna *troué* mais la stratégie d'injection liquide est différente. Un nébuliseur est utilisé. Ce dispositif d'injection est constitué d'un capillaire par lequel le carburant est injecté, entouré par un *co-flow* annulaire d'air qui, sous l'effet des forces de cisaillement aérodynamique, *épluche* le cœur liquide pour former un spray particulièrement fin ([Lemaire et al., 2009](#)). Comme démontré dans la thèse de Romain Lemaire ([Lemaire, 2008](#)), l'intérêt de ce dispositif réside dans l'indépendance de la granulométrie du spray formé au carburant utilisé. Par contre, les forts débits d'injection d'air font de cette flamme une flamme de grande dimension et hautement turbulente. Dans le cadre du projet **SOOT**, nous avons réalisé sur ce brûleur une caractérisation complète des suies générées pour du carburant Diesel et Diester ([Yon et al., 2011](#)). Les résultats granulométriques et morphologiques sont reportés dans le tableau 4.1 et les propriétés optiques obtenues ont servi d'illustration dans la section 2.2.

La méthode de détermination relative de la fonction d'absorption  $E(m)$  reposant sur la mesure d'incandescence induite par laser à 2 longueurs d'ondes a également été appliquées à ces flammes. Les résultats ont montré un assez bon accord avec ceux obtenus par la méthode reposant sur l'analyse du spectre d'extinction décrite en section 2.2.

Dans le cadre du programme **TLC**, nous avons également étudié la granulométrie et la morphologie des particules de suie produites par des flammes gaz en chambre de combustion laminaire à pression variable (dispositif du DLR à Stuttgart, [Maugendre et al.](#)) et dans une chambre tubulaire d'injection de kérosène conduisant à une flamme spray turbulente (dispositif développé lors des travaux de thèse de David Vauchelles [2004](#), voir figure 4.3(a)).

On a notamment observé une corrélation forte entre la surpression dans la chambre tubulaire et le diamètre des sphérules primaires (figure 4.3). L'augmentation de la pression conduit à une réduction du libre parcours moyen et une augmentation de la vitesse des précurseurs favorisant la formation des sphérules primaires. Cependant, on note que, dans cette configuration, cette augmentation de pression ne suffit pas à favoriser une agrégation balistique puisque la dimension fractale n'est pas affectée par l'augmentation de pression ( $D_f = 1.73$  et  $1.70$  pour les surpressions respectives

de 3 et 5 bars). On observe également que l'augmentation de la surpression réduit la concentration ainsi que le mode de la distribution de taille des suies (nom montré ici).

Dans le cadre du projet **MERMOSE** nous nous attachons actuellement à caractériser la suie produite par un réacteur d'avion (Sam 146 du groupe Safran). La figure 2.3 présente les premiers résultats obtenus sur les particules générées par ce réacteur. Dans le cadre de ce projet, la suie générée par le dispositif *miniCAST* est également caractérisée pour différents points de fonctionnement afin de déterminer un point générant des particules les plus semblables possibles à celles générées par les moteurs d'avion.

Enfin, je terminerai cette section en mentionnant le projet **DIMOSOOT** financé par le CARNO ESP que je coordonne depuis janvier 2014. Ce projet vise à coupler la mesure de diffusion angulaire à la mesure LII. L'objectif applicatif de ce travail consiste à caractériser les particules de suies générées par le moteur à compression rapide *MCR* du CERTAM<sup>5</sup>. Ce moteur a l'intérêt de permettre d'accéder à des points de fonctionnement du moteur Diesel avec une très haute reproductibilité. Ces travaux en collaboration avec Damien Hébert et Baptiste Nicolas sont actuellement en cours.

### 3 Problématiques fondamentales sur la suie de combustion

Au-delà des applications incendie ou motoristes telles que précédemment exposées, je mène ou participe également à des études à vocations plus *fondamentales*. J'en donne ici un bref aperçu.

#### 3.1 Validation d'un modèle d'astrophysique sur l'explosion Coulombienne

Depuis 2011, j'ai participé à différentes campagnes de mesures de spectroscopie en rayon X sur la ligne Pléiades du synchrotron SOLEIL<sup>6</sup> (voir section 7). La première campagne pilotée par Bian Mitchell<sup>7</sup> avait pour objectif de valider expérimentalement un modèle d'irradiation des poussières interstellaires par des rayons X provenant du rayonnement d'étoiles *chaudes*. Ce modèle postule qu'après interaction avec un rayon X, lorsqu'un électron est libéré, un second électron (Auger) provenant d'un atome de carbone est amené à être multidiffusé à l'intérieur de la structure agrégée de la poussière libérant ainsi des électrons secondaires. Étant donné les distances inter-sphérules et les intenses champs électriques induits, un troisième électron pouvait être émis, cette fois-ci par émission de champ. Ce mécanisme va conduire à une charge électrostatique intense de la particule qui devrait provoquer l'explosion Coulombienne de la particule. Pour observer cette explosion Coulombienne, nous avons injecté des nanoparticules de suies générées par le PALAS GFG1000 dans la chambre d'interaction de la ligne pléiades et avons procédé à des mesures de spectroscopie de masse à temps de vol (TOF-MS<sup>8</sup>). Nous nous attendions en effet qu'au seuil d'énergie du Carbone (262.4 eV), les fragments de particules pourraient-être détectés par mesures TOF-MS. Il s'est avéré que l'injection focalisée de nanoparticules dans une enceinte n'était pas triviale aboutissant au projet *ALF* dédié à la

5. Centre d'étude et de recherche technologique en aérothermique et moteurs

6. <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/PLEIADES>

7. de l'université de Rennes 1

8. *Time of Flight Mass Spectrometry*

caractérisation des lentilles aérodynamiques, décrit en section 4.3. Au cours de ces essais, aucune trace d'ionisation collective n'a été observée.

### 3.2 Hygroscopicité de la suie

Cependant, la faisabilité d'une injection en phase gaz d'un aérosol de type suie dans une chambre sous vide et son interaction avec un rayon X ont été faites. Cela a ouvert à une poursuite de nos collaborations en 2012 et 2013 avec F.-X. Ouf<sup>9</sup>, O. Sublemontier<sup>10</sup>, B. Mitchel, P. Parent et D. Ferry du Cinam<sup>11</sup> et l'équipe de la ligne Pléiades (C. Miron, C. Nicolas, M. Patanen). Lors de ces nouveaux essais, nous nous sommes attachés à l'étude de la réactivité de particules de suie par des mesures XPS<sup>12</sup> et XANES<sup>13</sup> (voir figure 4.4). En effet, les mesures XPS permettent l'identification de fonctionnalités chimiques attachées à la surface de la particule (moins de 5 nm depuis la surface) fixant ainsi leur hydroscopicité (Vander Wal et al., 2011). Les mesures XANES sont plus rapides et nous donnent une information sur la composition élémentaire et l'environnement local des atomes. Nous nous sommes donc attachés à appliquer ces diagnostics sur la suie produite par le miniCAST pour différentes configurations d'alimentations en gaz, favorisant ou non la teneur en composés organiques de la suie. Nous avons également observé l'effet du passage de l'aérosol au-dessus d'un lit de butanol ou encore regardé l'impact du passage par un dessiccateur. Si l'application de ces diagnostics avait déjà été menée sur des particules de suie déposées sur substrats, à notre connaissance, il s'agirait là des premières mesures effectuées en phase aérosols sur des suies fraîchement générées (analyse *en ligne*).

La figure 4.5 présente les spectres XANES obtenus pour quatre ratios OC/TC correspondant à des teneurs en composés organiques différents. On observe notamment une dérive vers les plus faibles énergies de la région C=C lorsque le taux OC augmente, associé à une diminution notable de l'intensité au-delà de 292 eV. Les spectres XPS (non présentés) tenteraient à montrer que la phase organique carbonée serait située préférentiellement à la surface des agrégats plutôt que dans la masse.

### 3.3 Influence des additifs dans les flammes

Lors d'un projet récent piloté par S. di Stasio<sup>14</sup>, j'ai participé à des expériences sur une autre ligne de lumière du synchrotron SOLEIL, la ligne Swing qui permet la mesure SAXS<sup>15</sup>. Cette technique est, sur le principe, similaire à la diffusion angulaire que j'ai développé au CORIA mais exploite le rayonnement synchrotron. Cette technique couvre ainsi des gammes de tailles bien inférieures et autorise l'étude des précurseurs des particules de suie. Un autre avantage de cette technique est que le spectre de diffusion est obtenu instantanément (mesure lointaine sur une barrette CCD) ce qui permet l'obtention d'un grand nombre de mesures en un temps court. Dans le cadre de ce projet, nous souhaitons observer l'influence de différents additifs

---

9. IRSN

10. CEA

11. <http://www.cinam.univ-mrs.fr/cinam/index.php>

12. X-ray Photoemission Spectroscopy, K. Siegbahn, noel, 1981

13. X-ray Absorption Near Edge Structure, Bianconi et al. 1982, encore appelé NEXAFS pour Near Edge X-ray Absorption Fine Structure

14. <http://www.im.cnr.it/IMR2/?lang=en>

15. Small Angle X-ray Scattering

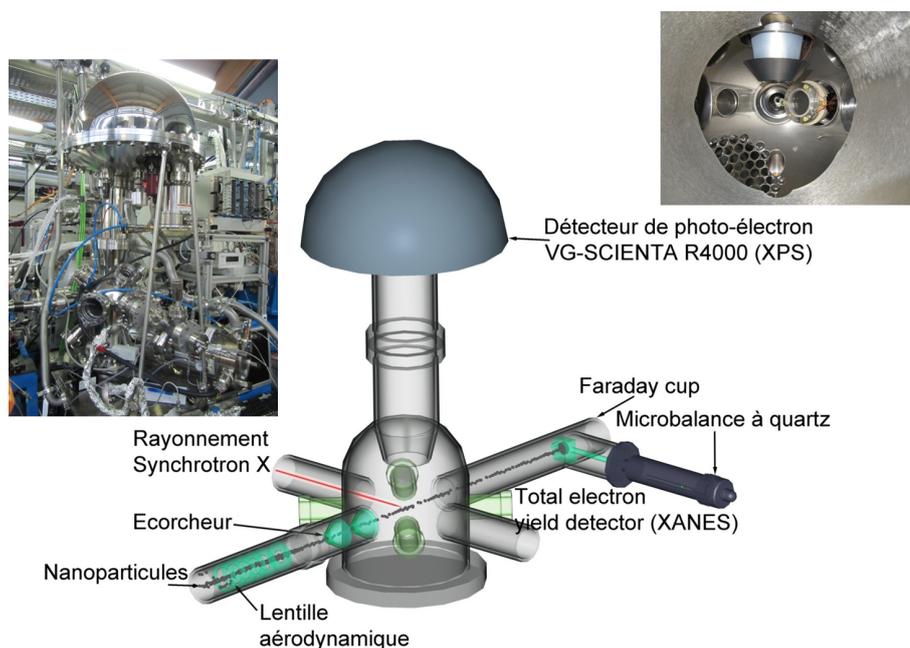


FIGURE 4.4 – Dispositif expérimental des mesures XANES et XPS menées sur la ligne Pléiades du synchrotron Soleil - Ouf et al. (2013).

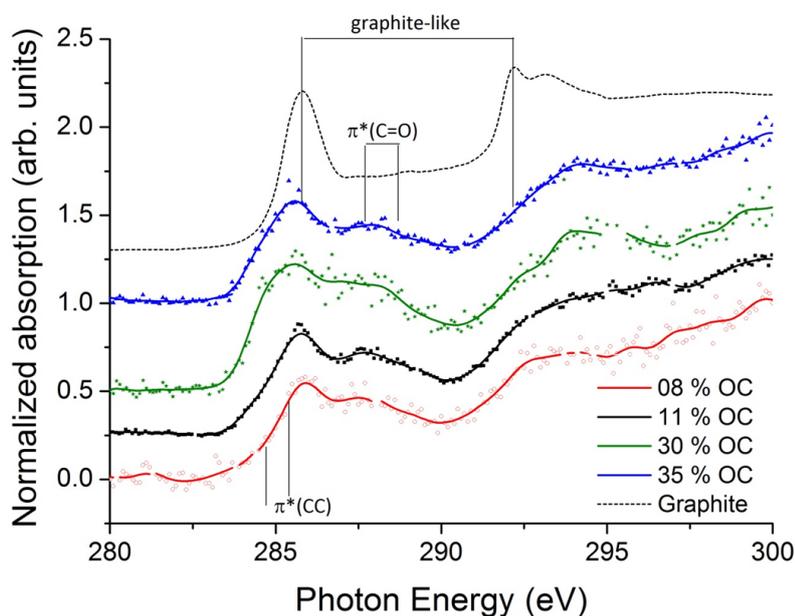


FIGURE 4.5 – Résultats des mesures XANES - Ouf et al. (2013).

(eau, composés alcalins KCL, CsCL...) sur la dynamique de formation de la suie, de façon à mieux comprendre le rôle des ions et de la charge des électrons libres dans le processus de formation et d'agrégation des précurseurs de la suie.

Pour ce faire, nous avons utilisé un dispositif similaire à celui présenté en figure 4.2 constitué d'un brûleur Mc Kenna *troué* permettant la génération d'une flamme riche d'éthylène pré-mélangée, au centre de laquelle est injecté un aérosol fin contenant différents composés chimiques. Les spectres SAXS ont été à chaque fois récoltés à

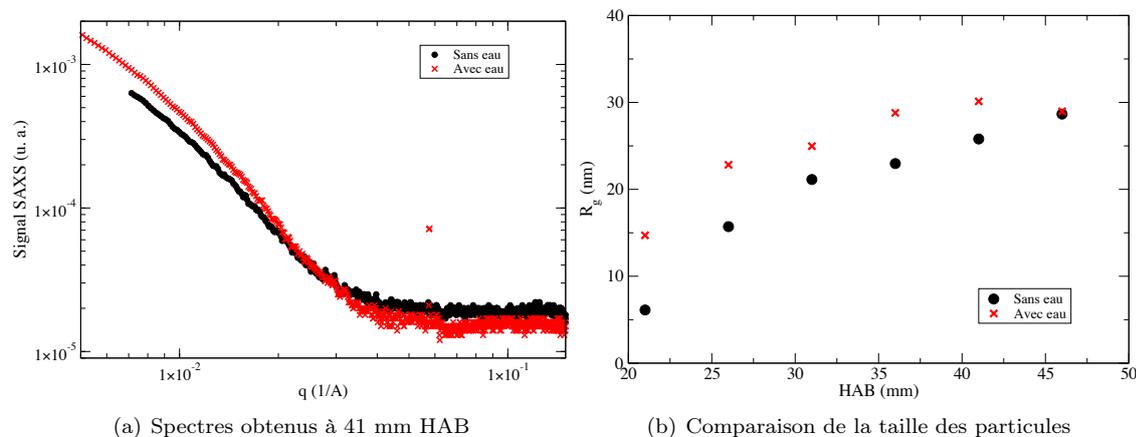


FIGURE 4.6 – Exemple de spectres SAXS et évolution du rayon de giration en fonction de la hauteur au-dessus du brûleur pour une flamme de pré-mélange d'éthylène dopée ou non en eau.

différentes hauteurs au-dessus du brûleur.

Des exemples de spectres obtenus à 41 mm au-dessus du brûleur avec ou sans addition d'un brouillard d'eau sont présentés dans la figure 4.6(a). On observe un comportement du signal diffusé modifié en présence d'eau. À l'aide d'un traitement des signaux reposant sur méthodologie introduite par [Beaucage \(1995\)](#), il est possible de déterminer un rayon de giration représentatif des particules à chaque hauteur avec ou sans l'addition d'eau (4.6(b)). On observe notamment qu'en présence d'eau, les particules sont plus grosses. La présence de l'eau n'affecte pas le processus de combustion que sur le plan chimique puisque la température de flamme peut être affectée. Ces résultats sont à ce jour en cours de traitement.

### 3.4 Adsorption des HAPs

Nous avons vu en section 1.1 que les HAPs étaient considérés comme des éléments clés de la formation et de la croissance des particules de suie. Ces cycles aromatiques ont été détectés au sein de la suie par des procédés d'extraction et d'analyse lourds (expansion supersonique ou désorption laser, photo ionisation et spectrométrie de masse à temps de vol, voir [Faccinnetto et al., 2011](#)). Ces larges molécules sont, pour certaines, également détectables de façon *in-situ* dans les flammes via leurs spectres d'émission associés à la fluorescence induite par laser (LIF [Orain et al., 2011](#), [Le-maire et al., 2009](#)) mais cette technique ne permet pas encore une caractérisation quantitative. On constate donc, qu'à ce jour, aucun diagnostic optique n'est capable de déterminer de façon *in-situ* et quantitative le type de HAPs présent à l'intérieur ou en surface de la suie. A fortiori, le taux de HAPs adsorbés par la suie n'est pas connu alors que ce dernier représente une information essentielle pour la compréhension des mécanismes de formation et pour l'évaluation des modèles. La raison principale est que l'on ne dispose pas, à ce jour, de particules étalon pour ces diagnostics, permettant d'associer leur réponse à un taux donné de HAPs et à des HAPs différents.

C'est dans ce contexte que j'ai engagé avec le laboratoire CIMAP<sup>16</sup> un projet d'étude visant à mettre au point un dispositif permettant la mise en contact des particules de suie maîtrisées (composition, taille et morphologie) avec des HAPs de

16. <http://cimap.ensicaen.fr/>

natures et de tailles contrôlées. Ce projet intitulé **CAHAPS** pour "*Caractérisation en ligne de l'Adsorption d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques par les suies*", financé par le LABEX EMC<sup>3</sup><sup>17</sup>, représente une phase préliminaire de démonstration de la faisabilité de générer des particules étalons par une approche « bottom-up » et de la capacité à caractériser le taux de HAPs adsorbés par les agrégats de particules de carbone amorphe.

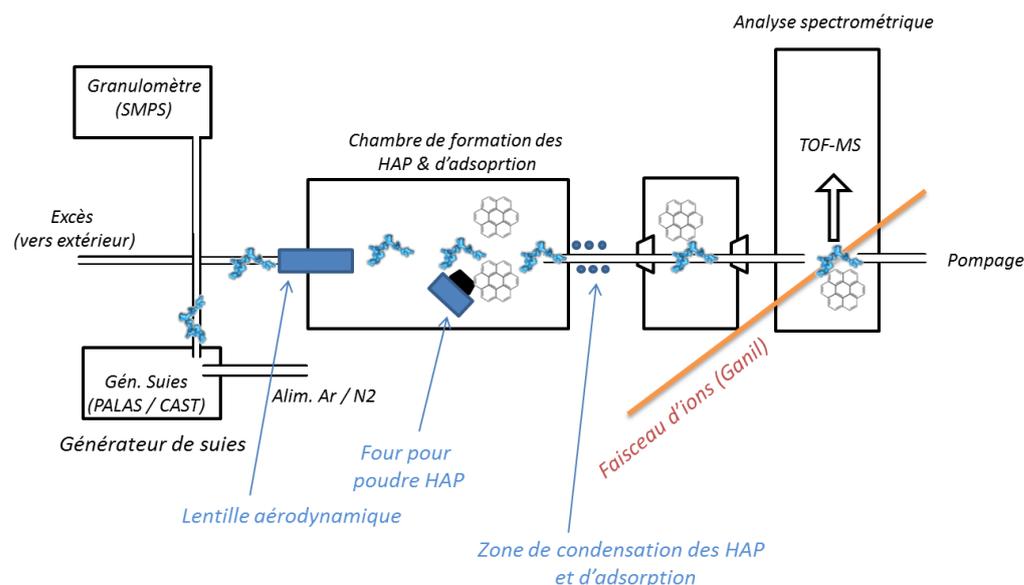


FIGURE 4.7 – Schéma du montage expérimental du projet CAHAPS - Yon et al. (2014b).

Le montage expérimental est décrit dans la figure 4.7. Les nanoparticules générées par le PALAS GFG 1000 sont injectées à l'aide d'une lentille aérodynamique dans la chambre d'agrégation des HAPs. Les HAPs (Anthracène C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> ou Pyrène C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>) sont déposés à l'état de poudres dans un creusé qui, chauffé, produit aérosol de HAPs dans la chambre. Les nanoparticules et les HAPs sont ensuite transportés dans un canal de condensation refroidi à l'azote liquide. Dans ce canal, les HAPs s'agglomèrent pour former de grosses molécules de HAPs (monomères, dimères,...) (Zimmerman, 1994) et certaines de ces molécules sont adsorbées par les particules de suie. L'ensemble (suie + HAPs) croise ensuite un faisceau d'ions (Ar<sup>9+</sup> - GANIL). Ce dernier permet l'ionisation des HAPs ainsi que des particules de suie. Les particules ainsi ionisées positivement sont transportées et sondées par un spectromètre de masse à temps de vol (Chandezon et al., 1994).

Un exemple de résultat est présenté en figure 4.8. On y observe les spectres des monomères, dimères et trimères pour deux HAPs en présence ou non des agrégats de suie générés par le PALAS GFG1000. On y observe notamment que la concentration en HAPs est bien réduite en présence de suie du fait de l'adsorption d'une certaine quantité de ces HAPs par les particules de suie. La concentration des monomères est réduite de 3.6% et 15.5% respectivement pour l'anthracène et le pyrène indiquant une capacité d'adsorption prépondérante pour le pyrène dans les conditions de températures adoptées. En revanche, le dimère de l'anthracène est plus adsorbé (16.4%) que celui du pyrène (3.2%). L'adsorption des trimères est, pour les deux HAPs, de

17. <http://www.labex-emc3.fr/emc3-en-bref/>

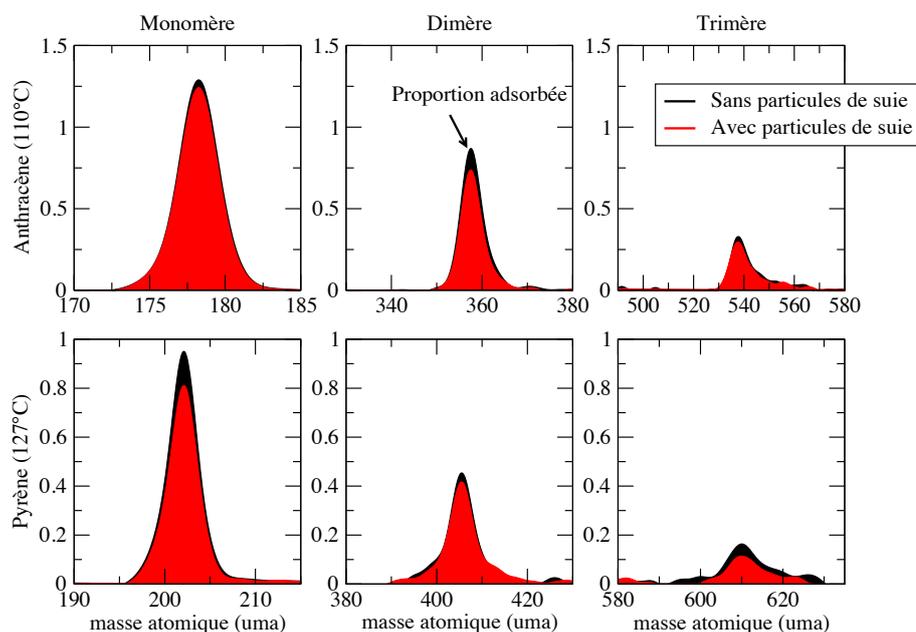


FIGURE 4.8 – Spectroscopie des HAPs d’anthracène et de pyrène en présence ou non des suies - [Yon et al. \(2014b\)](#).

l’ordre de 3 fois plus forte que celle du monomère (9.6% pour l’anthracène et 48.6% pour le pyrène).

L’interprétation de ces résultats met en jeux des modèles d’agrégation (tels que l’équation 2.18) entre monomères, dimères et trimères auxquels on ajoute un terme de perte par adsorption sur les agrégats de suie.

## 4 Perspectives

Sur le volet de l’application des diagnostics optiques développés au CORIA, l’objectif à moyen terme est de pouvoir appliquer ces diagnostics de façon couplée à des systèmes de combustion de plus en plus réalistes et par la même, de plus en plus difficiles à mettre en œuvre. Le projet **DIMOSOOT** représente bien cette tendance. Cela consiste également à mettre en œuvre des outils d’interprétation des signaux mesurés (que ce soit par la métrologie optique ou non optique) pour des particules de suies elles-mêmes plus complexes, c’est à dire dont la morphologie s’éloigne des agrégats idéaux en contact ponctuel, mais également de compositions moins pures que celle de la suie *mature* majoritairement étudiée jusqu’ici.

Sur l’aspect plus fondamental de la compréhension des processus physicochimiques de la combustion, un certain nombre d’actions est d’ores déjà envisagé. Toutes ces actions relèvent de la stratégie déjà engagée dans le projet **CAHAPS**. C’est à dire une stratégie visant à agir sur des particules de suie parfaitement identifiées et caractérisées (telles que générées par le *miniCAST* ou le *PALAS GFG1000*) de façon à séparer les processus d’intérêt (approche *Bottom up*) :

- Nous avons vu, par exemple, que l’adsorption des HAPs par la suie pouvait se faire en faisant cohabiter des suies de carbone amorphe avec des HAPs. Ce procédé devra être exploité de façon à observer l’influence des HAPs absorbés par la suie sur ses propriétés optiques ou encore sur les spectres de fluorescence

de ces particules.

- Une étude sur l'oxydation des suies sera également engagée sur ce même principe. En effet, en injectant des suies telles que générées par le *miniCAST* au centre d'un brûleur Mc Kenna *troué*, on pourra étudier la distribution de taille de ces suies tout au long de leur transit le long d'une flamme.
- la même approche pourra être utilisée afin d'étudier l'influence de l'ajout d'une phase organique autour de la suie sur ses propriétés optiques.



---

# CONCLUSION

---

La génération des agrégats de nanoparticules, intentionnelle ou non, représente un enjeu environnemental, sanitaire et économique majeur. Les particules de suie produites lors des procédés de combustion représentent une famille de nano aérosols de première importance. En effet, de par la quantité extravagante de particules émises par les automobiles, avions, incendies mais aussi par leur impact sur le climat ou la santé, ces particules ne peuvent être ignorées et les normes continueront à évoluer dans le sens d'une réduction massive des émissions de suie.

Pour ces raisons, il est indispensable de se doter de moyens de caractérisation fiables robustes et, si possible, *in-situ* et en phase gaz. La métrologie laser dispose de tous les atouts nécessaires pour remplir ces objectifs. Mais de nombreux développements sont nécessaires, notamment pour une interprétation quantitative des signaux provenant de l'interaction laser-particules.

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit contribue modestement à cet effort de caractérisation et de métrologie (optique ou non) des particules de suie.

Si jusqu'ici les avancées dans l'interprétation des mesures ont principalement consisté à tenir compte de la structure agrégats fractals de ces particules au sens mathématique du terme (objets idéaux), il apparaît évident que les contributions à venir consisteront à tenir compte d'une morphologie plus réaliste (agglomérée, phases absorbées, structure cristalline ou amorphe, composition chimique ...). Dans cet objectif, seul le couplage de différentes techniques de mesures devrait permettre l'obtention d'informations complémentaires, nécessaires à une caractérisation plus fine de ces particules.

Du point de vue des applications, il apparaît également évident que les recherches académiques vont se focaliser sur des sources de production de plus en plus complexes. En effet, l'immense majorité des études de caractérisation des particules de suie ont jusqu'ici été menées sur des flammes de laboratoire (bruleur MC Kenna, flamme de prémélange...). Si de telles études sont encore nécessaires à l'élaboration de modèles et de simulations numériques, les problématiques telles que l'incendie mettent en scène des scénarios bien plus complexes (composition de divers matériaux solides, conditions de combustion sur ou sous ventilées, ...) qui ouvrent de vastes perspectives d'applications. Enfin, il ne faut pas négliger le potentiel d'application des développements métrologiques induits par l'étude de la suie à d'autres sources de nanoparticules telles que les nanoparticules manufacturées, dont les applications ne sont à ce jour que balbutiantes...



---

# BIBLIOGRAPHIE

---

- B. Al Zaitone, H.J. Schmid, and W. Peukert. Simulation of structure and mobility of aggregates formed by simultaneous coagulation, sintering and surface growth. *Journal of Aerosol Science*, 40(11) :950–964, 2009.
- Michael D. Allen and Otto G. Raabe. Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved millikan apparatus. *Aerosol Science and Technology*, 4(3) :269–286, 1985.
- G. Beaucage. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 28(6) :717–728, 1995.
- S. Beresnev and V. Chernyak. Thermophoresis of a spherical particle in a rarefied gas : Numerical analysis based on the model kinetic equations. *Physics of fluids*, 7 :1743, 1995.
- A. Bescond, J. Yon, T. Girasole, C. Jouen, C. Rozé, and A. Coppalle. Numerical investigation of the possibility to determine the primary particle size of fractal aggregates by measuring light depolarization. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 126(0) :130–139, 2013a.
- A. Bescond, J. Yon, and C. Rozé. Virtual generation of realistic soot particles : Impact to their optical properties. In *ELS*, 2013b.
- A. Bescond, J. Yon, F.-X. Ouf, D. Ferry, D. Delhayé, D. Gaffié, A. Coppalle, and C. Rozé. Automated determination of aggregates primary particle size distribution by tem image analysis : application to soot. *Aerosol Science and Technology*, 2014.
- H. Bockhorn. *Soot formation in combustion : mechanisms and models*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-Vch, 2008.
- A.M. Brasil, T.L. Farias, and M.G. Carvalho. A recipe for image characterization of fractal-like aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 30(10) :1379, 1999.
- E. Brugiere. *Le spectromètre thermophorétique circulaire, un nouvel instrument pour mesurer la thermophorèse : Application aux aggrégats de suies de morphologie fractale*. PhD thesis, 2012.

- E. Brugière, F. Gensdarmes, F.-X. Ouf, J. Yon, A. Coppalle, and D. Boulaud. Design and performance of a new device for the study of thermophoresis : The radial flow thermophoretic analyser. *Journal of Aerosol Science*, 61(0) :1–12, 2013.
- E. Brugière, F. Gensdarmes, F.-X. Ouf, J. Yon, and A. Coppalle. Increase in thermophoretic velocity of carbon aggregates as a function of particle size. *Journal of Aerosol Science*, 2014.
- D. W. Burr, K. J. Daun, O. Link, K. A. Thomson, and G. J. Smallwood. Determination of the soot aggregate size distribution from elastic light scattering through bayesian inference. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(6) :1099–1107, 2011.
- C. Caumont-Prim. *Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suie par analyse du spectre d’extinction et de diffusion angulaire de la lumière*. Ecole doctorale spmii, 2013.
- C. Caumont-Prim, J. Yon, A. Coppalle, F.-X. Ouf, and K.-F. Ren. Measurement of aggregates’ size distribution by angular light scattering. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, (0), 2012.
- R. K. Chakrabarty, H. Moosmuller, W. P. Arnott, M. A. Garro, J. G. Slowik, E. S. Cross, J.-H. Han, P. Davidovits, T. B. Onasch, and D. R. Worsnop. Light scattering and absorption by fractal-like carbonaceous chain aggregates : comparison of theories and experiment. *Applied Optics*, 46(28) :6990–7006, 2007.
- F Chandezon, B Huber, and C Ristori. A new regime wiley-mclaren time of flight mass spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 65(11) :3344–3353, 1994.
- T.T. Charalampopoulos, H. Chang, and B. Stagg. The effects of temperature and composition on the complex refractive index of flame soot. *Fuel*, 68(9) :1173–1179, 1989.
- Z. Chen, P. Sheng, D. A. Weitz, H. M. Lindsay, M. Y. Lin, and P. Meakin. Optical properties of aggregate clusters. *Phys. Rev. B*, 37(10) :5232–5235, 1988. PRB.
- A Coppalle, F.-X. Ouf, M. Weill, J Yon, and J. Vendel. Measurement of the optical properties of soot particles. application to the optical index determination taking into account their agglomerate structure. In *Eurotherm78 ? Computational Thermal Radiation in Participating Media II*, 2006.
- W. H. Dalzell and A. F. Sarofim. Optical constants of previous termsootnext term and their application to heat-flux calculations. *Journal of Heat Transfer*, 91 : 100–104, 1969.
- S. De Iuliis, S. Maffi, F. Cignoli, and G. Zizak. Three-angle scattering/extinction versus tem measurements on  $\frac{1}{2}$ soot in premixed ethylene/air flame. *Applied Physics B*, 102 :891–903, 2011.
- D. Delhaye. *Détermination expérimentale des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suies émises par des turboréacteurs d’avion*. PhD thesis, 2007.

- S. di Stasio. In-situ optical characterization of agglomerated soot in ethylene flame : Relevance of the depolarized light scattering. *Journal of Aerosol Science*, 29 (Supplement 2) :S1319–S1320, 1998.
- S. di Stasio. Feasibility of an optical experimental method for the sizing of primary spherules in sub-micron agglomerates by polarized light scattering. *Applied Physics*, 70 :8, 2000.
- S. di Stasio. Observation of restructuring of nanoparticle soot aggregates in a diffusion flame by static light scattering. *Journal of Aerosol Science*, 32(4) :509–524, 2001.
- S. di Stasio and P. Massoli. A dissymmetry ratio optical technique as applied to scattering pattern recognition of differently shaped soot aggregates. *Particle & Particle Systems Characterization*, 15(2) :90–99, 1998.
- R. A. Dobbins and C. M. Megaridis. Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates. *Applied Optics*, 30(33) :4747–4754, 1991.
- R. A. Dobbins, G. W. Mulholland, and N. P. Bryner. Comparison of a fractal smoke optics model with light extinction measurements. *Atmospheric Environment*, 28 (5) :889–897, 1994.
- B. T. Draine and P. J. Flatau. User guide for the discrete dipole approximation code `ddscat 7.1` (<http://arxiv.org/abs/1002.1505>). 2010.
- C. Dumouchel and S. Grout. Application of the scale entropy diffusion model to describe a liquid atomization process. *International Journal of Multiphase Flow*, 35(10) :952–962, 2009.
- C. Dumouchel, J. Cousin, and S. Grout. Analysis of two-dimensional liquid spray images : The surface-based scale distribution. *Journal of Flow Visualization and Image Processing*, 15(1), 2008.
- M.L. Eggersdorfer, D. Kadau, H.J. Herrmann, and S.E. Pratsinis. Multiparticle sintering dynamics : from fractal-like aggregates to compact structures. *Langmuir*, 27(10) :6358, 2011.
- A. Faccinetto, P. Desgroux, M. Ziskind, E. Therssen, and C. Focsa. 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. *Combustion and Flame*, 158(2) :227–239, 2011.
- T. L. Farias, Ü. Ö. Köylü, and M. G. Carvalho. Range of validity of the rayleigh debye gans theory for optics of fractal aggregates. *Appl. Opt.*, 35(33) :6560–6567, 1996.
- AV Filippov. Drag and torque on clusters of n arbitrary spheres at low reynolds number. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1) :184–195, 2000.
- M. Francis, J.B. Renard, E. Hadamcik, B. Couté, B. Gaubicher, and M. Jeannot. New studies on scattering properties of different kinds of soot and carbon-black. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(11) :1766–1775, 2011.

- M. Frenklach, S. W. Clary, William C. Gardiner Jr, and S. E. Stein. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. *Symposium (International) on Combustion*, 20(1) :887–901, 1985.
- S.K. Friedlander. *Smoke, dust, and haze Second edition*, volume 198. Oxford University Press New York, New-York, 2000.
- S. Gangopadhyay, I. Elminyaw, and C. M. Sorensen. Optical structure factor measurements of soot particles in a premixed flame. *Applied Optics*, 30(33) :4859–4864, 1991.
- Z. G. Habib and P. Vervisch. On the refractive index of soot at flame temperature. *Combustion Science and Technology*, 59(4) :261–261, 1988.
- S. Hayashi, Y. Hisaeda, Y. Asakuma, H. Aoki, T. Miura, H. Yano, and Y. Sawa. Simulation of soot aggregates formed by benzene pyrolysis. *Combustion and flame*, 117(4) :851–860, 1999.
- D. Hébert. *Etude de la combustion des matériaux solides, application à la sécurité incendie*. Ecole doctorale spmii, 2012.
- D. Hebert, A. Coppalle, and M. Talbaut. 2d soot concentration and burning rate of a vertical pmma slab using laser-induced incandescence. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2012.
- W. R. Heinson, C. M. Sorensen, and A. Chakrabarti. Computer simulation of aggregation with consecutive coalescence and non-coalescence stages in aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 44(5) :380–387, 2010.
- W. R. Heinson, C. M. Sorensen, and A. Chakrabarti. A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 375(1) :65–69, 2012.
- S. S. Iyer, T. A. Litzinger, S. Y. Lee, and R. J. Santoro. Determination of soot scattering coefficient from extinction and three-angle scattering in a laminar diffusion flame. *Combustion and Flame*, 149(1-2) :206–216, 2007.
- Mark Z Jacobson. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409(6821) :695–697, 2001.
- R. Jullien and R. Botet. *Aggregation and fractal aggregates*, volume 101. World Scientific Singapore, 1987.
- Ü. Ö. Köylü and G. M. Faeth. Radiative properties of flame-generated soot. *J. Heat Transfer*, 115(2), 1993.
- Ü. Ö. Köylü and G. M. Faeth. Optical properties of soot in buoyant laminar diffusion flames. *J. Heat Transfer*, 116(4) :971–979, 1994.
- ÜÖ Köylü, GM Faeth, TL Farias, and MG Carvalho. Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100(4) :621–633, 1995.
- S. S. Krishnan, K.-C. Lin, and G. M. Faeth. Optical properties in the visible of overfire soot in large buoyant turbulent diffusion flames. *Journal of heat transfer*, 122(3) :517–524, 2000.

- S. C. Lee and C. L. Tien. Optical constants of soot in hydrocarbon flames. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 18, pages 1159–1166. Elsevier, 1981.
- R. Lemaire. *Etude de l'impact de la combustion de différents types de carburants sur les caractéristiques physico-chimiques des particules de suie par couplage de l'Incandescence et de la Fluorescence Induite par Laser*. PhD thesis, 2008.
- R. Lemaire, M. Maugendre, T. Schuller, E. Therssen, and J. Yon. Original use of a direct injection high efficiency nebulizer for the standardization of liquid fuels spray flames. *Review of Scientific Instruments*, 80 :105105, 2009.
- L. Liu, M. I. Mishchenko, and W. Patrick Arnott. A study of radiative properties of fractal soot aggregates using the superposition t-matrix method. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 109(15) :2656–2663, 2008.
- P. Liu, P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, and P. H. McMurry. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence : I. theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Science and Technology*, 22 (3) :293–313, 1995a.
- P. Liu, P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, and P. H. McMurry. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence : II. experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Science and Technology*, 22(3) :314–324, 1995b.
- D. Lottin. *Dimensions fractales, morphologie et caractéristiques dimensionnelles 2D et 3D d'agrégats de nanoparticules de suie aéronautique : Etude par microscopie électronique en transmission et tomographie électronique*. PhD thesis, 2013.
- N. Lu and C. M. Sorensen. Depolarized light scattering from fractal soot aggregates. *Physical Review E*, 50(4), 1994.
- D. W. Mackowski. Electrostatics analysis of radiative absorption by sphere clusters in the rayleigh limit : application to soot particles. *Appl. Opt.*, 34(18) :3535–3545, Jun 1995. doi : 10.1364/AO.34.003535. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-34-18-3535>.
- M. Maugendre. *Etude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester*. Ecole doctorale spmii, 2009.
- M. Maugendre, A. Coppalle, J. Yon, K.-P. Geigle, and R. Stirn. Ethylene flame : effects of pressure on soot properties. In *EAC*. Présenté par Mathieu.
- M. Maugendre, J. Yon, A. Coppalle, and F.-X. Ouf. Measurement of the optical properties of soot particles. application to the optical index determination taking into account their agglomerate structure. In *Eurotherm (5th European Thermal-Sciences Conference)*, 2008. Présenté par Alexis.
- P. H. McMurry, X. Wang, K. Park, and K. Ehara. The relationship between mass and mobility for atmospheric particles : A new technique for measuring particle density. *Aerosol Science & Technology*, 36(2) :227–238, 2002.

- M. Mishchenko, G. Videen, V. A. Babenko, N. G. Khlebtsov, and T. Wriedt. T-matrix theory of electromagnetic scattering by particles and its applications : a comprehensive reference database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 88(1-3) : 357–406, 2004.
- M. Orain, P. Baranger, B. Rossow, and F. Grisch. Fluorescence spectroscopy of naphthalene at high temperatures and pressures : implications for fuel-concentration measurements. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 102(1) :163–172, 2011.
- F.-X. Ouf. *Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie*. PhD thesis, 2005.
- F.-X. Ouf, A. Coppalle, J. Vendel, M. Weill, and J. Yon. Determination in the visible and near-infrared wavelengths of the mass specific extinction coefficient and optical index of soot particles produced by turbulent diffusion flames. In *IAC*, 2006a.
- F.-X. Ouf, A. Coppalle, J. Vendel, M. Weill, and J. Yon. Determination of the effective density of fractal aggregates by serial analysis of electrical mobility and aerodynamic diameters. In *International Aerosol Conference (IAC)*, 2006b.
- F.-X. Ouf, J. Vendel, A. Coppalle, M. Weill, and J. Yon. Comparison of two different methods for the determination of the fractal dimension of soot aggregates : TEM measurements and serial analysis of the aerodynamic and electrical mobility diameters. In *IAC*, 2006c.
- F.-X. Ouf, A. Coppalle, J. Yon, and J. Vendel. Measurement of the mass specific extinction coefficient of acetylene, toluene and polymethyl methacrylate soot particles in visible and near-infrared wavelengths. In *IAFSS (The 9th International Symposium on Fire Safety Science )*, 2008a. Présenté par Alexis.
- F.-X. Ouf, J. Vendel, A. Coppalle, M. Weill, and J. Yon. Characterization of soot particles in the plumes of over-ventilated diffusion flames. *Combust. Sc. and Techn.*, 180(4) :674–698, 2008b.
- F.-X. Ouf, J. Yon, P. Ausset, A. Coppalle, and M. Maille. Influence of sampling and storage protocol on fractal morphology of soot studied by transmission electron microscopy. *Aerosol Science and Technology*, 44(11) :1005–1017, 2011.
- F.-X. Ouf, J. Yon, G. Frebourg, and S. Pontreau. Visualisation d'agrégats de nanoparticules en microscopie électronique à transmission : De la 2d à la 3d. In *CFA*, 2012.
- F.-X. Ouf, F.-A. Barreda, A. Coppalle, D. Ferry, X.-J. Liu, B. Marcillaud, C. Miron, J. Mitchell, T. Mostefaoui, C. Nicolas, M. Patanen, P. Parent, E. Robert, O. Sublemontier, and J. yon. Etude par rayonnement synchrotron x d'aérosols carbonés nanostructures fraîchement émis. In *CFA*, 2013.
- K. Park, D.B. Kittelson, and P.H. McMurry. Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (tem) : Relationships to particle mass and mobility. *Aerosol Science and Technology*, 38(9) :881–889, 2004.
- F. Pierce, C. Sorensen, and A. Chakrabarti. Computer simulation of diffusion-limited cluster-cluster aggregation with an epstein drag force. *Physical Review E*, 74(2), 2006.

- M. Pourprix. Electrostatic detector of aerosol particles, May 26 1992. US Patent 5,117,190.
- M. Pourprix. Electrical mobility selector of charged particles, January 7 1997. US Patent 5,592,096.
- S.N. Rogak, R.C. Flagan, and H.V. Nguyen. The mobility and structure of aerosol agglomerates. *Aerosol Science and Technology*, 18(1) :25–47, 1993.
- G Schkolnik, D Chand, A Hoffer, MO Andreae, C Erlick, E Swietlicki, and Y Rudich. Constraining the density and complex refractive index of elemental and organic carbon in biomass burning aerosol using optical and chemical measurements. *Atmospheric Environment*, 41(5) :1107–1118, 2007.
- M. Shapiro, P. Vainshtein, D. Dutcher, M. Emery, M. Stolzenburg, DB Kittelson, and PH McMurry. Characterization of agglomerates by simultaneous measurement of mobility, vacuum aerodynamic diameter and mass. *Journal of Aerosol Science*, 44 :24–45, 2012.
- C. M. Sorensen. The mobility of fractal aggregates : A review. *Aerosol Science and Technology*, 45(7) :765–779, 2011.
- C. M. Sorensen, J. Cai, and N. Lu. Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregates in flames. *Applied Optics*, 31(30) :6547–6557, 1992.
- C.M. Sorensen. Light scattering by fractal aggregates : a review. *Aerosol Science & Technology*, 35(2) :648–687, 2001.
- C.M. Sorensen and G.C. Roberts. The prefactor of fractal aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186(2) :447–452, 1997.
- J. Teixeira. Small-angle scattering by fractal systems. *Journal of Applied Crystallography*, 21(6) :781–785, 1988.
- P. Vainshtein and M. Shapiro. Mobility of permeable fractal agglomerates in slip regime. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2) :501–509, 2005.
- P. Van Hulle. *Caracterisation des aerosols emis par la combustion des hydrocarbures : Application a la mesure de l'indice de refraction des suies*. PhD thesis, 2002.
- P. Van-Hulle, M. Talbaut, M. Weill, and A. Coppalle. Inversion method and experiment to determine the soot refractive index : application to turbulent diffusion flames. *Measurement Science and Technology*, 13(3) :375, 2002.
- R. L Vander Wal, V. M. Bryg, and M. D. Hays. Xps analysis of combustion aerosols for chemical composition, surface chemistry, and carbon chemical state. *Analytical chemistry*, 83(6) :1924–1930, 2011.
- D. Vauchelles. *Etude de la stabilité et des émissions polluantes des flammes turbulentes de prémélange pauvre à haute pression appliquées aux turbines à gaz*. PhD thesis, 2004.
- G. Wang and C. M. Sorensen. Experimental test of the rayleigh ?debye ?gans theory for light scattering by fractal aggregates. *Appl. Opt.*, 41(22) :4645–4651, 2002.

- J. Warnatz, U. Maas, and R.W. Dibble. *Combustion : physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*. Springer, Berlin, 2006.
- M. Wentzel, H. Gorzawski, K. H. Naumann, H. Saathoff, and S. Weinbruch. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34(10) :1347–1370, 2003.
- K. Willeke and P.A. Baron. *Aerosol measurement. principles, techniques and applications*, 1993.
- M. Wozniak, F. R. A. Onofri, S. Barbosa, J. Yon, and J. Mroczka. Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from tem images. *Journal of Aerosol Science*, 47(0) :12–26, 2012.
- Y. Xu. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres : far field. *Applied Optics*, 36(36) :9496–9508, 1997.
- Bo Yang and Ü. Ö. Köylü. Soot processes in a strongly radiating turbulent flame from laser scattering/extinction experiments. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 93(1-3) :289–299, 2005.
- J. Yon. Génération d’un code d’agrégation de type dlca et étude des transpositions des propriétés physiques des suies mesurées en 2d aux valeurs en 3d. Technical report, CORIA, 2009.
- J. Yon, C. Rozé, T. Girasole, A. Coppalle, and L. Mees. Extension of rdg-fa for scattering prediction of aggregates of soot taking into account interactions of large monomers. *Part. Part. Syst. Char.*, 25(1) :54–67, 2008.
- J. Yon, F.-X. Ouf, A. Coppalle, and M. Talbaut. Etude de la cinétique d’agglomération des nanoparticules et de leurs propriétés morphologiques à l’aide d’un code dlca. *CFA*, 2010.
- J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle, and K.-F. Ren. Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and lii measurements. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 104(2) :253–271, 2011.
- J. Yon, F.-X. Ouf, and D. Ferry. Description de la structure morphologique d’agrégats de nanoparticules : Une multitude de méthodes expérimentales pour une seule théorie fractale. In *CFA (invited lecturer)*, 2012.
- J. Yon, F. Liu, A. Bescond, C. Caumont-Prim, C. Rozé, F.-X. Ouf, and A. Coppalle. Effects of multiple scattering on radiative properties of soot fractal aggregates. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013. ISSN 0022-4073. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.08.022>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407313003555>.
- J. Yon, A. Bescond, and F.-X. Ouf. Unification of effective density measurements for soot particles. In *Conference on Aerosol Technology*, 2014a.
- J. Yon, G. Saidani, P. Rousseau, B. Huber, A. Domaracka, A. Coppalle, and L. Adoui. Projet cahaps : Caractérisation en ligne de l’adsorption d’hydrocarbures aromatiques polycycliques par les suies. In *CFA*, 2014b.

---

Malinowski N. Näaher U. Frank S. Martin T.P. Zimmerman, U. Producing and detecting very large clusters. *Zeitschrift für Physik D-Atoms Molecules And Clusters*, 31(1-2) :85–93, 1994.