



# Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suie par analyse du spectre d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière

Chloé Caumont-Prim

## ► To cite this version:

Chloé 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. Autre [cond-mat.other]. INSA de Rouen, 2013. Français. NNT : 2013ISAM0001 . tel-00800137

**HAL Id: tel-00800137**

<https://theses.hal.science/tel-00800137>

Submitted on 13 Mar 2013

**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.



UMR CNRS 6614 CORIA  
THÈSE

présentée par :

**Chloé CAUMONT-PRIM**

Soutenue le : **15 janvier 2013**

pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen**

Discipline : **Physique**  
Spécialité : **Énergétique**

**Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suie par analyse du spectre d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière**

**Composition du jury :**

**RAPPORTEURS :**

Pascale DESGROUX  
Brian MITCHELL

Directrice de recherche CNRS  
Professeur des Universités PC2A, Lille  
Université de Rennes

**EXAMINATEURS :**

Fengshan LIU  
Fabrice ONOFRI  
Claude ROZÉ  
Rodolphe VAILLON

Research Officer  
Directeur de recherche CNRS  
Professeur des Universités  
Directeur de recherche CNRS NRC, Ottawa Canada  
IUSTI, Marseille  
Université de Rouen  
CETHIL, Lyon

**MEMBRES INVITÉS :**

Daniel FERRY  
François-Xavier OUF

Chargé de recherche CNRS  
Ingénieur de recherche CiNam, Marseille  
IRSN, Saclay

**DIRECTEUR ET ENCADRANT DE THÈSE :**

Kuan Fang REN  
Jérôme YON

Professeur des Universités  
Maître de Conférences Université de Rouen  
INSA de Rouen



# Remerciements

Voilà arrivée la fin de la thèse... Mais le début de ce manuscrit, paradoxalement. La soutenance s'est bien passée et le manuscrit est terminé. Chose que je n'aurais jamais cru possible il y a trois ans... C'est en grande partie grâce à Jérôme Yon, encadrant de ce travail, que j'ai pu arriver au bout, dans les temps et en bonne santé. Par sa passion pour son sujet, il m'a permis de découvrir le monde des suies, des agrégats fractals et de la diffusion de la lumière, et surtout me le faire comprendre. J'ai pu, grâce à lui, sa patience et sa pédagogie, m'approprier mon sujet de thèse et prendre un réel plaisir à travailler dans ce domaine. Je crois que dans l'émotion et la fatigue de l'après soutenance, j'ai été en-dessous de tout et ne l'ai même pas remercié de vive voix devant le jury et les personnes présentes ce jour là. J'espère qu'il ne m'en tiendra pas rigueur et que ces lignes sauront le remercier comme il se doit.

J'ai eu beaucoup de chance de passer ces trois années au sein du laboratoire du CORIA. Je remercie donc Mourad Boukhalfa, directeur du laboratoire, pour m'avoir permis de faire ma thèse ici.

Je remercie également Kuan Fang Ren, mon directeur de thèse, pour m'avoir permis de faire cette thèse et pour nos trois années de collaborations qui ont été très agréables.

Je remercie le jury qui a jugé cette thèse, et particulièrement les deux rapporteurs, Pascale Desgroux et Brian Mitchell, pour le temps qu'ils ont pris à relire consciencieusement ce travail, et leurs remarques aussi constructives qu'intéressantes.

Je remercie Alexis Coppalle pour ses avis scientifiques tout au long de ces trois ans de thèse, bien qu'il ne soit pas officiellement dans l'encadrement de cette thèse. Son expertise dans le domaine des suies m'a été très utile. Je remercie également Martine Talbaut pour sa gentillesse et son enthousiasme quotidien.

Bien d'autres personnes m'ont permis de mener à bien cette thèse. Je remercie en particulier toute l'équipe de l'atelier du Coria pour la réalisation et la motorisation du banc de diffusion angulaire, Corentin Jouen et Alexandre Bescond pour l'automatisation de ce banc, Frédéric Corbin pour la conversion du code DLCA en C++ qui nous a fait gagner un temps précieux, Claude Rozé pour l'adaptation du code DDA aux agrégats, Thierry Girasole et le Crihan pour les calculs DDA massifs et parallèles, Isabelle Lebon et Murielle Hublot pour leur professionnalisme pour tout l'administratif relatif aux congrès et déplacements ainsi que Guillaume Edouard et Cédric Chambrelan pour leur précieuse aide informatique.

Mais ces trois années n'ont pas été que studieuses, et j'ai également passé de nombreux moments de détente et d'échanges avec les doctorants et les permanents du Coria. Je pense tout d'abord aux trois successifs bureaux A2DoC, association des docteurs et doctorants du Coria qui s'est montée pendant

ma thèse. Les réunions de bureau ont toujours été de bons moments, et m'ont permis de découvrir et rencontrer des gens hors des clivages habituels des différentes équipes du Coria : Marianne Sjöstrand, David Taieb, Christiane Rottier, Vincent Morel, Benoit Leveugle, Yann Meslem, Noémie Brémare, Julien Annaloro, Sébastien Grout, Pierre Gautier et Catherine Gruselle ont donc, chacun à leur manière, participé au succès de cette association, et je les remercie d'avoir su le faire dans la bonne humeur et une ambiance toujours sympathique. J'espère que l'association continuera à vivre, et qu'elle nous permettra de rester en contact !

Merci aussi bien sûr à tous les autres doctorants que j'ai rencontré ici, avec qui j'ai partagé bureau, repas, cafés, soirées, potins, et qui ont fait que cette thèse a été bien, et même mieux que bien. Je ne m'aventurerais pas dans des déclarations d'amitié personnalisées, mais chacun a participé à la bonne ambiance générale qui existe au sein du Coria. J'espère (mais je doute...) retrouver une aussi bonne ambiance dans mon prochain poste.

Pour finir, je remercie ma famille, mes parents, ma soeur Aurore, mon frère Jean-Loup, Marc, ma grand-mère, pour m'avoir soutenue, encouragée, corrigée, relue, conseillée, tout au long de la thèse, et surtout dans les difficiles derniers mois. Et Boris, bien sûr, qui a été là tous les jours et qui a toujours cru en moi.

# Résumé

Ce travail se situe dans un contexte de développement de métrologie optique pour la caractérisation des nanoparticules de suie générées lors des procédés de combustion. Ces particules sont connues pour leur nocivité et leur impact environnemental. La caractérisation de ces nanoparticules est complexe du fait de leur morphologie dite « fractale » et de la méconnaissance de leurs propriétés optiques. Une théorie simplifiée de l’interaction lumière-particules est adaptée à cette morphologie complexe : la théorie de Rayleigh Debye Gans for Fractal Aggregates, appelée théorie RDG-FA. Dans ce travail de thèse, une étude numérique préliminaire est réalisée afin d’évaluer les limites de cette théorie et de faire émerger, quand cela est nécessaire, des termes correctifs. Cette étude numérique repose sur des agrégats fractals générés de façon virtuelle par un code d’agrégation limitée par la diffusion des agrégats (DLCA). Le calcul rigoureux de l’interaction lumière-particules est effectué par un code de discréétisation en dipôle discrets (DDA). Des corrections sont apportées à la RDG-FA, notamment pour la modélisation de la dépendance spectrale de l’extinction de la lumière par les agrégats fractals. Étant donné que la RDG-FA utilise le rayon de giration  $R_g$  comme paramètre de taille des agrégats fractals et que les mesures usuelles (par des appareils commerciaux type SMPS ou DMS) exploitent le diamètre de mobilité  $D_m$ , un modèle de conversion entre ces deux paramètres est proposé. Ce modèle est validé expérimentalement à l’aide de particules générées par un système PALAS GFG1000, sélectionnées en taille par un DMA, puis analysées par diffusion statique et angulaire de la lumière (SLS).

Deux approches optiques sont considérées dans ce travail afin d’évaluer leur capacité à déterminer la distribution de taille des particules de suie. La première repose sur une mesure d’extinction spectrale de la lumière par les suies. La seconde repose sur une mesure de diffusion angulaire de la lumière par ces particules. Dans les deux cas, les signaux mesurés sont transformés en grandeurs exploitables (rapport de moments de la distribution  $M_{sca}/M_{abs}$  pour la première méthode et rayon de giration équivalent  $R_g^*$  pour la seconde). Ces grandeurs sont ensuite reportées dans des cartographies qui permettent de déterminer les paramètres de la distribution de taille. Les deux approches nécessitent de connaître le type de loi distribution (la loi log-normale convient pour les particules de suie étudiées), et la dimension fractale (paramètre définissant la morphologie d’un agrégat). Pour la première approche, reposant sur l’extinction, nous montrons qu’il faut également connaître les propriétés optiques des suies (paramètre dont la dépendance spectrale est mal connue), le préfacteur fractal (autre paramètre morphologique) et le diamètre des sphérule primaires. Pour ces raisons, il apparaît que cette approche est moins appropriée

pour déterminer la distribution de taille. De plus, on note que l'inversion n'exploite la mesure du spectre d'extinction qu'aux plus petites longueurs d'onde et s'avère très sensible à l'ensemble des paramètres d'entrée. En revanche, avec la seconde approche nous montrons qu'il est possible de déterminer la distribution de taille à l'aide d'un nombre réduit de mesures de diffusion angulaire (trois angles de mesure suffisent). Cette approche est validée sur une flamme de diffusion d'éthylène, parallèlement caractérisée par analyse de clichés obtenus au microscope électronique à transmission. Enfin, cette seconde approche est appliquée sur des agrégats produits par un second générateur de suie commercial (miniCAST).

# Abstract

This PhD work is in the context of development of optical metrology for the characterization of soot nanoparticles generated during combustion processes. These particles are known for their toxicity and their environmental impact. The characterization of these nanoparticles is complex because of their so-called fractal morphology and lack of knowledge of their optical properties. A simplified theory of interaction between light and particle is adapted for this complex morphology called the theory of Rayleigh Debye Gans for Fractal Aggregates (RDG-FA). In this work, a preliminary numerical study is conducted to evaluate the limits of this theory and to emerge with corrective terms whenever necessary. This numerical study is based on fractal aggregates generated virtually by a diffusion limited cluster-cluster aggregation code (DLCA). The rigorous calculation of the light-particle interaction is performed with a discrete dipole approximation code (DDA). Corrections are made to the RDG-FA for modeling more particularly the spectral dependence of the extinction of light by fractal aggregates. Given that the RDG-FA uses the aggregate gyration radius  $R_g$  as size parameter for fractal aggregates and the usual measures (SMPS, DMS) exploit the mobility diameter  $D_m$ , a model of conversion between these two parameters is proposed. This model is validated experimentally using particle generated by a PALAS GFG1000 system, then their sizes are selected by a DMA and finally analyzed using static light scattering (SLS).

Two optical approaches are considered in this work to assess their ability to determine the size distribution of soot particles. The first one is based on a measure of the spectral light extinction by soot. The second one is based on a measure of static light scattering by these particles. In both cases, the measured signals are transformed into relevant quantities like the ratio of moments of the distribution  $M_{sca}/M_{abs}$  for the first method and equivalent gyration radius  $R_g^*$  for the second one. These quantities are then transferred into maps that determine parameters of soot size distribution. Both approaches require to know a priori the nature of distribution (which is chosen as lognormal for soot particles studied here) and the fractal dimension which defines the morphology of an aggregate. For the first approach based on extinction, we show that it is also necessary to know the optical properties of soot (parameter whose spectral dependence is poorly known), the fractal prefactor (other morphological parameter) and the diameter of primary spheres. For these reasons, it appears that this approach is less suitable for determining the size distribution. In addition, we note that the inversion operates only on the smallest wavelengths in spectral measurement and is very sensitive to all input parameters. The second approach shows, however, that it is possible to determine the size distribution by using a reduced number of

angular scattering measurements (three measurement angles are necessary). This approach is validated on a diffusion flame of ethylene, characterized in parallel by analysis of images in the transmission electron microscope. Finally, this second approach is applied to aggregates produced by a second commercial soot generator (miniCAST).

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Résumé</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Table des matières</b>	<b>vii</b>
<b>Nomenclature</b>	
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I État de l'art et fondamentaux pour l'étude des suies</b>	<b>5</b>
I.1 Formation des suies . . . . .	5
I.1.1 Formation des précurseurs . . . . .	6
I.1.2 Agrégation des particules primaires . . . . .	7
I.1.3 Morphologie des agrégats . . . . .	10
I.1.3.1 Taille des sphérules primaires $D_p$ . . . . .	10
I.1.3.2 Dimension fractale $D_f$ . . . . .	11
I.1.3.3 Préfacteur fractal $k_f$ . . . . .	13
I.2 Génération d'agrégats fractals virtuels . . . . .	16
I.2.1 Agrégation balistique . . . . .	16
I.2.2 Agrégation limitée par la diffusion – DLA . . . . .	17
I.2.3 Agrégation limitée par la réaction – RLA . . . . .	17
I.3 Différentes tailles caractéristiques des agrégats . . . . .	18
I.3.1 Rayon de giration $R_g$ . . . . .	18
I.3.2 Diamètre de mobilité $D_m$ . . . . .	19
I.3.3 Diamètre de Stokes $D_{st}$ et diamètre aérodynamique $D_a$ . . . . .	19
I.3.4 Diamètre équivalent en volume $D_{ev}$ . . . . .	20
I.3.5 Relation liant rayon de mobilité et rayon de giration . . . . .	20
I.3.6 Distributions de taille . . . . .	22

I.4	Techniques de mesure . . . . .	23
I.4.1	Techniques nécessitant une phase d'extraction des particules . . . . .	23
I.4.2	Diagnostics optiques . . . . .	24
I.4.2.1	Laser-Induced Incandescence – LII . . . . .	24
I.4.2.2	Analyse de l'extinction de la lumière – LES . . . . .	25
I.4.2.3	Diffusion dynamique de la lumière – DLS . . . . .	26
I.4.2.4	Diffusion Statique et angulaire de la lumière – SLS . . . . .	26
I.4.2.5	Small Angle X-ray Scattering – SAXS . . . . .	27
I.5	Théories et méthodes de calcul de l'interaction lumière-particule . . . . .	27
I.5.1	Généralités . . . . .	27
I.5.1.1	Absorption, diffusion, extinction . . . . .	27
I.5.1.2	Sections efficaces . . . . .	28
I.5.1.3	Indice complexe de réfraction . . . . .	28
I.5.1.4	État de polarisation de la lumière . . . . .	31
I.5.2	Particules sphériques : la théorie de Mie . . . . .	31
I.5.3	Approximation de Rayleigh . . . . .	32
I.5.4	Théorie de Rayleigh-Debye-Gans . . . . .	33
I.5.5	Théorie de Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Aggregates – RDG-FA . . . . .	34
I.5.5.1	Facteur de forme $f$ pour la diffusion angulaire . . . . .	35
I.5.5.2	Facteur de forme $g$ pour la diffusion totale . . . . .	36
I.5.6	Validation expérimentale de la théorie de la RDG-FA . . . . .	38
I.5.7	Évaluation rigoureuse de l'interaction lumière-agrégats . . . . .	38
I.5.8	Validation numérique de la théorie de la RDG-FA . . . . .	40
I.6	Détermination de la distribution de taille des suies par SLS . . . . .	41
I.6.1	Détermination d'une taille représentative de la population . . . . .	41
I.6.1.1	Méthode reposant sur l'extrapolation d'une intensité de diffusion aux petits angles . . . . .	41
I.6.1.2	Méthode reposant sur le rapport de diffusion à deux angles . . . . .	42
I.6.2	Détermination d'une distribution de taille . . . . .	43
I.6.2.1	Première méthode : RDG-PFA . . . . .	43
I.6.2.2	Deuxième méthode : méthode proposée par Sorensen . . . . .	45
I.6.2.3	Troisième méthode : méthode proposée par Link et al . . . . .	46
I.6.2.4	Bilan des méthodes basées sur la diffusion angulaire pour définir une distribution de taille . . . . .	47
<b>II</b>	<b>Mise en place du dispositif expérimental</b>	<b>49</b>
II.1	Méthodes de référence pour la caractérisation des agrégats . . . . .	49
II.1.1	Méthodes de prélèvements . . . . .	49

II.1.1.1	Prélèvement en ligne des particules dans le milieu : le FPS-4000 DEKATI	50
II.1.1.2	Prélèvement par une sonde thermophorétique . . . . .	51
II.1.2	Appareils d'analyse utilisés . . . . .	51
II.1.2.1	Mesure de distribution de taille en diamètre de mobilité SMPS . . . . .	52
II.1.2.2	Mesure de distributions de taille instantanées en diamètre de mobilité DMS	54
II.1.2.3	Mesure de la concentration massique : TEOM . . . . .	55
II.1.3	Analyse des clichés MET . . . . .	55
II.1.3.1	Détermination des diamètres des sphérules primaires . . . . .	55
II.1.3.2	Détermination de la distribution en taille en $R_g$ et de $D_f$ . . . . .	56
II.2	Les sources d'agrégats fractals . . . . .	57
II.2.1	La flamme d'éthylène : notre flamme de référence . . . . .	57
II.2.2	Le PALAS GFG 1000 : des petites sphérules primaires et une génération stable .	61
II.2.3	Le miniCAST : appareil de référence stable et reproductible . . . . .	64
II.3	Dispositifs expérimentaux développés dans cette étude . . . . .	66
II.3.1	Le banc de turbidimétrie . . . . .	66
II.3.1.1	Dispositif expérimental . . . . .	66
II.3.1.2	Étalonnage du banc de turbidimétrie . . . . .	67
II.3.1.3	Exemple de résultats expérimentaux . . . . .	69
II.3.2	Le banc de diffusion angulaire . . . . .	70
II.3.2.1	Dispositif expérimental . . . . .	70
II.3.2.2	Détermination expérimentale du volume de mesure . . . . .	71
II.3.2.3	Améliorations apportées au banc de diffusion angulaire . . . . .	73
II.3.2.4	Exemple de courbe de diffusion angulaire mesurée avec le banc expérimental	75
<b>III Évaluation RDG-FA et validation d'un modèle de conversion <math>D_g</math> <math>D_m</math></b>		<b>77</b>
III.1	Évaluation numérique de la validité de la RDG-FA . . . . .	78
III.1.1	Génération virtuelle d'agrégats . . . . .	78
III.1.1.1	Description du code DLCA . . . . .	78
III.1.1.2	Génération d'une base d'agrégats représentatifs de la flamme de référence	79
III.1.2	Configuration du code DDSCAT . . . . .	81
III.1.3	Évaluation des sections efficaces d'absorption et de diffusion totale . . . . .	84
III.1.3.1	Comparaison des résultats numériques avec la théorie de la RDG-FA . .	84
III.1.3.2	Recherche de paramètres correctifs à la théorie de la RDG-FA pour l'absorption et la diffusion totale . . . . .	87
III.1.4	Recherche de paramètres correctifs à la théorie de la RDG-FA pour la diffusion angulaire . . . . .	93
III.2	Validation expérimentale du modèle $\beta$ . . . . .	96
III.2.1	Présentation du modèle $\beta$ . . . . .	97

III.2.2 Mesures de diffusion angulaire sur PALAS monodisperse . . . . .	98
III.2.3 Détermination du $R_g$ en mesurant le ratio de dissymétrie . . . . .	100
III.2.4 Comparaison du modèle avec l'expérience . . . . .	103
<b>IV Exploitation des mesures de turbidimétrie</b>	<b>105</b>
IV.1 Mesure de l'extinction spectrale dans la flamme de référence . . . . .	105
IV.1.1 Dépendance des spectres d'extinction à la hauteur dans la flamme . . . . .	105
IV.1.2 Comparaison de nos mesures avec des données de la littérature . . . . .	106
IV.2 Modélisation de l'extinction spectrale par la théorie de la RDG-FA . . . . .	108
IV.3 Étude paramétrique sur le coefficient d'extinction $K_{ext}$ . . . . .	109
IV.3.1 Impact des paramètres morphologiques . . . . .	110
IV.3.2 Impact des paramètres de la distribution de taille . . . . .	111
IV.3.3 Impact de l'indice optique . . . . .	112
IV.3.4 Conclusion sur l'étude paramétrique préliminaire . . . . .	114
IV.4 Méthodologie d'inversion du spectre d'extinction . . . . .	114
IV.4.1 Approche théorique de l'inversion du spectre . . . . .	114
IV.4.2 Peut-on extraire de façon fiable le rapport $M_{sca}/M_{abs}$ de la mesure $K_{ext}$ ? . . . . .	117
IV.5 Application à la flamme de référence . . . . .	119
IV.5.1 Détermination de $E(m)$ et $F(m)$ à 8 cm . . . . .	119
IV.5.2 Exploitation des mesures expérimentales réalisées à différentes hauteurs dans la flamme . . . . .	121
IV.5.3 Approximation de la variation de $E(m)$ le long de la flamme d'éthylène . . . . .	124
IV.6 Conclusion . . . . .	125
<b>V Exploitation des mesures de diffusion angulaire</b>	<b>127</b>
V.1 Mesures de diffusion angulaire dans la flamme de référence . . . . .	128
V.2 Présentation de la méthode « $R_g^*$ » . . . . .	129
V.2.1 Définition de la fonction $R_g^*$ . . . . .	129
V.2.2 Relation entre $R_g^*$ et la méthode RDG-PFA proposée par Dobbins et Koylu . . . . .	131
V.2.3 Évaluation de la sensibilité de la fonction $R_g^*$ aux incertitudes de mesures . . . . .	132
V.2.4 Méthode d'inversion de la fonction $R_g^*$ afin de retrouver une distribution de taille . . . . .	133
V.2.5 Sensibilité à la dimension fractale $D_f$ . . . . .	135
V.3 Validation expérimentale de la méthode sur deux sources d'agrégats . . . . .	138
V.3.1 Validation sur une population monodisperse . . . . .	138
V.3.2 Validation sur une population polydisperse . . . . .	140
V.4 Application de la méthode . . . . .	143
V.5 Conclusion . . . . .	148

---

<b>VI Conclusions et perspectives</b>	<b>149</b>
VI.1 Conclusions . . . . .	149
VI.2 Perspectives . . . . .	152
<b>A Modèle <math>\beta</math></b>	<b>155</b>
A.1 Introduction . . . . .	155
A.2 Première approche pour un modèle $\beta$ : approche par les distributions de taille . . . . .	155
A.3 Seconde approche : prise en compte du changement de régime d'écoulement . . . . .	157
A.3.1 Introduction . . . . .	157
A.3.2 Modèle pour déterminer la relation entre $D_g$ et $D_m$ dans le régime de transition .	159
<b>B Conversion Self-preserving en distribution de Dg</b>	<b>163</b>
<b>C Diamètre de mobilité réel des suies PALAS sélectionnées par le DMA</b>	<b>165</b>
C.1 Introduction . . . . .	165
C.2 Correction du nombre de mobilité . . . . .	165
C.3 Correction du diamètre de mobilité . . . . .	166
C.4 Cas où le fluide est un mélange de deux fluides . . . . .	166
C.5 Calcul final de l'approche théorique . . . . .	167
C.6 Approche expérimentale - Calibration par billes de latex . . . . .	167
<b>D Régressions linéaires des rapports <math>M_{sca}/M_{abs}</math> afin de déterminer les paramètres de distributions de taille</b>	<b>169</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>174</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>179</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>193</b>



# Nomenclature

## Acronymes

CAST	Combustion Aerosol STandard
CNC	Condensation Nuclei Counter
DDA	Discrete Dipole Approximation
DDSCAT	Discrete Dipole Approximation for SCATtering and absorption of light by irregular particles
DLA	Diffusion-Limited Aggregation
DLCA	Diffusion-Limited Cluster-cluster Aggregation
DLS	Dynamic Light Scattering
DMA	Differential Mobility Analyzer
DMS	Differential Mobility Spectrometer
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
FPS	Fine Particle Sampler
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
LIF	Laser Induced Fluorescence
LII	Laser Induced Incandescence
MET	Microscopie Électronique à Transmission
OD	Densité Optique
RLA	Reaction-Limited Aggregation
RLCA	Reaction-Limited Cluster-cluster Aggregation
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SLS	Static Light Scattering
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer

TEOM Tapered Element Oscillating Microbalance

### **Exposants**

a agrégat

p particule primaire

### **Lettres grecques**

$\epsilon_0$	constante diélectrique	$F.m^{-1}$
$\eta$	viscosité dynamique du gaz	$Pa.s$
$\lambda$	longueur d'onde	$m$
$\lambda_g$	libre parcours moyen du gaz porteur	$m$
$\Omega$	angle solide de diffusion	$str$
$\Phi$	angle de diffusion dans le plan perpendiculaire au plan de diffusion	$^\circ$
$\rho$	masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\tau$	temps de relaxation	$s$
$\theta$	angle de diffusion dans le plan de diffusion	$^\circ$

### **Indices**

*abs* absorption

*sca* scattering = diffusion

### **Lettres latines**

$\vec{k}_E$	vecteur d'onde $\left\  \vec{k}_E \right\  = k_E = \frac{2\pi}{\lambda}$	$m^{-1}$
$\vec{F}$	force de traînée	$N$
$\vec{V}$	vitesse relative	$m.s^{-1}$
$\widetilde{D}_g$	paramètre de la distribution self-preserving	$m$
$a_{eff}$	rayon équivalent en volume	$m$
$B$	mobilité dynamique	$s.kg^{-1}$
$C_i$	sections efficaces d'absorption, de diffusion ou d'extinction	$m^{-1}$
$D_a$	diamètre aérodynamique	$m$
$D_{ev}$	diamètre équivalent en volume	$m$
$D_{g,geo}$	mode géométrique de la distribution log-normale en $D_g$	$m$
$D_g$	diamètre de giration	$m$

---

$D_{m,geo}$	mode géométrique de la distribution log-normale en $D_m$	$m$
$D_m$	diamètre de mobilité	$m$
$D_p$	diamètre des sphérules primaires	$m$
$E$	champ électrique	$V.m^{-1}$
$e$	charge élémentaire d'un électron	$C$
$k_B$	constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
$L$	longueur caractéristique pour la turbidimétrie	$m$
$m_p$	masse d'une particule	$g$
$N^{agg}$	concentration particulaire par unité de volume	$part/m^3$
$P$	pression	$Pa$
$q$	norme du vecteur de diffusion	$m^{-1}$
$r_p$	rayon des sphérules primaires	$m$
$R_g$	rayon de giration	$m$
$R_m$	rayon de mobilité	$m$
$T$	température	$K$
$v_{TE}$	vitesse terminale électrostatique	$m.s^{-1}$
$Z_e$	mobilité électrique	$m^2.V^{-1}.s^{-1}$

### Nombres sans dimension

$\beta$	rapport entre le rayon de giration et le rayon de mobilité
$\lambda_{SP}$	paramètre de la distribution self-preserving, degré d'homogénéité
$\sigma_{g,geo}$	écart-type géométrique de la distribution log-normale en $D_g$
$\sigma_{m,geo}$	écart-type géométrique de la distribution log-normale en $D_m$
$\sigma_{Np,geo}$	écart-type géométrique de la distribution log-normale en $N_p$
$c(r)$	fonction de densité d'autocorrélation
$C_c$	facteur de correction de Cunningham
$D_{fm}$	dimension fractale de mobilité
$D_f$	dimension fractale
$E(m)$	fonction dépendant de l'indice complexe $m$ liée à l'absorption
$f$	facteur de forme pour la diffusion angulaire

---

## Nomenclature

$F(m)$  fonction dépendant de l'indice complexe  $m$  liée à la diffusion

$g$  facteur de forme pour la diffusion totale

$k$  partie imaginaire de l'indice optique complexe

$k_{fm}$  préfacteur fractal de mobilité

$k_f$  préfacteur fractal

$Kn$  nombre de Knudsen

$m$  indice optique complexe

$M_i$  moment d'absorption ou de diffusion

$N$  nombre de charges élémentaires de la particule

$n$  partie réelle de l'indice optique complexe

$N_p$  nombre de sphères primaires dans un agrégat

$N_{p,geo}$  mode géométrique de la distribution log-normale en  $N_p$

$q$  norme du vecteur de diffusion  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$

$Q_i$  coefficient d'absorption, de diffusion ou d'extinction

$S_i$  éléments de la matrice de diffusion

$x_p$  paramètre de taille  $x_p = \frac{\pi D}{\lambda}$

# Chapitre

## Introduction

D'après la norme ISO/TS 27687 (2008), une nanoparticule est « un corps ayant une, deux ou trois de ses dimensions dans la gamme de taille 1-100 nm ». L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS, 2010) distingue les nanoparticules manufacturées (produites par l'homme de façon intentionnelle) et les nanoparticules générées de façon non intentionnelle ou accidentelle dans l'environnement.

Les nanoparticules ont donc plusieurs sources d'émission :

- La production intentionnelle :

Pour produire des nanoparticules de façon contrôlée, des réacteurs plasma, la pyrolyse laser, la combustion ou encore les suspensions colloïdales sont utilisés. Les particules ainsi produites ont une grande réactivité chimique, liée à leur surface spécifique étendue, et trouvent de nombreuses applications industrielles notamment grâce à leur capacité à être facilement transportées par des systèmes de fluides. Elles sont présentes dans un grand nombre d'applications industrielles telles que la chimie, l'électronique, l'informatique, la médecine, la pharmacie, la cosmétologie, les matériaux, l'optique ou la mécanique.

- la production non-intentionnelle :

Des nanoparticules ainsi produites sont le fruit de l'ablation, l'érosion des matériaux de production ou de la combustion. Une part importante des émissions de nanoparticules concerne les particules de suie, formées lors de procédés faisant appel à la combustion pour la production de la chaleur (fours ou chaudières), la propulsion (moteurs) ou bien encore lors d'incendies.

Les employés de nombreuses industries, les utilisateurs d'objets contenant des nanoparticules ou le public sont exposés à ces nanoparticules, qu'elles soient produites intentionnellement ou non. Il est donc primordial de se préoccuper de l'impact sur la santé humaine de ces nanoparticules.

De nombreuses études ont été faites sur ce sujet (voir le rapport de Ostiguy et al. (2008) de l'IRRST - institut Canadien de recherche sur la santé au travail - qui répertorie ces études jusqu'en 2007). Elles s'accordent sur le fait que les nanoparticules sont nocives.

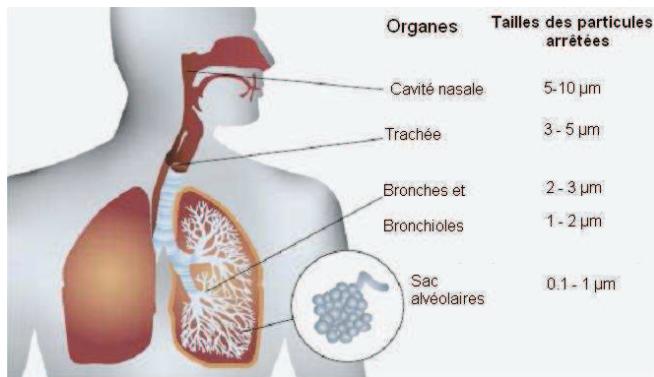


FIGURE 1 – Barrières de l'appareil respiratoire

Les connaissances relatives aux conséquences des nanoparticules dans le corps sont encore balbutiantes. Il est prouvé qu'une exposition excessive à ces polluants entraîne, entre autres, une augmentation des troubles et des maladies respiratoires. Une récente étude (Stampfl et al., 2011) montre que la présence de nanoparticules dans le sang provoque une augmentation du rythme cardiaque, et donc des risques de maladies cardio-vasculaires.

En ce qui concerne les nanoparticules de suie, la première raison de cette nocivité est leur composition. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), constituants naturels des suies, sont des cancérogènes avérés.

La deuxième raison de la nocivité des particules de suie est liée à leur taille. En effet, de part leur très petite taille, elles peuvent franchir nos différents mécanismes de défense et être transportées dans l'organisme. Elles peuvent donc se retrouver dans le sang en ayant franchi les membranes pulmonaires, voir figure 1, ou gastro-intestinales. D'autres peuvent voyager le long des nerfs olfactifs et pénétrer directement dans le cerveau ou encore franchir les barrières cellulaires et rejoindre le noyau des cellules.

Outre le problème de santé publique, l'émission des nanoparticules de type suie est également préoccupante sur le plan environnemental. En effet, selon certaines hypothèses, les nanoparticules pourraient être des actrices du changement climatique à court terme, de par leurs propriétés absorbantes du rayonnement solaire et leurs dépôts à la surface des glaciers et de la banquise. De plus, les particules émises en altitude par les moteurs d'avion peuvent agir comme noyaux de condensation de la glace et ainsi conduire à la formation des traînées de condensation. Ces dernières peuvent se transformer en cirrus dans la couche supérieure de la troposphère (Seinfeld, 1998), ce qui modifie le bilan radiatif de la planète (effet sur l'albedo en particulier).

Les normes encadrant les rejets particulaires évoluent. A partir de septembre 2014, la norme Euro 6 (norme Européenne (2008)) va entrer en vigueur. Cette norme s'appliquera aux moteurs des voitures et poids lourds. Elle va introduire pour la première fois la notion de nombre de particules émises en plus de la limite de masse. Par ailleurs, la loi Grenelle 2 a instauré un « plan particules » qui définit un ensemble de mesures destinées à réduire la pollution liée aux particules atmosphériques. L'objectif

---

est de mettre en place des systèmes de mesure répondant aux exigences de la directive 2008/50/CE concernant les particules afin de réduire l'exposition de la population à la pollution particulaire. Ce « plan particule » a ainsi fixé pour 2015 un objectif ambitieux de réduction de 30% par rapport à 2009 des concentrations atmosphériques de particules fines PM2.5 (particules fines dont le diamètre est inférieur à 2,5 micromètres).

La taille, la concentration et la forme des nanoparticules sont donc des facteurs clés pour contrôler et évaluer l'impact de ces particules sur la santé et l'environnement.

Le principal obstacle pour la mise en application de ces nouvelles normes réside dans le choix des diagnostics les plus appropriés au type de nanoparticule à caractériser mais aussi dans celui de l'information recherchée (taille, forme, concentration, composition ou surface spécifique). Les dispositifs de mesure ont chacun leurs avantages et leurs limitations. C'est la raison pour laquelle, au niveau national, le Laboratoire National de métrologie et d'Essais a mis en place un club « nanométrie<sup>1</sup> » afin de regrouper les acteurs de l'industrie et les chercheurs, pour faire émerger les diagnostics répondant aux exigences imposées par les nouvelles normes.

A ce jour, les techniques de mesure de la taille des particules submicroniques les plus répandues nécessitent un échantillonnage et des analyses hors ligne (microscopie électronique à transmission ou granulométrie par sélection de mobilité électrique). Cet échantillonnage peut perturber le milieu d'étude. De plus, pour des applications de contrôle de processus (réacteur à plasma ou de fusion nucléaire) un diagnostic non-intrusif est particulièrement attractif.

C'est dans ce contexte, que l'ANR CARMINA (pour CARactérisation in-situ de systèmes MIcro et NAno-particulaires) s'est positionnée. Cette ANR s'est attachée à développer des diagnostics optiques adaptés à la caractérisation de particules micrométriques, submicroniques et nanométriques de différentes sources d'aérosols (particules de silane ou de silicium générées dans un réacteur à plasma, particules de suie).

Dans le cadre plus restreint de cette thèse, financée par l'ANR CARMINA, nous avons développé deux diagnostics optiques pour déterminer la distribution de taille des particules de suie.

La première approche repose sur une mesure du spectre d'extinction de la lumière par ces particules (turbidimétrie). La seconde repose sur une mesure de diffusion angulaire de la lumière par des particules. Dans les deux cas, une théorie d'interaction lumière-particules adaptée à la morphologie particulière des particules de suies (agrégats fractals) a été utilisée.

Ce manuscrit est composé de cinq principaux chapitres.

Une présentation bibliographique sur la formation des suies, leur morphologie et la physique liée à l'agrégation de ces dernières est tout d'abord proposée dans le chapitre I. Dans ce même chapitre, les principales théories régissant l'interaction lumière-particules sont présentées, et notamment la théorie choisie pour cette étude : la théorie de Rayleigh-Debye-Gans for Fractal-Aggregates (RDG-FA). Enfin,

---

1. <http://www.lne.fr/fr/clubs-industriels/club-nano-metrologie.asp>

un état de l'art des études antérieures à ce travail, portant sur la caractérisation granulométrique et morphologique des particules de suie, termine ce chapitre.

Dans le chapitre II de ce manuscrit l'ensemble du dispositif expérimental est présenté, des sources de particules utilisées, aux bancs de mesure optique, en passant par les appareils de référence qui ont permis de valider nos approches.

Le chapitre III propose tout d'abord une évaluation numérique de la théorie RDG-FA. Pour cela, des agrégats virtuels ont été générés puis leurs sections efficaces d'absorption et de diffusion ont été évaluées par le code de calcul d'interaction lumière-particules DDSCAT. En comparant ces sections efficaces à celles prédictes par la théorie RDG-FA, nous avons déterminé des paramètres correctifs pour cette théorie, lorsque cela était nécessaire. Puis, dans une deuxième partie de ce chapitre, est présenté un modèle qui permet de convertir les différentes tailles caractéristiques mesurées par les appareils à notre disposition. Ce modèle est validé à l'aide d'un dispositif expérimental combinant une sélection de nanoparticules par leur mobilité électrique (DMA) avec une mesure de diffusion statique de la lumière.

Le chapitre IV est consacré à l'étude réalisée sur l'analyse des mesures d'extinction de la lumière par des agrégats dans le but de déterminer leurs distributions de taille. Des mesures d'extinction spectrales ont été réalisées à différentes hauteurs dans une flamme d'éthylène et l'extinction spectrale a été modélisée par la théorie de la RDG-FA. Une méthodologie d'inversion du signal d'extinction spectral pour déterminer une distribution de taille est proposée puis appliquée à différentes hauteurs de la flamme d'éthylène.

Enfin, le chapitre V propose une méthode qui permet de déterminer une distribution de taille des particules à partir d'une mesure non-intrusive de diffusion angulaire de la lumière. Pour cette méthode, un nombre restreint de mesures et de paramètres est nécessaire. Cette méthode est ensuite validée à l'aide de particules monodisperse (PALAS GFG 1000) puis polydisperse (flamme d'éthylène). Au final elle est appliquée à la caractérisation des suies produites par un second appareil commercial de génération de particules de suie (miniCAST).

Le manuscrit se termine par une conclusion et des perspectives.

# Chapitre I

## État de l'art et fondamentaux pour l'étude des suies

### Sommaire

---

I.1	Formation des suies . . . . .	5
I.2	Génération d'agrégats fractals virtuels . . . . .	16
I.3	Différentes tailles caractéristiques des agrégats . . . . .	18
I.4	Techniques de mesure . . . . .	23
I.5	Théories et méthodes de calcul de l'interaction lumière-particule . . . . .	27
I.6	Détermination de la distribution de taille des suies par SLS . . . . .	41

Comme expliqué en introduction, l'objectif de ce travail de thèse réside dans le développement de métrologies optiques capables de déterminer la distribution de taille des particules de suie générées par une combustion incomplète. Dans ce chapitre sur l'état de l'art, nous expliquerons brièvement les principales étapes de la formation des particules de suie ainsi que les méthodes numériques utilisées pour simuler l'agrégation de ces particules. Une description de la morphologie particulière de ces particules sera donnée et les différents paramètres de taille pouvant caractériser ces particules non sphériques seront introduit. Les méthodes de caractérisation de la taille et de la morphologie de ces particules nanométriques seront ensuite présentées. Enfin, les théories optiques de l'interaction lumière-particules et plus particulièrement lumière-agrégats fractals seront présentées, ainsi que leur utilisation usuelle pour le diagnostic des particules de suie.

### I.1 Formation des suies

La formation des suies est un phénomène très complexe de conversion des molécules de carburant hydrocarboné en agglomérats de particules carbonées (particules dites primaires). Les principales étapes de formation des suies sont connues et vont être détaillées dans cette partie.

### I.1.1 Formation des précurseurs

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont considérés comme les précurseurs de la formation des particules de suie. Ce sont des composés aromatiques qui comportent au moins deux noyaux benzéniques. Deux principales voies réactionnelles sont proposées dans la littérature pour expliquer la formation de ces espèces.

La première voie, et la principale reconnue, est le mécanisme HACA pour « H-Abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Addition », proposé par Frenklach et al. (1985). Le chemin réactionnel pour la formation des composés aromatiques polycycliques à partir du radical phényle, selon le mécanisme HACA schématisé dans la figure I.1.

En étudiant les flammes riches prémélangées de méthane, d'éthane et d'éthylène, Marinov et al. (1996) et Castaldi et al. (1996) ont montré que le mécanisme HACA ne permettait pas de produire des composés HAP en concentration aussi importantes que celles observées dans ces flammes. Ils ont donc proposé une deuxième voie de formation des espèces lourdes, à partir des radicaux cyclopentadiényles, représentée en figure I.2.

Ces deux mécanismes permettent de former des HAP qui vont ensuite croître jusqu'à devenir des composés très lourds. Ils vont réagir entre eux et former de petites particules par nucléation (à l'état solide mais dont le diamètre est inférieur à 2 nm). Cette étape de transition entre la phase gazeuse et la phase solide est le processus le moins connu dans la formation de la suie (Dias et Vandooren, 2004).

Frenklach et Wang (1991) ont défini un modèle réactionnel chimique où ils représentent la nucléation par une croissance des HAP gazeux et, simultanément, par une accumulation de ces composés jusqu'à atteindre l'état solide.

Une fois la particule formée, certaines molécules, comme l'acétylène, le benzène ou les HAP, vont réagir au niveau de la surface des suies. Ce phénomène appelé « croissance de surface » est donc un processus hétérogène qui serait responsable de la majeure partie de la masse totale des suies (Garo, 1984). Pendant cette phase, les nucléi grossissent et vont constituer des particules élémentaires dont la forme est proche de celle d'une sphère. En fonction des conditions thermodynamiques, ces particules, encore fraîches et malléables, peuvent grossir par coagulation afin d'aboutir à ce qu'on appelle une particule primaire ou encore un monomère, dont la taille est comprise entre une unité et quelques dizaines de nanomètres.

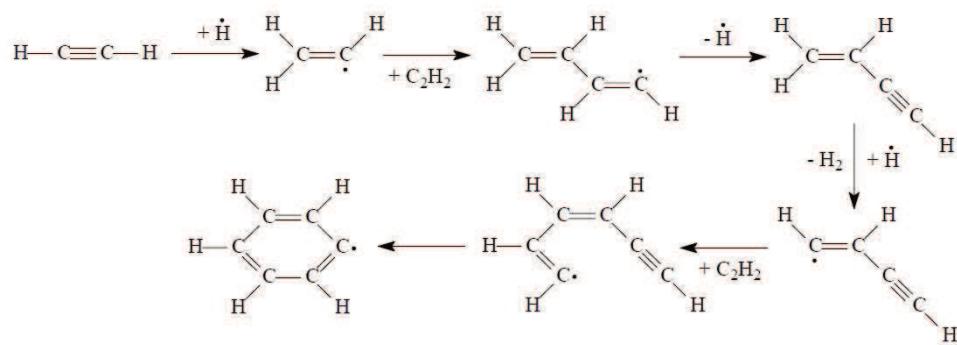
Dans certains cas, les particules primaires présentent une structure d'empilement de couches graphitiques dite « en pelure d'oignon », bien observable au microscope électronique voir la figure I.3(a). Dans d'autres cas, l'agencement semble plus désordonné, on parle alors de carbone amorphe (figure I.3(b)).

Il faut également noter que selon les combustibles utilisés et l'environnement du processus de combustion, de nombreux composés non carbonés peuvent être retrouvés à l'intérieur de ces particules (comme des composés soufrés présents dans le kérosoène par exemple (voir Delhaye, 2007)). Le processus de formation des particules primaires est présenté dans la Figure I.4.

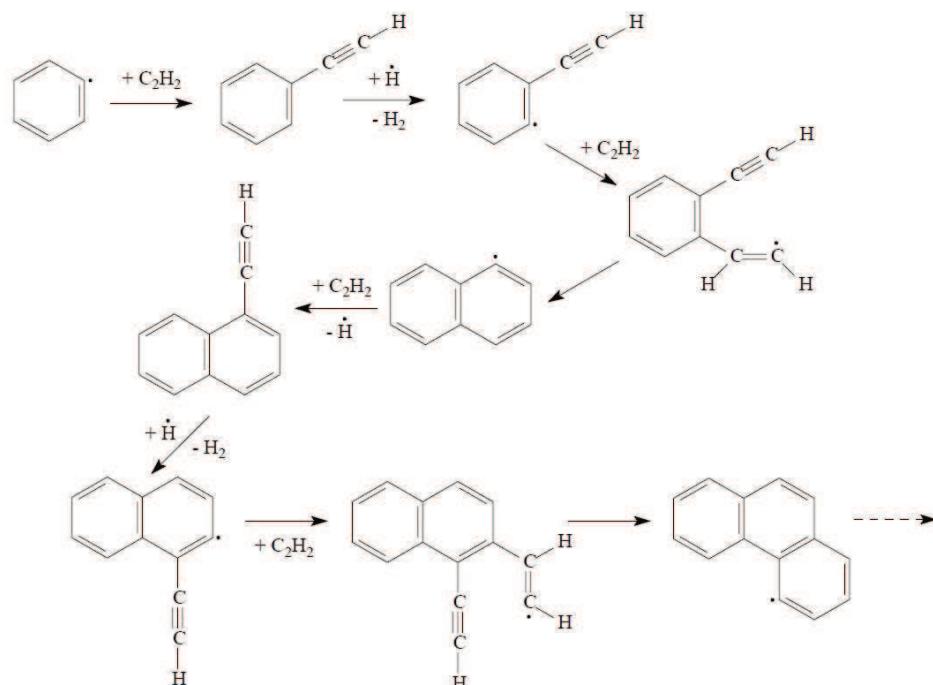
Par la suite, en fonction de l'agitation thermique du gaz porteur, les particules primaires vont se rencontrer, et former, par agrégation, des particules plus grosses et non sphériques. Une explication plus

## I.1. Formation des suies

7



(a) Partie 1 du mécanisme



(b) Partie 2 du mécanisme

FIGURE I.1 – Mécanisme HACA (Frenklach et al., 1985)

développée de ce phénomène est faite dans la partie suivante, partie I.1.2.

### I.1.2 Agrégation des particules primaires

Le déplacement des particules ainsi que la fréquence de leurs collisions dépendent de leur taille et des conditions thermodynamiques (essentiellement la pression et la température) du gaz porteur.

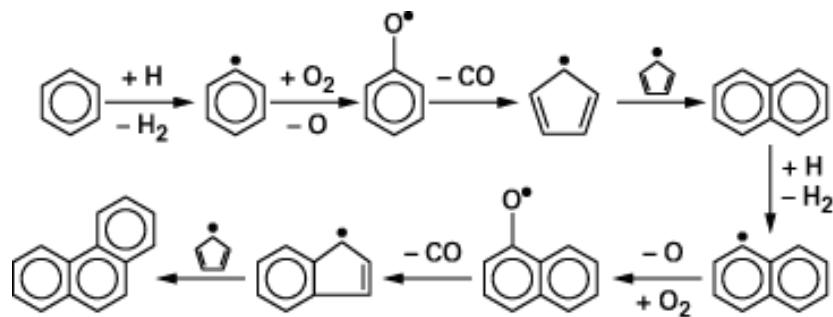


FIGURE I.2 – Schéma réactionnel de formation des HAP à partir du radical cyclopentadiényle (Dias et Vandooren, 2004)

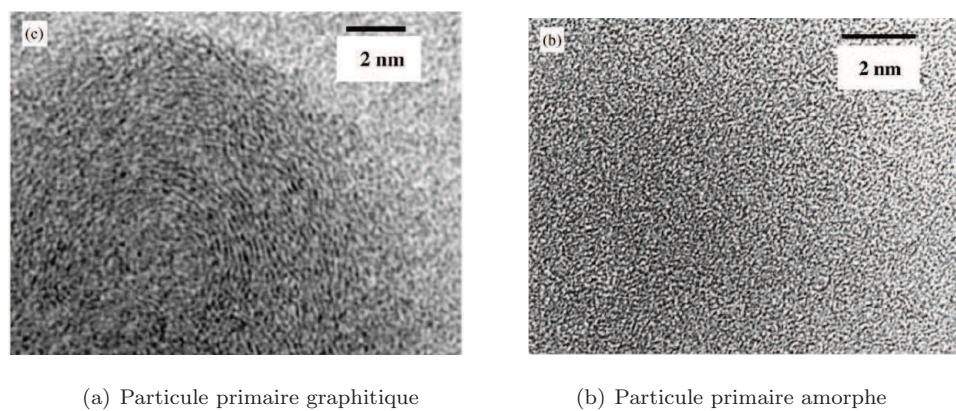


FIGURE I.3 – Observation par MET de particules primaires (Wentzel et al., 2003)

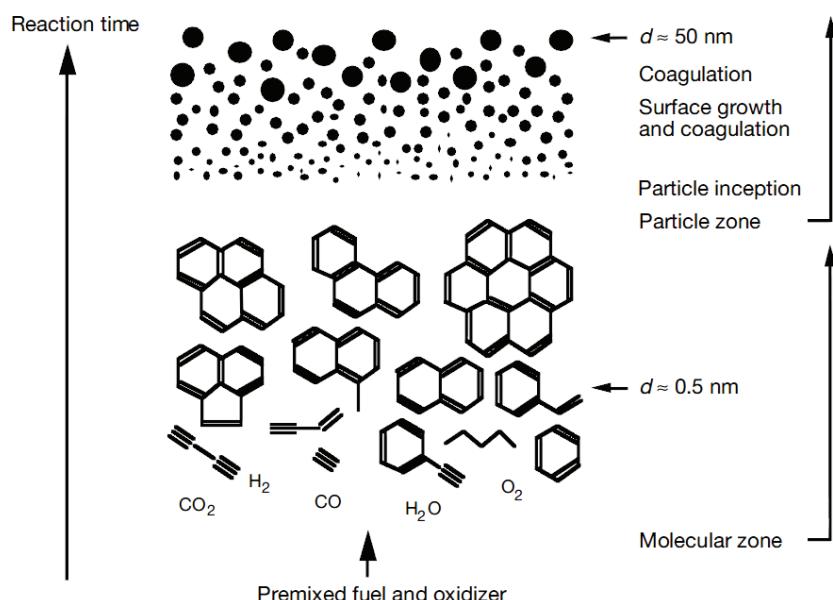


FIGURE I.4 – Formation des suies à partir d'un mélange combustible-comburant (Warnatz et al. (2006) d'après les travaux de Bockhorn (1994))

En fonction de la dimension des particules, le milieu support peut, suivant les cas, être considéré comme un fluide continu ou bien comme un milieu corpusculaire discontinu (Renoux et Boulaud, 1998). On parle alors de mouvement brownien, résultat direct des collisions entre les particules et les molécules de fluide qui les entourent (phénomène démontré en 1905 par Einstein).

On caractérise la continuité du milieu par rapport à la particule de rayon  $r_p$  à l'aide d'un nombre sans dimension, le nombre de Knudsen :

$$Kn = \frac{\lambda_g}{r_p} \quad (\text{I.1})$$

où  $\lambda_g$  (en nm) est le libre parcours moyen du gaz porteur qui peut être évalué par l'équation I.2 (Baron et Willeke, 2001) :

$$\lambda_g = \lambda_0 \left( \frac{101,3}{P} \right) \left( \frac{T}{293,15} \right) \frac{\left( 1 + \frac{110}{293,15} \right)}{1 + \frac{110}{T}} \quad (\text{I.2})$$

avec  $\lambda_0 = 66,5$  nm le libre parcours moyen de l'air aux conditions normales de température et de pression (*i.e.* NTP 293,15 K et 101 325 Pa),  $P$  la pression en kPa et  $T$  la température en K.

Le nombre de Knudsen  $Kn$  permet d'identifier le régime d'écoulement du gaz autour d'une particule et notamment les deux régimes asymptotiques :

- $Kn \ll 1$  correspond au *régime continu*. Les particules sont grandes devant le libre parcours moyen. De nombreuses collisions moléculaires se produisent. Le gaz porteur est défini comme un environnement continu.
- $Kn \gg 1$  correspond au *régime moléculaire*. Une particule rencontre un nombre restreint de molécules sur son chemin. L'écoulement est alors décrit comme une série de collisions discrètes balistiques des molécules de gaz avec les particules.

Pour  $0,1 < Kn < 10$  les particules sont considérées dans le *régime de transition* (voir DeCarlo et al., 2004). C'est le régime dans lequel se forment les particules de suie.

L'interaction entre l'écoulement et la particule se caractérise par la force de traînée  $\vec{F}$ . Cette force revêt donc des formes différentes suivant le régime d'écoulement. La loi de Stokes (1851) décrit la résistance du milieu au mouvement dans le **régime continu** pour une particule sphérique de diamètre  $D$  (Baron et Willeke, 2001, Renoux et Boulaud, 1998) :

$$\vec{F} = 3\pi\eta D\vec{V} \quad (\text{I.3})$$

$\eta$  est la viscosité dynamique du gaz ( $\eta = 1,7 \cdot 10^{-4}$  poise pour l'air),  $D$  est le diamètre de la particule et  $\vec{V}$  est la vitesse relative de la particule par rapport au gaz. Cette loi s'applique dans des conditions très limitées (vitesse de la particule très faible, inférieure à  $1 \text{ m.s}^{-1}$ , couche superficielle parfaitement adhérente, écoulement laminaire). Lorsque ces conditions d'application ne sont pas réunies, la résistance du milieu au mouvement de la particule doit être corrigée par les effets non linéaires de Stokes (Renoux et Boulaud, 1998).

Une correction, apportée par la fonction de Cunningham  $C_c$  décrite ci-après, peut être appliquée à l'expression de la force de traînée lorsque le gaz environnant ne peut plus être vu comme un fluide continu.

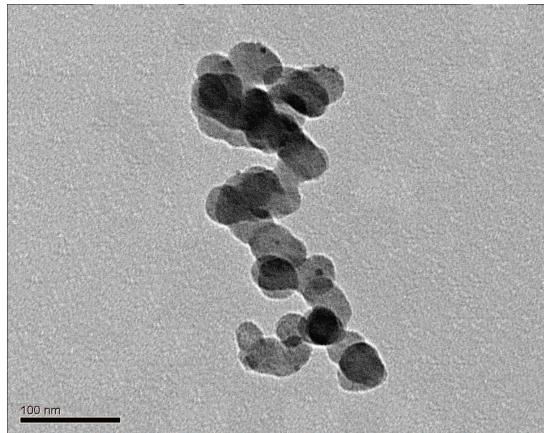


FIGURE I.5 – Agrégat de suie d'une flamme éthylène observé par MET

Cette fonction empirique permet l'estimation de la force de traînée dans le **régime de transition** ou dans le **régime moléculaire** I.4 :

$$\vec{F} = \frac{3\pi\eta D\vec{V}}{C_c(D)} \quad (\text{I.4})$$

où  $C_c$  est le facteur de correction de Cunningham. Cette fonction correctrice a fait l'objet de nombreuses études, elle est généralement définie par la relation empirique de Allen et Raabe (1985) sous la forme :

$$C_c = 1 + Kn \left( A + B \exp \left( -\frac{C}{Kn} \right) \right) \quad (\text{I.5})$$

Différentes valeurs de  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont rapportées dans la littérature. Rogak et Flagan (1990) ont montré que la somme  $A + B$  est en général indépendante de la rugosité de la sphère et de la nature du gaz. Nous utiliserons les valeurs  $A$ ,  $B$  et  $C$  proposées par Willeke et Baron (1993) et qui sont les valeurs utilisées par notre granulomètre commercial ( $A = 1,142$ ,  $B = 0,558$  et  $C = 0,999$ ).

### I.1.3 Morphologie des agrégats

#### I.1.3.1 Taille des sphéroïdes primaires $D_p$

Les sphéroïdes primaires, formées tel que nous l'avons vu dans le paragraphe I.1.1, se déplacent dans le milieu (gaz chaud dans le cas d'une flamme) et s'agrègent entre elles pour former des agrégats de suie. Elles forment donc des particules non sphériques de morphologie complexe, composées de  $N_p$  particules primaires par agrégat de diamètre  $D_p$ , comme on peut le voir dans l'exemple de cliché de microscopie électronique à transmission (MET) en figure I.5.

Il est généralement admis que la loi de distribution de taille des sphéroïdes primaires est de type gaussienne (Köylü et Faeth, 1992, Wentzel et al., 2003). Cependant, les travaux de Delhaye (2007) montrent qu'en se basant sur un nombre élevé d'échantillons, on parvient à modéliser correctement la distribution de taille des sphéroïdes primaires par une fonction log-normale. Néanmoins, la dispersion de ces distributions est relativement faible et c'est pourquoi, le plus souvent, on admet qu'au sein d'un agrégat, ou plus

généralement pour l'ensemble des agrégats prélevés à un même endroit dans la flamme, le diamètre des sphérule primaires  $D_p$  peut être considéré comme constant et égal à la valeur moyenne de la distribution.

De nombreuses études ont été conduites pour déterminer le diamètre  $D_p$ . Un aperçu en est proposé dans le tableau I.1. On peut constater que la valeur de  $D_p$  est comprise entre 10 et 60 nm, et dépend du type de flamme, du combustible étudié et plus certainement, du temps de séjour de ces particules dans la flamme.

Tableau I.1 – Récapitulatif des valeurs de  $D_p$  de la littérature - d'après Maugendre (2009)

Auteurs	Source des agrégats	$D_p$ (nm)
Prado et al. (1981)	Flamme de prémélange propane-oxygène	15-26
Harris et Weiner (1984)	Flamme de prémélange toluène-éthylène	20-25
Samson et al. (1987)	Flamme d'acétylène	20-30
Zhang et al. (1988)	Flamme de prémélange méthane-oxygène	20
Megaridis et Dobbins (1989)	Flamme de diffusion d'éthylène	30-37
Koylu et Faeth (1991)	Flamme de diffusion d'éthylène	32
Koylu et al. (1997)	Flamme de diffusion d'éthylène-air	18-32
Zhu et al. (2002)	Flamme de diffusion d'acétylène	51
Zhao et al. (2006)	Flamme de prémélange éthylène-air	~ 20
Jensen et al. (2007)	Feu de nappe de Kérosène	64-74

### I.1.3.2 Dimension fractale $D_f$

La non sphéricité des particules de suie est parfaitement illustrée par la figure I.5. La description de cette morphologie complexe consiste à caractériser, au moins de façon statistique, la façon dont les  $N_p$  sphérule primaires qui constituent l'agrégat sont distribuées dans l'espace. Ceci a été rendu possible dès l'introduction du concept de fractal par Mandelbrot (1975), c'est-à-dire des objets qui conservent la même structure quelle que soit l'échelle d'observation. On parle d'**auto-similarité**. Jullien et Botet (1987) sont les premiers à qualifier les suies de particules « quasi-fractales »puisqu'elles ont cette particularité d'auto-similarité, bien qu'elles soient bornées par des limites physiques inférieures et supérieures (les sphérule primaires et la limite externe de l'agrégat). Le terme « fractal »reste néanmoins fréquemment utilisé pour des facilités de langage et c'est celui qui sera utilisé dans ce manuscrit.

Ainsi, Jullien et Botet ont introduit la fonction de densité d'autocorrélation encore appelée fonction d'autocorrélation de pair :

$$c(\vec{r}) = \frac{1}{N_p} \sum_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' + \vec{r}) \quad (\text{I.6})$$

avec  $N_p$  le nombre total de particules primaires de l'agrégat et

- $\rho(\vec{r}')$ , la densité à un point de référence repérée par un vecteur  $\vec{r}'$
- $\rho(\vec{r}' + \vec{r})$ , la densité à un point repérée par le vecteur  $\vec{r}' + \vec{r}$

- avec  $\rho = 1$  si le site est occupé par de la matière et  $\rho = 0$  s'il est vide.

La fonction d'autocorrélation  $c(\vec{r})$  représente la probabilité de rencontrer de la matière lorsque l'on se positionne à  $\vec{r}$  d'une des sphérules de l'agrégat. Dans la mesure où cette probabilité est isotrope, la notation vectorielle devient inutile. Forrest et T. A. Witten (1979) ont montré que la fonction d'autocorrélation de pair pour des particules de fer et de zinc (qui sont des agrégats) peut être approximée par une équation en loi de puissance :

$$c(r) \sim r^{D_f - 3} \quad (\text{I.7})$$

où  $D_f$  est la dimension fractale de l'objet et la constante « 3 » provient du fait que nous travaillons dans l'espace Euclidien de dimension 3. Ce type de fonction de puissance a été retrouvé pour des agrégats d'autres natures, en particulier les suies (Samson et al., 1987) ou des agglomérats de particule d'argent (Schmidt-Ott, 1988). Cette fonction radiale représente alors la probabilité de rencontrer de la matière dans une boule creuse centrée sur une sphérule et délimitée par les rayons  $r$  et  $r + dr$ . Une telle fonction est représentée dans la figure I.6.

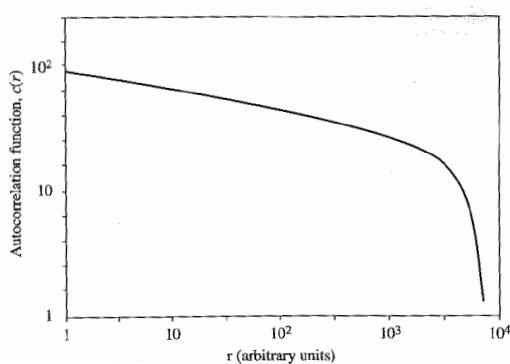


FIGURE I.6 – Fonction d'autocorrélation  $c$  en fonction de  $r$  (Friedlander, 2000)

Ainsi, il apparaît que  $D_f$  peut être déterminée en mesurant la pente de la partie linéaire de la représentation en log-log de la fonction  $c(r)$  tel que représentée en figure I.6. Il existe différentes méthodes permettant d'accéder à ce genre de figures et donc de déterminer la dimension fractale des agrégats. La diffusion angulaire (Freloft et al., 1986, Dobbins et Megaridis, 1991, Sorensen et al., 1992, Link et al., 2011), la mesure de densité effective (Andrews et al., 2001, Van Gulijk et al., 2004) ou encore les traitements de type « Comptage de Boîtes »(Wozniak et al., 2012, Lottin et al., 2012) reposant sur l'analyse des clichés obtenus au microscope en transmission (MET), permettent d'accéder à la dimension fractale en exploitant l'équation I.7.

Par ailleurs, le nombre de particules primaires contenu dans l'agrégat peut être évalué en intégrant la quantité  $4\pi r^2 c(r)$  entre le centre de masse ( $r = 0$ ) et le rayon  $R_c$  d'enveloppe (ou de coupure) de l'agrégat :

$$N_p \sim \int_0^{R_c} 4\pi r^2 r^{D_f - 3} dr \quad (\text{I.8})$$

Cette intégrale conduit à une relation de puissance entre le nombre de sphérules primaires et le rayon  $R_c$  de l'agrégat :

$$N_p \sim R_c^{D_f} \quad (\text{I.9})$$

Cette dernière relation illustre le fait que plus la dimension fractale  $D_f$  est élevée plus, pour un même rayon, le nombre de sphérules sera grand ainsi que la masse de la particule. Une dimension fractale de 3 conduit à des particules compactes, quasi sphériques alors que  $D_f = 1$  correspond à des structures plus linéaires. Nous verrons que les particules de suie sont caractérisées par des dimensions fractales intermédiaires comprises entre 1,5 et 2,2. Cette relation montre également qu'il est possible d'évaluer la dimension fractale en traçant en log-log le nombre de sphérules  $N_p$  en fonction d'un rayon caractéristique des agrégats (Köylü et al., 1995). Sur une telle figure, chaque point représente un agrégat et il convient alors d'évaluer, par analyse d'images, le nombre de sphérules et un rayon caractéristique pour chaque agrégat. Cette méthode sera présentée plus loin (partie II.1.3). Elle reste la plus répandue et conduit à une dimension fractale moyenne représentative de celle de la population d'agrégats contrairement aux méthodes reposant sur l'équation I.7 pré-citées. Cependant, on note que tant que les processus d'agglomération demeurent inchangés, les deux approches conduisent au même résultat (Yon et al., 2012).

Le tableau I.2 représente de façon non exhaustive des valeurs de  $D_f$  rencontrées dans la littérature, en fonction de la nature de l'agrégat et, pour les suies, du carburant étudié. Pour les agrégats de suie, on remarquera que  $D_f$  est généralement inférieure à 2. Dans ce tableau, il est précisé « 2D MET » ou « 3D MET » car les méthodes d'analyse des clichés MET apportent ou non une correction sur la projection 2D des images. Il est à noter que le développement récent de la reconstruction tomographique 3D devrait permettre la détermination de la dimension fractale d'agrégats sans avoir recours aux effets de projection 3D-2D (Lottin et al., 2012).

### I.1.3.3 Préfacteur fractal $k_f$

L'équation I.9 (loi de puissance) est incomplète puisqu'elle ne présente pas de facteur de proportionnalité pour avoir une égalité. La forme complète la plus répandue de cette relation, qui associe la taille de l'agrégat à son nombre de sphérules primaires, est appelée *loi fractale* et s'exprime à l'aide du rayon de giration  $R_g$  (défini plus loin dans ce manuscrit, paragraphe I.3.1)) :

$$N_p = k_f \left( \frac{R_g}{R_p} \right)^{D_f} \quad (\text{I.10})$$

L'équation I.10 fait apparaître un nouveau paramètre appelé **préfacteur fractal** ( $k_f$ ) intervenant dans la description morphologique de l'agrégat.

Le préfacteur fractal a longtemps été considéré comme un paramètre secondaire dans les études morphologiques au profit de la dimension fractale qui intervient comme un terme de puissance. Une des raisons est que ce paramètre varie beaucoup en fonction des conditions expérimentales (voir tableau I.2) et des méthodes utilisées pour extraire les informations morphologiques. Néanmoins, on trouve de plus en plus de travaux à son sujet (Köylü et al., 1995, Sorensen et Roberts, 1997, Brasil et al., 2001, Ouf et al., 2008,

Liu et al., 2009, Shapiro et al., 2012) car, dans les études où le nombre de particules n'est pas connu, l'erreur sur  $N_p$  sera directement liée à l'erreur commise sur  $k_f$ . Les valeurs trouvées dans la littérature pour différents agrégats sont reportées dans le tableau I.2. On constate que les valeurs de  $k_f$  sont plus dispersées en fonction des différentes études que celles de la dimension fractale.  $k_f$  peut varier entre 1 et 4.

## I.1. Formation des suies

Tableau I.2 – Dimension fractale et préfacteur fractal de la littérature, à partir de Brasil et al. (2000) et des autres auteurs cités dans le tableau

Auteurs	Méthode	Sources des agrégats	$D_f$	$k_f$
Meakin (1984)	Simulation numérique	-	1,74	1,05
Mountain et Mulholland (1988)	Simulation numérique	-	1,69	1,59
Mountain et Mulholland (1988)	Simulation numérique	-	1,82	1,37
Wu and Friedlander (1993)	Simulation numérique	-	1,84	1,30
Brasil (2000)	Simulation numérique	-	1,82	1,27
Puri et al. (1993)	Diffusion angulaire de la lumière et MET	Flamme de diffusion d'éthylène	1,74	2,40
Cai et al. (1993)	Diffusion angulaire de la lumière	Flamme de prémélange méthane-air	1,79	-
Köylü et al. (1995)	Diffusion angulaire de la lumière	Flamme turbulente	1,86	2,25
Köylü et al. (1995)	Diffusion angulaire de la lumière	Flamme laminaire d'acétylène et d'éthylène	1,75	2,78
di Stasio (2001)	Diffusion angulaire de la lumière	Flamme de prémélange éthylène-air	1,90	-
Samson et al. (1987)	3-D MET	Flamme d'acétylène	1,40	3,49
Samson et al. (1987)	2-D MET	Flamme d'acétylène	1,47	2,67
Megaridis et Dobbin (1990)	2-D MET	Flamme de diffusion d'éthylène	1,62	2,18
Megaridis et Dobbin (1990)	2-D MET	Flamme de diffusion d'éthylène	1,74	1,80
Köylü et al. (1995)	3-D MET	Flamme turbulente	1,65	2,71
Köylü et al. (1995)	2-D MET	Flamme turbulente	1,67	2,39
Köylü et al. (1995)	2-D MET	Flamme laminaire d'acétylène et d'éthylène	1,66	2,35
Köylü et al. (1995)	2-D MET	Flamme de méthane ensemencée à $1\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	1,73	2,17
Cai et al. (1995)	3-D MET	Flamme de prémélange méthane-air	1,74	1,23
Sorensen et al. (1996)	3-D MET	Flamme de diffusion méthane-air	1,74	1,23
Sorensen et Efeke (1996)	3-D MET	Flamme de diffusion d'acétylène	1,80	1,70
Wentzel et al. (2003)	3-D MET	Suies de Diesel	1,70	-
Tian et al. (2006)	3-D MET	Flamme de diffusion d'éthylène	1,77	2,48
Chandler et al. (2007)	3-D MET	Suies de Diesel	1,8	-

## I.2 Génération d'agrégats fractals virtuels

La formation des agrégats de suie ainsi que leur description morphologique a été discutée dans la partie I.1. Des codes d'agrégation numériques ont été développés par différents auteurs afin de générer et d'analyser de façon virtuelle la morphologie spécifique des agrégats fractals. Un tel code d'agrégation a été développé au laboratoire et a été utilisé dans ce travail de thèse ainsi que des calculs exacts d'interactions lumière-particules (voir chapitre III). L'objectif de cette section est d'introduire les méthodes numériques de génération d'agrégats fractals virtuels, afin d'avoir les connaissances nécessaires à la compréhension du code d'agrégation qui sera utilisé dans cette étude.

Il existe deux façons de simuler l'agrégation : par agrégation « particule-amas »(particle-cluster) ou « amas-amas »(cluster-cluster). Dans les deux cas, le processus d'agglomération se fait dans une boîte (un plan 2D pour les premiers codes, puis une boîte en trois dimensions pour les codes plus récents). Cette boîte, qui définit l'espace où les particules peuvent se déplacer, a des conditions de bords périodiques, c'est-à-dire qu'une particule qui « sort »d'un côté réapparaît automatiquement par le bord opposé.

Le premier processus d'agrégation, **particule-amas**, consiste à faire grossir un agrégat jusqu'à la taille souhaitée en ajoutant des sphérules les unes après les autres. La première particule est disposée au centre de la boîte, puis une nouvelle particule rentre dans la boîte et se déplace aléatoirement jusqu'à rencontrer la particule fixe pour former un amas de deux particules. Cet amas reste fixe et une nouvelle particule rentre dans la boîte et se déplace aléatoirement jusqu'à rencontrer l'amas de deux particules fixes pour former un amas de trois particules, etc...

Pour le second processus d'agrégation, **amas-amas**, toutes les particules primaires sont présentes dans la boîte au début de la simulation et se déplacent aléatoirement les unes après les autres. A chaque rencontre avec une autre sphérule elles se collent avec une certaine probabilité pour former un amas qui va continuer de se déplacer.

Trois types d'algorithmes existent pour simuler le déplacement des particules : l'agrégation balistique, l'agrégation limitée par la diffusion (DLA : Diffusion-Limited Aggregation) et l'agrégation limitée par la réaction (RLA : Reaction-Limited Aggregation).

### I.2.1 Agrégation balistique

En agrégation balistique, le libre parcours moyen des objets entrant en collision est grand par rapport à leur taille (typique du régime moléculaire libre), leur mouvement peut être représenté par des trajectoires linéaires. Si la simulation est de type « particules-amas », les particules primaires entrent en collision avec un agglomérat et pénètrent profondément à l'intérieur de celui-ci, conduisant à des structures très compactes ( $D_f \approx 3$ ).

Si la simulation est de type « amas-amas », les deux agrégats en mouvement rectiligne vont former des structures plus linéaires. La dimension fractale est typiquement autour de  $D_f = 1.95$ . Les nanoparticules de silice (produites comme additif pour le caoutchouc par exemple) ressemblent aux particules générées

par agrégation balistique amas-amas.

### I.2.2 Agrégation limitée par la diffusion – DLA

Witten et Sander (1981) ont inventé un modèle cinétique simple d'agrégation limitée par la diffusion, de type « particule-amas ». Contrairement à l'approche balistique, la particule peut se déplacer par petits pas et sa direction est ré-évaluée de façon aléatoire à chaque pas. Elle se déplace jusqu'à rencontrer une particule ou un amas de particules. Ce déplacement aléatoire simule le mouvement diffusif (= Brownien) d'une particule dans un fluide.

Les agrégats ainsi formés sont fractals, de dimension fractale :

- $D_f=2.5$  dans une boîte tridimensionnelle
- $D_f=1.7$  dans une boîte bi-dimensionnelle

Ce type de simulation a ensuite été amélioré par Kolb et al. (1983) pour permettre une agrégation « amas-amas »(code DLCA pour Diffusion Limited Cluster-cluster Aggregation). Les agrégats produits par ce type de code sont proches de la morphologie des agrégats mesurés expérimentalement (voir tableau I.2) :

- $D_f=1.8$  dans une boîte tridimensionnelle
- $D_f=1.4$  dans une boîte bi-dimensionnelle

### I.2.3 Agrégation limitée par la réaction – RLA

Un code RLA (pour Reaction-Limited Diffusion) ou RLCA (*idem* mais avec l'agrégation amas-amas) est similaire à un code DLA, mais la probabilité qu'une collision conduise à une adhésion des particules n'est plus totale. Il y a un tirage aléatoire qui détermine si les deux particules qui se rencontrent vont rester collées ou pas. Un tel code est représentatif d'une agrégation lente. Pour le cas d'agrégation particule-amas, les agrégats virtuels produits par RLA sont très denses, avec une dimension fractale proche de 3. Pour le cas d'agrégation amas-amas, les agrégats sont plus aérés, mais ont tout de même une dimension fractale plus importante que pour le DLCA et l'agrégation balistique. Cette dynamique d'agrégation a été validée expérimentalement par Weitz et al. (1985).

La figure I.7 récapitule les dimensions fractales des agrégats en fonction du processus et du code d'agrégation choisi. La morphologie des agrégats de suie (agrégats qui sont étudiés ici) est proche de celle observée pour les agrégats générés par DLCA. C'est donc ce code d'agrégation qui a été retenu dans la suite. On note néanmoins que les codes DLCA usuels ne tiennent pas compte du fait que le libre parcours moyen des agrégats varie avec leur taille et *a fortiori* que le changement de régime de l'agrégat en cours de formation doit être pris en compte. Le code DLCA utilisé dans ce travail propose quelques améliorations qui seront présentées dans la partie III.1.

	Reaction-limited	Ballistic	Diffusion-limited
Particle-cluster			
Cluster-cluster			

FIGURE I.7 – Comparaison des agrégats générés par différents algorithmes de simulation (Schaefer (1988) basé sur les résultats de Meakin)

### I.3 Différentes tailles caractéristiques des agrégats

Nous avons vu dans les parties précédentes que les agrégats fractals ne sont pas des objets sphériques, mais des amas complexes de sphérules primaires. Par conséquent, il est possible de définir plusieurs tailles caractéristiques quand on parle de la taille d'un agrégat. Et nous verrons que, le plus souvent, chaque diagnostic emploie son propre paramètre de taille. Dans cette partie vont être présentés les diamètres caractéristiques les plus utilisés dont le rayon de giration  $R_g$  et le diamètre de mobilité  $D_m$ .

#### I.3.1 Rayon de giration $R_g$

Le rayon de giration est un paramètre purement géométrique, il ne dépend donc ni de l'environnement de la particule ni du régime d'écoulement. Il résulte du calcul du tenseur d'inertie de la particule. Dans le cas d'un agrégat constitué de sphérules de mêmes tailles (monodisperse), il peut également se calculer comme la moyenne des carrés des distances ( $r_i$ ) entre les sphérules monodisperses de rayon  $R_p$  et le centre de masse de l'agrégat :

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R_p^2 + \frac{1}{N_p} \sum_i r_i^2 \quad (\text{I.11})$$

La théorie de l'interaction statique lumière-particules fait naturellement apparaître  $R_g$ , que l'on retrouve par ailleurs dans la loi fractale, équation I.10. Nous verrons également que ce dernier peut-être estimé à partir d'analyses géométriques de clichés MET (voir section II.1.3 de ce manuscrit).

### I.3.2 Diamètre de mobilité $D_m$

Un grand nombre d'appareils de mesure de taille des particules submicroniques exploitent la notion de mobilité de ces particules pour définir leur taille. La mobilité est associée à la vitesse terminale acquise par une particule dans un champ de force. Par exemple, une particule dans le champ gravitationnel  $E$  va atteindre une vitesse terminale  $v_{Tg}$  pour laquelle la force aérodynamique définie dans l'équation I.4 s'équilibre avec la force de gravité (liée au poids) de la particule. La mobilité de la particule dans le champ de gravité s'écrit alors :

$$Z = \frac{v_{Tg}}{E} = m.g.B \quad \text{avec la mobilité dynamique} \quad B = \frac{C_c}{3\pi\eta D_m} \quad (\text{I.12})$$

On appelle alors  $D_m$  le diamètre de mobilité de la particule. Pour une particule non sphérique, ce diamètre se rapporte à la sphère ayant la même vitesse terminale de chute que la particule considérée.

Pour une particule se mouvant dans un champ électrique  $E$  portant  $N$  charges élémentaires  $e$  ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C), la vitesse terminale de chute  $v_{TE}$  est associée à la mobilité électrique  $Z_e$  (en  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) :

$$Z_e = \frac{v_{TE}}{E} = N.e.B = \frac{N.e.C_c}{3\pi\eta D_m} \quad (\text{I.13})$$

On appelle diamètre de mobilité électrique d'une particule  $D_{me}$ , le diamètre d'une particule ayant la même mobilité électrique  $Z_e$  que la première, mais avec  $N = 1$ . Dans la mesure où les particules n'ont qu'une seule charge,  $D_{me} = D_m$ .

Des appareils commerciaux tels que le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) ou le DMS (Differential Mobility Spectrometer) que nous utiliserons dans ce travail, tiennent compte d'un état de charge (supposé connu) afin d'exprimer les distributions de taille des particules en diamètres de mobilité électrique, qui équivaut donc au diamètre de mobilité  $D_m$ . Nous reviendrons plus en détails sur le fonctionnement de ces appareils dans la partie II.1.2.1.

### I.3.3 Diamètre de Stokes $D_{st}$ et diamètre aérodynamique $D_a$

Ces deux diamètres sont assez couramment utilisés en métrologie des aérosols. Ils sont généralement déterminés à l'aide d'un impacteur (par exemple un impacteur électrique à basse pression ELPI).

L'ELPI est un impacteur en cascade. A chaque étage de cet impacteur les conditions aérodynamiques changent. Ainsi, lorsque l'effet inertiel prédomine sur les forces de traînées, les particules impactent sur des impacteurs correspondants à des temps de relaxation différents.

L'équilibre des forces de traînées et de pesanteur agissant sur une sphère conduit à une vitesse terminale de chute permettant la définition d'un temps de relaxation aérodynamique de la sphère de diamètre  $D$  :

$$\tau = \frac{v_{tc}}{g} = \frac{mC_c(D)}{3\pi\eta D} = mB(D) \quad (\text{I.14})$$

Comme pour la mobilité électrique, on observe que ce temps de relaxation fait naturellement apparaître la mobilité dynamique, qui fait elle-même intervenir la dépendance au diamètre de la sphère. Pour un

objet non sphérique, comme pour la mobilité électrique vue précédemment, on peut associer ce temps de relaxation au diamètre de mobilité mécanique de la particule :

$$\tau = mB(D_m) \quad (\text{I.15})$$

Lorsque la densité des particules étudiées est connue, on peut définir le diamètre de Stokes comme étant le diamètre d'une sphère ayant le même temps de relaxation et la même masse volumique que l'objet étudié. Cela conduit à la relation suivante :

$$\tau = \rho \frac{D_{st}^2 C_c(D_{st})}{18\eta} \quad (\text{I.16})$$

où  $\rho$  (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) est la masse volumique de la matière de l'agrégat et  $D_{st}$  le diamètre de Stokes.

Comme pour le diamètre de Stokes, le diamètre aérodynamique  $D_a$  découle de la mesure du temps de relaxation  $\tau$  précédemment défini. La différence entre ces deux diamètres provient du fait que dans de nombreuses mesures, la masse volumique de la particule est inconnue. On définit alors le diamètre aérodynamique comme étant le diamètre d'une sphère ayant le même temps de relaxation que l'objet étudié et une masse volumique unitaire ( $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$ ). Cela conduit à la relation suivante :

$$\tau = \rho_0 \frac{D_a^2 C_c(D_a)}{18\eta} \quad (\text{I.17})$$

La relation entre  $D_m$ ,  $D_a$  et  $D_{st}$  découle directement de leurs définitions et est donnée ici :

$$\frac{mC_c(D_m)}{3\pi\eta D_m} = \rho \frac{D_{st}^2 C_c(D_{st})}{18\eta} = \rho_0 \frac{D_a^2 C_c(D_a)}{18\eta} \quad (\text{I.18})$$

### I.3.4 Diamètre équivalent en volume $D_{ev}$

Le diamètre équivalent en volume d'une particule représente le diamètre d'une particule sphérique qui aurait le même volume que la particule considérée si toute la matière était regroupée dans une même sphère. Le diamètre équivalent en volume peut être défini à partir du nombre de particules primaires et du diamètre de celles-ci.

$$D_{ev} = N_p^{1/3} D_p \quad (\text{I.19})$$

Il est utilisé en particulier pour la définition de la taille des agrégats dans le code de calcul de simulation d'interaction lumière-particules DDSCAT 7.1 qui est utilisé dans ce travail (voir partie III.1) et qui sera présenté plus loin dans ce chapitre (en partie I.5.7). Dans DDSCAT le rayon associé à ce diamètre  $D_{ev}$  est noté  $a_{eff}$ .

### I.3.5 Relation liant rayon de mobilité et rayon de giration

On note dès lors que la masse et la masse volumique de la particule sont connues, il est simple de convertir  $D_{st}$ ,  $D_m$  et  $D_a$  entre eux. On note également que, contrairement au rayon de giration, ces trois diamètres dépendent du régime d'écoulement dans lequel évolue la particule. La conversion de l'un de ces

trois paramètres de taille en rayon de giration est donc relativement difficile. Pourtant, la connaissance d'une telle relation est primordiale pour pouvoir comparer et exploiter les différentes mesures effectuées sur des appareils qui peuvent mesurer en  $R_g$  ou en  $D_m$ .

Rogak et al. (1993) ont introduit une fonction  $\beta$  permettant de relier le rayon de giration et le rayon de mobilité.

$$\beta = \frac{R_g}{R_m} \quad (\text{I.20})$$

Par une approche numérique, 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  $D_f$ , donc de la morphologie de l'agrégat. Ces auteurs ne proposent cependant pas de validation expérimentale ni de modèle permettant de connaître la fonction  $\beta$ .

Sorensen (2011) a publié récemment une revue très complète reprenant les résultats de nombreuses études liant le rayon de giration et le rayon de mobilité. Il conclut sur les relations suivantes, en fonction du régime d'écoulement considéré :

- En régime continu :

$$R_m = R_p N_p^{0,45}, \text{ pour } N_p < 100 \quad (\text{I.21})$$

$$R_m = 0,65 R_p N_p^{0,56}, \text{ pour } N_p > 100 \quad (\text{I.22})$$

$N_p$  est lié à  $R_g$  par la loi fractale présentée dans l'équation I.10.

- En régime moléculaire :

$$R_m = R_p N_p^{0,45}, \text{ quelque soit } N_p \quad (\text{I.23})$$

Pour le régime intermédiaire les choses sont plus complexes et la fonction  $\beta$  est toujours mal connue. Filippov (2000) étudie le comportement de l'inverse de la fonction  $\beta$ , soit le ratio  $R_m/R_g$  par simulation numérique, pour des agrégats générés numériquement dans le régime transitoire (nombre de Knudsen modéré). Il constate que lorsque l'agrégat est une chaîne de sphères ( $D_f = 1$ ), le rayon de mobilité est indépendant du nombre de Knudsen sur toute la gamme transitoire. Par ailleurs, à mesure que le nombre de particules primaires augmente, le ratio  $R_m/R_g$  diminue jusqu'à atteindre une valeur constante pour un grand nombre de particules primaires. Il complète cette étude en faisant varier  $D_f$  et étudie des agrégats de dimension fractale 1,2 et 1,8. Cette étude permet de 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.

De même, Vainshtein et Shapiro (2005) mettent en évidence une croissance de la force de traînée (reliée au rayon de mobilité) à mesure que croît la dimension fractale, soit une décroissance de la fonction  $\beta$  par le biais de simulation numérique de l'hydrodynamisme (force de traînée) et de la mobilité pour des agrégats poreux dans le régime transitoire.

De ces études, il ressort que la fonction  $\beta$  dépend d'au moins quatre paramètres : la dimension fractale  $D_f$ , le nombre de Knudsen  $K_n$  ainsi que le nombre  $N_p$  et le diamètre  $D_p$  des particules primaires. Plus

d'études sont développées dans la revue de Sorensen (2011), mais aucune ne semble capable de montrer de façon satisfaisante le rôle joué par le changement de régime.

En parallèle à ce travail de thèse, la fonction de conversion  $\beta$  a été modélisée afin de tenir compte de l'ensemble de ces paramètres. La problématique associée à la modélisation de cette fonction est relativement éloignée de l'objectif de ce travail, nous avons donc décidé de la présenter en annexe de ce document (voir annexe A).

### I.3.6 Distributions de taille

De façon générale, les particules submicroniques présentent plusieurs modes quand on regarde leurs distributions de taille. Par exemple, dans le cas des émissions particulières des moteurs, les distributions en masse rencontrées peuvent être tri-modales comme le montre la figure I.8 (issue des travaux de Kittelson (1998)).

Pour les particules de suie, la grande majorité des études (di Stasio, 2001, Hepp et Siegmann, 1998, Skillas et al., 1999, Tian et al., 2006) montrent une distribution mono-modale parfaitement modélisable par des lois empiriques de type log-normales :

$$\frac{dp(D_g)}{d \ln D_g} = \frac{1}{\ln \sigma_{g,geo} \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\ln(D_g/D_{g,geo})}{\ln \sigma_{g,geo}} \right]^2 \right\} \quad (\text{I.24})$$

où  $D_{g,geo}$  est le mode géométrique de cette distribution et  $\sigma_{g,geo}$  l'écart-type géométrique.

De façon équivalente, cette distribution de taille peut s'exprimer en  $R_g$  (équation I.24) ou en  $N_p$  :

$$\frac{dp(N_p)}{d \ln N_p} = \frac{1}{\ln \sigma_{N_p,geo} \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\ln(N_p/N_{p,geo})}{\ln \sigma_{N_p,geo}} \right]^2 \right\} \quad (\text{I.25})$$

Sorensen et al. (1992) ont rappelé le rôle prépondérant joué par les plus grands agrégats dans les calculs d'interaction lumière-particules. Ils pointent ainsi du doigt la distribution log-normale dont la traîne aux grands diamètres tend vers l'infini. Ces auteurs proposent une autre forme de distribution de taille, la distribution self-preserving qui décrit la probabilité qu'une particule ait un nombre  $N_p$  de monomères. Cette dernière présente en outre l'avantage de découler de la théorie de la coalescence adaptée aux agrégats fractals (Oh et Sorensen, 1997). L'expression de cette distribution en fonction du diamètre de giration implique l'utilisation de la loi fractale. Ce calcul est reporté en annexe B et conduit à la densité de probabilité suivante :

$$\frac{dp(D_g)}{d \ln D_g} = \frac{D_f (1 - \lambda_{SP})^{1-\lambda_{SP}} X^{1-\lambda_{SP}} \exp(-(1 - \lambda_{SP}) X)}{\Gamma(1 - \lambda_{SP})} \quad \text{avec} \quad X = \frac{D_g^{D_f}}{D_g} \quad (\text{I.26})$$

Dans cette équation, les paramètres d'ajustement sont  $X$  qui fait appel au moment d'ordre  $D_f$  de la distribution et  $\lambda_{SP}$  le degré d'homogénéité. Pour simplifier le calcul, on note  $\widetilde{D}_g = \sqrt[D_f]{D_g^{D_f}}$  de façon à écrire  $X = \left(\frac{D_g}{\widetilde{D}_g}\right)^{D_f}$ . Plus loin dans ce manuscrit (partie II.2.1), des distributions de taille des agrégats exprimées en diamètres de giration seront obtenues par analyse de clichés MET et seront ajustées par les lois log-normale et self-preserving pré-citées.

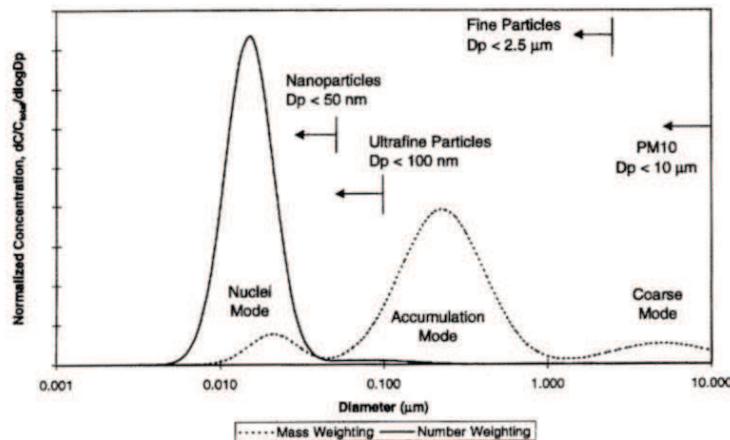


FIGURE I.8 – Distribution de taille en diamètres des particules pour des suies prélevées à la sortie d'un moteur (figure issue de Kittelson (1998))

## I.4 Techniques de mesure

La caractérisation en taille et morphologie d'une population d'agrégats de suie consiste à déterminer les paramètres de la distribution de taille des agrégats, des sphéroïdes primaires, la dimension fractale et le préfacteur fractal. D'autres paramètres peuvent être introduits tels que le taux de recouvrement des sphéroïdes (Brasil et al., 2000), le sintering (Al Zaitone et al. (2009), Eggersdorfer et al. (2011) phénomène qui définit la façon dont se touchent les particules primaires au sein d'un agrégat, par contact ponctuel si le paramètre est très petit ou par une sorte de gangue ou « necking effect » quand le paramètre est plus grand) etc...

Bien entendu, une caractérisation plus complète consiste à caractériser les propriétés optiques des particules de suie ou encore leurs propriétés physico-chimiques. Rappelons que la présente étude se focalise sur l'évaluation de la distribution de taille des particules de suie en voie gaz par des techniques optiques. Cependant, nous avons vu que le concept de taille des agrégats ne peut se dissocier de leur caractérisation morphologique. Dans cette section nous allons tenter d'énumérer les principales techniques, intrusives ou non, capables de quantifier la taille, la distribution de taille et la morphologie des particules de suie.

### I.4.1 Techniques nécessitant une phase d'extraction des particules

Les techniques intrusives, qui nécessitent un prélèvement, sont les mieux connues et les plus répandues dans la métrologie des suies et des aérosols en général.

A l'aide d'un Microscope Électronique en Transmission (MET), on peut visualiser les suies déposées sur un support (grille, filtre, sonde). On obtient alors des clichés (comme celui présenté en figure I.5) qui permettent de mesurer le diamètre  $D_p$  des sphéroïdes primaires ainsi que des grandeurs liées à la taille

de l'agrégat (longueur maximale projetée, périmètre, diamètre de la sphère ayant la même surface projetée...). Si on détient suffisamment de clichés pour avoir une représentation statistique, les caractéristiques des distributions en taille des sphérules ou des agrégats ( $D_{g,geo}$ ,  $\sigma_{g,geo}$ ), mais également les paramètres morphologiques ( $D_f$  et  $k_f$ ) peuvent être déterminés.

Des appareils commerciaux, comme le Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) ou le Differential Mobility Spectrometer (DMS), mesurent des distributions de tailles en diamètre de mobilité. Ces deux appareils seront décrits dans le chapitre II. Le Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) permet de mesurer une distribution de taille des agrégats en diamètre aérodynamique ou de Stokes. Ces appareils ne permettent pas, seuls, de délivrer des informations sur la morphologie des particules.

Ces différentes méthodes nécessitent de prélever les particules dans le milieu pour les analyser. Il existe différentes méthodes de prélèvement et il a été montré que ces méthodes peuvent conduire à des problèmes de représentativité des distributions de taille obtenues (voir Ouf et al., 2011). Cette étude montre également que les conditions de stockage des particules peuvent induire des modifications sur la morphologie des agrégats, et en particulier sur leur taux de recouvrement.

Seules les méthodes optiques<sup>1</sup> sont susceptibles de pouvoir caractériser la forme et la taille des particules de suie sans extraire ces dernières de leur milieu, en voie gaz ou de façon in-situ.

## I.4.2 Diagnostics optiques

Lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau lumineux, ses molécules sont polarisées par le champ électrique oscillant de l'onde lumineuse et diffusent une onde électromagnétique dans toutes les directions. Selon l'énergie de l'onde incidente, l'état d'énergie des atomes peut être modifié. Si la lumière diffusée par la particule possède la même longueur d'onde que la lumière incidente, le phénomène d'interaction est qualifié de « diffusion élastique », car l'énergie de l'onde lumineuse diffusée par la particule est égale à l'énergie du faisceau incident. Dans le cas contraire, appelé « diffusion inélastique », un spectre de diffusion peut être mesuré. Nous listons ci dessous les principaux diagnostics optiques exploitant ces phénomènes et qui peuvent potentiellement donner une information sur la taille des particules.

### I.4.2.1 Laser-Induced Incandescence – LII

L'Incandescence Induite par Laser (LII) est une diffusion inélastique qui consiste à éclairer par source laser intense l'écoulement de particules (réactives ou non). Les particules échauffées jusqu'à une température proche de celle conduisant à la sublimation du carbone ( $> 4000$  K) deviennent incandescentes et rayonnent comme un corps noir. Ce rayonnement thermique est détecté par une caméra rapide synchronisée avec l'impulsion laser. Un filtrage et une porte temporelle adaptés à l'émission LII permettent des mesures précises de la fraction volumique des suies  $f_v$  (Schulz et al., 2006, Lemaire et al., 2010, Yon et al., 2011). L'analyse du déclin temporel du signal LII est en relation (non directe) avec la distribution en taille des particules primaires (voir Michelsen et al., 2007). L'étalonnage du signal LII est

---

1. ou acoustiques, non traitées ici

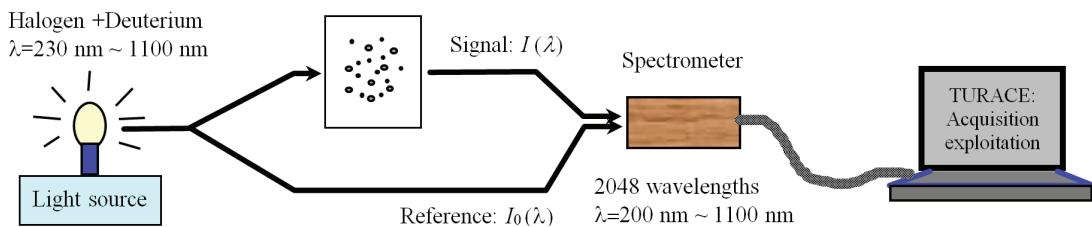


FIGURE I.9 – Installation expérimentale utilisée dans l'étude de Ren et al. (2010) pour déterminer la distribution de taille d'objets sphériques

effectué à partir de sources de référence (concentrations de particules connues ou en combinaison avec des mesures d'extinction).

Pour nous, l'intérêt de cette méthode réside principalement dans sa capacité à déterminer la taille des particules primaires. La connaissance de la fraction de volume ne permet pas, sans autres contraintes, d'aboutir à une distribution de taille des particules de suie, cette méthode optique n'est donc pas retenue dans ce travail de thèse.

#### I.4.2.2 Analyse de l'extinction de la lumière – LES

La mesure de l'extinction de la lumière par une flamme ou des fumées est fréquemment employée pour évaluer la fraction volumique des particules de suie (Choi et al., 1995, Mulholland et Choi, 1998a, Mulholland et Croarkin, 2000). En effet, si les particules sont de petite dimension devant la longueur d'onde (régime de Rayleigh, voir partie I.5.3) et fortement absorbantes, on peut montrer que le coefficient d'extinction est proportionnel à la fraction de volume des suies. Lorsque la taille des particules est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, l'extinction spectrale de diffusion de la lumière (Light Extinction Spectrum – LES – en anglais) contient des informations sur la distribution de taille des particules.

Ce principe a déjà été exploité pour déterminer la distribution de taille de gouttes par Ren et al. (2010), de nanoparticules de chlorure de potassium par Horvath et al. (2012) et de poussières carbonées dans un plasma par Dap (2012) (particules supposées sphériques). Le banc expérimental de Ren et al. est présenté en figure I.9.

Un algorithme d'inversion doit être utilisé pour remonter à la distribution de taille qui conduit, via la théorie de Mie (théorie de l'interaction lumière - sphère, voir partie I.5.2), au même spectre d'extinction que celui mesuré expérimentalement. Un exemple de spectre d'extinction et la distribution de taille associée déterminée par cette méthode sont présentés dans la figure I.10.

Il faut noter que cette inversion nécessite la connaissance des propriétés optiques (indice optique) des particules et que cette méthodologie a été éprouvée sur des gouttes sphériques. Pour les particules de suie, la LES a déjà été utilisée, couplée à des mesures granulométriques, pour déterminer les propriétés optiques de ces particules (voir Köylü et Faeth, 1996, Yon et al., 2011, et partie I.5.1.3).

Dans le cadre de l'ANR Carmina, nous avons entrepris d'étudier la capacité d'inverser un spectre

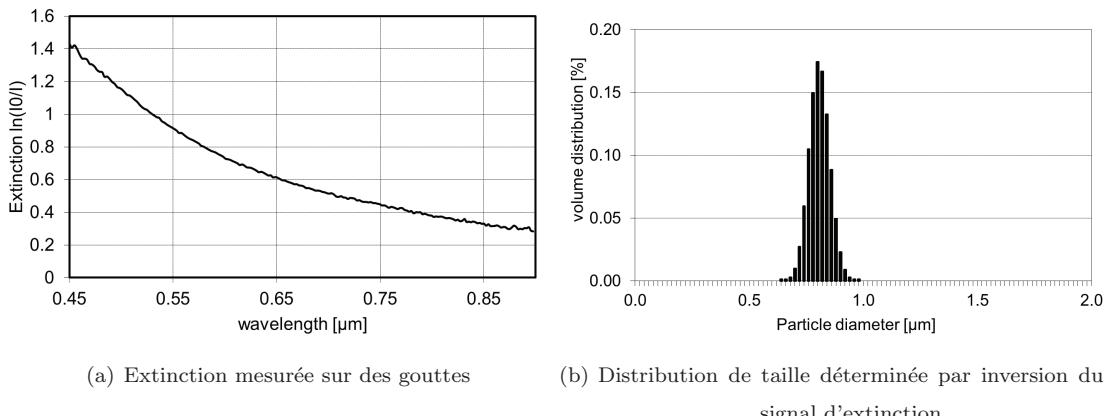


FIGURE I.10 – Résultats des travaux de Ren et al.

d'extinction de suie en vue de déterminer leur distribution de taille. Ce travail sera développé dans le chapitre IV. En parallèle de notre action, des partenaires de cette ANR ont également développé cette technique sur des particules non sphériques formées par évaporation de micro-gouttelettes de suspensions colloïdales, nommées « buckyballs », qui sont des nano-billes de silice (Onofri et al., 2009). Ces agrégats sont différents des suies étudiées dans ce manuscrit car ce sont des agrégats très compacts.

#### I.4.2.3 Diffusion dynamique de la lumière – DLS

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering (DLS) en anglais) repose sur l'analyse de la diffusion quasi-statique de la lumière diffusée par des particules browniennes. Il existe deux variantes selon que les signaux sont traités dans le domaine fréquentiel (diffusion broadening spectroscopy, Weill et al., 1983, 1986) ou temporel (photon correlation spectroscopy, Lhuissier et al., 1989, Zachariah et al., 1989).

Cette technique nous informe donc de la mobilité des particules. Dans la mesure où l'on connaît au préalable un certain nombre de paramètres du milieu étudié, comme la température et le régime d'écoulement du milieu, cette technique permet de déterminer le diamètre de mobilité  $D_m$  des particules diffusantes. Mais, comme nous l'avons vu précédemment (partie I.3.5), l'interprétation d'un diamètre de mobilité pour des particules non sphériques n'est pas aisée, de surcroît si les particules sont polydispersées en taille. C'est pourquoi nous n'utiliserons pas cette technique ici.

#### I.4.2.4 Diffusion Statique et angulaire de la lumière – SLS

Contrairement à la diffusion dynamique de la lumière, cette technique repose sur l'analyse de l'intensité diffusée par les particules et la dépendance de cette dernière à l'angle de diffusion (de 0 à 180°) et, éventuellement, à l'état de polarisation de la lumière diffusée. C'est une diffusion élastique. Le signal de diffusion angulaire de la lumière par des aérosols submicroniques peut, par inversion, nous informer de la taille et de la morphologie des particules étudiées de façon in-situ (Mountain et Mulholland, 1988, Gangopadhyay et al., 1991, di Stasio, 2001). Cette technique est souvent utilisée avec des lasers ayant

une longueur d'onde dans le visible.

L'amélioration de cette technique en vue de la détermination d'une distribution de taille représente le second axe de ce manuscrit de thèse (voir chapitre V). Une revue spécifique à l'utilisation de la SLS pour les particules de suie sera donc proposée dans la suite de ce chapitre (partie I.6).

#### I.4.2.5 Small Angle X-ray Scattering – SAXS

La SAXS est une technique non intrusive conceptuellement analogue à la technique précédente (SLS) mais qui exploite un faisceau de rayons X à la place de la lumière visible. C'est une diffusion élastique. Les très faibles longueurs d'ondes permettent d'accéder à des informations sur la taille et la structure de nanoparticules sur des échelles inférieures au SLS ( $< 100$  nm) avec un angle de collection bien inférieur (la détection se fait sur un capteur CCD), et sans nécessité de connaître les propriétés optiques des particules. Cette technique a déjà été appliquée aux particules produites par combustion (Di Stasio et al., 2006, Hessler et al., 2002, Mitchell et al., 2009) et s'est montrée particulièrement efficace pour la compréhension des étapes de croissance des particules primaires.

Néanmoins cette technique est lourde et coûteuse (la source de lumière est un synchrotron). De plus, elle est mal adaptée à la caractérisation des distributions de taille dans la gamme couverte par les particules de suie (dont les modes sont généralement supérieurs à 100 nm). On notera cependant que des avancées sur l'interprétation des signaux SLS entrepris dans le présent travail de thèse sont tout à fait transposables à la technique SAXS.

A l'issue de ce tour d'horizon des techniques disponibles, nous avons retenu deux diagnostics optiques *a priori* capables de nous informer de la distribution de taille des particules de suie (LES et SLS). Pour interpréter les mesures spectrales d'extinction ou encore le signal de diffusion angulaire de la lumière par les agrégats de suie, il est avant tout nécessaire d'utiliser ou de développer une théorie d'interaction lumière-particule adaptée aux particules de suie. C'est ce que nous développons dans la suite de ce chapitre.

## I.5 Théories et méthodes de calcul de l'interaction lumière-particule

### I.5.1 Généralités

#### I.5.1.1 Absorption, diffusion, extinction

Lors de l'interaction élastique entre une onde électromagnétique et une particule, deux principaux phénomènes sont possibles : l'**absorption**, (la particule stocke de l'énergie) et la **diffusion** (redistribution spatiale de l'énergie non absorbée). La mesure de l'intensité lumineuse transmise dans l'axe du faisceau incident après l'interaction donne une information sur l'**extinction** provoquée par la particule (loi de Beer-Lambert pour un milieu dilué). Par conservation de l'énergie, on sait que l'extinction est la somme

de l'absorption et de la diffusion dans tout l'espace (diffusion totale).

### I.5.1.2 Sections efficaces

Les phénomènes de diffusion et d'absorption sont quantifiables grâce à des grandeurs appelées sections efficaces. Une section efficace est le rapport entre l'énergie transformée au cours de l'interaction et l'éclaircissement de la particule (énergie reçue par unité de surface). On note la section efficace d'absorption  $C_{abs}$  et la section efficace de diffusion totale  $C_{sca}$ . On distingue la diffusion angulaire de la diffusion totale. La diffusion angulaire correspond à la lumière diffusée par la particule à un angle donné et par unité d'angle solide. La section efficace de diffusion angulaire se note  $\frac{dC_{sca}}{d\Omega}(\theta)$ , où  $\Omega$  est l'angle solide de diffusion considéré et  $\theta$  l'angle de diffusion dans le plan.

Une particule diffusant avec la même intensité dans toutes les directions est dite isotrope et on peut alors écrire la relation suivante (équation I.27) :

$$C_{sca} = \int_{4\pi} \frac{dC_{sca}}{d\Omega}(\theta) d\theta = 4\pi \frac{dC_{sca}}{d\Omega} \quad (\text{I.27})$$

Pour un milieu dilué, on peut calculer le coefficient d'extinction  $K_{ext}$  à l'aide de la loi de Beer-Lambert et l'associer à la section efficace par la relation :

$$K_{ext} = N_{agg}(C_{abs} + C_{sca}) \quad (\text{I.28})$$

où  $N_{agg}$  est la concentration de particules par unité de volume, en part/cm<sup>3</sup>.

De la même façon, la mesure de l'intensité  $I_{vv}(\theta)$  diffusée par les particules à l'angle de diffusion  $\theta$  (en polarité verticale-verticale  $vv$ , concept expliqué plus loin dans la partie I.5.1.4) peut se rapporter au coefficient de diffusion  $K_{vv}(\theta)$  et à la section efficace de diffusion par la relation :

$$I_{vv}(\theta) = I_0 K_{vv}(\theta) = I_0 N_{agg} \left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} \quad (\text{I.29})$$

### I.5.1.3 Indice complexe de réfraction

Pour décrire l'interaction lumière-particule, il est nécessaire d'introduire l'indice complexe de réfraction, noté  $m$  et défini dans l'équation I.30.

$$m = n + ik \quad (\text{I.30})$$

Sa partie réelle,  $n$ , représente le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. Ce terme caractérise la vitesse de phase dans le milieu. Quant au terme  $k$ , partie complexe de l'indice, il traduit l'absorption de la lumière dans le milieu.

L'indice complexe dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente. L'évolution des paramètres  $n$  et  $k$  est présentée sur la figure I.11.

On note également que la dépendance spectrale des propriétés optiques des suies a récemment été déterminée pour la combustion du Diesel par une technique reposant sur la LES puis par une technique reposant sur la LII excitée à plusieurs longueurs d'ondes (voir Yon et al., 2011). La méthode (LES) ainsi que les indices optiques obtenus par cette étude seront utilisés dans ce travail.

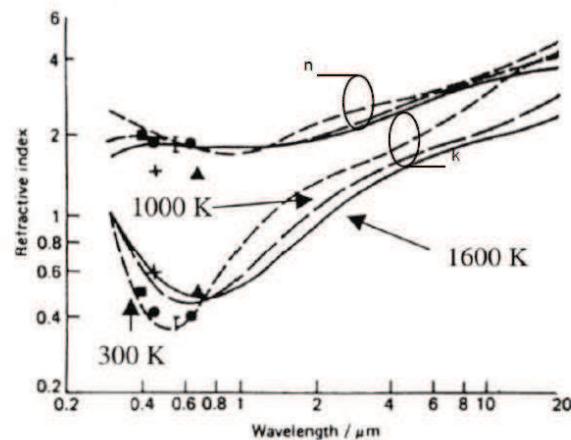


FIGURE I.11 – Évolution des parties réelles  $n$  et imaginaires  $k$  en fonction de la longueur d'onde, provenant de plusieurs études (flammes de propane et d'acétylène) (Mullins et Williams, 1987)

La plupart des études relatives à l'indice complexe des suies ont été effectuées dans le visible et l'ensemble des résultats est très dispersé, comme on peut le constater dans le tableau I.3. Une telle dispersion peut s'expliquer par la variété des combustibles analysés, mais aussi par la diversité des méthodes utilisées, expérimentales comme numériques. L'indice optique des suies est donc une grandeur mal connue.

Tableau I.3 – Indices de réfraction issus de la littérature - à partir de Ouf (2006)

Longueur d'onde (nm)	n	k	Combustible	Auteurs (année)	Méthode
488	1,6	0,59	Flamme de prémélange méthane-oxygène	Charalampopoulos et Feke (1987)	DLS
200	0,85	0,36	Flamme de prémélange propane-oxygène	Chang et Charalampopoulos (1990)	DLS
260	1,07	0,79	Flamme de prémélange propane-oxygène	Chang et Charalampopoulos (1990)	DLS
400	1,58	0,66	Flamme de prémélange propane-oxygène	Chang et Charalampopoulos (1990)	DLS
540	1,71	0,56	Flamme de prémélange propane-oxygène	Chang et Charalampopoulos (1990)	DLS
710	1,73	0,53	Flamme de prémélange propane-oxygène	Chang et Charalampopoulos (1990)	DLS
1000	1,80	0,53	Flamme de prémélange propane-oxygène	Chang et Charalampopoulos (1990)	DLS
400-800	1,57	0,56	Flamme de diffusion acétylène/propane	Dalzell et Sarofim (1969)	Extinction-Diffusion
514	1,54	0,48	Flamme de prémélange acétylène-air	Koylu et Faeth (1996)	Extinction-Diffusion
351	1,36	0,35	Flammes acétylène/propylène/éthylène/propane	Wu et al. (1997)	Extinction-Diffusion
405	1,45	0,40	Flammes acétylène/propylène/éthylène/propane	Wu et al. (1997)	Extinction-Diffusion
488	1,58	0,48	Flammes acétylène/propylène/éthylène/propane	Wu et al. (1997)	Extinction-Diffusion
514	1,58	0,51	Flammes acétylène/propylène/éthylène/propane	Wu et al. (1997)	Extinction-Diffusion
633	1,71	0,53	Flammes acétylène/propylène/éthylène/propane	Wu et al. (1997)	Extinction-Diffusion
633	1,54	0,49	Flammes acétylène	Ouf (2006)	Extinction-Diffusion
633	1,51	0,58	Flammes toluène	Ouf (2006)	Extinction-Diffusion
633	1,62	0,58	Combustion de PMMA	Ouf (2006)	Extinction-Diffusion
1064	1,74	0,93	Flammes acétylène	Ouf (2006)	Extinction-Diffusion
1064	1,78	0,91	Flammes toluène	Ouf (2006)	Extinction-Diffusion
1064	1,72	0,86	Combustion de PMMA	Ouf (2006)	Extinction-Diffusion

### I.5.1.4 État de polarisation de la lumière

Dans un milieu homogène et isotrope, une onde électromagnétique monochromatique se propage dans la direction de son vecteur d'onde  $\vec{k}_E$  (où  $\|\vec{k}_E\| = k_E = \frac{2\pi}{\lambda}$ ). On appelle plan de diffusion le plan défini par la droite portée par le vecteur d'onde, passant par la particule et qui contient le détecteur. On définit l'état de polarisation du champ électromagnétique en le décomposant dans le plan de diffusion (polarisation parallèle  $\parallel$  ou horizontale  $h$ ) et dans le plan orthogonal (polarisation  $\perp$  ou verticale  $v$ ). Le champ électrique de l'onde incidente sur une particule peut s'écrire :  $\begin{bmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{bmatrix}_0$ . On peut décrire l'état de polarisation associé au champ électromagnétique après interaction de la source lumineuse avec la particule (dans l'hypothèse de champ lointain) à l'aide de la matrice de diffusion I.31 :

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{bmatrix}_{sca} = \frac{e^{-ik_E(r-z)}}{-ik_E r} \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{bmatrix}_0 \quad (\text{I.31})$$

où le vecteur  $\begin{bmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{bmatrix}_{sca}$  représente les composantes du champ électrique diffusé par la particule. Les termes  $S_i$  ( $i = 1$  à  $4$ ) sont les éléments complexes de la matrice de diffusion qui dépendent des angles de diffusion  $\theta$  et  $\Phi$  (représentés figure I.12).

A partir de la matrice diffusion, on peut calculer les sections efficaces. Par exemple, la section efficace de diffusion verticale-verticale  $C_{vv}(\theta)$  (définie pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence ( $\vec{k}_E$ ,  $\vec{r}'$ )) s'exprime en fonction du premier coefficient de la matrice de diffusion  $S_1$  :

$$C_{vv}(\theta) = \frac{1}{k^2} |S_1(\theta)|^2 \quad (\text{I.32})$$

Les termes  $r$  et  $k_E$  correspondent quant à eux, respectivement à la distance à l'origine et à la norme du vecteur d'onde. L'onde diffusée par la particule peut ainsi voir son état de polarisation et sa dépendance angulaire varier. C'est cette propriété qui est exploitée par les diagnostics optiques. Pour ce faire, il faut utiliser une théorie d'interaction lumière-particule, qui permet d'associer à la taille et à la morphologie d'une particule une description précise de la dépendance angulaire des éléments de la matrice de diffusion. Les principales théories sont présentées ci-après.

## I.5.2 Particules sphériques : la théorie de Mie

Pour des particules de forme quelconque, la modélisation de la lumière diffusée est complexe, car le rayonnement diffusé provient de différentes parties de la même particule, et des différences de phase conduisent à des interférences complexes.

Lorsque la particule est sphérique, un développement analytique reposant sur la résolution des équations de Maxwell devient possible, ce qui permet la modélisation rigoureuse de la lumière diffusée. Une théorie exacte a été développée par Mie au début du XXe siècle (voir Kerker, 1969). La théorie de Mie donne la distribution angulaire de l'intensité lumineuse diffusée par une particule sphérique homogène en fonction

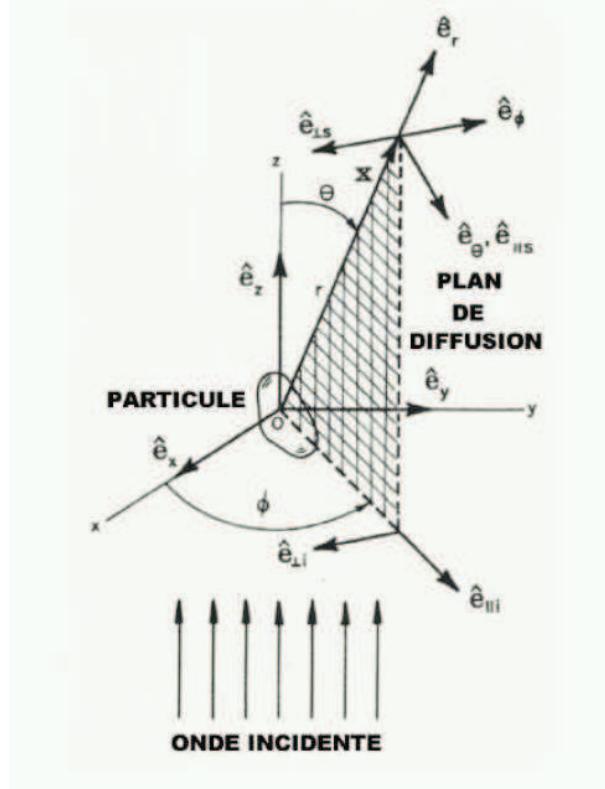


FIGURE I.12 – Représentation du champ incident et du champ diffusé (Ouf, 2006)

de son indice optique, de sa taille et de la longueur d'onde de l'onde lumineuse incidente. Cette théorie donne pour le champ électrique diffusé :

$$|E_{\parallel sca}|^2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \cos^2 \Phi |S_2|^2 |E_{\parallel 0}|^2 \cos^2 \Phi = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \cos^2 \Phi |S_2|^2 |E_0|^2 \quad (\text{I.33})$$

$$|E_{\perp sca}|^2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \sin^2 \Phi |S_1|^2 |E_{\perp 0}|^2 \sin^2 \Phi = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \sin^2 \Phi |S_1|^2 |E_0|^2 \quad (\text{I.34})$$

Pour plus d'informations sur la théorie de Mie, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de Bohren et Huffman (2008).

### I.5.3 Approximation de Rayleigh

L'approximation de Rayleigh est un cas particulier de la théorie de Mie, valide uniquement pour des particules très petites devant la longueur d'onde, c'est à dire lorsque le paramètre de taille  $x_p \ll 1$  avec  $x_p = \frac{\pi D}{\lambda}$  et  $D$  représente le diamètre de la particule. Dans ce cas, on montre que la matrice de diffusion se réduit à :

$$\begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} = ik_E^3 \zeta \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix} \quad (\text{I.35})$$

où  $\zeta$  représente la polarisabilité isotrope de la matière, grandeur liée à l'indice optique  $m$ . On peut ainsi définir, dans la limite de Rayleigh pour une sphère de paramètre de taille  $x_p$  et un vecteur d'onde de norme  $k_E$ , les sections efficaces suivantes :

– pour l'absorption :

$$C_{abs}^p = \frac{4\pi x_p^3}{k_E^2} E(m) \quad (\text{I.36})$$

– pour la diffusion totale d'une onde non polarisée :

$$C_{sca}^p = \int_{4\pi} \frac{\left(\frac{dC_{sca}^p}{d\Omega}\right)_{vv} + \left(\frac{dC_{sca}^p}{d\Omega}\right)_{hh}}{2} d\Omega = \frac{8\pi x_p^6}{3k_E^2} F(m) \quad (\text{I.37})$$

– pour la diffusion angulaire, en polarisation verticale-verticale (source lumineuse incidente et signal diffusé polarisés de façon orthogonale au plan de diffusion) :

$$\left(\frac{dC_{sca}^p}{d\Omega}\right)_{vv} = \frac{x_p^6}{k_E^2} F(m) \quad (\text{I.38})$$

où  $E(m)$  et  $F(m)$  sont deux fonctions qui dépendent de l'indice complexe de la matière :

$$E(m) = \text{Im} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (\text{I.39})$$

$$F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (\text{I.40})$$

L'intensité lumineuse diffusée prévue par la diffusion Rayleigh est symétrique par rapport à  $\theta = 90^\circ$ , où l'intensité diffusée est minimale.

L'approximation de Rayleigh ne s'applique donc pas à nos objets d'étude car leur taille est trop grande devant la longueur d'onde pour être considérée comme un simple dipôle ( $x_p$  n'est pas très inférieur à 1). Toutefois, cette théorie peut être appliquée aux particules primaires qui composent les agrégats de suie, puisque ceux-ci ont un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui, en considérant une longueur d'onde d'étude de plusieurs centaines de nanomètres, respecte le critère imposé pour le paramètre de taille  $x_p$ . Une approche simple pour en déduire les sections efficaces des agrégats consiste à considérer qu'elles correspondent à une superposition de sections efficaces des monomères composant l'agrégat. On a alors :

$$C_{abs}^a = N_p C_{abs}^p \quad (\text{I.41})$$

$$C_{sca}^a = N_p C_{sca}^p \quad (\text{I.42})$$

$$\left(\frac{dC_{sca}^a}{d\Omega}\right)_{vv} = N_p \left(\frac{dC_{sca}^p}{d\Omega}\right)_{vv} \quad (\text{I.43})$$

où les exposants  $a$  et  $p$  représentent respectivement l'agrégat et la particule primaire.

Cette approche simple, qui ne prend ni en compte la morphologie complexe des agrégats ni les phénomènes d'interférences entre sphérolites, se révèle satisfaisante pour l'absorption. Cependant, elle se montre très insuffisante pour décrire la diffusion.

#### I.5.4 Théorie de Rayleigh-Debye-Gans

Cette théorie est une extension de l'approximation de Rayleigh (Bohren et Huffman, 2008). Son principe repose sur le fait qu'une particule trop grande pour être considérée comme un simple dipôle (approximation de Rayleigh) peut être décomposée en un ensemble d'éléments diffusant qui respectent les critères de la théorie de Rayleigh.

Avec l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans (RDG), les sections efficaces s'écrivent (Köylü et Faeth, 1993) :

$$C_{abs}^a = N_p C_{abs}^p \quad (\text{I.44})$$

$$C_{sca}^a = N_p^2 C_{sca}^p \quad (\text{I.45})$$

$$\left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} = N_p^2 \left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} \quad (\text{I.46})$$

Pour utiliser la RDG, il faut satisfaire deux conditions (Bohren et Huffman, 2008, van de Hulst, 1981) :

$$|m - 1| \ll 1 \quad \text{et} \quad 2x_p |m - 1| \ll 1 \quad (\text{I.47})$$

La RDG repose donc, pour les particules de suie, sur deux hypothèses :

- Les particules primaires ne sont en contact qu'avec une autre particule primaire et ont toutes un diamètre identique,
- Les particules primaires n'interagissent pas entre elles et on néglige les différences de phase au sein de l'agrégat.

Berry et Percival (1986) mettent en avant une autre limitation en prenant en compte la dimension fractale, le nombre de particules primaires et le paramètre de taille. Les caractéristiques de l'agrégat doivent vérifier la condition suivante :

$$D_f < 2 \quad \text{et} \quad N_p < x_p^{-D_f} \quad (\text{I.48})$$

L'expérience montre que cette approche est encore incomplète pour décrire l'interaction lumière-agrégats tout du moins pour la description du signal diffusé.

### I.5.5 Théorie de Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Aggregates – RDG-FA

La RDG a été adaptée par Dobbins et Megaridis (1991) puis par Köylü et Faeth (1993) afin de prendre en compte la géométrie particulière des agrégats fractals. Köylü a proposé d'introduire des facteurs correctifs, ou facteurs de forme, à la RDG pour pouvoir l'appliquer aux agrégats fractals. On parle alors de RDG-FA .

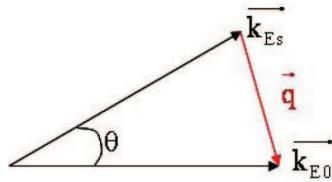
Les sections efficaces deviennent dans ce cas :

$$C_{abs}^a = N_p C_{abs}^p \quad (\text{I.49})$$

$$C_{sca}^a = N_p^2 C_{sca}^p g(k_E, D_f) \quad (\text{I.50})$$

$$\left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} = N_p^2 \left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} f(q^2 R_g^2) \quad (\text{I.51})$$

où  $f(q^2 R_g^2)$  et  $g(k_E, D_f)$  sont les facteurs de forme, définis ci-après.

FIGURE I.13 – Définition du vecteur de diffusion  $\vec{q} = q(\theta)$ 

### I.5.5.1 Facteur de forme $f$ pour la diffusion angulaire

Le facteur de forme  $f$  intervient dans l'équation de diffusion angulaire de la lumière. C'est une fonction de  $q$  et de  $R_g$ .  $q$  est la norme du vecteur de diffusion et s'exprime comme la soustraction vectorielle du vecteur d'onde incident  $\overrightarrow{k_{E0}}$  et du vecteur d'onde diffusé  $\overrightarrow{k_{ES}}$ , comme on peut le voir sur le schéma I.13. La norme des vecteurs d'onde incident  $\overrightarrow{k_{E0}}$  et diffusé  $\overrightarrow{k_{ES}}$  est la même (et égale à  $2\pi/\lambda$ ), car la diffusion est considérée comme élastique. L'expression de  $q$  se déduit donc par une simple loi trigonométrique en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{I.52})$$

Pour définir le facteur de forme  $f$  (ou facteur de structure, selon les auteurs) Teixeira (1988) montre que le signal récolté aux différents angles de diffusion est proportionnel à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de pair (voir aussi partie I.1.3) :

$$I_{vv}(\theta) \propto 4\pi \int \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (\text{I.53})$$

Par un calcul analytique qui ne sera pas développé ici, Teixeira (1988) et Sorensen (2001) montrent que le facteur de forme  $f$  a plusieurs formes différentes, en fonction de la taille de la particule diffusante et de l'angle de diffusion :

- pour une petite particule aux petits angles, alors  $f = \exp(-q^2 R_g^2/3)$
- pour une grande particule aux grands angles, alors  $f = C(qR_g^{-D_f})$

Différentes formes du facteur de forme sont également proposées dans la littérature, elles sont résumées dans le tableau I.4.

Dobbins et Megaridis (1991) proposent un facteur de forme  $f$  (voir équation I.54) qu'ils ont déterminé en approximant par une expression analytique des résultats de diffusion de la lumière sur des agrégats virtuels (voir figure I.14). C'est ce facteur de forme qui sera utilisé dans cette étude :

$$f = \begin{cases} \exp\left(\frac{-(qR_g)^2}{3}\right) & \text{si } (qR_g)^2 < \frac{3}{2}D_f \\ \left(\frac{3}{2e} \frac{D_f}{(qR_g)^2}\right)^{\frac{D_f}{2}} & \text{si } (qR_g)^2 > \frac{3}{2}D_f \end{cases} \quad (\text{I.54})$$

Le premier domaine est appelé régime de Guinier (quand  $(qR_g)^2 < \frac{3}{2}D_f$ ) et le second, régime de puissance.

Tableau I.4 – Facteurs de formes pour les agrégats fractals

Nom de la fonction ou des auteurs qui la proposent	$f(q)$
Exponentielle	$\frac{\sin[(D_f - 1) \tan^{-1}(q\xi)]}{(D_f - 1) q \xi (1 + q^2 \xi^2)^{(D_f - 1)/2}}$
Gaussienne	$\exp\left(-\frac{(qR_g)^2}{D_f}\right) {}_1F_1\left(\frac{3-D_f}{2}, \frac{3}{2}, \frac{(qR_g)^2}{D_f}\right)$
Fisher-Burford	$\left(1 + \frac{2}{3D_f} q^2 R_g^2\right)^{-D_f/2}$
Dobbins et Megaridis	$\exp\left(\frac{-(qR_g)^2}{3}\right) \text{ si } (qR_g)^2 < \frac{3}{2} D_f$ $\left(\frac{3}{2e} \frac{D_f}{(qR_g)^2}\right)^{\frac{D_f}{2}} \text{ si } (qR_g)^2 > \frac{3}{2} D_f$
Lin et al.	$\sum \left[1 + \sum_{s=1}^4 C_s (qR_g)^{2s}\right]^{-D_f/8}$ $C_1 = 8/3D_f, C_2 = 2, 5$ $C_3 = -1, 52, C_4 = 1, 02$

D'après la forme de  $f(q^2 R_g^2, D_f)$  en régime de puissance (voir équation I.54), on remarque que, en représentation log-log, la pente sera l'opposée de la dimension fractale  $D_f$ . On peut ainsi mesurer  $D_f$  grâce à une mesure de diffusion angulaire (comme on l'a vu dans la partie I.1.3).

Cette partie linéaire est valable tant que  $qR_g$  n'est pas trop grand. Pour de grands  $qR_g$ , le régime de Porod est atteint (Porod, 1951, Guinier et al., 1955, Sorensen, 2001) et la pente n'est plus en  $-D_f$  mais en  $-4$ , comme schématisé sur la figure I.15.

### I.5.5.2 Facteur de forme $g$ pour la diffusion totale

Comme nous l'avons vu précédemment (équation I.27), la section efficace de diffusion totale peut se déduire de l'intégrale dans l'espace de la section efficace de diffusion angulaire. Le facteur de forme  $g$  permet d'évaluer de façon analytique cette intégrale. Dobbins et Megaridis (1991) ont proposé l'expression suivante pour ce facteur de forme :

$$g(k_E R_g) = \left(1 + \frac{4}{3D_f} k_E^2 R_g^2\right)^{-D_f/2} \quad (\text{I.55})$$

Une forme plus générale de  $g$  a été proposée par Yon et al. (2011), afin d'observer le rôle possible sur cette fonction des effet de multidiffusion :

$$g(k_E R_g) = \left(A + \frac{4}{3B} k_E^2 R_g^2\right)^{-C} \quad (\text{I.56})$$

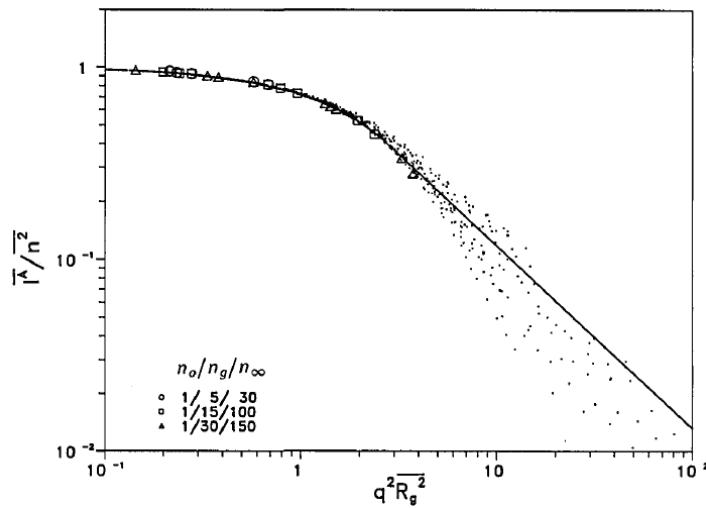


FIGURE I.14 – Détermination de la fonction  $f$  par Dobbins et Megaridis (le trait représente la fonction  $f$  proposée - chaque point représente l'intensité diffusée calculée numériquement par un agrégat virtuel)

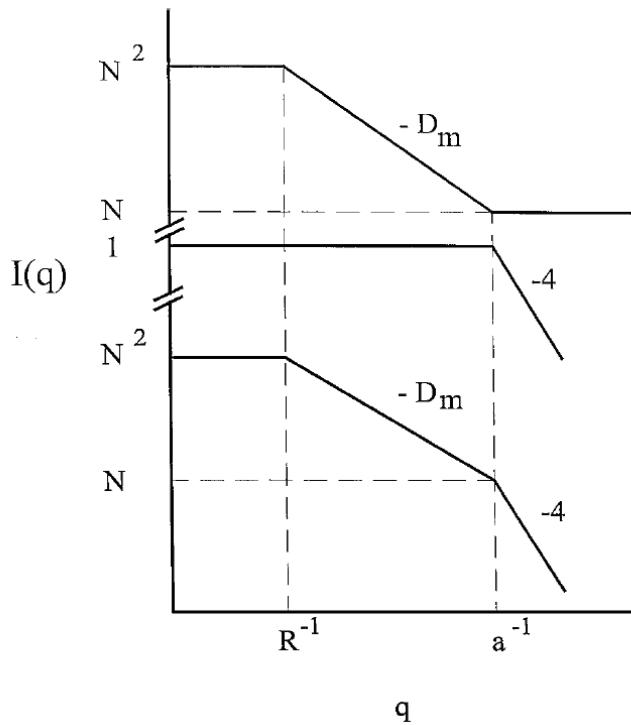


FIGURE I.15 – Schéma de principe du diagramme de diffusion d'un agrégat fractal de rayon  $R$  avec une dimension fractale  $D_m$ , et un rayon de sphère primaire  $a$ . Les notations et le schéma sont ceux de Sorensen (2001). La plus courbe du haut est pour un agrégat fractal, la deuxième pour une sphère et la troisième est le produit des deux autres.

### I.5.6 Validation expérimentale de la théorie de la RDG-FA

Chakrabarty et al. (2007) ont validé expérimentalement la RDG-FA pour l'absorption et la diffusion totale. Afin de s'affranchir de la polydispersion d'une population de suie, ils ont sélectionné en taille des particules produites par une flamme de pré-mélange d'éthylène-air à l'aide de deux appareils de sélection (DMA pour Differential Mobility Analyser) en série. Ces appareils sélectionnent des particules en diamètre de mobilité, ils ont donc dû convertir ce diamètre de mobilité en diamètre de giration, à l'aide d'une fonction  $\beta = R_g/R_m$  (voir partie I.3.5). La relation entre  $R_g$  et  $D_m$  qu'ils ont retenu est  $R_g = 0,19D_m^{1,16}$ .

Par cette conversion, et en utilisant la loi fractale (par analyse de clichés MET), ces auteurs ont pu estimer le nombre de sphéroïdes primaires dans les agrégats sélectionnés par les DMA. Les propriétés optiques utilisées dans cette étude ( $E(m)$  et  $F(m)$  - équation I.39 et I.40) sont calculées à partir de l'indice optique déterminé par Dalzell et Sarofim (1969)  $m = 1,57 - 0,56i$ . En comparant les coefficients d'absorption et de diffusion totale mesurés avec ceux évalués par la RDG-FA (I.49 et I.50), ces auteurs ont évalué l'erreur commise par cette théorie. Il est ainsi montré qu'aux erreurs de mesures près, la théorie et l'expérience sont tout à fait comparables, avec moins de 10% d'erreur. Cet écart est vraiment faible au regard du nombre important d'incertitudes dans les paramètres d'entrée et de validation (fonction  $\beta$ , indice optique,  $D_f$ ,  $k_f$ ,  $D_p$ , ...)

Pour la diffusion angulaire, Wang et Sorensen (2002) ont travaillé sur des agrégats de  $SiO_2$  et de  $TiO_2$  qui, contrairement aux suies, ont des indices optiques bien connus (respectivement  $m = 1,46$  et  $m = 2,61$ ).  $D_p$  et  $R_g$  ont été déterminé par analyse de clichés MET. Les particules sont produites par décomposition thermique de deux matériaux à base de titane et de silice. Le processus génère une population de particules relativement monodisperses. Les mesures de diffusion angulaire interprétées grâce à la RDG-FA (voir équation I.51) à un angle ( $90^\circ$ ) sont comparées à celles attendues par la théorie. Les auteurs montrent une bonne corrélation entre théorie et expérience, autour de 10%, malgré de grandes incertitudes (entre 20 et 30%) sur les paramètres d'entrées.

Köylü et Faeth (1994) ont comparé le facteur de forme de la RDG-FA à celui mesuré pour une flamme laminaire éthylène-air. Ils ont ainsi montré que cette théorie prédit de façon satisfaisante la dépendance angulaire de l'intensité diffusée. Ils montrent également que la théorie de Mie n'est pas adaptée à la modélisation de l'interaction lumière-particule de suie.

Au vu de ces études portant sur la validation expérimentale de la RDG-FA, cette théorie semble être une bonne approximation pour évaluer la diffusion totale, l'extinction et la diffusion angulaire des agrégats fractals. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec cette théorie dans cette étude.

### I.5.7 Évaluation rigoureuse de l'interaction lumière-agrégats

La RDG-FA est une théorie asymptotique simplifiée. Elle impose, nous l'avons vu, que le diamètre des sphéroïdes soit petit devant la longueur d'onde et ignore totalement les interactions multiples (mul-

tidiffusion) entre les particules primaires. La prise en compte de ces phénomènes impose une évaluation numérique de l'interaction lumière-particules. Des codes de calculs permettent en effet, pour des géométries simplifiées, d'évaluer rigoureusement l'interaction lumière-agrégats avec prise en compte des effets de multidiffusion. On peut citer la T-Matrix (Waterman, 1971, Mishchenko et Travis, 1998) et la GMM (Xu, 1997). Cependant, pour ces méthodes, les particules sont supposées en contact ponctuel, ce qui empêche toute prise en compte de phénomènes liés au recouvrement, à la présence d'une gangue entre les sphérolites, des particules primaires sphéroïdales ou encore des inhomogénéités spatiales de l'indice optique. Ceci est rendu possible par l'approximation dipolaire discrète (Discrete Dipole Approximation, ou DDA, en anglais), ou méthode des dipôles couplés qui est à la base du code d'interaction lumière-particules DDSCAT utilisé dans ce travail.

L'approche dipolaire consiste à décomposer le milieu diffusant en un nombre  $N$  de dipôles électriques rayonnants sous l'effet de l'excitation induite par l'onde électromagnétique incidente d'une part et par le rayonnement des  $(N - 1)$  dipôles voisins d'autre part. Cette approche permet de traiter des particules dont la taille est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement incident (Lallich, 2009).

La DDA a été originellement développée par DeVoe (1964, 1965) et appliquée à la diffusion par des agrégats moléculaires de taille très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident. Cette configuration particulière lui permet de négliger les effets de retard, c'est à dire qu'il suppose que le champ électrique incident est uniforme à chaque instant en tout point de l'agrégat.

Purcell et Pennypacker (1973) généralisent la méthode à des particules de paramètres de taille quelconques et introduisent les effets de retard. Ils valident la méthode en la comparant aux résultats obtenus avec la théorie de Mie pour des particules sphériques transparentes et absorbantes. Les résultats sont jugés satisfaisants pour des particules dont le rayon vaut deux fois la longueur d'onde du rayonnement incident, les ressources informatiques de l'époque étant le facteur limitant. Ils sont les premiers à utiliser l'approximation dipolaire discrète pour calculer les propriétés radiatives des poussières interstellaires.

Par la suite la méthode connaîtra nombre de développements théoriques, notamment la prise en compte de la réaction radiative (action du champ électromagnétique rayonné par le dipôle  $i$  sur lui-même) introduite par Draine (1988), l'application des techniques de transformation de Fourier rapide (Goodman et al., 1991) ou encore le développement de polarisabilités basées sur la relation de dispersion de réseau (Draine et Goodman, 1993).

Le code numérique utilisé dans ce travail est celui développé par Draine et Flatau (2010), DDSCAT version 7.1. Il est mis à disposition librement sur Internet. Il a été montré que l'approche DDA (DDSCAT) est en parfait accord avec l'approche T-Matrix pour des agrégats de particules non absorbantes (Sabouroux et al., 2007).

Bien que cette méthode soit principalement utilisée en astrophysique pour la détermination des propriétés radiatives des poussières interstellaires (Draine, 1988, Andersen et al., 2002, Köhler et al., 2006), elle est aussi utilisée pour l'étude des suies dans les flammes (Ivezic et Mengouç, 1996, Ivezic et al., 1997)

ou encore des globules rouges du sang humain (Hoekstra et al., 1998).

Enfin, il est important de noter que la précision de la méthode n'est en principe limitée que par la densité volumique des dipôles (ou finesse de la discréétisation spatiale), ou, en d'autres termes, par les ressources informatiques disponibles.

#### ***Domaine de validité de l'approximation dipolaire discrète***

L'approximation dipolaire discrète repose sur la discréétisation d'un diffuseur en éléments de volume suffisamment petits pour qu'ils puissent être assimilés à des dipôles. Ceci est vrai si et seulement si tous les points de l'élément de volume sont excités avec la même amplitude et la même phase par le rayonnement incident. En plus de ces deux conditions, Draine (1988) recommande l'utilisation d'une taille caractéristique des éléments de volume  $d$  qui soit suffisamment petite pour que la géométrie du diffuseur soit correctement décrite.

Afin de vérifier toutes ces conditions, Draine et Flatau (1994) propose le critère suivant :

$$|m| k_E d \leq 1 \quad (\text{I.57})$$

où  $m$  est l'indice complexe de l'objet, et  $k_E = 2\pi/\lambda$  ( $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière à laquelle l'objet est exposée).

#### **I.5.8 Validation numérique de la théorie de la RDG-FA**

A partir des méthodes numériques permettant une description rigoureuse de l'interaction lumière-agrégats, certains auteurs ont entrepris une comparaison entre les résultats ainsi obtenus et ceux découlant de la RDG-FA. Farias et al. (1996) propose une comparaison très utile entre la RDG-FA et l'équation intégrale formulée pour la diffusion (Integral Equation Formulation for Scattering - IEFS), calcul rigoureux qui tient compte de la multidiffusion entre agrégat et à l'intérieur d'une même particule. Ils ont étudié le domaine de validité de la RDG-FA en faisant varier le rayon des particules primaires  $R_p$ , l'indice optique  $m$  et la dimension fractale  $D_f$ . Leurs calculs reposent sur seulement 16 orientations différentes de chaque agrégat. Leurs conclusions sont les suivantes :

- la théorie de la RDG-FA donne des résultats ayant moins de 10% d'erreur quand  $|m - 1| \sim 1$  et tant que les particules primaires de l'agrégat diffusent dans la limite de Rayleigh (c'est à dire  $x_p \leq 0,3$ )
- la dimension fractale n'a pas d'effet sur la précision de la RDG-FA

Selon eux, la théorie de la RDG-FA est donc une approximation raisonnable pour modéliser l'interaction lumière-particules des agrégats fractals.

Van-Hulle et al. (2002) proposent une comparaison entre une solution rigoureuse (« rigorous solution »- RS) proposé par Xu (1997), des calculs DDSCAT et la théorie de la RDG-FA. Les coefficients d'absorption, de diffusion totale et de diffusion angulaire sont évalués par les trois techniques, pour six agrégats de 64 ou 128 sphères primaires. Les coefficients d'absorption et de diffusion totale sont proches pour les trois méthodes, ce qui valide la théorie de la RDG-FA dans sa capacité à décrire l'absorption et

la diffusion totale correctement. Pour la diffusion angulaire, les deux modèles numériques montrent des résultats similaires, contrairement à la RDG-FA. Mais cette limitation peut être due au peu d'orientations considérées pour réaliser les moyennes des sections efficaces (300 pour la RS et 343 pour DDSCAT).

Enfin, l'étude menée par Yon et al. (2008) a consisté à étudier la validité de la RDG-FA vis à vis de la taille des sphérolites primaires en comparant les sections efficaces de diffusion évaluées par la RDG-FA et par DDSCAT. Il est ainsi montré que pour des particules primaires de diamètres inférieurs à 60 nm, les corrections à apporter à la RDG-FA sont relativement faibles.

Au vu de ces bons résultats, la théorie de la RDG-FA est utilisée dans ce travail.

## I.6 Détermination de la distribution de taille des suies par SLS

### I.6.1 Détermination d'une taille représentative de la population

#### I.6.1.1 Méthode reposant sur l'extrapolation d'une intensité de diffusion aux petits angles

Aux petits angles, d'après la RDG-FA en régime de Guinier, l'équation de la section efficace de diffusion angulaire est la suivante (à partir des équations I.51 et I.54) :

$$\left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} = N_p^2 \left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} \exp \left( -\frac{(qR_g)^2}{3} \right) \quad (\text{I.58})$$

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

$$\frac{I_{vv}(q)}{I_{vv}(0)} = \exp \left( -\frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (\text{I.59})$$

En effectuant un développement limité de l'équation I.59 (Dobbins et Megaridis, 1991), on obtient :

$$\frac{I_{vv}(q)}{I_{vv}(0)} = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \text{ pour } q^2 R_g^2 \rightarrow 0 \quad (\text{I.60})$$

$I(q)/I(0)$  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). 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.

Cette méthode de détermination d'un rayon de giration est souvent utilisée pour mettre en évidence l'agrégation en fonction de la hauteur de flamme par exemple (di Stasio, 2001). Cependant, aucune information sur la polydispersion n'est donnée par cette méthode et par conséquent, le rayon de giration ainsi obtenu est difficilement interprétable. On note néanmoins que si le type de distribution de taille est connu (log-normal ou self-preserving), cette mesure de rayon de giration impose une relation entre les paramètres de ces distributions (par exemple le mode et l'écart-type géométrique de la distribution log-normale, Sorensen et al., 1992).

### I.6.1.2 Méthode reposant sur le rapport de diffusion à deux angles

Plusieurs auteurs ont proposé une autre approche afin de déterminer un rayon de giration à partir d'un rapport d'intensités diffusées à deux angles (associés à  $q_1$  et  $q_2$ ). On parle de rapport de dissymétrie. Cette méthode a effectivement été utilisée pour des sprays en interprétant ce rapport par la théorie de Mie. Teng et Koylu (2006) et d'autres auteurs (Yang et Koylu, 2005, di Stasio et Massoli, 1998, De Iuliis et al., 2011) ont appliqué cette technique pour les particules de suie, en interprétant ce rapport à l'aide de la RDG-FA :

$$R_{vv} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\int f(q_1 R_g) N_p^2 p(N_p) dN_p}{\int f(q_2 R_g) N_p^2 p(N_p) dN_p} = \frac{f(q_1 R_g)}{f(q_2 R_g)} \quad (\text{I.61})$$

Cette équation peut être résolue numériquement afin de déterminer le rayon de giration  $R_g$ . Pour une population monodisperse, ce rayon est effectivement celui de la population étudiée, nous utiliserons d'ailleurs cette méthode dans le chapitre III. Lorsque la population est polydisperse, le rayon de giration ainsi obtenu est représentatif de la population mais reste difficilement interprétable. De Iuliis et al.(1998, 2011) ont proposé une approche qui permet, par cette méthode, d'aboutir à un rayon de giration plus explicite. Pour ce faire, ces auteurs ont défini un facteur de structure  $f^*$  représentatif de la polydispersion tel que :

$$\overline{f(qR_g)} = f^*(qR_{gm1}) \quad (\text{I.62})$$

où  $R_{gm1}$  correspond au rayon de giration de l'agrégat constitué d'un nombre de sphérules  $\overline{N_p}$  égal à la moyenne du nombre de sphérules par agrégat :

$$R_{gm1} = D_p \left( \frac{\overline{N_p}}{k_f} \right)^{(1/D_f)} \quad (\text{I.63})$$

Ce nouveau facteur de structure  $f^*$  est élaboré par une approche numérique de façon à modéliser la dépendance angulaire d'une population polydisperse à partir du paramètre de taille  $R_{gm1}$ . Pour établir cette fonction  $f^*$ , les auteurs ont considéré une population log-normale et ont fixé son écart-type géométrique ( $\sigma_{N_{p,geo}} = 2,1$ ). En interprétant le rapport de diffusion  $R_{vv}$  par cette approche (équations I.61 et I.62), on aboutit au rayon  $R_{gm1}$  qui peut être interprété plus simplement . Cependant, ce rayon n'est exact que si l'écart-type de la population de suie est effectivement celui considéré pour l'élaboration de la fonction  $f^*$ .

Les deux méthodes présentées ci-avant ont l'avantage de s'affranchir de la connaissance de l'indice optique  $m$ , puisque le rapport des intensités conduit à la simplification des sections efficaces de diffusion des particules primaires. Nous proposerons en chapitre V une nouvelle méthode d'interprétation de ce type de rapport d'intensités qui conduira à la détermination des paramètres de la distribution de taille des particules de suie.

## I.6.2 Détermination d'une distribution de taille

Comme nous l'avons vu dans la partie I.3.6, lors de mesures expérimentales, ce n'est pas un unique agrégat qui est observé mais une population polydisperse en taille, caractérisée par exemple par une loi log-normale.

D'après Burr et al. (2011), il apparaît que ce problème d'inversion soit mathématiquement mal posé. Ces auteurs montrent comment une méthode d'inversion mathématique, appelée l'inversion par maximum a posteriori (MAP) ou inversion de Bayesian, peut être utilisée pour stabiliser l'inversion en introduisant une information *a priori* sur la distribution de taille des agrégats de suie (pré-contrainte du type distribution log-normale). Dans un autre article, la même équipe (Link et al., 2011) a montré qu'il n'était pas possible de déterminer une distribution de taille et une dimension fractale en même temps, mais un groupe de couples possible. La solution n'apparaît donc pas unique.

Cette étude montre donc que des contraintes doivent être imposées ( $D_f$ ,  $D_p$  ainsi qu'une loi de distribution de taille). Cependant, il faut noter que cette approche nécessite, outre la mesure de l'intensité **absolue** (en  $W/m^2$ ) de la lumière diffusée angulairement, la détermination de la densité de nombre total d'agrégats  $N_{agg}$  (en  $part/cm^3$ ), qui peut être déterminée par mesure couplée de l'extinction de la lumière.

Nous avons vu que la RDG-FA permet de modéliser les coefficients de diffusion et d'extinction mesurés :

$$K_{vv}(\theta) = N_{agg} \underbrace{\left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} \int N_p^2 f(q^2 R_g^2, D_f) p(N_p) dN_p}_{\overline{\left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv}}} \quad (I.64)$$

$$K_{ext} = N_{agg} \underbrace{\int N_p C_{abs}^p p(N_p) dN_p}_{K_{abs}} + N_{agg} \underbrace{\int N_p^2 C_{sca}^p p(N_p) dN_p}_{K_{sca}} \quad (I.65)$$

où  $p(N_p)$  représente la densité de probabilité recherchée.

Pour l'extinction seule, il n'y a pas d'étude qui évaluent la possibilité d'inverser le signal et de retrouver une distribution de taille pour des agrégats fractals. Nous le ferons dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Nous allons maintenant détailler les trois approches rencontrées dans la littérature qui permettent de déterminer la distribution de taille d'une population d'agrégat à partir de mesures couplées de diffusion et d'extinction.

### I.6.2.1 Première méthode : RDG-PFA

Dobbins et Megaridis (1991), puis Köylü et Faeth (1994), ont développé une méthode pour tenir compte de la polydispersion, qu'ils ont appelé la RDG-PFA (Rayleigh-Debye-Gans for Polydisperse Fractal Aggregates). Ces auteurs définissent une section efficace de diffusion différentielle  $vv$  moyenne, représentative de la diffusion par l'ensemble polydisperse :

$$\overline{\left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv}} = \int_{N_p=0}^{\infty} N_p^2 \left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} f(q^2 R_g^2, D_f) p(N_p) dN_p = \left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} \overline{N_p^2 f(q^2 R_g^2, D_f)} \quad (I.66)$$

Dans cette expression,  $p(N_p)dN_p$  représente la probabilité qu'un agrégat soit constitué d'un nombre de sphères primaires compris entre  $N_p$  et  $N_p + dN_p$ . Ce calcul d'intégrale fait apparaître le moment du produit de  $N_p^2$  et  $f$ , au sens de la densité de probabilité  $p(N_p)$ . Pour simplifier ce formalisme, il a été proposé de réécrire ce terme sous la forme d'un produit de moments au lieu du moment d'un produit, faisant apparaître  $\overline{N_p^2}$ , le moment d'ordre 2 du nombre de sphères et le facteur de forme  $f$  appliqué à un rayon de giration représentatif  $\overline{R_g^2}$  :

$$\overline{N_p^2 f(q^2 R_g^2, D_f)} = \overline{N_p^2} f\left(q^2 \overline{R_g^2}, D_f\right) \quad (\text{I.67})$$

En faisant l'hypothèse de petits agrégats par rapport à la longueur d'onde ou de petits angles de diffusion (Régime de Guinier,  $qRg \ll 1$ ), Dobbins et Megaridis (1991) ont proposé une expression de ce rayon de giration moyen :

$$\overline{R_g^2}_G = \frac{\int_{N_p=0}^{\infty} R_g^2 N_p^2 p(N_p) dN_p}{\int_{N_p=0}^{\infty} N_p^2 p(N_p) dN_p} = \frac{R_p^2}{k_f^{2/D_f}} \frac{\overline{N_p^{2+2/D_f}}}{\overline{N_p^2}} \quad (\text{I.68})$$

On aboutit au rapport des moments de  $N_p$  (membre de droite de l'équation ci-dessus) en remplaçant  $R_g$  par  $N_p$  grâce à la loi fractale dans le second membre.

Afin de lever la restriction associée au régime de Guinier, Köylü et Faeth (1994) ont ensuite proposé l'expression de ce rayon moyen dans le régime de puissance :

$$\overline{R_g^2}_P = \left[ \frac{\int_{N_p=0}^{\infty} R_g^{2D_f} p(N_p) dN_p}{\int_{N_p=0}^{\infty} R_g^{D_f} p(N_p) dN_p} \right]^{\frac{2}{D_f}} = \frac{R_p^2}{k_f^{2/D_f}} \left( \frac{\overline{N_p^2}}{\overline{N_p}} \right)^{2/D_f} \quad (\text{I.69})$$

Avec ces expressions, on peut simplifier l'équation I.64 qui devient :

$$K_{vv}(\theta) = N_{agg} \overline{\left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)}_{vv} = N_{agg} \overline{N_p^2} \left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} f\left(q^2 \overline{R_g^2}, D_f\right) \quad (\text{I.70})$$

où  $\overline{R_g^2}$  est évalué soit en régime de Guinier (équation I.68), soit en régime de puissance (équation I.69).

La méthode employée par Iyer et al. (2007) consiste à effectuer une mesure d'extinction ( $K_{ext}$ ) et des mesures de diffusion angulaire ( $K_{vv}$ ) à trois angles, deux petits où il sera considéré que toute la population étudiée diffuse en régime de Guinier, et un grand angle, où il sera considéré que toute la population diffuse en régime de puissance.

A partir de ces mesures, Iyer détermine plusieurs caractéristiques de sa population d'agrégat : le diamètre des particules primaires  $D_p$ , la fraction volumique  $f_v$ , les paramètres de distribution de taille  $N_{p,geo}$ ,  $\sigma_{N_{p,geo}}$  et  $N_{agg}$ .

### La fraction volumique :

La fraction volumique se détermine avec l'équation suivante :

$$f_v = \frac{K_{ext} - K_{sca}}{3k_E E(m)} \quad (\text{I.71})$$

où  $k_E = 2\pi/\lambda$ . Le coefficient de diffusion totale  $K_{sca}$  est extrapolé à partir des mesures de diffusion à trois angles, l'indice complexe  $m$  et ainsi la valeur de  $E(m)$  sont supposées.

### Le diamètre des particules primaires :

En manipulant les équations à leur disposition et connaissant  $K_{abs} = K_{ext} - K_{sca}$ , le diamètre des sphérolites primaires peut être déterminé :

$$D_p = \frac{\lambda}{\pi} \left[ 4\pi \frac{E(m)}{F(m)} \frac{K_{vv}(\theta_P)}{K_{abs}} \frac{(4 \sin(\theta_P/2))^{D_f}}{k_f} \right]^{1/(3-D_f)} \quad (\text{I.72})$$

L'évaluation de ce diamètre nécessite cependant la connaissance du préfacteur et de la dimension fractale, ainsi que de l'indice complexe.

### Paramètres de la distribution de taille :

Après avoir supposé que les propriétés optiques  $m$  et morphologiques ( $D_f$  et  $k_f$ ) sont connues, après avoir évalué  $f_v$  et  $D_p$  (et ainsi  $N_{agg}$ ) à partir des mesures d'extinction, les paramètres de la distribution de taille peuvent être déterminés à partir des mesures de diffusion angulaire. En effet, les mesures de diffusion (équation I.70) sont interprétées aux petits angles par la formulation donnée dans l'équation I.68 et la mesure à l'angle le plus grand est interprétée à l'aide de l'équation I.69. De cette façon, les rapports de moments  $\overline{N_p^{2+2/D_f}}/\overline{N_p^2}$  et  $\overline{N_p^2}/\overline{N_p}$  sont déterminés. En faisant l'hypothèse d'une distribution log-normale, les contraintes de moments précédemment déterminées permettent l'évaluation des paramètres de la loi log-normale ( $N_{p,geo}$ ,  $\sigma_{N_{p,geo}}$ ).

Cette méthode a été appliquée à plusieurs hauteurs dans une flamme par Iyer et al. (2007), et les distributions de taille ainsi déterminées semblent réalistes. On note qu'aucune validation ou comparaison des résultats n'a été proposée dans cette étude.

L'avantage de cette méthode réside dans le grand nombre de paramètres déterminés à partir de quatre mesures expérimentales. Mais des hypothèses fortes sont faites. En effet, il est fait l'hypothèse que toutes les particules diffusent en régime de Guinier aux petits angles, et que toutes les particules diffusent en régime de Puissance au grand angle. Pour être valide, cette approche nécessiterait que les trois angles de diffusion soient déterminés à partir de la distribution de taille. Puisque cette distribution est justement l'objet de l'étude, le choix des angles est donc totalement arbitraire et les résultats par conséquent incertains. On note également le nombre important de paramètres supposés (tableau I.5). L'impact de l'incertitude liée à ces paramètres n'est pas discuté.

#### I.6.2.2 Deuxième méthode : méthode proposée par Sorensen

La seconde approche a été proposée par Sorensen et al. (1992). Elle repose sur la détermination de deux rayons de giration complémentaires. Le premier  $R_{g,eff}$  est évalué à partir des mesures de diffusion aux petits angles normalisées par l'intensité extrapolée en  $\theta = 0$  (équation I.60). Cependant, ces auteurs proposent une prise en compte de la polydispersion :

$$\frac{I_{vv}(q)}{I_{vv}(0)} = 1 - \frac{q^2 R_{g,eff}^2}{3} \quad \text{avec} \quad R_{g,eff}^2 = R_p k_f^{-2/D_f} \frac{\overline{N_p^{2+2/D_f}}}{\overline{N_p^2}} \quad (\text{I.73})$$

$R_{g,eff}$  est identique au rayon de giration proposé par Köylü dans la RDG-PFA en régime de Guinier (voir équation I.68).

Le second rayons  $R_{ev}$  est obtenu en couplant la mesure d'extinction avec la mesure de diffusion angulaire :

$$R_{ev}^3 = \frac{4\pi E(m)}{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^3 F(m)} \frac{K_{vv}(\theta)}{K_{ext}} \quad (\text{I.74})$$

Pour une population d'agrégats monodisperses  $R_{ev}^3 = R_p^3 \times N_p$ . Dans le cas polydisperse, la relation devient :

$$R_{ev}^3 = R_p^3 \frac{\overline{N_p^2}}{\overline{N_p}} \quad (\text{I.75})$$

Comme pour la première méthode, le couplage de  $R_{g,eff}$  et de  $R_{ev}$  permet de déterminer des contraintes de rapports de moments à la distribution de taille. En faisant l'hypothèse d'une distribution self-preserving, ces contraintes permettent d'établir les paramètres de cette loi de distribution.

De plus, en traçant la relation entre ces deux rayons  $R_{g,eff}$  et  $R_{ev}$  en représentation log-log, les auteurs parviennent à évaluer la concentration en particules ainsi que le diamètre des sphérules primaires.

Pour cette méthode qui nécessite une mesure couplée d'extinction et de diffusion à plusieurs angles, les propriétés optiques et  $k_f$  sont nécessaires. On note également que les auteurs négligent la contribution de la diffusion totale dans la mesure d'extinction.

#### I.6.2.3 Troisième méthode : méthode proposée par Link et al.

Dans leur travaux, Link et al. (2011) proposent deux approches : une par mesure de la diffusion angulaire relative et une par mesure de la diffusion angulaire absolue.

La démarche est nettement plus simple que pour les deux méthodes présentées précédemment. Des mesures de diffusion angulaire sont faites entre  $10^\circ$  et  $160^\circ$ , avec un laser à 527 nm. L'indice optique,  $D_p$  et  $k_f$  sont fixés. La concentration particulaire  $N_{agg}$  n'est pas recherchée (pour les mesures de diffusion absolue), mais fixée à partir de la connaissance de  $f_v$  (venant de données de la littérature) et de  $D_p$ . Les courbes de diffusion angulaire sont ensuite modélisées par l'équation I.64 avec la fonction  $f$  de Dobbins et Megaridis (équation I.54) en considérant une distribution log-normale. De cette façon, les seuls paramètres inconnus sont  $N_{p,geo}$ ,  $\sigma_{Np,geo}$  et  $D_f$ . Ils recherchent donc ces trois paramètres permettant de faire concorder la théorie à l'expérience.

Pour la diffusion relative, la courbe de diffusion angulaire est normalisée par l'intensité à l'angle  $0^\circ$ . À cette angle, la fonction  $f$  vaut 1 ( $\exp(0) = 1$ ) et le rapport des intensités théoriques devient (en normalisant l'équation I.64) :

$$\frac{I_{vv}(\theta)}{I_{vv}(0)} = \frac{\overline{N_p^2 f}}{\overline{N_p^2}} \quad (\text{I.76})$$

Là encore, les paramètres  $N_{p,geo}$ ,  $\sigma_{Np,geo}$  et  $D_f$  sont recherchés par optimisation de façon à ce que cette modélisation de la courbe normalisée de diffusion angulaire concorde avec celle mesurée (figure I.16).

On voit sur la figure I.16 que la fonction proposée par la théorie de la RDG-FA correspond très bien à leurs mesures expérimentales. Toutefois, ils expliquent que les résultats sur les données de diffusion

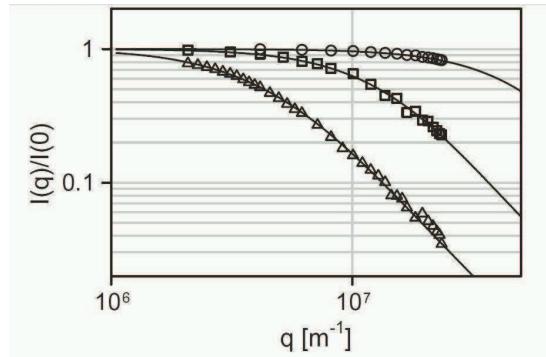


FIGURE I.16 – Résultats de Link et al. en diffusion relative pour trois sources d'agrégats

relatives donnent une dimension fractale trop faible par rapport aux valeurs attendues (entre 1,38 et 1,55). C'est pourquoi ils recommencent leur analyse en diffusion absolue, qui donne de meilleurs résultats d'après eux. Toutefois, si on suit l'analyse faite par Burr et al. (2011) et présentée précédemment, il n'est pas possible de déterminer à la fois les paramètres de distribution et la dimension fractale, le problème ayant trop de degrés de liberté.

Leur approche est toutefois très intéressante, même s'il est difficile de déterminer l'intensité à l'angle 0.

#### I.6.2.4 Bilan des méthodes basées sur la diffusion angulaire pour définir une distribution de taille

L'approche relative proposée par Link et al. (2011) est intéressante car elle ne nécessite pas la connaissance de l'indice optique  $m$ . De plus, si on utilise plutôt une distribution de taille exprimée en  $D_g$  plutôt qu'en  $N_p$  comme ils l'ont fait, le rapport de diffusion angulaire relatif devient indépendant de  $D_p$  et  $k_f$  :

$$\frac{I_{vv}(\theta)}{I_{vv}(0)} = \frac{\overline{R_g^{2D_f} f(qR_g)}}{\overline{R_g^{2D_f}}} \quad (I.77)$$

En effet, cette relation ne nécessite plus la conversion de  $R_g$  en  $N_p$ , conversion qui fait appel à  $D_p$  et  $k_f$  via la loi fractale.

Cette méthode est d'autant plus intéressante qu'elle est la seule à ne pas nécessiter de mesure d'extinction additionnelle. Dans leur approche il faut cependant mesurer  $I_{vv}$  sur un grand nombre d'angles afin que la recherche des paramètres de distribution de taille puisse être réalisée.

Un autre intérêt réside dans le fait que cette approche n'utilise pas la RDG-PFA de Köylü et al. (contrairement aux approches de Iyer et de Sorensen implicitement) qui associe la diffusion des particules à un angle à une diffusion de *l'ensemble* de la population en Guinier ou Puissance, ce qui est une hypothèse forte.

Le tableau I.5 récapitule les principales données supposées et déterminées par ces trois études.

Nous essaierons donc, dans ce travail, de proposer des méthodes plus simples et nécessitant moins d'hypothèses que celles de la RDG-PFA et de Sorensen et al.

Tableau I.5 – Récapitulatifs des trois méthodes pour déterminer une distribution de taille des suies

Auteurs	Mesures effectuées	Évaluation de $f_v$	Paramètres morphologiques	Facteur $f$	Loi de distribution
Iyer et al. (2007)	$K_{vv}$ et $K_{ext}$	Déduit de $K_{ext}$ en tenant compte de la diffusion totale	$k_f, D_f$ fixés $D_p$ recherché	$m = 2,1 - 0,55i$ à $\lambda = 514,5$ nm (eq.I.54)	Dobbins&Megaridis log-normale
Sorensen et al. (1992)	$K_{vv}$ et $K_{ext}$	via $K_{ext}, K_{sca}$ négligé	$k_f$ fixé	$m = 1,56 - 0,56i$	- self-preserving
Link et al. (2011) (1) approche absolue	$K_{vv}$	Utilise un $f_v$ de la littérature	$D_f$ recherché $D_p$ et $k_f$ fixés	$m = 1,56 - 0,56i$ à $\lambda = 527$ nm (voir Tab I.4)	Gaussian log-normale
Link et al. (2011) (2) approche relative	$K_{vv}$	/	$D_f$ recherché $D_p$ et $k_f$ fixés	$m = 1,56 - 0,56i$ à $\lambda = 527$ nm (voir Tab I.4)	Gaussian log-normale

## Chapitre II

# Mise en place du dispositif expérimental

### Sommaire

---

II.1	Méthodes de référence pour la caractérisation des agrégats . . . . .	49
II.2	Les sources d'agrégats fractals . . . . .	57
II.3	Dispositifs expérimentaux développés dans cette étude . . . . .	66

---

La première partie de ce chapitre présente les appareils commerciaux et les méthodes de références qui ont été utilisés afin de caractériser les nanoparticules étudiées. En effet, il est essentiel de pouvoir caractériser l'objet de l'étude (ici les particules de suie) avec des appareils ou méthodes dites « de références » pour pouvoir y confronter les nouvelles méthodes proposées.

La deuxième partie présente et caractérise les trois sources d'agrégats fractals utilisées lors de cette étude.

Les deux dispositifs expérimentaux qui ont permis d'effectuer des mesures d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre.

### II.1 Méthodes de référence pour la caractérisation des agrégats

#### II.1.1 Méthodes de prélèvements

Les appareils de référence du commerce, présentés ci-après, sont des appareils d'analyse ex-situ. Il est donc nécessaire d'effectuer un prélèvement des suies dans la flamme pour les acheminer vers ces appareils de mesures. La difficulté majeure est d'effectuer un prélèvement qui sera représentatif du milieu. Il faut donc ne pas perturber le milieu (ou le moins possible) pendant le prélèvement et veiller à figer l'agglomération des particules afin que l'échantillon soit représentatif.

Deux dispositifs ont été utilisés pour prélever les particules dans les milieux étudiés : un échantillonneur



FIGURE II.1 – Prélèvement dans une flamme de kérosène avec un embout en céramique - image Maugendre (2009)

de particules fines et ultra fines (FPS - Fine Particle Sampler) commercialisé par DEKATI et une sonde thermophorétique. Ces deux appareils sont présentés ci-dessous.

#### **II.1.1.1 Prélèvement en ligne des particules dans le milieu : le FPS-4000 DEKATI**

L'échantillonneur de particules fines et ultra fines de DEKATI est un système d'échantillonnage pour la mesure de particules en milieu fortement concentré et dans des conditions chaudes et humides. Dans la suite de ce travail il sera appelé FPS. Le FPS permet de réguler le facteur de dilution entre 10 et 120, pour des températures de prélèvement pouvant atteindre 350°C.

Il est constitué de deux étages de dilution : une dilution à chaud et une dilution à froid. La dilution à chaud permet de figer l'agglomération et d'éviter la condensation de la vapeur d'eau autour des particules. La seconde dilution à froid permet d'amener l'aérosol dilué à la température ambiante, et d'être donc prêt à être analysé par différents appareils de mesure. Le FPS va être utilisé dans cette étude essentiellement pour faire un prélèvement au sein même d'une flamme de diffusion. La température est donc élevée, et les 350°C peuvent être dépassés.

C'est pourquoi un embout de prélèvement en céramique a été confectionné afin de remplacer celui en métal présent dans le dispositif d'origine. Le diamètre interne de l'embout en céramique utilisé est de 3 mm (embout visible sur la photo figure II.1) La céramique est un matériau réfractaire, c'est à dire qui résiste à des températures supérieures à 1500°C sans modification physique. Elle ne modifie pas les matériaux avec lesquels elle se trouve en contact, et est donc tout à fait adaptée à l'utilisation que nous allons en faire.

Le FPS a été utilisé ici pour prélever des particules produites dans une flamme et les injecter dans différents appareils, comme le DMS (Differential Mobility Spectrometry) ou le banc de turbidimétrie, qui seront présentés plus loin dans ce chapitre.

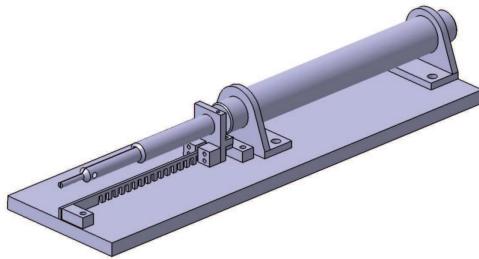


FIGURE II.2 – Schéma de la sonde thermophorétique

### II.1.1.2 Prélèvement par une sonde thermophorétique

Cette méthode de prélèvement repose sur le principe de thermophorèse. Lorsque des particules sont dans un gaz où il existe un gradient thermique, elles se déplacent des plus fortes températures vers les plus basses. En insérant une surface froide au sein de la flamme qui est chaude, les particules sont donc amenées à se déposer sur cette surface froide (Dobbins et Megaridis, 1987).

La sonde thermophorétique utilisée ici (voir figure II.2) a été conçue au laboratoire. Elle est composée d'un piston (à gauche de la figure, la partie la plus fine) actionné par un dispositif à air comprimé contrôlé électroniquement, au bout duquel se situe une micro-grille de cuivre (Agar Scientific S162 Formvar/Carbon 200 Mesh Cu) recouverte par une membrane de carbone de microscopie électronique. La grille de dépôt est rapidement insérée dans la flamme pendant une durée ajustable afin d'éviter de surcharger la grille en particules ou de l'endommager. Cette durée d'exposition peut être réglée entre 100 ms et plus de 500 ms si nécessaire.

Tout comme le FPS, cette méthode permet de prélever les particules directement dans les flammes. Elle se révèle donc adaptée pour déterminer des paramètres morphologiques reliés à des mesures optiques *in situ*. Il faudra toutefois être prudents et critiques quant aux résultats découlant de ce prélèvement, la diffusion thermophorétique pouvant privilégier le dépôt des certaines particules. Une distribution de taille des particules reposant sur l'analyse microscopique n'est donc pas nécessairement représentative de la distribution de ces particules au sein de la flamme. Il a été cependant montré par Ouf et al. (2011) que la méthode de prélèvement n'affecte pas les propriétés morphologiques des agrégats ( $D_f$  et  $k_f$ ).

Ce système de prélèvement a été utilisé dans cette étude afin de déposer des particules produites par une flamme sur une grille et ainsi pouvoir réaliser des clichés des particules à l'aide d'un microscope. Ces clichés pourront ensuite être analysés afin de déterminer la taille et les paramètres morphologiques des particules de suie. Cela sera présenté plus loin dans ce chapitre.

### II.1.2 Appareils d'analyse utilisés

Les appareils présentés dans cette partie sont des appareils du commerce largement utilisés en science des aérosols. Un bref explicatif de leur fonctionnement est exposé ainsi que les caractéristiques de chacun

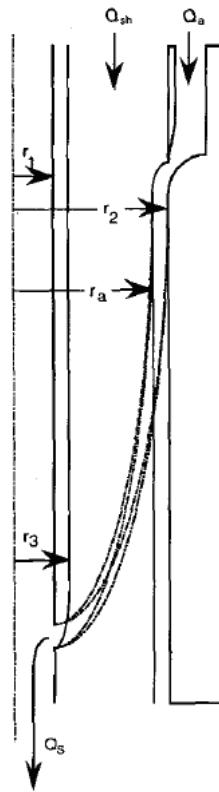


FIGURE II.3 – Fonctionnement d'un DMA (Wang et Flagan, 1990)

des appareils utilisés (débit d'entrée nécessaire, modèle, grandeur mesurée...).

### II.1.2.1 Mesure de distribution de taille en diamètre de mobilité : Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS

Un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) est le couplage d'un DMA (Differential Mobility Analyzer) et d'un CNC (Condensation Nuclei Counter). Dans le SMPS, les aérosols sont classifiés par une méthode électrostatique qui est basée sur la mobilité électrique des particules préalablement chargées. Dans le cas du DMA, les particules sont préalablement chargées par une source radioactive. La mobilité électrique a été définie dans la partie précédente (voir équation I.13). Pour rappel, la mobilité électrique est définie comme la vitesse à laquelle se déplace une particule avec une charge  $N_e$  dans un champ électrique.

Un schéma illustrant le fonctionnement du DMA est présenté en figure II.3. Le DMA est formé de deux cylindres concentriques. Les particules entrent dans le cylindre extérieur par une fente puis sont déviées dans le cylindre intérieur par le champ électrique  $E$  imposé. Le débit d'aérosol est noté  $Q_a$  sur la figure II.3. Un débit d'air  $Q_{sh}$  (pour sheath air flow en anglais) permet de « porter » les particules à travers l'appareil.  $Q_s$  (pour sample flow) est le débit de sortie du DMA qui transporte uniquement les particules sélectionnées par l'appareil. Dans l'écoulement de sortie sont donc présentes uniquement les

Tableau II.1 – Constante  $a_i(N)$  utilisée dans l'équation II.1 pour  $N \leq 2$ 

$a_i(N)$	$N = -2$	$N = -1$	$N = 0$	$N = 1$	$N = 2$
$a_0$	-26,3328	-2,3197	-0,0003	-2,3484	-44,4756
$a_1$	35,9044	0,6175	-0,1014	0,6044	79,3772
$a_2$	-21,4608	0,6201	0,3073	0,4800	-62,8900
$a_3$	7,0867	-0,1105	-0,3372	0,0013	26,4492
$a_4$	-1,3088	-0,1260	0,1023	-0,1553	-5,7480
$a_5$	0,1051	0,0297	-0,0105	0,0320	0,5049

particules qui ont une mobilité qui leur donne la trajectoire leur permettant de passer par la fente de sortie.

La mobilité ne dépend pas que du champ électrique et de la taille des particules, mais aussi du nombre de fois où la particule est chargée. Plus les particules sont chargées, plus leur taille doit être élevée afin d'avoir la même mobilité électrique. Le nombre de charges élémentaires  $N$  est déterminé grâce à des lois de charges, qui déterminent la probabilité pour une particule de taille donnée d'être chargées  $N$  fois. Nous utiliserons dans ce travail les lois de charges établies par Wiedensohler (1988).

On distingue deux fonctions de charge  $\phi_N$  selon le nombre de charges considérées :

$$\text{Pour } N \leq 2 \quad \text{alors} \quad \phi_N(D_p) = 10^{\left[ \sum_{i=0}^5 a_i(N) \cdot (\log D_p)^i \right]} \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Sinon} \quad \phi_N(D_p) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2 \epsilon_0 D_p k_B T}} \exp \frac{-\left[ N \frac{2\pi\epsilon_0 D_p k_B T}{e^2} \ln \left( \frac{Z_{i+}}{Z_{i-}} \right) \right]^2}{2 \frac{2\pi\epsilon_0 D_p k_B T}{e^2}}$$

où  $e$  est la charge élémentaire d'une particule ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C),  $\epsilon_0$  la constante diélectrique ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  farad/m),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K),  $T$  la température (en K),  $Z_{i+}/Z_{i-}$  le rapport des mobilités des ions (0,875 d'après Wiedensohler et al. (1986)), et  $a_i(N)$  une constante définie dans le tableau II.1.

Lorsque le DMA est réglé pour ne laisser sortir que les particules présentant la mobilité attendue  $Z$ , différents diamètres de mobilité pourront donc être sélectionnés par le DMA.

Pour mesurer une distribution de taille avec un DMA, il faut le coupler à un compteur de particules, ici un CNC. La distribution de taille peut être mesurée en faisant varier le champ électrique dans le cylindre intérieur, champ électrique qui agit sur le diamètre des particules sélectionnées. L'écoulement en sortie du DMA est ensuite envoyé vers le CNC qui déterminera le nombre de particules pour chaque champ électrique et donc pour chaque classe de taille. Le changement de champ électrique se fait relativement lentement, l'analyse n'est donc pas immédiate et nécessite un certain temps d'acquisition (environ 1 min).

Le principe du CNC est de mesurer la lumière diffusée par les particules dans l'appareil. Il faut d'abord faire artificiellement grossir les particules à l'aide de vapeurs de butanol afin que la lumière diffusée par chaque particule soit détectable. Pour cela, l'aérosol passe au-dessus d'une cuve chauffée saturée en butanol. Le butanol se condense ensuite sur les particules en passant dans un condenseur. Les

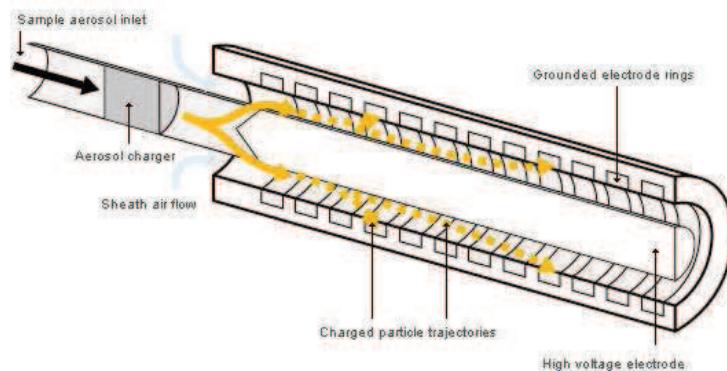


FIGURE II.4 – Schéma de la colonne DMA du DMS (McAughey et al., 2005)

particules ainsi grossies ont un diamètre d'une dizaine de  $\mu\text{m}$ , ce qui permet le comptage optique.

L'appareil utilisé dans cette étude est un SMPS TSI 3080L. Le débit d'entrée nécessaire est de 2 L/min. Un impacteur aérodynamique est présent en entrée du DMA. C'est donc cet élément qui impose le diamètre maximum mesuré par le SMPS. Il vaut dans notre cas  $0,7 \mu\text{m}$  (diamètre de coupure pour une sphère évalué par Maugendre (2009)).

### II.1.2.2 Mesure de distributions de taille instantanées en diamètre de mobilité : Differential Mobility Spectrometer - DMS

Le Differential Mobility Spectrometer (DMS) repose sur le même principe que le DMA. Cependant, contrairement au DMA qui a une seule « sortie » et qui est donc un sélecteur de particules, le DMS a plusieurs électrodes sur la colonne du DMA, comme on peut le voir sur la figure II.4, et peut donc détecter des particules ayant différentes mobilités en même temps. Il ne permet pas de les sélectionner par leur taille, mais il mesure instantanément des distributions de taille. Cet appareil est très pratique puisque, contrairement au SMPS, il ne nécessite quasiment pas de temps d'acquisition. Cependant le système de comptage n'est pas optique. L'évolution de l'intensité en fonction des particules qui se déposent sur chaque électrode est relevée, puis inversée grâce à des matrices d'inversion afin de remonter au nombre de particules dans chaque classe de taille. La matrice d'inversion utilisée est celle qui a été calibrée par le constructeur sur des particules de suies (particules de nature et de forme comparables aux suies étudiées dans cette étude). Le nombre de particules délivré par l'appareil n'est donc pas une mesure directe, comme dans le cas du CNC. La mesure est moins fiable que sur le SMPS.

Le DMS utilisé dans cette étude est un CAMBUSTION DMS 500 (Intertek) et nécessite un débit d'entrée de 8 L/min. Il est équipé d'une dilution interne afin de ne pas saturer les capteurs. Il mesure une distribution de taille en diamètre de mobilité  $D_m$  et est composé de 22 électrodes, permettant de mesurer des distributions de taille comportant 22 classes de tailles.

### II.1.2.3 Mesure de la concentration massique : TEOM

Le TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) développé par Rupprecht & Patashnick est composé d'une microbalance utilisant un élément conique oscillant à sa fréquence naturelle, et d'un microprocesseur. Les particules aspirées au moyen d'une pompe de prélèvement (3 L/min) sont déposées sur le filtre disposé en haut du cône et, en augmentant la masse du système, produisent une décroissance de sa fréquence naturelle de vibration. Cette variation de fréquence est enregistrée en continu et convertie en variation de masse par le microprocesseur. L'ensemble microbalance-filtre est maintenu à 50°C afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau.

Le TEOM permet donc une mesure en ligne de la concentration massique  $C_s$  des particules échantillonées. Cette grandeur nous sera utile pour déterminer les propriétés optiques des suies (voir partie IV.5.3).

### II.1.3 Analyse des clichés MET

Une méthode de référence dans la caractérisation en nombre et en morphologie des agrégats fractals est l'analyse de clichés de microscopie. Les particules sont déposées sur des grilles par thermophorèse (voir partie II.1.1.2) ou par d'autres techniques de prélèvement (impaction par exemple, comme utilisé dans la thèse de Van Hulle (2002)). Une analyse statistique de grandeurs mesurées sur chaque cliché permet de définir la distribution de taille en rayon de giration, la dimension fractale, le préfacteur fractal et le diamètre moyen des sphérules primaires.

#### II.1.3.1 Détermination des diamètres des sphérules primaires

On procède tout d'abord à l'analyse du diamètre  $D_p$  des monomères. Pour l'analyse des clichés, le logiciel ImageJ est utilisé (c'est un programme de traitement d'image<sup>1</sup>). Ce logiciel permet, en utilisant l'outil « Elliptical selections » de sélectionner des sphères (ou des ellipses) sur les images. Le logiciel enregistre chaque sélection dans un tableau. Une fois la résolution renseignée et les données voulues demandées (surface, centre de masse, périmètre, diamètre de Feret, stack position), on récupère dans un tableau chaque information correspondant à la sélection faite à la main.

Pour pouvoir conclure statistiquement, il faut étudier un nombre élevé de sphérules primaires. Environ deux à trois sphérules ont été sélectionnées sur chaque cliché analysé. Le nombre total de clichés analysés est précisé lors de la présentation des résultats pour les différentes sources de nanoparticules. Un script édité sous Scilab (logiciel open source de calcul numérique, similaire à Matlab) permet d'obtenir un histogramme des diamètres des sphérules. Une loi normale est ensuite ajustée sur l'histogramme, présentée en équation II.2 :

$$\frac{dN}{dD_p} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{D_p - \bar{D}_p}{\sigma}\right)^2\right) \quad (\text{II.2})$$

1. <http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>

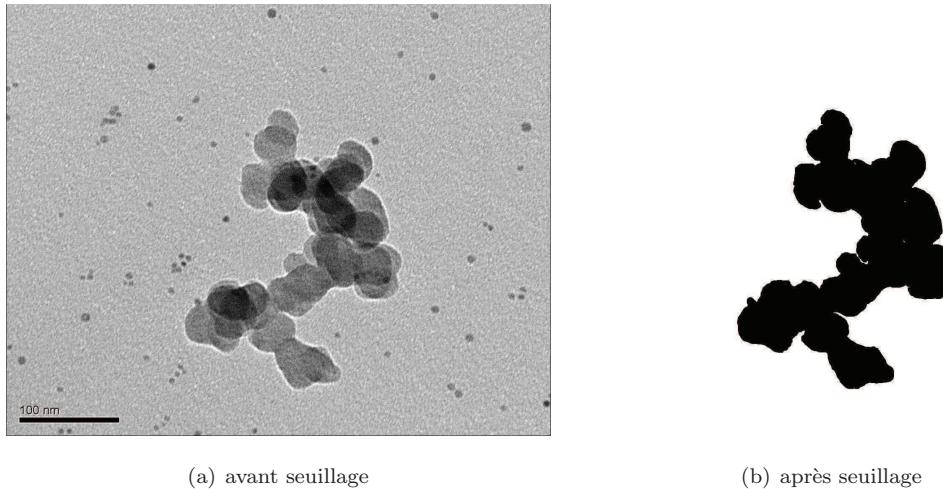


FIGURE II.5 – Cliché MET d'une suie de flamme d'éthylène

### II.1.3.2 Détermination de la distribution en taille en $R_g$ et de $D_f$

Chaque cliché est traité afin qu'il soit binarisé en deux niveaux de couleur, noir pour l'agrégat et blanc pour le fond, comme présenté dans la figure II.5. Un programme Scilab permet de réaliser le seuillage de chaque image.

Le logiciel ImageJ permet de mesurer pour chaque agrégat binarisé l'aire projetée  $A_a$  ainsi que la plus longue distance dans l'agrégat  $L$  (appelée distance de Féret). Ces deux grandeurs ainsi que la connaissance du diamètre des sphéroles des agrégats ( $D_p$ ) permettent de calculer  $N_p$ , le nombre total de sphéroles par agrégat, et  $R_g/R_p$ , le rapport du rayon de giration sur le rayon d'une sphérule primaire.

Pour connaître ces grandeurs il faut tout d'abord calculer  $A_p$ , la surface projetée d'une sphérule primaire, à partir de la connaissance du  $\overline{D_p}$  moyen ( $A_p = \pi \frac{\overline{D_p}^2}{4}$ ). On utilise ensuite la relation suivante pour trouver  $N_p$  :

$$N_p = k_a \left( \frac{A_a}{A_p} \right)^\alpha \quad (\text{II.3})$$

où  $A_a$  est l'aire projetée de l'agrégat (en  $\text{m}^2$ ) mesurée par ImageJ et  $\alpha$  et  $k_a$  sont des constantes.

Cette relation se base sur des travaux expérimentaux et numériques (Medalia et Heckman, 1969, Samson et al., 1987, Köylü et al., 1995, Sorensen et Feke, 1996) qui ont permis la détermination des constantes  $\alpha$  et  $k_a$ . On prendra dans cette étude  $\alpha=1,095$  et  $k_a = 1,155$ , issus des travaux de Köylü et al. (1995), en accord avec les travaux de Van Hulle (2002) et Ouf (2006). On obtient ainsi  $N_p$  le nombre de particules primaires dans l'agrégat 3D.

Le rapport  $R_g/R_p$  se calcule à partir de la longueur maximale  $L$  mesurée dans l'agrégat (Köylü et al., 1995, Brasil et al., 1999, Yon et al., 2011) suivant l'équation suivante :

$$\frac{R_g}{R_p} = \frac{L}{1,48\overline{D_p}} \quad (\text{II.4})$$

La dimension fractale  $D_f$  se déduit de la connaissance du  $N_p$  et du  $R_g$  grâce à la loi fractale (équation I.10) qui a été présentée dans le chapitre I de ce manuscrit. Le tracé de la courbe  $\ln(N_p) = f(\ln(\frac{R_g}{R_p}))$

permet d'accéder à la morphologie des agrégats à l'aide d'une simple régression linéaire au sens des moindres carrés. La dimension fractale  $D_f$  correspond à la pente de cette régression linéaire, et le préfacteur fractal  $k_f$  est lié à l'ordonnée à l'origine. Pour chaque cliché, la valeur  $R_g/R_p$  est donc connue (via l'équation II.4), et on connaît également le  $D_p$  moyen. On peut alors estimer un  $R_g$  pour chaque agrégat présent sur un cliché, puis déterminer un histogramme de taille en  $R_g$ . Cet histogramme peut ensuite être ajusté par une loi log-normale ou self-preserving.

## II.2 Les sources d'agrégats fractals

Nous avons vu dans la partie précédente les appareils et méthodes à notre disposition dans le laboratoire pour caractériser les agrégats étudiés. Nous pouvons déterminer une distribution de taille en diamètre de mobilité ou en diamètre de giration, le diamètre moyen des sphérules primaires, la dimension fractale et le préfacteur fractal. Dans cette étude, trois sources de particules ont été utilisées, en fonction des expériences. Elles sont détaillées et caractérisées dans cette partie.

### II.2.1 La flamme d'éthylène : notre flamme de référence

La source d'agrégat de référence de cette étude est une flamme de diffusion laminaire d'éthylène, voir figure II.6(a). Contrairement aux flammes plates souvent trouvées dans la littérature, cette flamme est fine et haute. Elle ressemble à une grande flamme de briquet. Cette flamme a été choisie pour pouvoir ensuite appliquer les diagnostics développés sur cette flamme simple à des systèmes de combustion de carburant liquide par exemple (diesel ou autres), qui sont aussi des flammes hautes (Maugendre, 2009). Cette flamme de référence a aussi été choisie en raison de sa stabilité et de sa capacité à produire beaucoup de suies.

La flamme d'éthylène est produite dans un brûleur hybride McKenna présenté en figure II.6(b). Il est appelé hybride car il est trouvé au centre, et permet donc d'injecter du carburant ou de l'air au centre, alors que le brûleur McKenna classique ne l'est pas. Le tube d'injection central mesure 5 mm de diamètre. Puis il y a un poreux en bronze de 60 mm de diamètre, qui peut être refroidi par une circulation d'eau (et donc permettre la génération d'une flamme plate). Enfin, un poreux co-annulaire de 5 mm d'épaisseur permet de générer une garde d'air qui aide à stabiliser la flamme en l'isolant des fluctuations extérieures.

Pour notre flamme d'éthylène les débits choisis sont :

- Débit d'éthylène dans le tube central : 0,4 L/min
- Débit d'air dans le poreux pour stabiliser la flamme : 28 L/min
- Pas de gaz ni d'air dans le poreux coannulaire

Le poreux extérieur n'est pas utilisé car la flamme est déjà stabilisée par le débit d'air dans le poreux de 60 mm de diamètre. On voit sur la figure II.6(a) que nous ajoutons également une protection en métal autour du brûleur, pour tenter de limiter le plus possible les fluctuations de la flamme. Le haut de la flamme (fin de la zone rouge et début des fumées noires) est à environ 14 cm. Il n'a pas été possible de

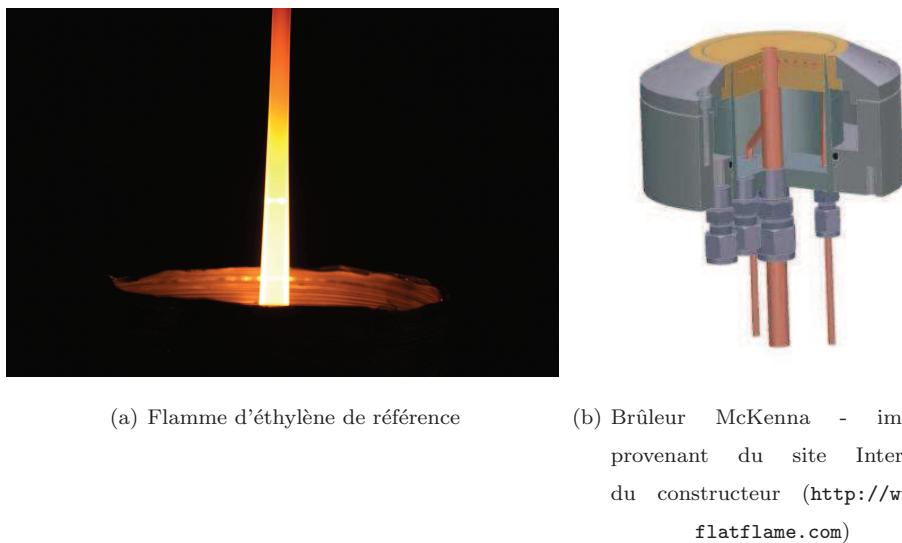


FIGURE II.6 – Flamme d'éthylène et brûleur utilisé pour la produire

faire des mesures optiques jusqu'en haut de la flamme car malgré les précautions prises pour éviter que la flamme ne batte, le haut de la flamme est trop étroit et fluctuant.

Nous avons donc effectué des mesures de distributions de taille des suies dans cette flamme à plusieurs hauteurs à l'aide du FPS et du DMS, ainsi que des mesures de concentrations massiques  $C_s$  (en kg/m<sup>3</sup>) grâce au TEOM. On repère par la notation HAB (pour Height Above the Burner) la hauteur de flamme. Les particules sont prélevées dans la flamme grâce au FPS, puis analysées par les différents appareils de mesures (TEOM et DMS). Les particules étudiées sont donc diluées par le FPS, et nous n'avons pas pu corriger de la dilution, les sondes du FPS n'étant pas fonctionnelles au moment des expériences. Le taux de dilution entre la flamme et les analyses est entre x10 et x120 (dilution minimale et maximale possible par le FPS).

Les distributions de taille en diamètre de mobilité  $D_m$  sont ensuite ajustées par une loi log-normale afin de déterminer le mode géométrique  $D_{m,geo}$  (en nm), l'écart-type géométrique  $\sigma_{geo}$  et le nombre total d'agrégats par unité de volume  $N_{agg}$  (en part/m<sup>3</sup>). Un exemple de modélisation par une loi log-normale est présenté en figure II.7. La loi log-normale représente très bien cette distribution de taille, à toutes les hauteurs. Les résultats sont synthétisés dans les figures II.8.

Le mode de la distribution augmente avec la hauteur de flamme (voir figure II.8(a)), alors que l'écart-type géométrique reste relativement constant (voir figure II.8(c)) autour de  $\sigma_{geo} = 1,4$ . Le nombre total d'agrégats par unité de volume  $N_{agg}$  diminue avec la hauteur de flamme, ce qui est cohérent avec le fait que les particules grossissent (deux petites particules vont en former une plus grosse, le nombre total diminue mais la taille des particules augmente). La mesure de la concentration massique est cohérente elle aussi, il y a de plus en plus de masses de particules au fur et à mesure que la hauteur de flamme augmente. Seuls les deux derniers points, aux plus grandes hauteurs, ont une concentration massique plus faible qu'aux hauteurs précédentes. Ce n'est pas forcément incohérent, il peut se produire un phénomène

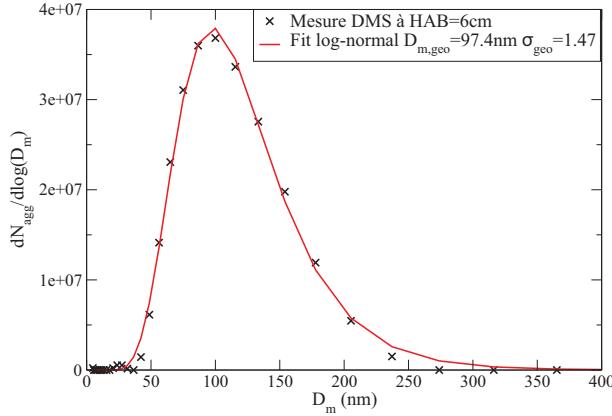


FIGURE II.7 – Comparaison entre la distribution de taille mesurée par le DMS et la loi log-normale ajustée par calcul, à HAB=6cm

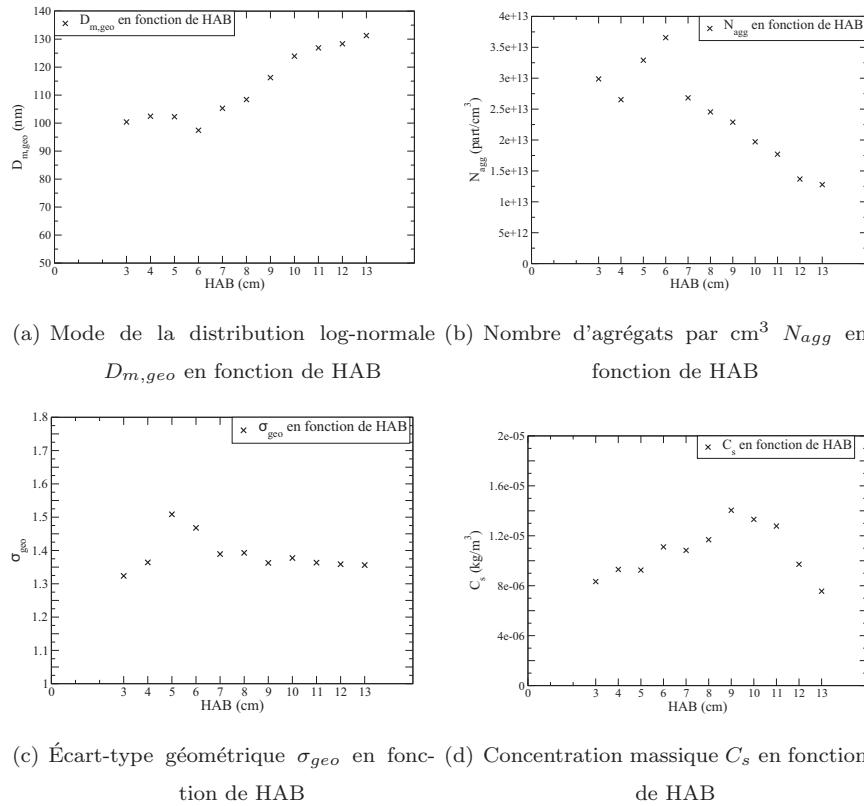


FIGURE II.8 – Caractérisation des suies de la flamme d'éthylène en fonction de la hauteur au dessus du brûleur (HAB)

d'oxydation des suies, ce qui fait que les particules sont moins nombreuses ( $N_{agg}$  plus faible) et que la concentration massique diminue.

Ces mesures de distributions de taille sont exprimées en diamètre de mobilité. Or les mesures optiques que nous allons développer dans cette étude s'expriment en rayon de giration, et la relation entre rayon de mobilité et rayon de giration est loin d'être évidente, comme nous l'avons vu dans la partie I. En parallèle de cette thèse, un « modèle beta » a été développé et une relation entre  $D_g$  et  $D_m$  a été proposée, quelque soit le régime d'écoulement des particules (voir annexe A). Ce modèle sera utilisé dans l'analyse des résultats. Nous avons néanmoins souhaité une validation directe sur notre flamme de référence. Ainsi nous avons caractérisé la distribution de taille directement en rayon de giration à une hauteur de la flamme (la hauteur qui sera notre hauteur de référence pour les méthodes optiques développées ensuite) grâce à un prélèvement sur grille par thermophorèse et une analyse des clichés MET. Cette hauteur de référence est HAB = 8 cm. A cette hauteur, les particules sont assez grosses, en grand nombre et la flamme est relativement stable. Le dépôt sur grille pour faire les clichés a été fait grâce au dispositif utilisant le principe de thermophorèse présenté en partie II.1.1.2.

Quatre temps de dépôt ont été testés : 100 ms, 200 ms, 300 ms et 500 ms. Le temps d'insertion du piston le plus adapté est 100 ms, les autres grilles sont trop chargées pour être analysées car les particules se chevauchent les unes les autres. Les particules de suies ont été étudiées en utilisant un microscope électronique JEOL 100CXII MET qui permet des grossissements de  $\times 72\,000$  à  $\times 320\,000$ . Le grossissement de nos clichés est de  $\times 270\,000$ . La résolution des images a été calibrée par billes de latex, où le diamètre est contrôlé et connu. La résolution utilisée a été définie à 2.4509 Pixel/nm. 200 clichés ont été réalisés et sur chacun de ces clichés, une ou plusieurs particules étaient présentes. L'analyse qui a été effectuée est celle présentée en partie II.1.3.

Les caractéristiques à 8 cm de la flamme d'éthylène sont les suivantes :

- **Distribution de taille des sphérule primaires :**

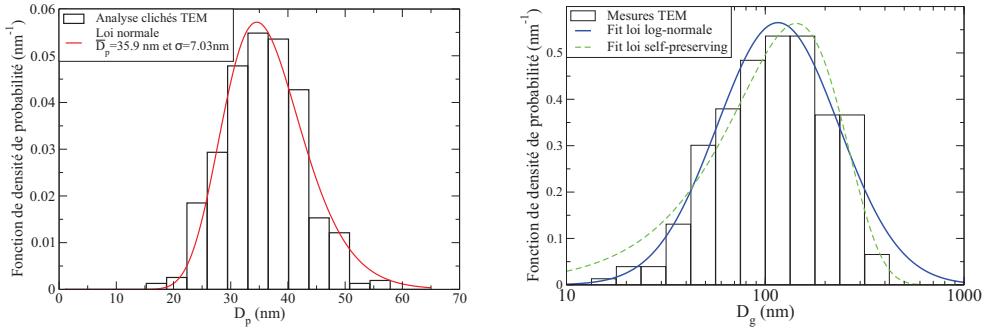
Les  $D_p$  relevés sur les clichés (543 relevés) ont été approximés par une loi normale représentée en figure II.9(a). L'écart-type est de  $\sigma = 7,03$  nm et le diamètre moyen des sphérule de  $\overline{D_p} = 35,9$  nm.

- **Distribution de taille des agrégats en diamètre de giration :**

L'histogramme des diamètres de giration déterminé par analyse de cliché a été ajusté par une loi log-normale et par une loi self-preserving, figure II.9(b). Il est difficile de trancher au vu de ce graphique quant à la nature de la distribution de taille. La loi log-normale correspond mieux aux points expérimentaux pour les petits diamètres et la loi self-preserving représente mieux l'absence de gros agrégats dans la distribution expérimentale. Les paramètres de ces deux lois sont :

- pour la distribution log-normale (voir équation I.24) : un diamètre de giration géométrique  $D_{g,geo} = 117$  nm et un écart-type géométrique  $\sigma_{g,geo} = 2,1$
- pour la distribution self-preserving (voir équation I.26) : un  $\widetilde{D}_g = 143$  nm et un  $\lambda_{SP} = 0,16$

Nous verrons lors des applications si nous pouvons discriminer et choisir une forme de distribution de taille plutôt qu'une autre (voir partie V.3.2).



(a) Distribution loi normale des sphérules primaires de la flamme d'éthylène à 8 cm  
 (b) Distribution de taille en  $D_g$  des suies de flamme d'éthylène à HAB = 8 cm

FIGURE II.9 – Détermination de la morphologie des suies d'éthylène

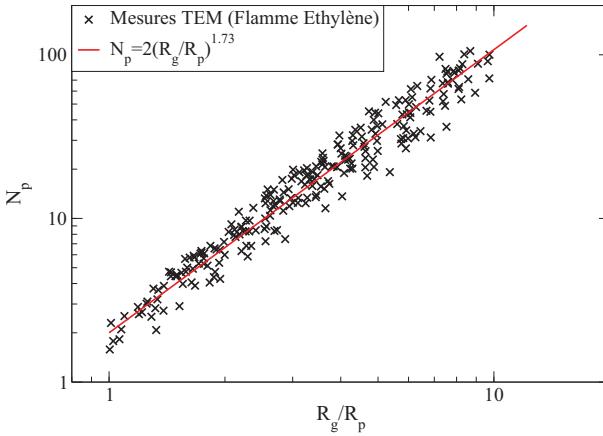


FIGURE II.10 – Détermination de  $D_f$  et  $k_f$  pour la flamme éthylène par analyse des clichés MET

- Dimension fractale et préfacteur fractal :

L'analyse des clichés MET permet de définir :  $D_f = 1,73$  et  $k_f = 2$ . Ces paramètres ont été trouvés grâce à l'approximation du nuage de points par la relation de la loi fractale (voir figure II.10).

Notre flamme de référence est donc maintenant caractérisée pour HAB = 8 cm grâce aux appareils de référence à notre disposition.

## II.2.2 Le PALAS GFG 1000 : des petites sphérules primaires et une génération stable

Dans le cadre de nos mesures expérimentales, nous allons avoir besoin d'un aérosol stable et facilement injectable dans le DMA. De plus, pour la validation du modèle  $\beta$  (voir annexe A), il sera nécessaire d'avoir un aérosol doté de plus petites sphérules primaires que celles de la flamme d'éthylène ( $< 35,6 \text{ nm}$ ). C'est pourquoi le générateur de particule PALAS GFG 1000 (de la société Ecomesure) est utilisé dans cette étude. Dans la suite de ce manuscrit il sera dénommé PALAS. Le générateur d'aérosols utilise une haute tension pour générer des étincelles entre deux électrodes de graphite entre lesquelles circule un débit

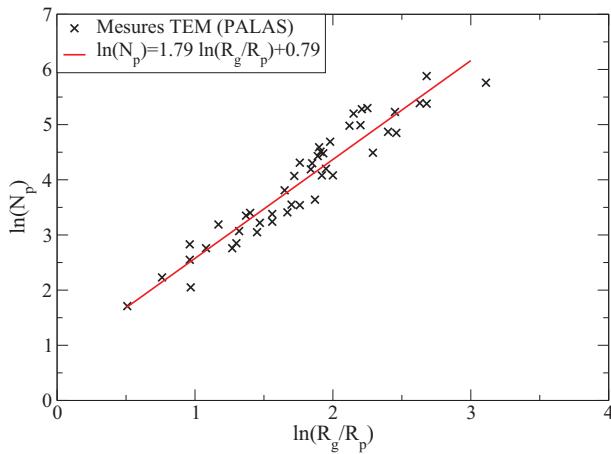


FIGURE II.11 – Détermination de  $D_f$  et  $k_f$  pour le PALAS par analyse des clichés MET

d'azote. Le graphite se condense en très fines particules de carbone pur qui coagulent en agglomérats lors de leur transport. Ces particules sont des particules de carbone amorphe (voir partie I.1.1 du chapitre I), dont la structure diffère donc des particules de suies générées par une flamme (particules qui sont alors graphitiques). Le PALAS permet de régler le débit massique des particules sur une large plage en fonction de la fréquence d'étincelles. La distribution de taille des particules, la forme des particules, leur charge électrique et leur concentration sont constantes au cours du temps. Les réglages du PALAS utilisés sont une fréquence de 900 (unité arbitraire) et un débit porteur d'argon de 1,5 bar. L'analyse morphologique a été réalisée au sein des laboratoires de l'IRSN. Les résultats sont les suivants :

- les particules primaires ont une taille moyenne de  $\overline{D_p} = 6,4$  nm avec un écart-type de  $\sigma = 1,2$  nm. Ce chiffre est cohérent avec les résultats de Wentzel et al. (2003) qui déterminent  $\overline{D_p} = 6,6$  nm sur des agrégats de PALAS.
- la dimension fractale est  $D_f = 1,79$  et le préfacteur fractal  $k_f = 2,2$ , déterminés grâce à la loi fractale (voir figure II.11).

La distribution de taille en diamètre de giration  $D_g$  n'a pas pu être déterminée à partir des résultats MET en raison du trop faible nombre de données (voir figure II.11), qui n'auraient pas représentées un échantillon statistique suffisant.

Nous avons donc déterminé la distribution de taille en diamètre de mobilité, à l'aide du SMPS. Mais une difficulté est apparue. En effet le PALAS fonctionne sous flux d'argon, or le DMA est configuré pour travailler sous air. Nous avons vu que la mobilité dépend du gaz environnant (en particulier du nombre de Cunningham  $C_c$  et donc du libre parcours moyen dans le gaz, voir partie I.1.2), nous devons donc tenir compte du fait que le gaz porteur n'est pas de l'air mais de l'argon. Nous avons pour cela effectué une expérience avec des billes de latex de diamètre de 202 nm, qui sont des objets sphériques. Sous flux d'argon, le DMA indique pour ces sphères de latex un diamètre de 245,5 nm, alors que sous air il indique un diamètre de 202 nm, qui est la valeur attendue. Lorsque le DMA est sous flux d'argon, le diamètre qu'il indique est donc surestimé. La correction à apporter a été calibrée grâce à l'expérience sur billes de

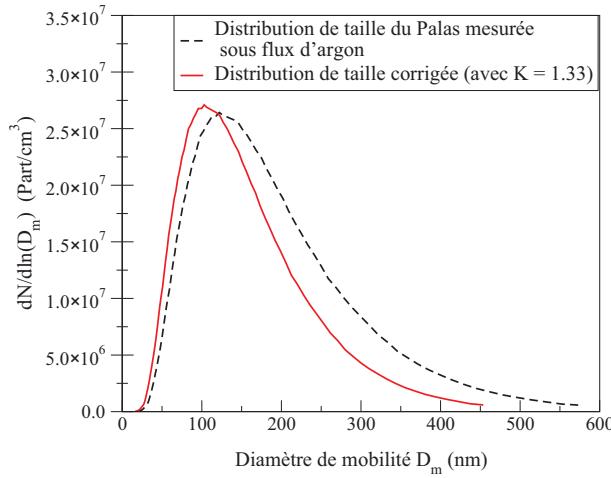


FIGURE II.12 – Distribution de taille des suies de PALAS

latex et est la suivante :

$$\frac{C_c(D_{m,réel})}{C_c(D_{m,Affiché})} = K \frac{D_{m,réel}}{D_{m,Affiché}} \quad (\text{II.5})$$

avec  $K = 1,33$  (les détails des calculs pour arriver à cette expression sont présentés en annexe C). La distribution de taille en diamètre de mobilité, mesurée par le SMPS et corrigée par l'équation II.5, est présentée dans la figure II.12.

Le tableau II.2 reprend les caractéristiques morphologiques et les distributions de taille déterminées pour le PALAS et la flamme d'éthylène de référence à HAB = 8 cm.

Tableau II.2 – Récapitulatif des paramètres morphologiques et des distributions de taille mesurées pour le PALAS et la flamme d'éthylène (à HAB = 8 cm) - LN = log-normale SP = Self-Preserving

	PALAS	Flamme éthylène HAB = 8 cm
$D_f$	1,79	1,73
$k_f$	2,2	2
$\overline{D_p}$ (nm)	6,4	35,9
$\sigma(D_p)$ (nm)	1,2	7,03
<b>Distribution de taille des agrégats</b>		
En diamètre de mobilité		
Loi LN	$D_{m,geo}$ (nm)	109
	$\sigma_{m,geo}$	1,34
En diamètre de giration		
Loi SP	$D_{g,geo}$ (nm)	-
	$\sigma_{g,geo}$	2,1
En diamètre de giration		
	$\widetilde{D}_g$ (nm)	-
	$\lambda_{SP}$	0,16

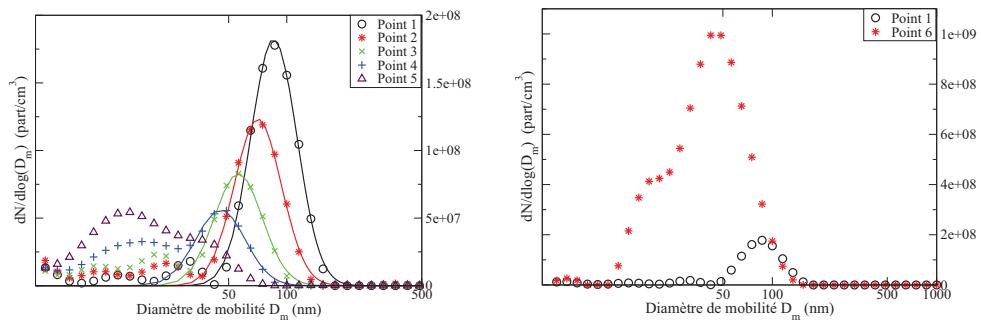
### II.2.3 Le miniCAST : appareil de référence, production de particules de combustion de façon stable et reproductible

En complément des deux sources de particules préalablement présentées (la flamme d'éthylène et le PALAS) nous avons voulu appliquer la méthode de détermination de distribution de taille par diffusion angulaire (présentée en partie V) sur une troisième source de particules : celles générées par l'appareil commercial miniCAST S5200 (Jing-Cast Technologies). Dans la suite de ce manuscrit, il sera dénommé simplement CAST. Nous avons fait ce choix afin d'appliquer notre diagnostic sur des particules générées par un appareil de référence, stable et reproductible, qui produit des particules par combustion (contrairement au PALAS où ce ne sont pas des particules générées par combustion).

Le CAST (pour Combustion Aerosol STandard) nous a été gracieusement prêté par le Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols (LPMA) de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire. Cet appareil produit des particules grâce à une flamme de diffusion de propane-argon-air. Les fumées de cette flamme sont ensuite acheminées vers les appareils d'analyse ou les bancs expérimentaux. Nous avons étudié six points de fonctionnement, qui sont présentés dans le tableau II.3. Les distributions de taille de ces points de fonctionnement ont été mesurées grâce au DMS et sont présentées en figure II.13. Le point 5 révèle de très petites particules, certainement des particules non encore agglomérées et donc en grande partie des particules primaires. Étant donné que cette étude porte sur des particules fractales, ce point est donc écarté. Nous verrons dans la partie V que le point 6, en raison de sa grande concentration en

Tableau II.3 – Points de fonctionnement du CAST étudiés

	Propane (ml/min)	Azote (ml/min)	Air d'oxydation (l/min)	Air de dilution (l/min)
Point 1	50	0	1,2	20
Point 2	50	50	1,2	20
Point 3	50	100	1,2	20
Point 4	50	150	1,2	20
Point 5	50	200	1,2	20
Point 6	60	0	1	20



(a) Distribution de taille des points 1 à 5 du CAST et fit log-normal du mode principal des points 1 à 4  
(b) Distribution de taille des points 1 et 6 du CAST

FIGURE II.13 – Distribution de taille en  $D_m$  des points de fonctionnement du CAST

particules et de la morphologie sphérique de ses particules, nous servira de référence pour la détermination du volume de mesure du banc de diffusion angulaire.

Au final, seuls les points 1 à 3 seront utilisés pour déterminer la distribution de taille par diffusion angulaire. Leur distribution de taille en diamètre de mobilité  $D_m$  a donc été ajustée à une loi log-normale (voir figure II.13(a)). Les paramètres ainsi déterminés sont présentés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 – Paramètres des distributions de taille trouvés par DMS

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
$D_{m,geo}$ (en nm)	85,6	70,8	56,1	45,4
$\sigma_{geo}$	1,31	1,32	1,33	1,34

Les sources de nanoparticules qui vont être utilisées dans cette étude ont été caractérisées dans cette partie. Elles sont au nombre de trois : la flamme d'éthylène qui représente la flamme de référence et permet de produire des suies de combustion, et les deux appareils du commerce, le PALAS et le CAST, qui sont des appareils de références qui produisent des suies amorphes et de combustion. Nous avons

donc trois sources de nanoparticules à notre disposition, qui possèdent des distributions de taille et des morphologies différentes, et qui vont nous permettre de développer des diagnostics optiques pour déterminer leur distribution de taille.

## II.3 Dispositifs expérimentaux développés dans cette étude

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, nous avons décidé de développer deux diagnostics optiques différents pour tenter de mesurer optiquement la distribution de taille des particules. La première voie qui sera développée dans ce manuscrit, et dont le dispositif expérimental est présenté ici, est l'utilisation de la turbidimétrie. La deuxième voie étudiée est la détermination de la distribution de taille par mesure de diffusion angulaire de la lumière. Le dispositif expérimental est présenté en deuxième partie de ce chapitre.

### II.3.1 Le banc de turbidimétrie

Le dispositif de mesure de turbidimétrie repose sur la mesure de l'intensité transmise, au travers d'un nuage de particules, d'une source lumineuse couvrant un spectre large de longueur d'onde (de l'ultraviolet au proche infrarouge).

#### II.3.1.1 Dispositif expérimental

Le système que nous avons utilisé pour ces mesures, présenté sur la figure II.14, a été développé par Ren et al. (2010) au sein du laboratoire CORIA et a déjà été utilisé pour des mesures sur des particules de suie dans la thèse de Maugendre (2009).

La source lumineuse utilisée est une lampe Deutérium / Tungstène-Halogène (Ocean Optics DH-2000-CAL), qui émet sur l'ensemble des longueurs d'onde entre 200 et 1100 nm. Cette lampe est composée de deux sources lumineuses combinées : la source de Deutérium permet de couvrir les longueurs d'onde UV (200 - 400 nm), tandis que la source Tungstène-Halogène couvre les longueurs d'onde du visible et de l'IR (400 - 1100 nm). Elle est spécialement conçue pour être utilisée avec une fibre optique.

Les particules sont acheminées dans une cellule fermée de 1,5 m de longueur. Cet aérosol est éclairé par une source fibrée, qu'une lentille permet d'élargir et de collimater à l'intérieur de la cellule cylindrique.

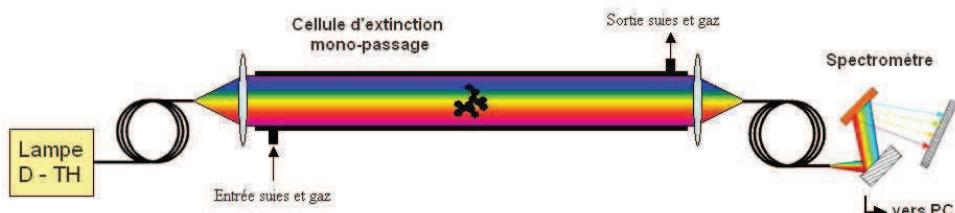


FIGURE II.14 – Schéma du dispositif de turbidimétrie

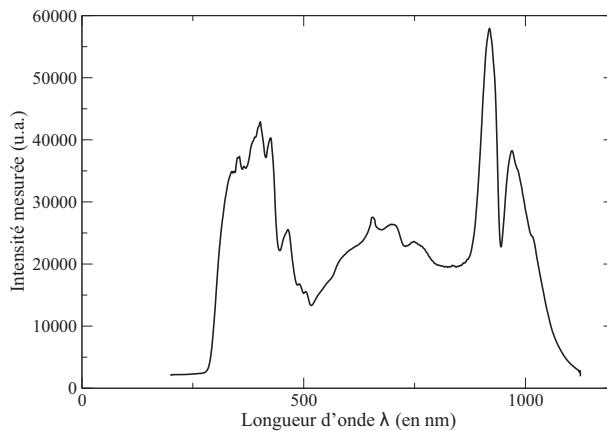


FIGURE II.15 – Spectre initial mesuré avec le banc de turbidimétrie

A l'autre extrémité de la cellule, le signal transmis est focalisé sur un spectromètre (Ocean Optics HR 2000+) qui permet de décomposer le rayonnement entre 200 et 1100 nm et d'enregistrer un spectre complet par seconde.

Le spectromètre (Maya - Ocean Optics) permet d'acquérir sur PC les spectres d'intensité, que l'on relève dans un premier temps avec de l'air filtré, puis en présence d'agrégats, à partir desquels nous calculerons le coefficient d'extinction des particules à toutes les longueurs d'onde. Les signaux et les exploitations sont présentés dans le chapitre IV.

### II.3.1.2 Étalonnage du banc de turbidimétrie

Le réglage du banc de turbidimétrie est délicat. La fixation de la source lumineuse est peu fiable, et l'alignement se dérègle facilement. Nous avons donc décidé de faire un blanc systématiquement avant la mesure et après la mesure. Cela nous permet de vérifier que le réglage n'a pas dévié en cours de mesure. En cas de déviation, la mesure n'est pas conservée. Le réglage initial nous donne le spectre présenté dans la figure II.15. Le spectre couvre les longueurs d'onde entre environ 250 nm et 1050 nm.

Nous avons utilisé des filtres à différentes longueurs d'onde afin de vérifier que le capteur était bien étalonné. Les mesures réalisées avec cinq filtres différents (441,6 nm, 632,8 nm, 660 nm, 900 nm et 990 nm) sont présentées figure II.16.

La longueur d'onde mesurée par le dispositif correspond bien à la longueur d'onde délivrée par la source lumineuse filtrée. Le dispositif est donc bien étalonné.

Nous avons également voulu vérifier la linéarité de la source lumineuse, et les bornes exploitables en longueur d'onde. En effet, sur le spectre de diffusion initial, on remarque que l'intensité lumineuse collectée est faible pour des longueurs d'onde inférieures à 250 nm et supérieures à 1100 nm.

Nous avons utilisé différentes densités optiques (notées OD), afin de vérifier que le rapport  $I/I_0$  correspondait bien, pour toutes les longueurs d'onde, au rapport attendu. Sur les figures II.17, on représente en rouge le rapport attendu et en bleu le rapport mesuré. On calcule théoriquement le rapport attendu

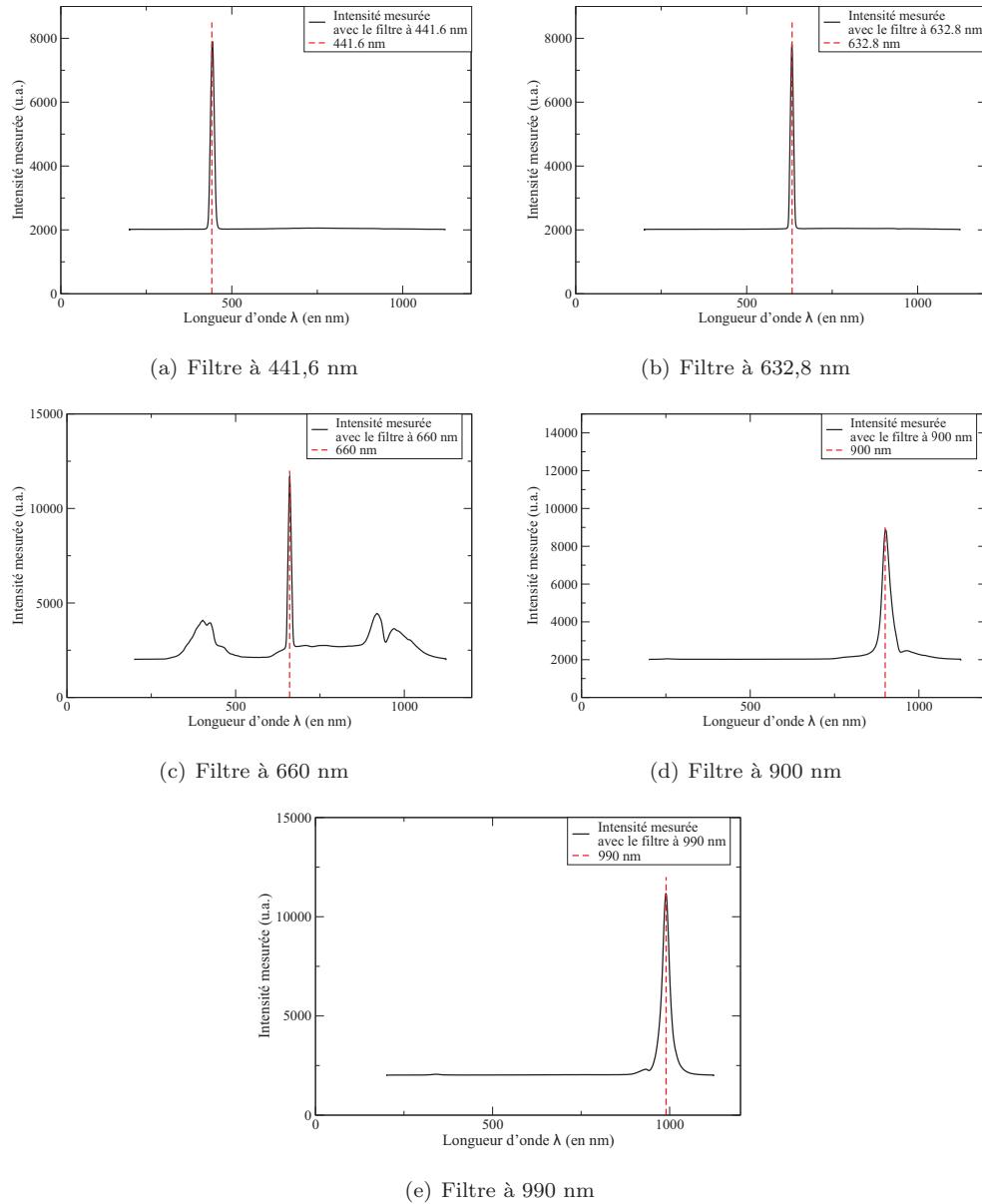


FIGURE II.16 – Mesure de l'intensité captée avec différents filtres interférentiels appliqués sur la source lumineuse

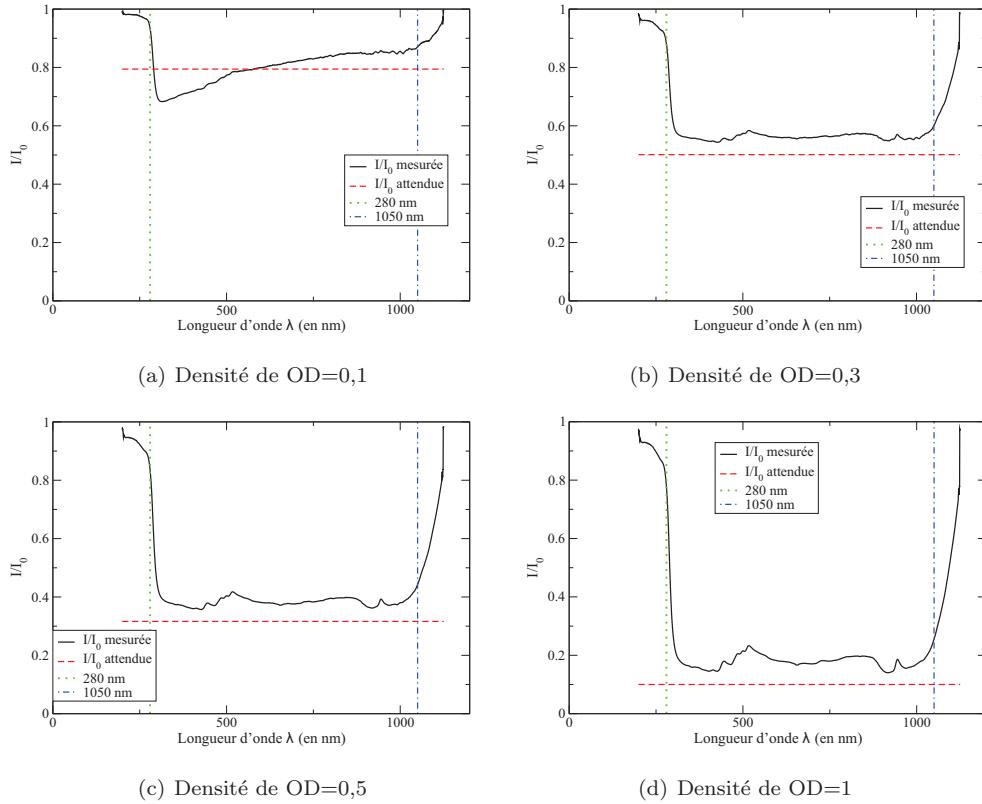


FIGURE II.17 – Mesure de l’intensité reçue par le capteur avec différentes densités appliquées sur la source

grâce à la formule de l’équation II.6.

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-OD} \quad (\text{II.6})$$

L’écart observé sur la Figure II.17(b), la Figure II.17(c) et la Figure II.17(d) peut être dû à une dégradation des densités (elles laissent passer plus de lumière que prévu). C’est ici la constance spectrale du signal qui nous intéresse.

On remarque pour des longueurs d’onde inférieures à 280 nm et supérieures à 1050 nm que la réponse n’est plus linéaire. Nous pouvons donc conclure que le banc de turbidimétrie est bien réglé et utilisable entre 280 nm et 1050 nm.

### II.3.1.3 Exemple de résultats expérimentaux

L’extinction est calculée grâce à la relation :

$$K_{ext} = -\frac{1}{L} \ln \frac{I}{I_{ref}} \quad (\text{II.7})$$

où  $I$  est l’intensité mesurée en présence des particules,  $I_{ref}$  l’intensité mesurée sans particules et  $L$  la longueur que parcourt la lumière dans le milieu (ici 1,5 m, longueur du banc de turbidimétrie). Nous avons effectué cette mesure sur la flamme d’éthylène à 8 cm, et nous avons obtenu le résultat présenté dans la figure II.18.

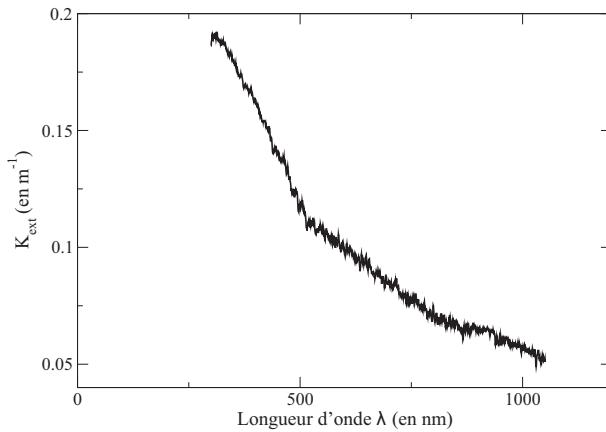


FIGURE II.18 – Exemple de mesure d’extinction dans la cellule de turbidimétrie réalisée après prélèvement à 8 cm dans la flamme d’éthylène

Notre banc de turbidimétrie est donc capable de mesurer des extinctions, entre 280 nm et 1050 nm. Les mesures réalisées seront analysées dans la partie IV.

### II.3.2 Le banc de diffusion angulaire

Le second volet de ce travail concerne le développement d’une méthode de détermination de la distribution de taille des suies à partir de mesures de diffusion angulaire. Le dispositif expérimental qui a été utilisé pour mesurer la diffusion angulaire de la lumière est présenté dans ce chapitre.

#### II.3.2.1 Dispositif expérimental

Nous avons travaillé avec un banc de diffusion angulaire conçu au laboratoire et présenté dans la figure II.19. Il est constitué de deux photo-multiplicateurs (appelés dans la suite PM), un fixe et un mobile. Chacun est associé à un télescope optique constitué de deux lentilles de focales respectives de 10 et 20 cm et d’un pinhole de diamètre 1 mm. Un filtre interférentiel de 532 nm est positionné à l’entrée de chaque PM. Le PM fixe a été installé afin de corriger la variation temporelle de la concentration des particules ou de l’intensité du laser, nous y reviendrons un peu plus tard. Le détecteur mobile est capable de se déplacer angulairement de  $7^\circ$  à  $160^\circ$ . Le banc de diffusion angulaire est également constitué d’un laser de longueur d’onde 532 nm (Shanghai Laser & Optics Century Co., 2000 mW) et d’un brûleur McKenna permettant l’arrivée des gaz (brûleur présenté dans la partie II.2.1).

Le faisceau du laser est modulé par un chopper et le signal est analysé à l’aide d’une détection synchrone (SRS, Modèle SR830, DSP Lock-in Amplifier) afin de recueillir uniquement le signal diffusé par les suies et de l’amplifier afin de le différencier du bruit de fond.

Deux améliorations ont été faites sur ce banc au cours de cette thèse : la mise en place du PM fixe et l’automatisation du banc (réalisée par Alexandre Bescond au cours de son stage de fin d’étude). Elles

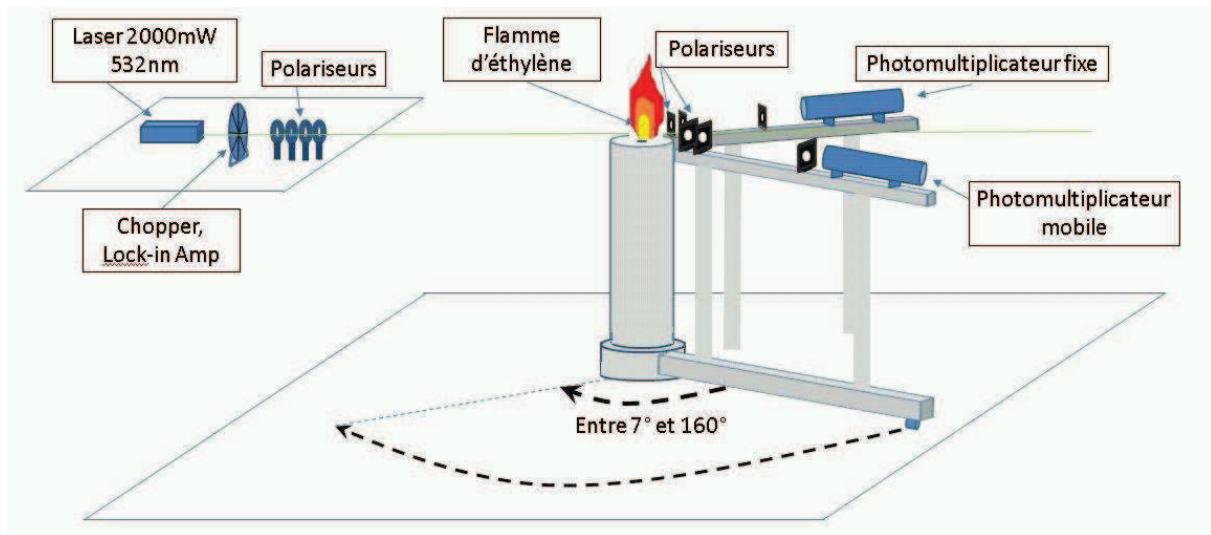


FIGURE II.19 – Schéma du banc de diffusion angulaire

seront développées dans la partie II.3.2.3.

Dans ce dispositif, le faisceau laser (de diamètre environ 2 mm) est plus petit que le diamètre de la flamme ou du flux de particules dans le cas du PALAS (l'injecteur du brûleur a un diamètre de 10 mm). Quand le détecteur mobile est positionné à différents angles, le volume de mesure est donc différent. Ce volume de mesure est proportionnel à  $1/\sin(\theta)$  d'après Xing et al. (1999), où  $\theta$  est l'angle de diffusion où est positionné le PM mobile. À 90°, angle où le volume de mesure est le plus petit, en considérant le grossissement effectué par les deux lentilles ainsi que le diamètre du pinhole, nous avons estimé la taille du volume de mesure à environ 6 mm<sup>3</sup>.

Afin de vérifier l'alignement du laser et le réglage de notre banc, nous avons vérifié que notre volume de mesure évoluait bien en  $1/\sin(\theta)$ . Cette vérification permet de valider la capacité du banc de diffusion angulaire à mesurer un signal correct en fonction de l'angle de diffusion. Cela est présenté dans la partie suivante.

### II.3.2.2 Détermination expérimentale du volume de mesure

Le schéma II.20 décrit l'évolution de la taille du volume de mesure avec l'angle de diffusion. Cette évolution provient du fait que le volume du milieu étudié est plus grand que le volume du faisceau laser dans le milieu. Lorsque l'angle de diffusion varie, le volume d'intersection entre le laser, les particules et le cône de collection du PM varie. Il possède un minimum lorsque  $\theta = 90^\circ$  et sera donc maximum aux petits et aux grands angles. Il faut s'assurer que l'on se situe bien dans ce volume de mesure afin de prouver que l'alignement optique est satisfaisant.

Avant chaque mesure avec le banc de diffusion angulaire, cette vérification a donc été faite. Pour cela, nous avons mesuré le signal diffusé par un gaz d'éthylène. Les molécules de gaz étant assez petites, elles diffusent suivant la théorie de Rayleigh (voir partie I.5.3 du chapitre I), c'est à dire qu'en polarisation

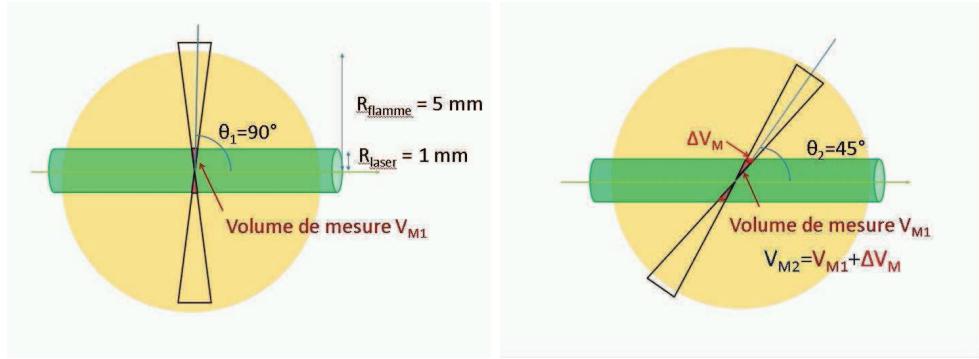


FIGURE II.20 – Évolution du volume de mesure avec l'angle de diffusion

verticale-verticale (*vv*) elles diffusent la même intensité lumineuse dans toutes les directions de l'espace (diffusion isotrope). Si le volume de mesure était constant, on devrait donc mesurer un signal constant. Comme ce n'est pas le cas, si le banc est bien aligné, on mesurera un signal proportionnel à  $1/\sin(\theta)$ .

Il est par ailleurs nécessaire de supprimer le bruit de fond (particules ou réflexions parasites). Pour cela, on mesure le signal diffusé par un gaz très peu diffusant, l'hélium. On peut ensuite le soustraire au signal diffusé par l'éthylène gazeux. Le signal expérimental représenté sur la figure II.21 est le suivant (équation II.8) :

$$S(\theta) = \frac{I_{vv,\text{éthylène}}(\theta) - I_{vv,\text{hélium}}(\theta)}{I_{vv,\text{éthylène}}(90^\circ) - I_{vv,\text{hélium}}(90^\circ)} \quad (\text{II.8})$$

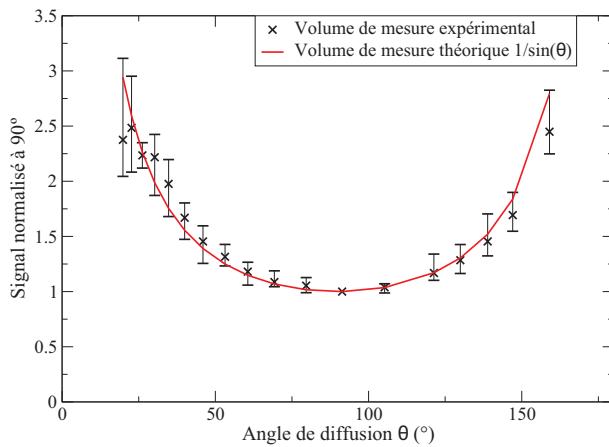


FIGURE II.21 – Détermination du volume de mesure expérimental - Réglage du banc de diffusion angulaire

La figure II.21 montre que notre banc est bien réglé, et qu'il permet de mesurer avec une bonne précision de petites intensités (diffusion d'un gaz). En effet, on retrouve bien le comportement en  $1/\sin(\theta)$  alors que la mesure expérimentale présentée correspond à des signaux faibles. Les particules de gaz diffusent beaucoup moins que les particules de suies. Notre banc est donc bien réglé et capable de mesurer finement la diffusion angulaire d'un milieu donné. Pour les mesures de diffusion angulaire de la lumière présentée dans ce travail, les courbes sont toujours corrigées du volume de mesure. Le volume de mesure

considéré pour chaque mesure présentée est celui mesuré avant l'expérience en question. En effet, sur la figure II.21, bien qu'expérience et théorie concordent, il y a une différence possible aux grands et aux petits angles (grandes barres d'erreurs – les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales mesurées sur la totalité des volumes de mesure mesurés). Cela correspond à la limite de la théorie. Il est donc préférable de corriger les mesures expérimentales avec un volume de mesure expérimental, plutôt qu'avec  $1/\sin(\theta)$ .

### II.3.2.3 Améliorations apportées au banc de diffusion angulaire

Comme nous l'avons vu précédemment, deux améliorations du banc de diffusion angulaire ont été réalisées durant cette thèse. Elles sont présentées dans cette partie.

#### II.3.2.3.1 Ajout d'un PM fixe

Dans le cadre du ministage de Xu DUAN (master Diode), un détecteur fixe a été ajouté sur le dispositif expérimental, afin de normaliser le signal détecté et de s'affranchir d'éventuelles variations temporelles de concentration des suies ou du signal laser.

En effet, le signal récolté par le PM mobile est de la forme :

$$I_{vv}^{mobile} = I_0 C^{mobile} V_M(\theta) N_{agg} \left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} (\theta) \quad (\text{II.9})$$

où  $C^{mobile}$  est une constante liée à l'appareillage (PM mobile, détection synchrone, laser etc...),  $V_M$  est le volume de mesure,  $N_{agg}$  la concentration en part/m<sup>3</sup> et  $\left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv}$  la section efficace de diffusion (voir partie I.5.5).

De la même manière, le signal récolté par le PM fixe est de la forme :

$$I_{vv}^{fixe} = I_0 C^{fixe} V_M(\theta_{fixe}) N_{agg} \left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} (\theta_{fixe}) \quad (\text{II.10})$$

où  $C^{fixe}$  est une constante liée à l'appareillage du PM fixe.

Ainsi, le rapport des deux signaux conduit théoriquement à :

$$R(\theta) = \frac{I_{vv}^{mobile}}{I_{vv}^{fixe}} = \frac{C^{mobile} V_M(\theta) \left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} (\theta)}{C^{fixe} V_M(\theta_{fixe}) \left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} (\theta_{fixe})} = B V_M(\theta) \left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} (\theta) \quad (\text{II.11})$$

où  $B$  est une constante, fonction de  $C^{mobile}$ ,  $C^{fixe}$ ,  $V_M(\theta_{fixe})$  et  $\left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} (\theta_{fixe})$ . Le rapport  $R(\theta)$  est donc indépendant des fluctuations temporelles de la concentration en particules  $N_{agg}$  ou des variations de l'intensité du laser, ce qui est précisément l'effet recherché. Le PM fixe a été installé à 33,9° par rapport au laser.

#### *Mise en évidence de l'intérêt de l'ajout du PM fixe*

Pour mettre en évidence l'intérêt du PM fixe ajouté, nous avons effectué deux expériences : la première porte sur la variation de la concentration en particule et la deuxième sur une perturbation temporelle du milieu diffusant.

- Première expérience : variation de la concentration

Afin de vérifier que l'installation du PM fixe permet de s'affranchir des variations de concentration des suies, nous avons fait varier artificiellement cette concentration et vérifié que le ratio  $R(\theta)$  reste constant. Pour cela nous avons utilisé le PALAS, couplé au FPS. Le FPS, comme nous l'avons vu précédemment (partie II.1.1.1), permet de contrôler la dilution des particules. Nous avons donc pu injecter des particules en contrôlant leur concentration avant de faire la mesure de diffusion angulaire. Les résultats sont présentés figure II.22.

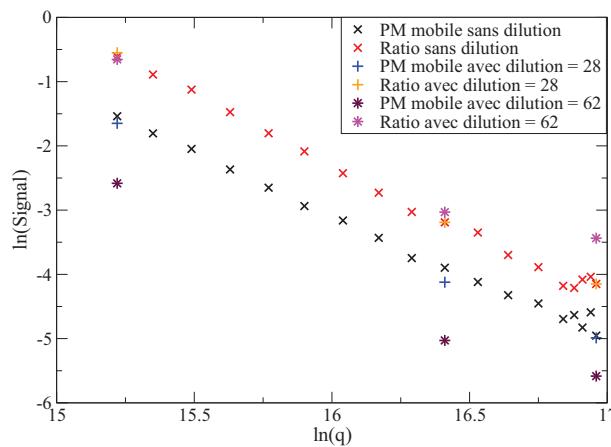


FIGURE II.22 – Validation de l'utilisation de ratio

On peut voir sur la figure II.22 que pour une dilution moyenne, facteur de dilution de 28, la mesure « ratio » ne voit pas du tout le changement de concentrations. Pour une dilution plus importante, facteur de dilution de 62, le résultat est encore plus flagrant, puisque les points de mesure du ratio sont quasiment superposés, alors qu'ils sont clairement différents pour la mesure au PM mobile seul. Seul le point au plus grand angle s'écarte du résultat attendu, mais il faut être conscient qu'à ce taux de dilution et aux grands angles, le signal recueilli par chaque PM est proche du zéro. Le ratio est donc instable, ce qui explique l'écart de ce point.

L'utilisation d'un PM fixe et du ratio  $R(\theta)$  est donc bien utile, il permet d'observer les changements de distributions de taille mais pas les fluctuations de concentrations.

- Deuxième expérience : simulation de variations temporelles

Il est possible de récupérer les données de l'oscilloscope sous forme de fichier Excel. Nous avons donc fait un enregistrement du signal du ratio et des signaux des PM fixe et mobile (en mettant le PM mobile à 30° environ), et nous avons volontairement créé deux perturbations :

- Première perturbation : changement de la valeur du laser : 710 puis 400 puis 710
- Deuxième perturbation : arrêt du PALAS, puis remise en route du PALAS.

L'enregistrement donne le résultat présenté dans la figure II.23.

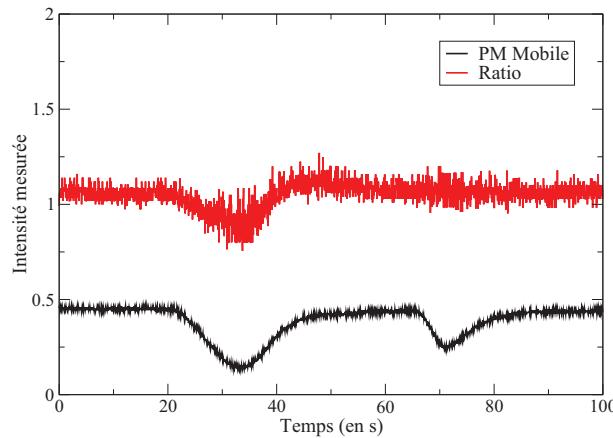


FIGURE II.23 – Enregistrement et comparaison du ratio et du signal du PM mobile

Le ratio est perturbé par le changement d'intensité du laser, mais pas par l'arrêt du PALAS. Il faut noter que sur la durée d'arrêt, le gaz injecté dans le banc de diffusion contient encore des particules, mais en concentration faible. Cela confirme que le PM fixe permet de palier aux changements de concentration de suie. Le fait qu'il parvienne moins bien à corriger le changement de l'intensité du laser peut être problématique. Il faudra donc veiller à ce que l'intensité du laser ne soit jamais changée lors des mesures expérimentales, afin que les différents résultats soient comparables.

#### II.3.2.3.2 Automatisation du banc de diffusion angulaire

Le stage de fin d'étude d'Alexandre Bescond (2011) a eu pour sujet d'automatiser complètement le banc de diffusion angulaire et de le piloter à l'aide du logiciel Labview2010. Le logiciel Labview permet de contrôler, via une interface sur le PC de contrôle (présentée dans la figure II.24(b)) :

- Le déplacement angulaire du bras supportant le PM mobile, entraîné par un moteur pas à pas (voir figure II.24(a) pour la courroie qui entraîne le bras mobile, reliée au moteur)
- Le nombre d'angles auxquels la mesure doit être effectuée
- Le pas entre chaque angle : linéaire ou logarithmique
- Le temps d'acquisition passé sur chaque angle pour faire la moyenne de la mesure
- L'intensité du laser ainsi que la fréquence du chopper

Le système d'acquisition permet d'enregistrer toutes ces données, dans des fichiers facilement utilisables. L'automatisation du banc est un gain de temps considérable. Le nombre d'angles de mesure, le temps d'acquisition à chaque angle, ainsi que le pas (linéaire ou logarithmique) entre chaque angle sont contrôlés.

#### II.3.2.4 Exemple de courbe de diffusion angulaire mesurée avec le banc expérimental

Notre dispositif a été présenté dans cette partie et a été montré capable de mesurer des signaux faibles mais cohérents (voir figure II.21). De plus, nous avons montré l'intérêt d'avoir installé un PM fixe qui permet de s'affranchir d'éventuelles déviations de la concentration des particules. Dans la figure II.25 est présentée un exemple de mesure de diffusion angulaire, à 8 cm de la flamme d'éthylène. Le signal est



(a) Système mécanique poulie-courroie      (b) Visualisation de l'écran de contrôle

FIGURE II.24 – Automatisation du banc de diffusion angulaire

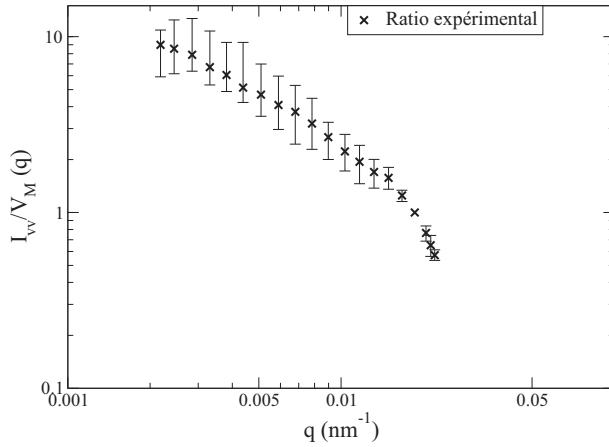


FIGURE II.25 – Exemple de mesures possibles grâce au banc de diffusion angulaire - mesures sur flamme éthylène à 8 cm

normalisé par le volume de mesure  $V_M$  et est donc représentatif de la section efficace de diffusion  $vv$  par la population d'agrégats :

$$\frac{I_{vv}}{V_M} \propto N^{agg} \left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} \quad (\text{II.12})$$

Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales mesurées lors de huit mesures successives. Nous reviendrons sur ces résultats dans le chapitre V où ces mesures seront étudiées.

## Chapitre III

# Évaluation numérique de la RDG-FA et validation d'un modèle de conversion granulométrique

### Sommaire

---

III.1 Évaluation numérique de la validité de la RDG-FA . . . . .	78
III.2 Validation expérimentale du modèle $\beta$ . . . . .	96

---

L'interprétation des spectres d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière afin de déterminer la distribution de taille des particules de suie nécessite la connaissance préalable de lois d'interactions entre la lumière et les agrégats fractals. Deux approches s'offrent alors à nous.

La première consiste à élaborer une base de données *look up table* contenant la réponse spectrale de l'extinction et les propriétés de diffusion d'un grand nombre d'agrégats de façon à reconstruire le signal mesuré par combinaison linéaire de cette base. Une telle base de données peut être générée à partir de calculs numériques rigoureux (T-Matrix, DDA ou GMM, voir partie I.5.7 du chapitre I). Cette approche a été soutenue par nos partenaires de l'IUSTI dans le cadre du projet ANR CARMINA. Cependant, le nombre de paramètres susceptibles d'influencer les calculs autres que la taille des agrégats (l'indice complexe de réfraction, la méthode de génération des agrégats et les propriétés morphologiques qui en découlent, la taille des sphérules primaires et la possible prise en compte de leur polydispersion, la longueur d'onde d'étude) fait qu'une telle base de données ne peut tenir compte de l'influence de la dispersion de l'ensemble de ces paramètres.

En conséquence, nous avons choisi d'opter pour la seconde approche qui consiste à utiliser une théorie simplifiée d'interaction lumière-particules (RDG-FA, présentée dans le chapitre I). Cependant, cette théorie asymptotique, qui repose sur un nombre important d'hypothèses, peut être considérée comme non suffisamment précise pour être utilisée afin de répondre aux objectifs de ce travail de thèse. En

conséquence, nous allons dans ce chapitre évaluer les limites de cette théorie simplifiée et faire émerger, quand cela est nécessaire, des termes correctifs à cette théorie.

Les chapitres suivants traiteront de la possibilité d'exploiter la RDG-FA (corrigée ou non) afin de déterminer les distributions de taille des agrégats de suie. De telles distributions ne pourront s'exprimer qu'en fonction d'un rayon de giration alors que les appareils de référence utilisés dans ce mémoire conduisent à des granulométries exprimées en diamètre de mobilité (SMPS, DMS, etc...). Ainsi, une comparaison des granulométries déterminées par inversion de la RDG-FA avec les granulométries obtenues avec des appareils de référence nécessite l'emploi d'un modèle de conversion de ces deux paramètres de taille (modèle  $\beta$ , présenté en annexe A). Dans la seconde partie de ce chapitre, nous proposerons un dispositif expérimental original ayant pour but de valider le modèle  $\beta$  présenté en annexe de ce mémoire.

## **III.1 Évaluation numérique de la validité de la RDG-FA**

Dans cette partie, nous allons étudier, valider et, le cas échéant, proposer des améliorations à la théorie de la RDG-FA, grâce à une étude numérique. Cette étude numérique a été faite sur la base d'agrégats générés par un nouveau code d'agrégation développé au laboratoire, de type DLCA, qui sera présenté. Le code DDSCAT 7.1 a ensuite été utilisé avec ces agrégats, afin de calculer les sections efficaces de diffusion et d'absorption de ces particules. Nous présenterons d'abord les résultats relatifs à l'extinction puis à la diffusion angulaire de la lumière.

### **III.1.1 Génération virtuelle d'agrégats**

#### **III.1.1.1 Description du code DLCA**

Les agrégats utilisés pour cette étude numérique ont été générés grâce à un code de type de DLCA (voir partie I.2.2) qui a été développé au sein du laboratoire<sup>1</sup>. Comme tout code DLCA, le principe repose sur l'application d'un mouvement brownien à des particules primaires dans l'espace 3D et la considération que les sphères (ou clusters) se *collent* dès qu'un contact se produit. L'originalité de ce code repose sur la prise en compte d'une distribution polydisperse de sphères primaires, sur le fait que le libre parcours moyen de chaque sphère (ou cluster) est évalué physiquement avec prise en compte du changement de régime d'écoulement et d'une transition progressive d'une agrégation de type balistique à diffusionnelle. En outre, ce code permet la prise en compte d'un temps de résidence physique.

Le fonctionnement de ce nouvel algorithme est brièvement présenté ici.  $N$  particules primaires sont initialement positionnées aléatoirement dans un domaine cubique de côté  $L$ . Ces particules primaires ne sont pas forcément toutes de la même taille et le code permet donc de définir une distribution normale ou log-normale des particules primaires. Lorsqu'une particule est appelée à se déplacer, une orientation aléatoire est imposée et le déplacement est effectué sur une longueur égale au libre parcours moyen évalué

---

1. J. Yon et F. Corbin

pour chaque particule :

$$\lambda_p = \frac{8k_B T C_c}{3\pi^2 \eta D_m \bar{v}} \quad (\text{III.1})$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température du milieu,  $C_c$  le facteur de Cunningham,  $\eta$  la viscosité du gaz,  $D_m$  le diamètre de mobilité et  $\bar{v}$  la vitesse de l'agrégat. Ces paramètres ont été définis dans la partie I, exceptée la vitesse moyenne de l'agrégat qui est estimée suivant l'expression suivante :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_a}} \quad \text{avec} \quad m_a = \sum_{i=1}^{N_p} \frac{4\pi \rho_p R_{p,i}^3}{3} \quad (\text{III.2})$$

$m_a$  est la masse de l'agrégat,  $R_{p,i}$  représente le rayon de la  $i^{eme}$  sphérule et  $\rho_p$  la densité de la particule primaire. On observe ainsi que la description du mouvement des particules dépend de leurs diamètres de mobilité et des conditions thermodynamiques.

Si le déplacement de la particule provoque une collision avec une autre particule, un nouvel agrégat est formé. Quand cela se produit, le rayon de giration de la nouvelle particule est évalué ainsi (correspond à l'équation I.11 dans le cas polydisperse) :

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

où  $L_i$  est la distance entre la  $i^{eme}$  sphérule et le centre de masse de l'agrégat.

Il convient alors de déterminer le diamètre de mobilité associé à cette particule afin de pouvoir évaluer son libre parcours moyen (équations III.1 et III.2). L'emploi d'un modèle  $\beta = D_g/D_m$  s'impose. Étant donné que la conception du code DLCA est antérieure à l'élaboration du modèle  $\beta$  validé dans la seconde partie de ce chapitre, le modèle  $\beta$  utilisé par le code DLCA diffère légèrement. Ce dernier repose sur l'évaluation de l'impact du changement de régime d'écoulement par l'approche de Dahneke (1973). Nous ne détaillerons pas davantage cette approche dans ce manuscrit, le lecteur pourra se reporter à la communication présentée au congrès français des aérosols par Yon et al. (2010).

Au terme du processus simulé d'agglomération, une collection d'agrégats de toutes tailles et de morphologies distinctes est établie.

### III.1.1.2 Génération d'une base d'agrégats représentatifs de la flamme de référence

Les agrégats ainsi générés se devaient d'être le plus représentatif possible de suies réelles et plus particulièrement des suies de notre flamme de référence d'éthylène à 8 cm II.2.1. Nous avons ainsi imposé une distribution de taille des sphérules primaires suivant une loi normale (voir équation II.2), avec un mode  $\overline{D_p} = 34,19$  nm et un écart-type  $\sigma = 6.85$  nm (distribution très proche de celle déterminée par analyse de clichés MET, présentée dans la partie II.2.1).

La figure III.1 compare la distribution de taille des  $D_p$  de la flamme d'éthylène mesurée expérimentalement et celle déduite sur la base des sphérules initialement générées pour le code d'agrégation. Le code DLCA a été exécuté sur la base de  $N = 10000$  sphérules, pour  $T = 1700$  K,  $P = 1$  atm, la taille du domaine  $L$  a été calculée de façon à ce que la fraction de volume de suie représente 100 ppm. Au bout d'un temps

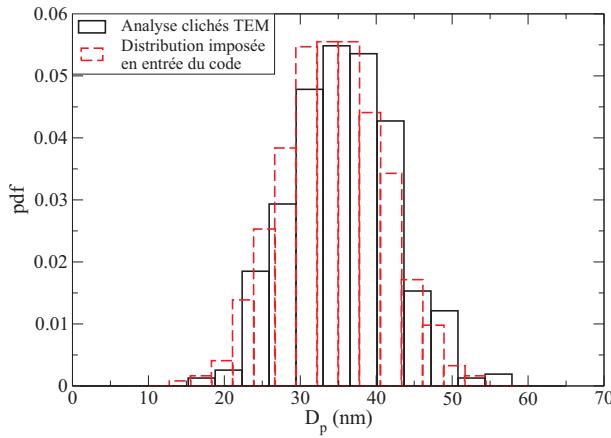


FIGURE III.1 – Comparaison de la distribution de taille des sphérules primaires observée par MET et de la distribution de taille injectée dans le code d'agrégation



FIGURE III.2 – Exemple d'agrégat de 172 sphérules généré avec le code développé au laboratoire (correspond à un  $D_g$  de 673 nm)

de résidence numérique évalué à 0,47 s (qui ne correspond pas au temps de résidence physique dans la flamme d'éthylène), 7240 agrégats différents ont ainsi été générés pour un nombre de sphérules allant de 1 à 6725. Un exemple d'agrégat généré par ce code est présenté en figure III.2.

Pour les calculs d'interactions lumière-particules (DDSCAT), 150 agrégats ont été sélectionnés dans cette base de données. Ils ont été choisis afin de suivre une répartition logarithmique en  $N_p$ , de  $N_p = 1$  à  $N_p = 1006$ . En effet, au delà de 1006 sphérules, les ressources numériques nécessaires aux calculs DDSCAT deviennent trop importantes.

Pour chaque agrégat, on connaît ainsi le nombre de sphérules primaires de l'agrégat  $N_p$ , le rayon de giration de l'agrégat  $R_g$ , le diamètre de mobilité  $D_m$  et le rayon moyen des sphérules primaires de l'agrégat  $\bar{R}_p$ . Nous avons souhaité nous assurer que la morphologie de ces particules était bien représentative de celle des suies de notre flamme de référence. Ainsi, les paramètres de la loi fractale ( $D_f$  et  $k_f$ , voir équation I.10) ont été évalués numériquement à partir de la figure III.3. La régression linéaire conduit à  $D_f = 1,78$  et  $k_f = 1,44$ . Ces paramètres morphologiques sont relativement proches de ceux déterminés par analyse de clichés MET (voir partie II.2.1) où il avait été trouvé  $D_f = 1,73$  et  $k_f = 2$ . Le code d'agrégation génère

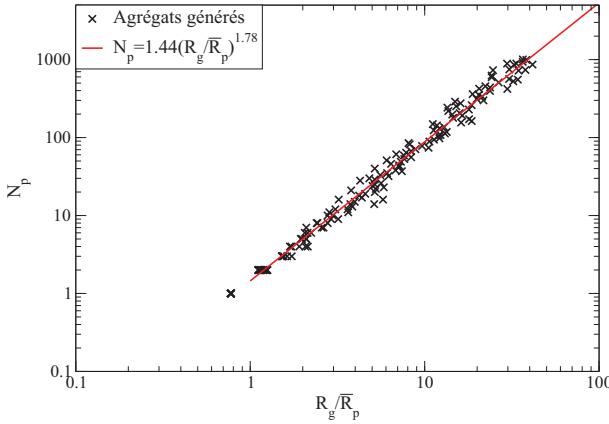


FIGURE III.3 – Loi fractale des agrégats DLCA

donc des agrégats proches de notre cas de référence expérimental.

### III.1.2 Configuration du code DDSCAT

Le code de calcul (DDSCAT) utilisé dans ce travail repose sur l'approche dipolaire (DDA). Il a été présenté précédemment dans la partie I.5.7. Ce code a été développé par Draine (1988) et nous avons utilisé la version 7.1 après y avoir apporté certaines modifications. Le principe de la méthode DDA est la décomposition de la particule en dipôles électromagnétiques oscillants. Ces dipôles interagissent avec le rayonnement : chaque dipôle est activé d'une part par le champ électromagnétique incident et d'autre part par les champs électromagnétiques diffusés par les autres dipôles de l'objet étudié (phénomène de multidiffusion interne à la particule). Une fois les moments dipolaires des différents dipôles évalués numériquement, les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction de la particule peuvent être calculées. On se référera aux articles de Draine et Flatau (Draine, 1988, Draine et Goodman, 1993) et au guide d'utilisateur du code DDSCAT (Draine et Flatau, 2010) pour une description complète de cette méthode. L'intérêt de cette approche par rapport aux codes de type T-Matrix ou GMM est qu'elle permet le calcul des sections efficaces de diffusion et d'absorption de la lumière par un objet de forme quelconque. Cependant, l'approche dipolaire, pour être valable, nécessite que l'opérateur s'assure d'un certain nombre de choses telles que le nombre de dipôles, le nombre d'orientations de l'objet à considérer ou encore de la convergence des résultats.

#### Les modifications apportées au code source

Le code DDSCAT dispose d'un module *NSPHERES* permettant de définir un agrégat à l'aide d'un fichier qui décrit respectivement les coordonnées  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  des centres de chaque sphérule et leur rayon  $R_{p,i}$ . Le volume de l'agrégat est alors déduit du paramètre de taille  $a_{eff}$  qui représente le rayon effectif de la sphère de volume égal à l'agrégat :

$$a_{eff} = \left( \frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{III.4})$$

Dans la version originale de DDSCAT, l'opérateur indique le nombre de dipôles à associer à la longueur de l'agrégat dans la direction  $x$ . Le programme en déduit alors la distance inter-dipolaire  $d$  et procède à la discrétisation de l'agrégat en  $N$  dipôles :

$$N = V/d^3 \quad (\text{III.5})$$

Le problème de cette approche est que selon la compacité de l'agrégat et selon son orientation relativement à l'axe  $x$ , le nombre de dipôles  $N$  peut varier fortement d'un agrégat à un autre même si le volume de ces agrégats est identique. On peut ainsi voir le nombre de dipôles par sphérules varier d'un agrégat à l'autre. Pour éviter ce désagrément, et s'assurer d'une densité dipolaire invariante, nous avons apporté quelques modifications au code DDSCAT.

Dans la version modifiée, l'opérateur indique maintenant le nombre de sphérules de l'agrégat  $N_p$ , le rayon moyen étant évalué ainsi :

$$\langle r \rangle = \left[ \frac{\sum_{i=1}^{N_p} R_{p,i}^3}{N_p} \right]^{1/3} \quad (\text{III.6})$$

ainsi que la densité dipolaire (appelée SHPAR3 dans le code) qui se rapporte au nombre de dipôles par diamètre moyen des sphérules. Le rayon effectif se déduit de ces grandeurs par la relation :

$$a_{eff} = N_p^{1/3} \langle r \rangle \quad (\text{III.7})$$

### Extraction des sections efficaces

Après calculs, DDSCAT délivre des facteurs d'absorption et de diffusion totale  $Q_{sca}$  et  $Q_{abs}$ . Ces paramètres correspondent aux sections efficaces divisées par la section du disque effectif :

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs,DDA}}{\pi a_{eff}^2} \quad (\text{III.8})$$

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca,DDA}}{\pi a_{eff}^2} \quad (\text{III.9})$$

Afin de calculer pour chaque angle de diffusion une section efficace de diffusion angulaire en polarité  $vv$  (pour verticale-verticale), le calcul suivant est effectué sur la base des éléments de la matrice de Mueller, retournée par le code de calcul :

$$\left( \frac{dC_{sca}}{d\Omega} \right)_{vv} = \frac{1}{2k^2} (S_{11} - S_{12} - S_{21} + S_{22}) \quad (\text{III.10})$$

### Configuration du code pour la présente étude

Nous avons vu que les principales données d'entrées nécessaires pour le calcul DDSCAT sont la taille caractéristique de l'objet  $a_{eff}$ , la densité dipolaire (SHPAR3) et le nombre d'orientations de l'agrégat à considérer, mais il faut naturellement préciser la longueur d'onde  $\lambda$  à laquelle le calcul sera fait et l'indice optique  $m$  de la particule.

Tableau III.1 – Indices optiques en fonction de la longueur d’onde  $\lambda$  considérés pour les calculs DDSCAT et critère  $|m| kd$

$\lambda$ (en nm)	Indice optique $m$	$ m  kd$
266	1,16 - 0,71i	0,193
354	1.3633 - 0.7547i	0.166
442	1.5069 - 0.7511i	0.144
532	1,61 - 0,74i	0,125
632	1,68 - 0,73i	0,109
848	1.7332 - 0.7089i	1.872
1064	1,81 - 0,76i	0,069

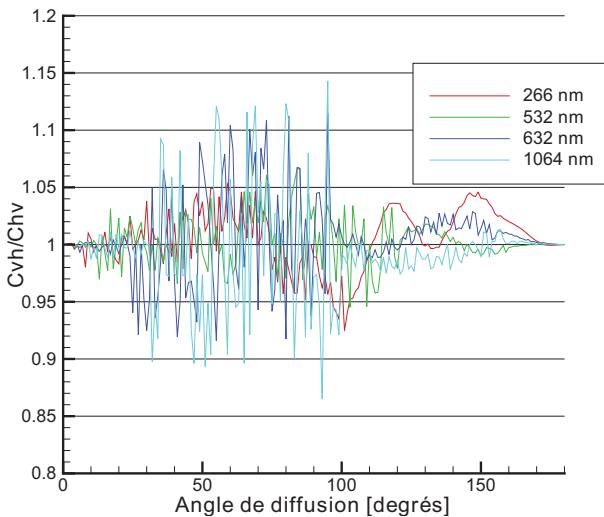


FIGURE III.4 –  $C_{vh}/C_{hv}$  en fonction de l’angle de diffusion pour  $\lambda = 266, 532, 632$  et  $1064$  nm

Différentes longueurs d’onde ont été considérées dans ce travail afin de couvrir l’ensemble du spectre associé aux mesures de turbidimétrie (entre 266 nm et 1064 nm). Différentes études ont montré que l’indice optique des suies variait en fonction de la longueur d’onde (Habib et Vervisch, 1988, Lee et Tien, 1981, Yon et al., 2011). Nous avons ici considéré des indices optiques différents pour chaque longueurs d’onde. Ces indices ont été déterminés dans le cadre de l’ANR SOOT par Yon et al. (2011) et sont reportés dans le tableau III.1.

On utilise le critère de réciprocité de Shu et Charalampopoulos (2000) qui permet de s’assurer que la section efficace de diffusion angulaire est correctement évaluée, c’est à dire que le nombre d’orientations prises en compte assure sa convergence. Ce critère consiste à s’assurer que le rapport  $C_{vh}/C_{hv}$  est proche de 1. La figure III.4 montre le calcul de ce rapport en fonction des différentes longueurs d’onde étudiées pour 1000 orientations de l’agrégat. Le rapport  $C_{vh}/C_{hv}$  est effectivement très proche de 1, en conséquence, l’ensemble des calculs seront moyennés sur l’évaluation des propriétés de diffusion sur 1000 orientations.

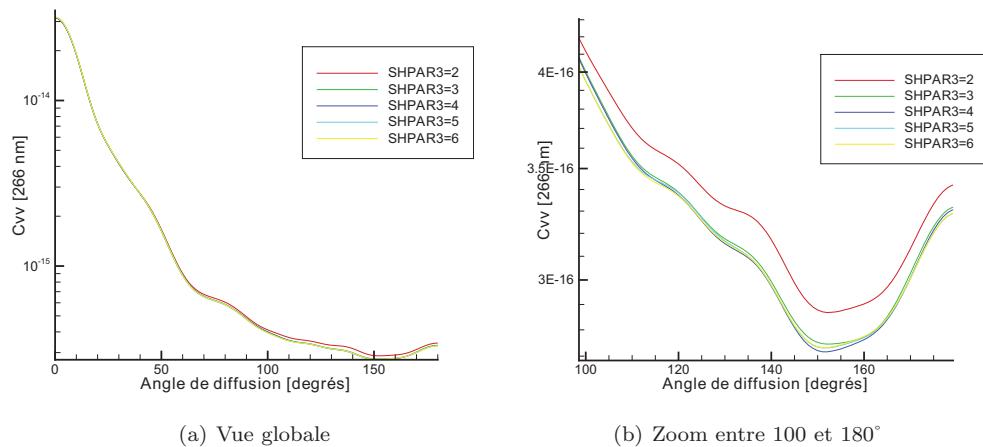


FIGURE III.5 –  $C_{vv}$  en fonction de l'angle de diffusion pour  $\lambda = 266$  nm avec pour paramètre le nombre de dipôles par diamètre de sphères

Nous nous assurons maintenant que pour nos calculs, les trois principaux critères de validité définis par Draine et Flatau (2010) ont bien été respectés :

- La distance inter-dipôle  $d$  doit être petite devant chaque longueur structurelle de l'agrégat : c'est le cas ici puisque  $d = 6 \text{ nm}$  en moyenne.
  - Il faut s'assurer que le nombre de dipôles considéré est suffisant. La figure III.5 montre l'impact du nombre de dipôles par diamètre moyen de sphérule (SHPARE3) sur un calcul de section efficace de diffusion angulaire polarisé en vertical-vertical pour  $\lambda = 266 \text{ nm}$ . On voit sur cette figure que pour un nombre de dipôles par sphérule supérieur à 5, les résultats convergent. L'ensemble des calculs qui suivent ont donc été fait avec SHPAR3=5, ce qui correspond en moyenne à 64 dipôles par sphérule.
  - Il faut enfin s'assurer que  $|m| kd < 0.5$  où  $m$  est l'indice de réfraction de l'agrégat et  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde. Le tableau III.1 donne la valeur de ce critère pour les indices décrits précédemment pour les quatre longueurs d'onde étudiées.  $|m| kd$  est bien inférieur à 0,5, quelque soit la longueur d'onde considérée.

### III.1.3 Évaluation des sections efficaces d'absorption et de diffusion totale

### III.1.3.1 Comparaison des résultats numériques avec la théorie de la RDG-FA

On rappelle que les calculs DDSCAT sont des calculs rigoureux de l'interaction lumière-particule qui tiennent notamment compte de la multidiffusion au sein d'un agrégat. Dans cette partie, nous souhaitons comparer les sections efficaces calculées par le code DDSCAT avec celles prédictes par la théorie de la RDG-FA. Nous proposerons ensuite des correctifs à apporter à la théorie de la RDG-FA afin que cette approximation devienne la plus proche possible de la réalité.

Comme nous l'avons vu dans la partie I.5.5, la théorie de la RDG-FA propose des expressions pour

les sections efficaces d'absorption et de diffusion :

$$C_{abs,RDG}^a = N_p C_{abs}^p \quad \text{où} \quad C_{abs}^p = 4\pi \frac{2\pi}{\lambda} R_p^3 E(m) \quad (\text{III.11})$$

$$C_{sca,RDG}^a = g_{Dobbins} N_p^2 C_{sca}^p \quad \text{où} \quad C_{sca}^p = \frac{8}{3}\pi \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 R_p^6 F(m) \quad (\text{III.12})$$

Avec, pour rappel,  $g_{Dobbins} = \left(1 + \frac{4}{3D_f} \left(\frac{2\pi}{\lambda} R_g\right)^2\right)^{-\frac{D_f}{2}}$  (présenté dans l'équation I.55).

Pour comparer les calculs DDSCAT avec la théorie de la RDG-FA, nous proposons d'évaluer, à partir des calculs DDSCAT et pour chaque agrégat, deux fonctions  $g$  et  $h$  définies comme :

$$h = \frac{C_{abs,DDA}^a}{N_p C_{abs}^p} \quad \text{et} \quad g = \frac{C_{sca,DDA}^a}{N_p^2 C_{sca}^p} \quad (\text{III.13})$$

En effet, pour chaque agrégat généré par DLCA et chaque longueur d'onde considérée, on connaît  $N_p$ ,  $E(m)$ ,  $F(m)$ , et  $\overline{R_p}$ . Ces derniers paramètres étant utilisés pour l'évaluation des sections efficaces des sphéroïdes  $C_{abs}^p$  et  $C_{sca}^p$ . Dans la mesure où la théorie de la RDG-FA serait parfaite, nous devrions retrouver  $h=1$  et  $g = g_{Dobbins}$ .

La figure III.6(a) compare la fonction  $g_{Dobbins}$  avec la fonction  $g$  issue des calculs DDSCAT et la figure III.6(b) montre la fonction  $h$  issue des calculs DDSCAT.

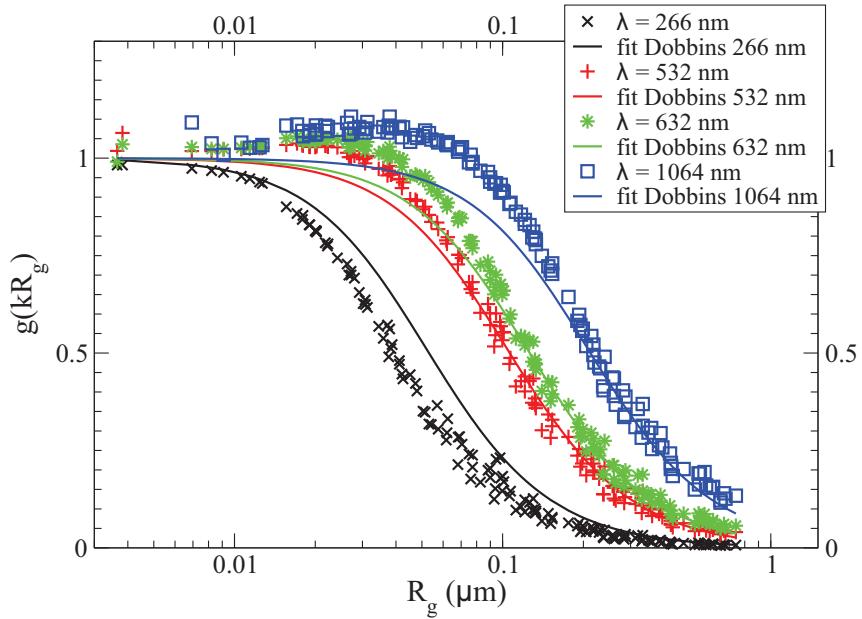
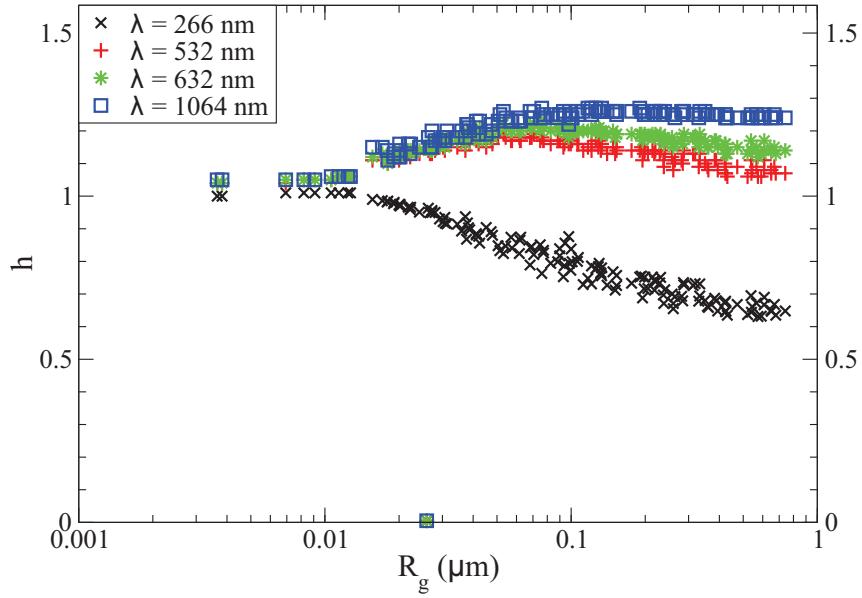
On voit sur la figure III.6(a), que pour nos agrégats, à quatre longueurs d'onde différentes (266 nm, 532 nm, 632 nm et 1064 nm), la fonction  $g$  de Dobbins ne modélise pas parfaitement le comportement évalué par DDSCAT. Aux petites longueurs d'onde (266 nm), la fonction de Dobbins surestime la fonction  $g$  calculée par DDSCAT, ce qui indique que la RDG-FA surestime la diffusion totale à cette longueur d'onde. Au contraire, pour les plus grandes longueurs d'onde (1064 nm), la fonction de Dobbins sous-estime la fonction  $g$  de DDSCAT et la diffusion totale est alors sous-estimée par la RDG-FA. Ces phénomènes peuvent trouver leurs origines dans la prise en compte de la diffusion multiple. Cette supposition s'appuie sur le fait que pour les petits  $R_g$  (faible nombre de sphéroïdes),  $g$  tend vers  $g_{Dobbins}$ .

Pour la fonction  $h$ , il n'existe pas d'expression analytique dans la littérature. La fonction  $h$  est généralement supposée être égale à 1. On voit sur la figure III.6(b) que ce n'est pas le cas pour nos agrégats. On observe la même tendance que pour la diffusion totale :

- Pour les petites longueurs d'onde  $h < 1$ , donc l'absorption calculée par la RDG-FA surestime l'absorption « réelle ».
- Pour les grandes longueurs d'onde  $h > 1$  donc l'absorption calculée par la RDG-FA sous-estime l'absorption « réelle ».
- Pour les petits  $R_g$ ,  $h$  tend vers 1 quelque soit la longueur d'onde. Cela est normal puisque  $C_{abs,DDA}^a$  tend vers  $C_{abs}^p$ .

Puisque ces deux fonctions ont la même tendance, on peut supposer qu'elles sont peut-être liées. Ceci avait déjà été observé par Yon et al. (2008). Nous exploiterons cette observation afin d'apporter des fonctions de correction à la RDG-FA.

Avant de passer à la recherche de correctifs, nous avons voulu vérifier que cet écart à la théorie de la RDG-FA n'est pas un artefact dû au code utilisé ou aux indices optiques ou à tout autre paramètre

(a) Comparaison de la fonction  $g$  provenant des calculs DDSCAT et de  $g_{Dobbins}$ (b) Représentation de la fonction  $h$  corrective pour l'absorption dans la RDG-FAFIGURE III.6 – Fonctions  $g$  et  $h$  à partir des calculs DDSCAT

d'entrée de nos calculs DDSCAT. Nous avons donc comparé nos résultats à ceux de Liu et Smallwood (2010) qui ont également comparé les sections efficaces d'absorption calculées avec la théorie de la RDG-FA à celles déterminées par une extension de la théorie de Mie (GMM pour Generalized Multiparticle Mie). Dans cette étude, l'indice optique utilisé est supposé indépendant de la longueur d'onde et est égal à  $m = 1,6 + 0,6i$ . La morphologie des agrégats étudiés est typique des suies générées par une flamme : le diamètre des particules primaires est de  $D_p = 30$  nm (agrégats monodisperses en taille des sphéroïdes), la dimension fractale  $D_f = 1,78$  et le préfacteur fractal  $k_f = 2,3$ . Les sections efficaces d'absorption pour

### III.1. Évaluation numérique de la validité de la RDG-FA

87

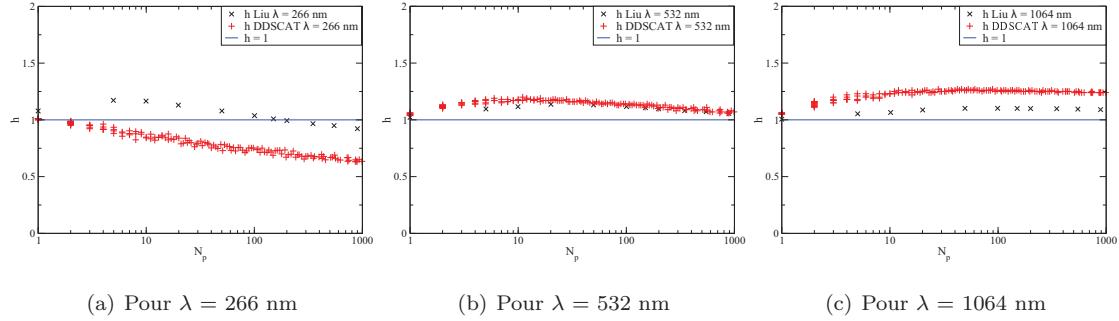


FIGURE III.7 – Comparaison de la fonction  $h$  calculée par Liu et Smallwood (2010) avec nos résultats obtenus par DDSCAT

les trois longueurs d'onde communes aux deux études sont présentées dans la figure III.7.

On voit sur la figure III.7 qu'avec un autre code de calcul d'interaction lumière-particule, Liu et al. obtiennent également une fonction  $h$  différente de 1. Et même plus, dans le cas où  $\lambda = 532$  nm nos résultats et les leurs sont similaires. Pour les deux autres longueurs d'onde les comportements sont semblables (à  $\lambda = 266$  nm la fonction  $h$  décroît et à  $\lambda = 1064$  nm  $h$  est relativement stable et supérieur à 1) mais les valeurs de la fonction  $h$  diffèrent. Cela peut être dû à l'indice optique qui est différent. Toutefois, ces résultats nous confortent dans l'idée qu'apporter une correction à la théorie de la RDG-FA afin que la fonction  $h$  ne soit pas égale à 1 est justifiée.

#### III.1.3.2 Recherche de paramètres correctifs à la théorie de la RDG-FA pour l'absorption et la diffusion totale

##### Modélisation de la fonction $h$

Nous avons observé que pour chaque longueur d'onde, la relation suivante, déterminée empiriquement, permet de modéliser la dépendance de la fonction  $h$  au nombre de sphères primaires  $N_p$ . En outre, cette équation est égale à 1 pour  $N_p = 1$  :

$$h = A + B(\ln N_p)^2 + \frac{1 - A}{N_p} \quad (\text{III.14})$$

Les paramètres  $A$  et  $B$  de l'équation III.14 reportés dans le tableau III.2, ont été obtenus au sens des moindres carrés.

La dépendance des deux paramètres  $A$  et  $B$  à la longueur d'onde (voir figure III.8) a également été déterminée de façon empirique. Les deux expressions suivantes ont été déterminées ( $\lambda$  en  $\mu\text{m}$ ), elles sont représentées en rouge dans la figure III.8 :

$$A = 1.26 + 2.06 \times 10^{-2} \frac{\ln \lambda}{\lambda^2} \quad (\text{III.15})$$

$$B = -6.37 \times 10^{-4} + 3.88 \times 10^{-3} \ln \lambda \quad (\text{III.16})$$

Tableau III.2 – Résultats de la recherche des paramètres de la fonction  $h$  pour les quatre longueurs d'onde étudiées

Longueurs d'onde $\lambda$ (en nm)	$A$	$B$	$R^2$
266	0,87	-5,7 $10^{-3}$	0,94
532	1,21	-3,3 $10^{-3}$	0,82
632	1,24	-2,2 $10^{-3}$	0,84
1065	1,26	-3,8 $10^{-3}$	0,90

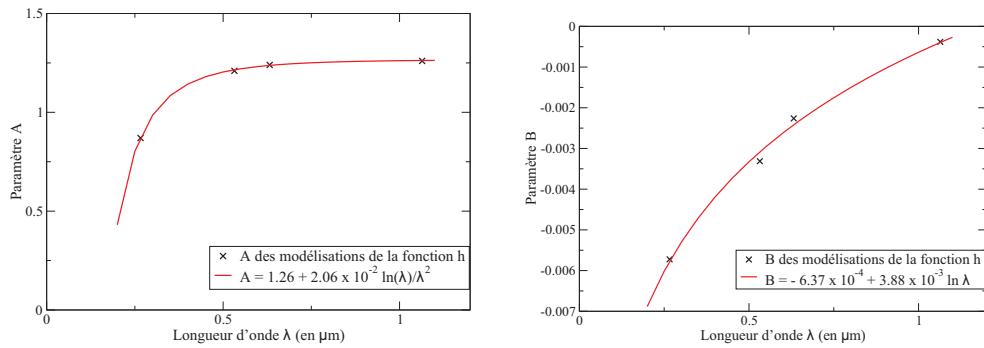


FIGURE III.8 – Dépendance des paramètres  $A$  et  $B$  à la longueur d'onde  $\lambda$  et fonctions proposées pour les modéliser en fonction de  $\lambda$

La modélisation finale de  $h$  est donc possible à partir des équations III.14,III.15,III.16. Cette modélisation est reportée en traits continus dans la figure III.9(b).

### Modélisation de la fonction $g$

Nous avons observé que l'erreur commise par la RDG-FA sur le terme d'absorption semble être corrélée à l'erreur commise sur l'évaluation du terme de diffusion. Il semble en effet que la correction à apporter sur la diffusion  $g/g_{Dobbins}$  soit proportionnelle à celle à apporter sur le terme d'absorption, c'est à dire  $h$ . Pour vérifier cette supposition, nous traçons dans la figure III.10  $g$  en fonction du produit  $h \times g_{Dobbins}$  pour chaque longueur d'onde.

Les courbes obtenues sont quasiment superposées à la bissectrice, ce qui indique que l'égalité  $g = h \times g_{Dobbins}$  est presque respectée. Partant de ce constat, une proposition de correction simple de la fonction  $g_{Dobbins}$  peut être faite à partir de la modélisation précédemment proposée de la fonction  $h$ . La modélisation qui résulte de cette approche est représentée en courbes pleines dans la figure III.9(a).

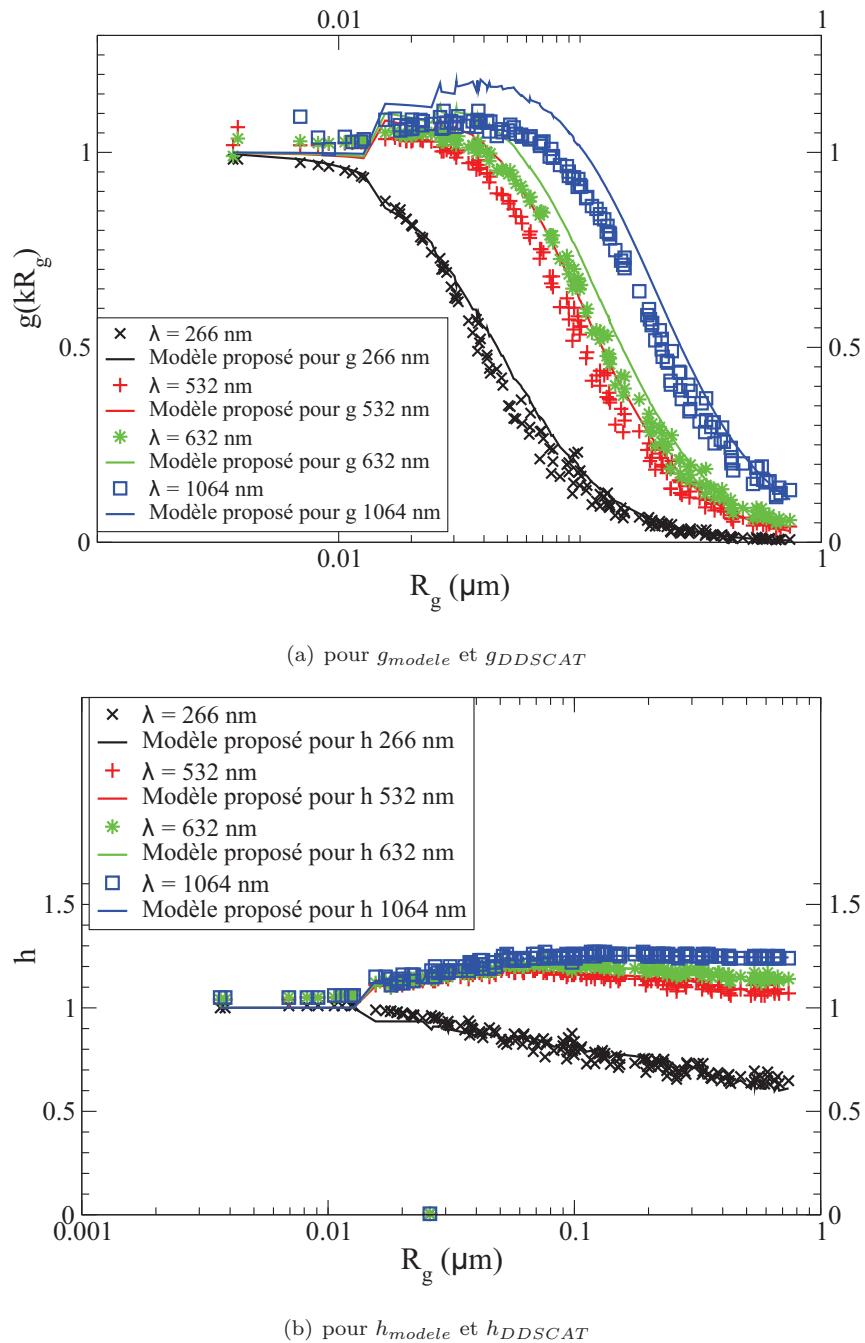
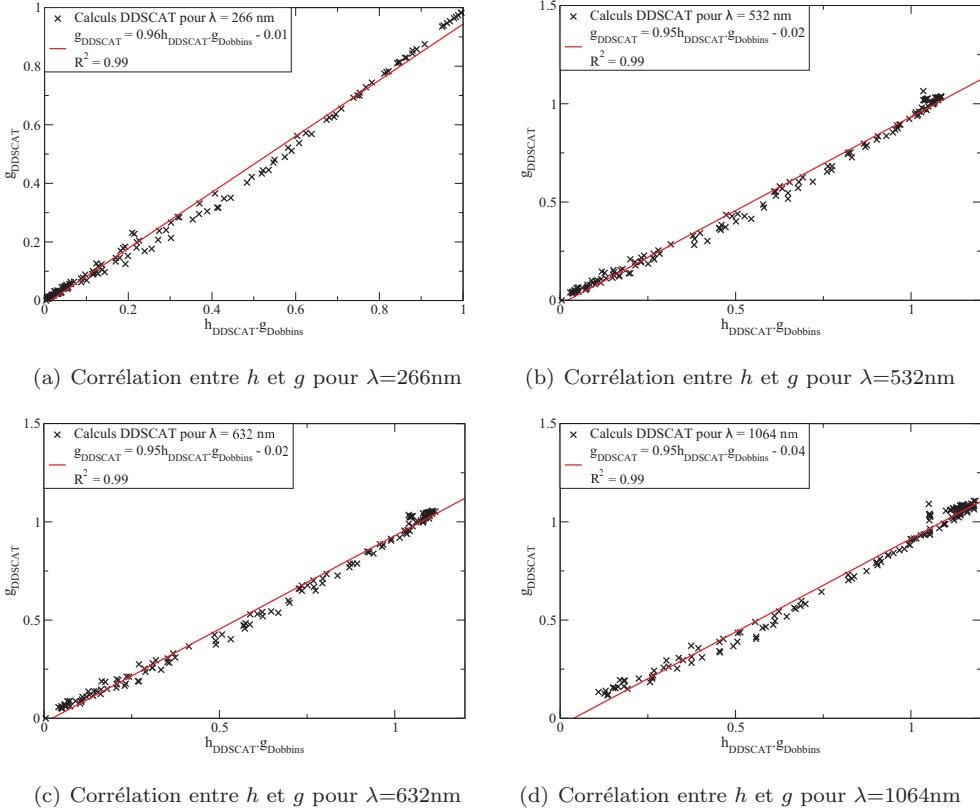


FIGURE III.9 – Comparaison entre le modèle proposé et les résultats DDSCAT

FIGURE III.10 – Corrélation entre  $h$  et  $g$  pour les quatre longueurs d'onde étudiées

On observe que si la fonction  $h$  est bien modélisée, ce n'est pas le cas pour la fonction  $g$ . L'approche  $g = h \times g_{Dobbins}$  n'apparaît donc pas satisfaisante. Par conséquent, nous avons suivi la même méthode que pour déterminer un modèle pour la fonction  $h$ . Nous avons ainsi cherché une fonction qui permet de modéliser la fonction  $g_{DDSCAT} = f(h \times g_{Dobbins})$  pour les quatre longueurs d'onde. Il apparaît que la forme générique suivante semble convenir :

$$g_{corr} = \frac{C \times h \times g_{Dobbins}}{D - h \times g_{Dobbins}} \quad (\text{III.17})$$

Puis, nous avons cherché une expression qui puisse lier les deux paramètres  $C$  et  $D$  de l'équation III.17 à la longueur d'onde. Finalement, nous proposons de modéliser la fonction  $g$  à partir de la modélisation précédente de la fonction  $h$  et de la fonction de Dobbins et Megaridis :

$$g_{corr} = \frac{(4.77 + 1.34 \ln \lambda) \times h \times g_{Dobbins}}{6.22 + 1.76 \ln \lambda - h \times g_{Dobbins}} \quad (\text{III.18})$$

La figure III.11 présente la comparaison entre le modèle proposé pour  $g$  et les fonctions  $g$  calculées par DDSCAT.

La fonction  $g_{corr}$  proposée dans l'équation III.18 convient. Donc, en appliquant les corrections proposées en équation III.18 et III.14 pour  $g$  et  $h$  à la théorie de la RDG-FA, on améliore nettement l'approximation de cette théorie pour les particules de type suie telles que celles générées par notre flamme de référence.

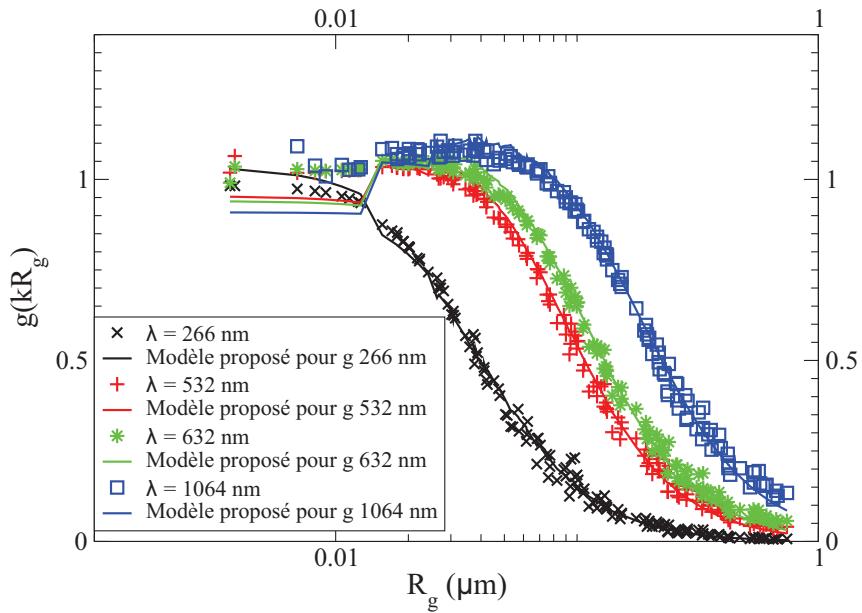


FIGURE III.11 – Comparaison finale du modèle proposé et des calculs DDSCAT pour  $g$

Afin de vérifier que les corrections proposées sont bien valables à d'autres longueurs d'onde, de nouveaux calculs DDSCAT ont été réalisés à trois nouvelles longueurs d'onde : 354 nm, 442 nm et 848 nm (les indices optiques pour ces nouvelles longueurs d'onde sont encore une fois déterminés grâce au modèle de Yon et al. (2011)). La comparaison entre le modèle proposé pour  $g$  et  $h$  extrapolé à ces longueurs d'onde et les calculs DDSCAT est présentée figure III.12. On voit que les fonctions  $g_{corr}$  et  $h$  proposées modélisent bien les fonctions  $g_{DDSCAT}$  et  $h_{DDSCAT}$  calculées par DDSCAT à ses trois nouvelles longueurs d'onde. Ce test laisse à penser que les corrections ainsi apportées peuvent être appliquées de façon fiable sur l'ensemble du spectre étudié ici, c'est à dire pour  $\lambda$  compris entre 266 et 1064 nm.

Nous avons donc un outil à notre disposition qui nous permet de calculer plus finement les sections efficaces d'absorption et de diffusion et donc le coefficient d'extinction, quelle que soit la longueur d'onde étudiée. Ces outils seront utilisés dans le chapitre IV pour l'interprétation des mesures d'extinction spectrale afin de tenter de déterminer la distribution de taille des particules.

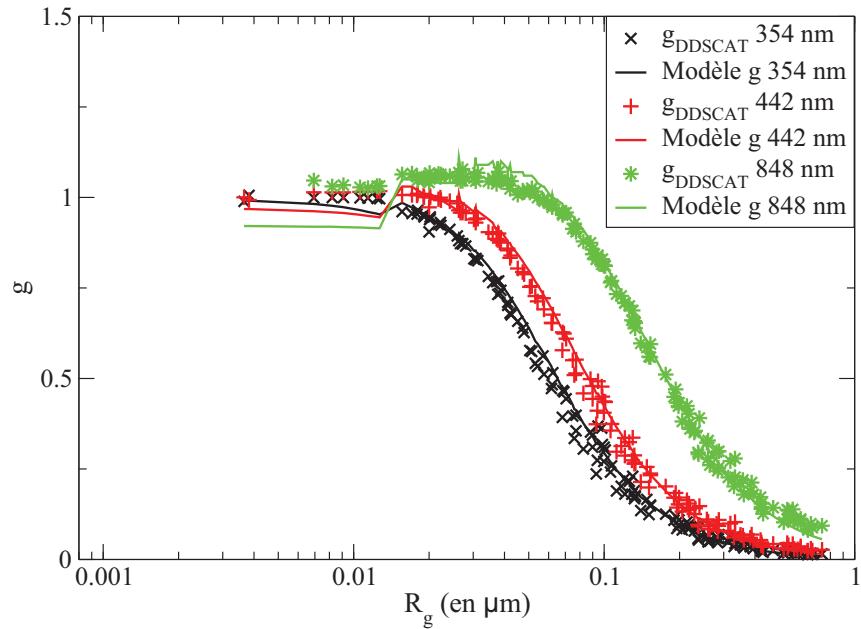
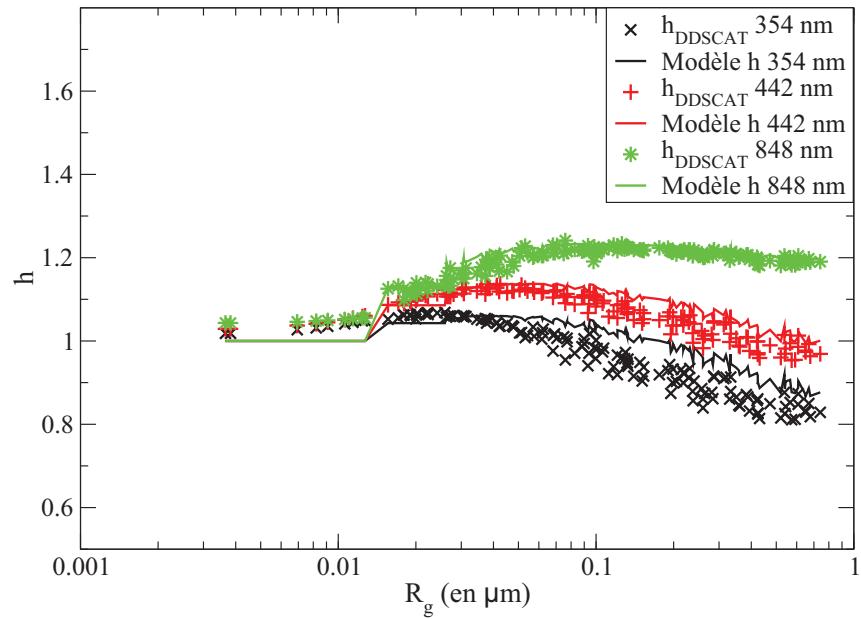
(a) pour  $g_{modèle}$  et  $g_{DDSCAT}$ (b) pour  $h_{modèle}$  et  $h_{DDSCAT}$ 

FIGURE III.12 – Comparaison entre le modèle proposé et les résultats DDSCAT pour trois nouvelles longueurs d'onde

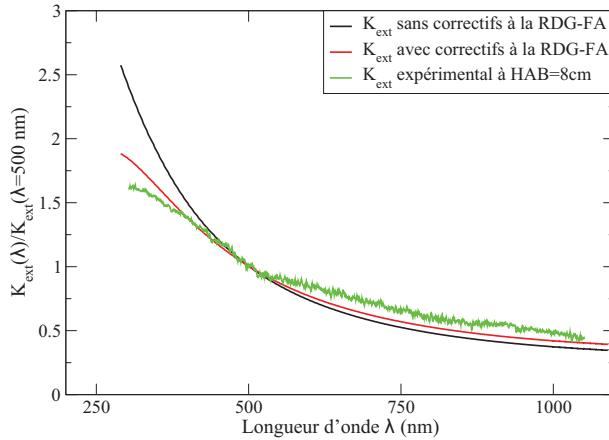


FIGURE III.13 – Comparaison du  $K_{ext}$  théorique, avec ou sans prise en compte des correctifs sur la RDG-FA, et de la mesure expérimentale de  $K_{ext}$

La figure III.13 montre la comparaison entre trois spectres d'extinction  $K_{ext}$

- deux théoriques, obtenus à l'aide des paramètres morphologiques et de la distribution de taille évalués dans le chapitre II, calculés avec ou sans prise en compte des correctifs pour la RDG-FA
- un spectre d'extinction expérimental, mesuré à 8 cm dans notre flamme de référence.

Dans le chapitre suivant, nous serons amenés à travailler sur les spectres d'extinction normalisés par la mesure à une longueur d'onde de référence. Pour cette raison, les trois spectres présentés sont normalisés, ici à 500 nm .

On voit sur la figure III.13 que la courbe théorique d'extinction avec prise en compte des correctifs de la RDG-FA a un comportement plus proche de l'extinction expérimentale que celle sans prise en compte des correctifs. Aux petites longueurs d'onde, l'extinction est moins forte, et aux grandes longueurs d'onde elle est plus importante. Cependant, les deux courbes (expérimentale et théorique avec correctifs RDG-FA) ne sont pas parfaitement superposées, nous verrons par la suite la cause de cet écart. Quoiqu'il en soit, les correctifs que nous proposons ici pour l'absorption et la diffusion totale apportent une réelle valeur ajoutée à la théorie de la RDG-FA pour son application à la mesure de turbidimétrie pour les particules de type suie.

#### III.1.4 Recherche de paramètres correctifs à la théorie de la RDG-FA pour la diffusion angulaire

La théorie de la RDG-FA modélise la diffusion angulaire d'un agrégat fractal grâce à l'équation III.19, où  $f$  est le facteur de forme :

$$\left( \frac{dC_{sca}^a}{d\Omega} \right)_{vv} = N_p^2 \left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} f(q^2 R_g^2) \quad (\text{III.19})$$

Nous rappelons que nous avons choisi de travailler avec l'expression du facteur de forme  $f$  introduit par Dobbins et Megaridis (équation I.54).

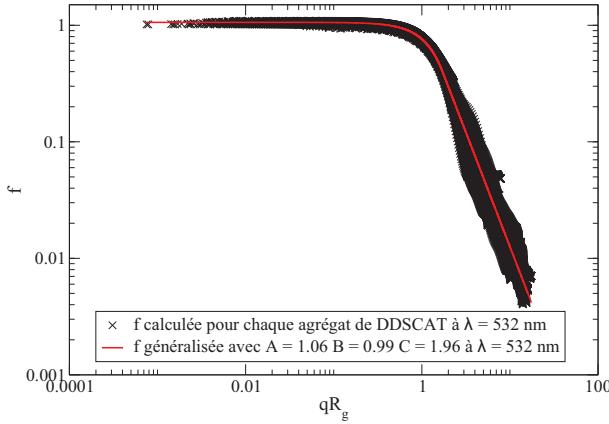


FIGURE III.14 – Modélisation par la fonction  $f$  généralisée de la diffusion angulaire à  $\lambda = 532$  nm

Les calculs DDSCAT nous permettent d'évaluer la section efficace  $\left(\frac{dC_{sca}^a}{d\Omega}\right)_{vv}$  pour les 150 agrégats étudiés, pour chaque longueur d'onde et pour les angles de diffusion compris entre 0 et 180 degrés. Ainsi, le facteur de forme peut également être évalué numériquement de façon analogue à la méthode de calcul des fonctions  $h$  et  $g$  (eq. III.13) :

$$f(q^2 R_g^2) = \frac{\left(\frac{dC_{sca}^a}{d\Omega}\right)_{vv}}{N_p^2 \left(\frac{dC_{sca}^p}{d\Omega}\right)_{vv}} \quad (\text{III.20})$$

Pour chaque longueur d'onde, nous superposons les 150 facteurs de forme ainsi obtenus. La figure III.14 représente une telle superposition pour  $\lambda = 532$  nm (la longueur d'onde utilisée sur le banc de diffusion).

Comme dans la publication de Yon et al. (2008), nous avons entrepris d'ajuster ces courbes par le facteur de forme de Dobbins et Megaridis généralisé à trois paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  :

$$f_{gen} = \begin{cases} A \exp\left(\frac{-B(qR_g)^2}{3}\right) & \text{si } (qR_g)^2 < \frac{3C}{2B} \\ A \left(\frac{3}{2e} \frac{C}{B(qR_g)^2}\right)^{\frac{C}{2}} & \text{si } (qR_g)^2 > \frac{3C}{2B} \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

Dans cette expression,  $A$  et  $B$  sont des constantes considérées égales à 1 dans la forme classique de Dobbins et Megaridis (équation I.54) et  $C$  représente théoriquement la dimension fractale  $D_f$ .

Pour les sept longueurs d'onde étudiées, des courbes semblables à celles représentées en figure III.14 ont été ajustées par la forme généralisée du facteur de forme de l'équation III.21. Les paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  ainsi obtenus sont présentés dans le tableau III.3.

On observe qu'excepté pour  $\lambda = 266$  nm où la limite de Rayleigh devient critique, les paramètres  $A$  et  $B$  sont effectivement proches de 1, la valeur attendue. Par contre, le rapport  $C/D_f$ , qui est supposé être égal à 1 (voir partie I.5.5), se voit s'éloigner de cette valeur au fur et à mesure que la longueur d'onde diminue. Nous pensons que l'amplification des effets de diffusion multiple avec la diminution de la longueur d'onde pourraient être à l'origine de cet écart croissant à la théorie.

La pente en représentation log-log de l'intensité diffusée en fonction de  $q$  ne serait donc pas directement l'opposée de la dimension fractale. Ce résultat est problématique puisque la mesure de la diffusion

Tableau III.3 – Valeurs des paramètres du facteur de structure généralisé pour les longueurs d'onde étudiées

Longueurs d'onde $\lambda$ (nm)	$A$	$B$	$C$	$C/D_f$
266	0,90	1,25	2,07	1,16
354	0,98	1,13	2,02	1,13
442	1,03	1,05	1,98	1,11
532	1,06	0,99	1,96	1,10
632	1,08	0,96	1,94	1,09
848	1,08	0,94	1,93	1,08
1064	1,10	0,94	1,88	1,05

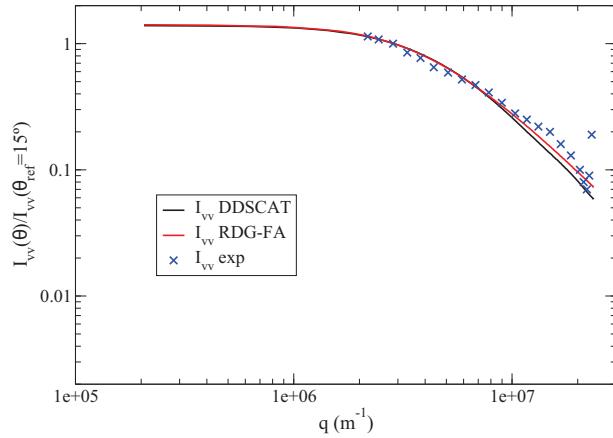


FIGURE III.15 – Comparaison du signal de diffusion angulaire pour la population de suie de référence par calcul DDSCAT, calcul RDG-FA et expérimental

angulaire est justement considérée comme un des moyens de référence pour déterminer la dimension fractale des particules de suie. Cependant, dans notre configuration expérimentale, la longueur d'onde de notre laser est 532 nm. Et, à cette longueur d'onde, on voit dans le tableau III.3 que les trois paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C/D_f$  sont relativement proches de 1. Nous supposons donc que, dans notre cas, le facteur de forme proposé par Dobbins et Megaridis est adapté.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons comparé le signal de diffusion angulaire expérimental à 8 cm dans la flamme de référence avec le signal prédit par la RDG-FA et celui calculé par DDSCAT. Pour le calcul du signal de DDSCAT, les sections efficaces issues du calcul numérique des 150 agrégats ont été pondérées par la concentration numérique en particules associée à chaque classe de diamètres (loi log-normale centrée sur  $D_{g,geo} = 117$  nm et d'écart-type géométrique  $\sigma_{g,geo} = 2,1$ ) et par  $N_p^2$ , le nombre de sphères par agrégat porté au carré (équation I.66 présentée dans la partie I.6.2). La figure III.15 présente les résultats de cette comparaison après normalisation à l'angle  $\theta = 15^\circ$ .

On voit que les trois courbes sont similaires et, même si l'erreur commise sur la pente en régime de puissance apparaît aux grands angles, cette erreur semble relativement faible. Le facteur de structure de

Dobbins et Megaridis est donc tout à fait correct pour notre utilisation.

Il faut noter que la pente mesurée aux grands diamètres pour la courbe  $I_{vv,RDGFA}$  vaut  $D_f = 1,61$ , alors que, pour chaque agrégat pris individuellement, cette dernière vaut  $D_f = 1,78$ . Cette sous estimation de la dimension fractale, qui ne peux pas être dans le cas présent due à la multidiffusion, s'explique par la polydispersion. En effet, les plus petits agrégats, qui ne diffusent pas encore en régime de Guinier aux plus grands angles, ont ainsi un signal de diffusion plus élevé à ces angles que les plus gros agrégats pour lesquels le régime de puissance est pleinement établi. La superposition du signal de diffusion peut ainsi conduire à des pentes qui ne correspondent pas à la dimension fractale des agrégats.

On observe le même phénomène avec le calcul DDSCAT, où la pente mesurée est égale à 1,83 (alors que nous avons vu dans le tableau III.3 qu'à 532 nm le paramètre  $C$  vaut 1,96). La détermination de la dimension fractale par la technique de diffusion angulaire, dans le cas d'une population polydispersée, conduit donc à une sous-estimation de la dimension fractale de la population. C'est un résultat important qu'il faudra garder à l'esprit lors de l'exploitation des résultats de diffusion angulaire.

## III.2 Validation expérimentale du modèle $\beta$

Nous avons vu dans la partie précédente (partie III.1.4) que la théorie de la RDG-FA modélise correctement la diffusion angulaire de la lumière et que certains termes correctifs pouvaient être utilisés afin d'améliorer sa capacité à modéliser le spectre d'extinction de la lumière par les suies. Dans les chapitres IV et V, nous développerons des méthodologies reposant sur la RDG-FA afin de déterminer, lorsque c'est possible, la granulométrie des suies. Du fait de l'exploitation de la RDG-FA, ces distributions ne peuvent s'exprimer que sur la base du rayon (ou du diamètre) de giration. Pour valider ces méthodes, une comparaison des distributions ainsi obtenues doit pouvoir être menée avec celles obtenues par des granulomètres de référence, exprimées en diamètre de mobilité  $D_m$  (DMS, SMPS par exemple). Il est donc nécessaire de connaître une relation qui lie diamètre de mobilité et diamètre de giration. La modélisation du rapport entre ces deux paramètres de taille est appelée « modèle  $\beta$  » ( $\beta = \frac{D_g}{D_m}$ ). Un tel modèle a été déterminé en parallèle de cette thèse et est présenté dans l'annexe A. Nous nous proposons dans cette partie de valider ce modèle expérimentalement.

Le principe de cette validation est le suivant : nous sélectionnons des particules par leur diamètre de mobilité (grâce à un DMA) afin de s'affranchir des problèmes liés à la polydispersion, puis mesurons la diffusion angulaire de la lumière par ces particules monodisperses afin de remonter à leur diamètre de giration, grâce à la théorie de la RDG-FA. Nous connaîtrons ainsi expérimentalement les rayons de giration et de mobilité d'une même population de particules monodisperse, et nous pourrons vérifier que le modèle proposé est valide.

Pour des raisons pratiques, les expériences qui permettent cette validation ont été faites sur des particules générées par le PALAS (voir partie II.2.2). En effet, afin que les particules sélectionnées en taille en sortie du DMA puissent être acheminées dans le volume de mesure du banc de diffusion, il fallait

Tableau III.4 – Correspondance entre le diamètre de mobilité indiqué par le DMA et le diamètre de mobilité réel à prendre en compte

Diamètre de mobilité indiqué par le DMA (en nm)	100	200	250	300	400	500
Diamètre de mobilité corrigé (en nm)	85	166	206	244	322	398

injecter l'aérosol polydisperse à l'entrée du DMA en surpression. Le générateur PALAS permet une telle injection, tout en assurant une production régulière et continue sur des longues périodes. Effectuer cette injection à partir de suies présentes dans une flamme aurait nécessité une phase de prélèvement supplémentaire et l'utilisation d'un injecteur aurait induit une dilution trop importante de l'aérosol pour une détection optique en sortie du DMA. Le PALAS fonctionne sous flux d'argon. Le gaz porteur est donc de l'argon, et non de l'air. En conséquence, le diamètre de mobilité indiqué par le DMA doit être corrigé car le DMA est configuré pour de l'air. La correction à apporter est présentée dans l'annexe C. Le tableau III.4 montre le résultat de cette correction pour les diamètres qui seront utilisés dans cette partie.

### III.2.1 Présentation du modèle $\beta$

Le modèle  $\beta$  utilisé dans cette thèse permet de calculer la relation entre le diamètre de giration et le diamètre de mobilité quelque soit le régime d'écoulement considéré ou la taille de la particule. Il peut donc être utilisé afin de convertir des distributions granulométriques mesurées en diamètre de giration, en diamètre de mobilité. Ce modèle repose sur l'observation que la loi fractale s'exprime souvent en diamètre de giration ou en diamètre de mobilité :

$$N_p = k_f \left( \frac{D_g}{D_p} \right)^{D_f} \quad \text{ou} \quad N_p = k_{fm} \left( \frac{D_m}{D_p} \right)^{D_{fm}} \quad (\text{III.22})$$

où  $k_{fm}$  et  $D_{fm}$  sont respectivement le préfacteur et la dimension fractale de mobilité. A partir de l'équation III.22, on peut associer  $D_g$  et  $D_m$  via l'équation suivante :

$$\frac{D_g}{D_m} = A N_p^{\frac{1}{D_f}(1-\chi)} \quad \text{où} \quad A = \frac{k_{fm}^{1/D_{fm}}}{k_f^{1/D_f}} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{D_f}{D_{fm}} \quad (\text{III.23})$$

On sait que ce rapport est égal à  $A = \sqrt{3/5}$  lorsque  $N_p = 1$  et qu'il tend vers une constante comprise entre 1 et 1.5 pour les plus gros agrégats, en régime continu. Toute la difficulté de ce modèle est de donner une relation de dépendance des paramètres  $A$  et  $\chi$  au régime d'écoulement et au nombre de sphères contenues dans l'agrégat. Cette dépendance est expliquée en détail dans l'annexe A. Nous rappelons simplement ici que  $D_f$  est considéré constant, que  $k_f$  est considéré dépendant de  $D_f$  via les travaux de Ehrl et al. (2009) et également dépendant de  $N_p$  afin que  $A$  puisse tendre vers  $\sqrt{3/5}$  lorsque  $N_p = 1$ .

En ce qui concerne les paramètres liés au diamètre de mobilité, les choses sont plus complexes. En effet  $k_{fm}$  et  $D_{fm}$  varient en fonction du régime d'écoulement (moléculaire, continu ou transitoire qui est défini grâce au nombre de Knudsen  $Kn$ , voir partie I.1.2) et en fonction du nombre de sphères

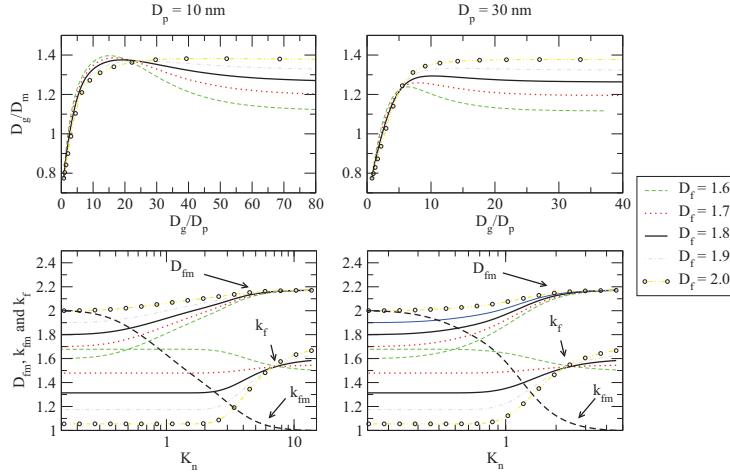


FIGURE III.16 – Illustration de l'évolution du rapport  $\beta$  et des paramètres  $k_f$ ,  $D_{fm}$  et  $k_{fm}$  en fonction de  $D_f$  et de  $D_p$  pour  $T = 300$  K,  $k_{fm}^{cont}$  ( $N_p \rightarrow \infty$ ) = 2 et  $N_p^* = 15$

primaires  $N_p$  de la particule considérée. Dans ce modèle, la prise en compte du changement de régime est pilotée par le paramètre  $x$  de l'équation suivante où  $C$  est l'un des paramètres de la fonction correctrice de Cunningham (voir l'équation I.5 pour l'expression de la fonction de Cunningham) :

$$\begin{cases} x = \exp\left(-\frac{C}{Kn}\right); & D_{fm}(Kn, N_p) = x D_{fm}^{mmol} + (1-x) D_{fm}^{cont}(N_p) \\ & k_{fm}(Kn, N_p) = x k_{fm}^{mmol} + (1-x) k_{fm}^{cont}(N_p) \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

En effet,  $x$  tend vers 0 en régime continu ( $Kn \rightarrow 0$ ) et tend vers 1 en régime moléculaire libre ( $Kn \rightarrow \infty$ ).

Finalement, le modèle  $\beta$  nécessite de connaître les conditions thermodynamiques  $P$ ,  $T$ , le gaz porteur,  $D_f$ , la valeur asymptotique de  $k_{fm}$  pour les grands  $N_p$  ainsi que  $N_p^*$ , un paramètre d'ajustement qui permet la transition continue du modèle vers la valeur théorique  $\beta = \sqrt{3/5}$  lorsque  $N_p = 1$ . La figure III.16 illustre l'évolution du rapport  $\beta = D_g/D_m$  et des paramètres  $D_{fm}$ ,  $k_{fm}$  et  $k_f$  pour différentes valeurs de  $D_f$  et de  $D_p$ .

On voit sur la figure III.16 qu'un  $\beta$  constant est plus rapidement atteint pour un grand  $D_p$ . En effet, sur la figure III.16, on voit qu'une valeur de  $\beta$  constante est atteinte pour  $D_g/D_p = 15$  environ pour  $D_p = 30$  nm, alors que pour  $D_p = 10$  nm il faut attendre  $D_g/D_p = 60$  environ. C'est la raison pour laquelle, en plus des raisons pratiques présentées en introduction, nous avons réalisé les expériences pour valider ce modèle sur des particules de PALAS, qui ont un  $D_p = 6,4$  nm. Ainsi la variation de  $\beta$  sera visible sur une plus grande plage de nombre de sphères et la validation du modèle sera plus fiable.

### III.2.2 Mesures de diffusion angulaire sur PALAS monodisperse

Le signal de diffusion angulaire de la lumière  $I_{vv}$  est mesuré pour des particules de PALAS sélectionnées par DMA, pour quatre diamètres de mobilité différents. Les résultats sont présentés dans la figure III.17.

Au lieu d'une représentation en fonction de l'angle de diffusion, nous avons représenté les résultats en fonction du paramètre  $qR_g$ , en accord avec la théorie de la RDG-FA (Dobbins et Megaridis, 1991, Sorensen, 2001, 2011), où  $q = 4\pi \sin(\frac{\theta}{2})/\lambda$  est la norme du vecteur de diffusion, avec  $\theta$  l'angle de diffusion et  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière.

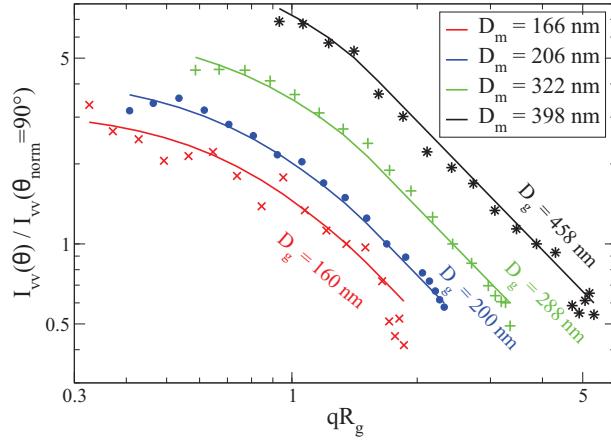


FIGURE III.17 – Comparaisons du ratio du signal de diffusion mesuré et du ratio du signal de diffusion calculé avec les diamètres de giration indiqués ( $D_f = 1,61$ )

Les courbes continues de la figure III.17 ont été déterminées par le calcul, en cherchant à minimiser l'écart entre la courbe théorique et la courbe expérimentale en recherchant le rayon de giration  $R_g$  et la dimension fractale  $D_f$  par la méthode des moindres carrés. En effet, nous avons vu que selon la théorie de la RDG-FA, l'intensité lumineuse diffusée à un angle par des agrégats monodisperses est proportionnel à la section efficace de diffusion d'une sphérule primaire  $dC_{vv}^p/d\Omega_{vv}$  et au nombre de sphérules de l'agrégat. Dans le cas d'une polarisation verticale-verticale ( $vv$ ), la relation est :

$$I_{vv} \propto N_p^2 \left( \frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} f(q^2 R_g^2, D_f) \quad (\text{III.25})$$

Dans l'équation III.25, la dépendance angulaire du signal de diffusion est contenue dans le facteur de forme  $f$  (nous avons précédemment fait le choix de celui proposé par Dobbins et Megaridis (1991)) qui distingue clairement les régimes de diffusion de Guinier (aux petits angles et pour de petits agrégats quand  $q^2 R_g^2 < 1,5 D_f$ ), et régime de puissance (aux grands angles et pour de grands agrégats quand  $q^2 R_g^2 \geq 1,5 D_f$ ) (voir équation I.54).

Pour les plus grandes particules étudiées ( $D_m = 398$  nm), le régime de puissance est bien établi (partie affine dans la figure III.17) et la dimension fractale  $D_f$  se détermine en mesurant l'opposé de la pente du signal de diffusion angulaire dans la partie affine. Les valeurs les mieux adaptées sont  $R_g = 229$  nm et  $D_f = 1,61$ . Pour les plus petits agrégats,  $D_m < 398$  nm, le régime de puissance n'est pas bien établi. Laisser la recherche des deux paramètres entraîne donc une détermination de  $D_f$  erronée. La dimension fractale étant un paramètre de population, toutes les particules de PALAS doivent avoir la même dimension fractale. Pour  $D_m < 398$  nm, la dimension fractale est donc fixée à  $D_f = 1,61$  et l'on

recherche uniquement le rayon de giration  $R_g$  permettant de modéliser au mieux les points expérimentaux. Les rayons de girations déterminés par cette méthode sont reportés dans le tableau III.5 et utilisés pour la représentation en  $qR_g$  de la figure III.17. Les courbes calculées sont en bon accord avec les mesures. Cela confirme, cette fois-ci de façon expérimentale, que le facteur de forme  $f$  de Dobbins et al. est bien adapté pour définir la diffusion angulaire d'agrégats ayant un diamètre de mobilité  $D_m$  entre 166 nm et 400 nm.

Le tableau III.5 présente également le rayon de giration prédit par le modèle  $\beta$  pour les diamètres de mobilité sélectionnés (avec les paramètres présentés dans la seconde partie de cette validation). Cette première comparaison montre que le modèle  $\beta$  semble prédire globalement la bonne tendance, mais l'écart à la mesure est relativement important. Le problème pourrait venir du fait qu'une seule mesure de diffusion angulaire pour chaque diamètre de mobilité n'est pas suffisante, et donc l'incertitude expérimentale fausse les résultats.

Tableau III.5 – Comparaison du diamètre de mobilité imposé par le DMA, du rayon de giration déduit des mesures de diffusion angulaire (SLS) et du rayon de giration prédit par le modèle

	$D_m = 166$ nm	$D_m = 206$ nm	$D_m = 322$ nm	$D_m = 398$ nm
$D_g$ (nm) mesures SLS	160	200	288	458
$D_g$ (nm) modèle $\beta$	202	248	344	402
Écart à la mesure	+26%	+24%	+19%	-12%

Pour s'assurer que le rayon de giration déterminé par la méthode de diffusion angulaire est quantitativement correct, il est nécessaire d'effectuer plus de mesures. Mais les mesures de diffusion angulaire sont longues et fastidieuses. Une approche statistique basée sur un nombre réduit d'angles de diffusion est donc utilisée dans la suite.

### III.2.3 Détermination du $R_g$ en mesurant le ratio de dissymétrie

Nous avons vu dans le chapitre I que le rayon de giration de particules monodisperses peut être déterminé à partir d'un nombre réduit de mesures de diffusion angulaire de la lumière (Yang et Koylu, 2005, di Stasio et Massoli, 1998, De Iuliis et al., 2011). Cela permet d'augmenter le nombre de mesures tout en réduisant leur durée. Dans ce travail, deux angles complémentaires ( $\theta_1 = 33^\circ$  et  $\theta_2 = 180 - \theta_1 = 147^\circ$ ) sont choisis, afin que le volume de mesure associé à chaque angle soit égal (voir partie II.3.2.2).  $\theta_1$  a été choisi en suivant les recommandations de Teng et Koylu (2006).

Le ratio des intensités diffusées par les particules monodisperses à ces deux angles est appelé ratio de dissymétrie  $R_{vv}$  :

$$R_{vv} = \frac{I_{vv}(\theta_1)}{I_{vv}(\theta_2)} = \frac{f(q_1^2 R_g^2, D_f)}{f(q_2^2 R_g^2, D_f)} \quad (\text{III.26})$$

Les symboles de la figure III.18 présentent les ratios de dissymétrie  $R_{vv}$  mesurés pour différents diamètres de mobilité sélectionnés des particules de PALAS. On observe une claire augmentation du

ratio  $R_{vv}$  jusqu'à  $D_m = 400$  nm, suivie d'un plateau pour les diamètres de mobilité plus grands que  $D_m = 400$  nm. La figure III.18 représente également les ratios de dissymétrie calculés avec la RDG-FA pour différentes dimensions fractales. Pour simplifier la démarche, on a supposé ici  $D_m = D_g$ , le but étant de comprendre l'apparition de ce plateau et la forme globale de la fonction de dissymétrie en fonction de la taille des agrégats. On observe sur ces courbes théoriques que, pour de grosses particules, le ratio de dissymétrie tend vers une valeur maximale et constante (observée expérimentalement). Cette valeur maximale dépend uniquement de la dimension fractale. En effet, si aux deux angles considérés les particules diffusent en régime de puissance (voir équation I.54) le ratio de dissymétrie devient :

$$R_{vv,max} = \left( \frac{\sin(\frac{\theta_2}{2})}{\sin(\frac{\theta_1}{2})} \right)^{D_f} \quad (\text{III.27})$$

Le paramètre de taille se simplifie et n'apparaît plus dans l'équation. C'est pourquoi le ratio de dissymétrie est uniquement gouverné par la dimension fractale pour de grands agrégats.

Sur la figure III.18 la courbe où la dimension fractale vaut  $D_f = 1,61$  semble être celle qui correspond le mieux à nos mesures. Le choix de  $D_m/D_g = 1$  pour les calculs influe uniquement sur le moment d'apparition du plateau. Cela nous conforte dans la détermination de la dimension fractale à 1,61, qui est différente de celle déterminée par analyse de clichés MET, où on avait trouvé  $D_f=1,78$  (voir partie II.2.2). C'est donc 1,61 qui sera utilisée dans la suite.

La dispersion des mesures, observable sur la figure III.18 pour des diamètres de mobilité supérieurs à 400 nm, peut s'expliquer par la faible concentration des particules pour les grosses particules (voir la distribution de taille en  $D_m$  du PALAS figure II.12 partie II.2.2). Le signal de diffusion mesuré est donc faible, et un rapport de deux signaux faibles entraîne une forte incertitude.

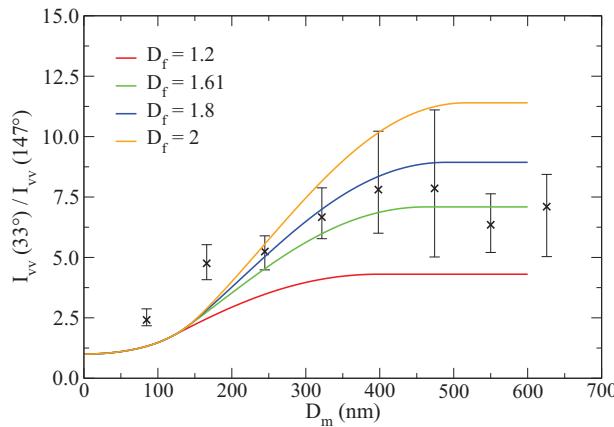


FIGURE III.18 – Comparaison entre le ratio de dissymétrie mesuré pour des agrégats de PALAS en faisant varier le diamètre de mobilité et le ratio de dissymétrie calculé. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type des mesures de ratio de dissymétrie pour chaque diamètre sélectionné

Grâce à la théorie de la RDG-FA, dans le cas de particules monodisperses, le ratio de dissymétrie peut être utilisé pour déterminer le rayon de giration (voir équation III.26). Mais les particules étudiées

doivent diffuser dans le régime de Guinier au moins au plus petit angle  $\theta_1$ , sinon le ratio de dissymétrie ne dépend plus du rayon de giration mais uniquement de la dimension fractale, comme vu précédemment. Le rayon de giration maximal à considérer est donc 232 nm pour une dimension fractale de 1,61 (voir équation III.27) et une longueur d'onde de 532 nm (longueur d'onde de notre laser expérimental).

$$R_{g,max} = \frac{\lambda \sqrt{1,5 D_f}}{4\pi \sin\left(\frac{33^\circ}{2}\right)} = 232 \text{ nm} \quad (\text{III.28})$$

Pour les agrégats dont le rayon de giration est inférieur à 232 nm, le ratio de dissymétrie peut donc être utilisé pour déterminer le rayon de giration. La démarche consiste à rechercher un rayon de giration qui conduira via l'équation III.26 à un ratio de dissymétrie égal à celui mesuré expérimentalement. Le diamètre de mobilité étant connu pour chaque mesure du ratio de dissymétrie, on pourra en déduire un  $\beta$  et vérifier qu'il est en accord avec le modèle  $\beta$  proposé. Les résultats sont reportés dans la figure III.19 par les symboles en croix noires ( $n = 1$ ).

En utilisant un DMA pour sélectionner les particules de PALAS, il faut tenir compte du phénomène des charges multiples (qui a été présenté dans la partie II.1.2.1, qui présente le fonctionnement du DMA). En effet, ce phénomène de charges multiples a pour conséquence qu'en sélectionnant un diamètre de mobilité sur le DMA, certaines particules qui ont été chargées deux ou trois fois (ou plus) au lieu d'une fois, auront le même diamètre de mobilité que celui sélectionné, mais seront en réalité plus grandes. La population de sortie sera alors composée de particules qui ont la taille sélectionnée, mais aussi, en petit nombre, de particules plus grandes (les particules qui auront des charges multiples). Le phénomène des charges multiples est ici évalué à l'aide des résultats de Wiedensohler (1988) présentés dans la partie II.1.2.1.

En tenant compte des charges multiples, le ratio de dissymétrie devient :

$$R_{vv} = \frac{\sum_{n=1}^{n_{max}} \left[ (R_g^n)^{2D_f} f(q_1, \lambda, R_g^n, D_f) N(D_m^n) \alpha(D_m^n) \right]}{\sum_{n=1}^{n_{max}} \left[ (R_g^n)^{2D_f} f(q_2, \lambda, R_g^n, D_f) N(D_m^n) \alpha(D_m^n) \right]} \quad (\text{III.29})$$

Dans l'équation III.29, l'exposant  $n$  indique le nombre de charges électriques de la particule à la sortie du DMA, la fonction  $\alpha(D_m^n)$  représente l'efficacité de charge des particules et  $N(D_m)$  le nombre de particules par unité de volume d'un diamètre de mobilité donné. Cette concentration est déduite de la mesure totale de la distribution de taille du PALAS, présentée dans la partie II.2.2 en figure II.12. Le résultat de l'inversion de  $R_{vv}$  pour trouver un rayon de giration à partir du rayon de mobilité connu est présenté dans la figure III.19 pour  $n = 1$  et  $n = 6$ . En effet, dans notre cas, il n'y a plus d'effet dû aux charges multiples pour  $n \geq 6$ .

On observe en effet que la correction des effets de charges est plus importante pour les petits diamètres ( $D_m = 85$  et  $166$  nm). Cela est normal au vu de la distribution de taille du PALAS (figure II.12) où le mode de la distribution est à  $D_m = 106$  nm. Donc pour des particules sélectionnées pour un diamètre supérieur à  $166$  nm, la concentration devient faible, ce qui minimise la probabilité de rencontrer des particules chargées plusieurs fois.

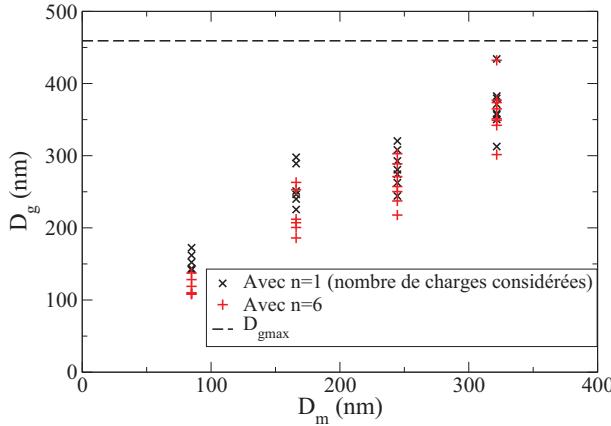


FIGURE III.19 – Relation entre le diamètre de giration  $D_g$  et le diamètre de mobilité  $D_m$ . L'effet des charges multiples dû au DMA est mis en évidence.

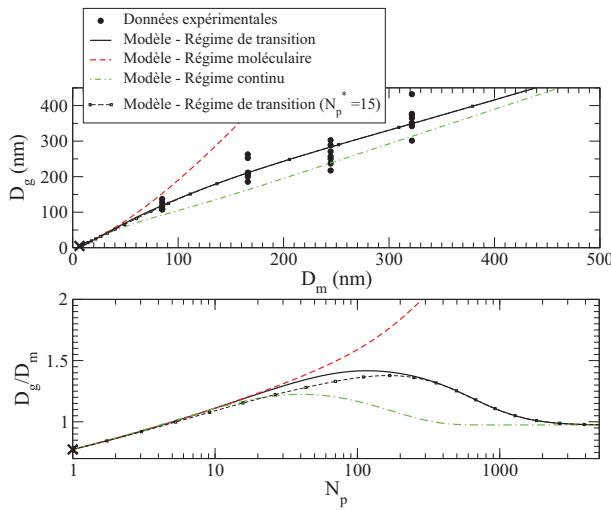


FIGURE III.20 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle  $\beta$  proposé pour  $T = 300$  K,  $D_p = 6,4$  nm,  $D_f = 1,61$ ,  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = 1,59$ ,  $N_p^* = 61$

### III.2.4 Comparaison du modèle avec l'expérience

Maintenant que nous avons une relation statistiquement fiable entre  $D_g$  et  $D_m$ , nous pouvons comparer ces résultats avec le modèle  $\beta$ .

Pour l'utilisation du modèle, suite à l'analyse des clichés MET, on a fixé  $D_p = 6,4$  nm,  $D_f = 1,61$  a été obtenu précédemment par mesure de la diffusion angulaire. Les paramètres  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = 1,59$  et  $N_p^* = 61$  ont été obtenus par ajustement du modèle aux mesures expérimentales (présentées en figure III.19). La valeur de  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty)$  ainsi déterminée est dans le bon ordre de grandeur pour un préfacteur fractal, ce qui est déjà un résultat positif. La comparaison entre le modèle  $\beta$  et les points expérimentaux est présentée dans la figure III.20.

Dans la figure III.20, la croix noire correspond au point théorique connu où  $D_m = D_p$  et  $D_g = 0,77 \times D_p$ .

Les cercles pleins noirs sont les points expérimentaux (aussi présentés dans la figure III.19 avec  $n = 6$ ), la ligne noire continue représente le modèle  $\beta$  avec  $N_p^* = 61$ , la ligne noire en pointillés avec des points noirs le modèle  $\beta$  avec  $N_p^* = 15$  (on remarque que le modèle n'est pas très sensible à ce paramètre  $N_p^*$ ), la ligne en pointillés rouges qui correspond à la frontière supérieure est déterminée en considérant un régime moléculaire, alors que la ligne en pointillés verts (frontière inférieure) considère un régime continu.

Le régime de transition observé grâce aux particules de PALAS est très bien prédit par le modèle  $\beta$ . Plus les particules sélectionnées sont grandes, plus la relation entre  $D_g$  et  $D_m$  converge vers le régime continu.

Le bas de la figure III.20 présente le ratio  $D_g/D_m$  déterminé par le modèle avec  $N_p$  en abscisse. Sur cette représentation, on observe que la valeur asymptotique de  $\beta$  dans le régime continu est faible ( $D_g/D_m \approx 1$ ) pour des particules de PALAS. L'impact de la variation du  $N_p^*$  est aussi présenté dans cette figure, et semble avoir un impact plus important que ce que l'on pouvait penser avec la représentation présentée dans le haut de la figure III.20. Cela est dû à la représentation logarithmique du paramètre  $N_p$ .

L'expérience originale présentée dans cette partie consiste à sélectionner les particules en diamètre de mobilité grâce à un DMA puis à mesurer leur diffusion angulaire afin de déterminer un rayon de giration. Le rapport  $\beta$  est ainsi obtenu sans aucun prélèvement et ne nécessite ni un dépôt sur substrat ni d'utiliser des relations de transposition 2D-3D inhérentes à l'utilisation de clichés MET. Cette approche expérimentale nous permet de valider le modèle  $\beta$  présenté en annexe A. Nous pourrons donc utiliser ce modèle afin de convertir les diamètres de mobilité en diamètres de giration lorsque cela nous sera nécessaire.

## Chapitre IV

# Exploitation des mesures de turbidimétrie

### Sommaire

---

IV.1 Mesure de l'extinction spectrale dans la flamme de référence . . . . .	105
IV.2 Modélisation de l'extinction spectrale par la théorie de la RDG-FA . . . .	108
IV.3 Étude paramétrique sur le coefficient d'extinction $K_{ext}$ . . . . .	109
IV.4 Méthodologie d'inversion du spectre d'extinction . . . . .	114
IV.5 Application à la flamme de référence . . . . .	119
IV.6 Conclusion . . . . .	125

---

Le terme turbidimétrie est consacré à la mesure du spectre d'extinction dans les milieux turbides. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie I.4.2.2, lorsque la lumière traverse un milieu contenant des particules, l'intensité transmise dépend de la concentration, de la taille des particules et de leur indice de réfraction. Par la mesure du spectre de la lumière transmise, il est ainsi théoriquement possible de déterminer la distribution de taille des particules. Cela a été fait avec succès par Ren et al. (2010) pour des particules sphériques dont l'indice de réfraction était connu. Dans ce chapitre, nous allons évaluer la possibilité de transposer ce type d'analyse à la mesure granulométrique des particules de suie, qui ne sont pas sphériques et dont l'indice de réfraction n'est pas bien connu (voir partie I.5.1.3).

### IV.1 Mesure de l'extinction spectrale dans la flamme de référence

#### IV.1.1 Dépendance des spectres d'extinction à la hauteur dans la flamme

Le banc utilisé pour effectuer les mesures d'extinction spectrale est présenté dans la partie II.3.1 de ce manuscrit. A l'aide de la mesure du signal transmis en l'absence ( $I_{ref}$ ) et en présence ( $I$ ) des particules de suie, après avoir parcouru une longueur  $L$ , en vertu de la loi de Beer-Lambert, nous pouvons calculer

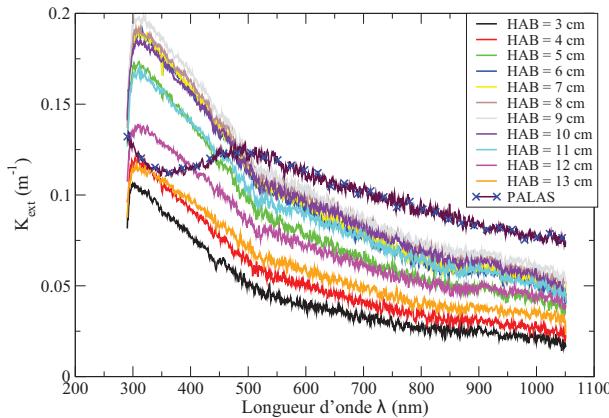


FIGURE IV.1 – Coefficients d’extinction  $K_{ext}$  mesurés dans la cellule de turbidimétrie après prélèvement par FPS à plusieurs hauteurs de flamme et pour des particules générées par le PALAS GFG 1000

pour chaque longueur d’onde un coefficient d’extinction :

$$K_{ext} = -\frac{1}{L} \ln \frac{I}{I_{ref}} \quad (\text{IV.1})$$

A l’aide du dispositif de prélèvement et de contrôle du taux de dilution des particules échantillonnées, il a été possible d’acheminer les particules dans le banc de turbidimétrie et de mesurer le spectre d’extinction à différentes hauteurs de la flamme d’éthylène (caractérisée dans la partie II.2.1). Ces mesures ont également été faites sur les particules générées par le GFG100 (présenté en partie II.2.2). Les résultats sont présentés dans la figure IV.1.

Deux premières remarques peuvent être faites à la vue de ces mesures :

- à même longueur d’onde, les mesures à différentes hauteurs dans la flamme conduisent à des coefficients d’extinction distincts démontrant la sensibilité de cette mesure à l’évolution de la distribution de taille et/ou à la morphologie des suies ou encore à une variation de la concentration en particules
- la dépendance spectrale de la courbe d’extinction évolue également et semble très dépendante de la nature des agrégats étudiés. En effet, la forme globale du  $K_{ext}$  est différente pour le PALAS (particules amorphes de carbone pur) et pour les suies produites par la flamme d’éthylène.

Avant d’approfondir l’interprétation de ces mesures, nous souhaitons nous assurer de la validité de ces résultats relativement aux mesures de la littérature.

#### IV.1.2 Comparaison de nos mesures avec des données de la littérature

Dans la mesure où le milieu analysé est suffisamment dilué pour que la transmission de la lumière ne soit pas affectée par la diffusion multiple, le coefficient d’extinction est totalement proportionnel à la concentration en particules. Pour comparer les résultats tout en s’affranchissant de l’effet de cette concentration, les mesures d’extinction sont souvent présentées après avoir été divisées par la concentra-

tion massique d'aérosol. On parle alors d'extinction spécifique qui s'exprime en  $\text{m}^2/\text{g}$  :

$$\sigma_s = \frac{K_{ext}}{C_s} \quad (\text{IV.2})$$

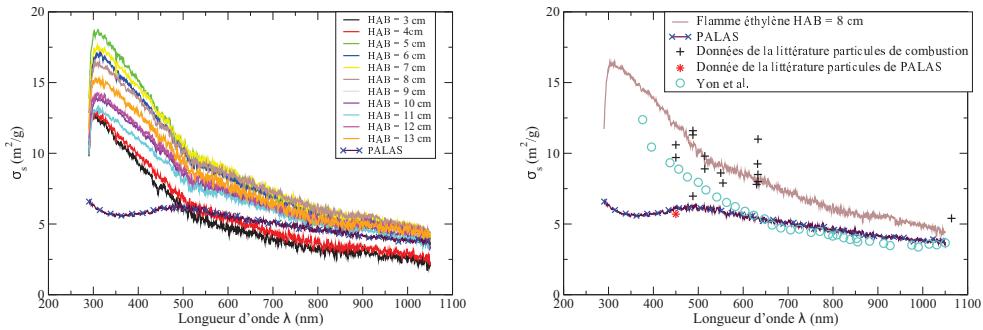
où  $C_s$  (en  $\text{g}/\text{m}^3$ ) est la concentration massique de la population de suie, accessible expérimentalement en configuration ex-situ grâce au TEOM (voir partie II.1.2.3). Les mesures de  $C_s$  ont également été faites à toutes les hauteurs dans la flamme ainsi que sur les suies de PALAS, ce qui permet de calculer l'extinction spécifique  $\sigma_s$ .

Dans la littérature, la plupart des études proposent des résultats établis à une ou deux longueurs d'onde, mais pas des mesures d'extinction spectrale. Plusieurs résultats de la littérature sont présentés dans le tableau IV.1, et sont ensuite comparés à nos résultats expérimentaux dans la figure IV.2(b), sous l'appellation « Données de la littérature particules de combustion » ou « Donnée de la littérature particules de PALAS ».

Tableau IV.1 – Récapitulatif des mesures d'extinction spécifique de la littérature en fonction de la longueur d'onde d'après Colbeck et al. (1997) et les autres auteurs précisés

Auteurs	Particules/Carburant	Longueurs d'onde $\lambda$ (nm)	$\sigma_s$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Dobbins et al.	Huile	450	9,7
Schnaiter et al. (2003)	Diesel	450	10,6
Patterson et al.	Kerosene	488	11,6
Patterson et al.	Diesel	488	11,3
Bruce et al.	Diesel	488	6,97
Roessler et Faxvog	Acétylène	514,5	9,8
Japar et Szkarlat	Diesel	514,5	8,9
Gerber and Hindman	Propane	550	8,61
Scherrer et al.	Diesel	555	7,9
Dobbins et al.	Huile	630	7,8
Ouf et al. (2008)	Divers carburants	632	9,25
Mulholland et Choi (1998b)	Éthylène laminaire	632,8	8,5
Colbeck et al.	Butane	633	11
Choi et al.	Acétylène	633	8
Ouf et al. (2008)	Divers carburants	1064	5,4
Schnaiter et al. (2003)	PALAS	450	5,7

Yon et al. (2011) ont publié des résultats de turbidimétrie pour des particules de suie issues de la combustion du Diesel et de biocarburants. Ils sont également comparés avec nos mesures dans la figure IV.2(b) (seuls les résultats sur Diesel sont reportés pour ne pas charger la figure, les résultats sur biocarburants étant tout à fait similaires). Pour des raisons de lisibilité la figure IV.2(a) montre nos résultats d'extinction spécifiques à toutes les hauteurs ainsi que la mesure sur le PALAS, et la figure IV.2(b)



(a) Extinctions spécifiques de cette étude à différentes hauteurs dans la flamme et pour le PALAS

(b) Comparaison des extinctions spécifiques de cette étude avec celles de la littérature présentées dans le tableau IV.1 et celle de Yon et al. (2011)

FIGURE IV.2 – Comparaison de nos mesures à celle de la littérature

compare la mesure d'extinction spécifique à 8 cm et la mesure d'extinction spécifique du PALAS avec les résultats de la littérature.

La comparaison avec les mesures effectuées lors d'autres études et présentées dans la figure IV.2(b) est délicate, car les conditions expérimentales sont différentes. Toutefois, on observe que nos mesures d'extinction spécifique effectuées dans notre flamme de référence sont dans le même ordre de grandeur que celles de la littérature. On observe par contre un comportement spectral de l'extinction spécifique assez distinct pour les particules générées par le PALAS GFG1000, mesurée également par l'unique mesure trouvée dans la littérature d'extinction spécifique sur des particules de PALAS. Cette étape permet de valider notre méthodologie de mesure de l'extinction spectrale. Il nous faut maintenant voir si ces mesures peuvent être utilisées afin de déterminer la distribution de taille des particules.

## IV.2 Modélisation de l'extinction spectrale par la théorie de la RDG-FA

En supposant qu'il n'y a pas de diffusion multiple, le coefficient d'extinction global d'une population d'agrégats est modélisable par l'intégrale suivante :

$$K_{ext} = N^{agg} \int_0^\infty (C_{abs}^a + C_{sca}^a) p(D_g) dD_g \quad (\text{IV.3})$$

Dans cette équation,  $p(D_g)$  représente la distribution de taille en densité de probabilité (pdf) des particules exprimée en diamètre de giration,  $N^{agg}$  la concentration totale par unité de volume des particules (agrégats) en part/ $\text{m}^3$ ,  $C_{abs}^a$  et  $C_{sca}^a$  sont les sections efficaces d'absorption (repérée avec l'indice *abs*) et de diffusion totale (indice *sca* pour « scattering » en anglais) des agrégats.

Nous avons précédemment introduit dans la partie I.5.5 la théorie de RDG-FA qui permet la modélisation

des sections efficaces pour les agrégats fractals (section I.5.5) :

$$C_{abs}^a = N_p C_{abs}^p \quad (\text{IV.4})$$

$$C_{sca}^a = N_p^2 C_{sca}^p g(k_E, D_f) \quad (\text{IV.5})$$

où  $N_p$  représente le nombre de sphérolites par agrégat et la fonction  $g$ , introduite par Dobbins et Megaridis (1991), dépend de la taille des particules (voir équation I.55).

En intégrant les relations des équations IV.4 et IV.5 à l'équation IV.3 on parvient à la forme suivante du coefficient d'extinction de la population de suie :

$$K_{ext} = \varphi_{abs} N^{agg} M_{abs} E(m) + \varphi_{sca} N^{agg} M_{sca} F(m) \quad (\text{IV.6})$$

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

$M_{abs}$  et  $M_{sca}$  sont respectivement les moments d'absorption et de diffusion<sup>1</sup> :

$$M_{abs} = \int_0^\infty N_p p(D_g) dD_g \quad (\text{IV.7})$$

$$M_{sca} = \int_0^\infty N_p^2 g(R_g, \lambda, D_f) p(D_g) dD_g \quad (\text{IV.8})$$

Le moment d'absorption est totalement lié à la fraction de volume des particules de suie. Le moment de diffusion est lui pondéré par la fonction  $g$  qui fait intervenir la dépendance de l'extinction à la taille et à la morphologie des particules. A noter que cette théorie, et plus particulièrement sa dépendance spectrale, a été éprouvée à un calcul numérique rigoureux dans le chapitre III et que des termes correctifs à l'évaluation des sections efficaces d'absorption et de diffusion ont été proposés. Dans la mesure où ses termes correctifs sont pris en compte, l'expression des moments d'absorption et de diffusion devient :

$$M_{abs} = \int_0^\infty h(\mathbf{N}_p, \boldsymbol{\lambda}) N_p p(D_g) dD_g \quad (\text{IV.9})$$

$$M_{sca} = \int_0^\infty N_p^2 g_{corr}(R_g, \lambda, D_f) p(D_g) dD_g \quad (\text{IV.10})$$

Nous verrons l'impact de la prise en compte ou non de ces correctifs sur nos calculs.

## IV.3 Étude paramétrique sur le coefficient d'extinction $K_{ext}$

Cette partie est une étude préliminaire, où nous allons étudier l'impact des différents paramètres sur le calcul de  $K_{ext}$  afin de voir si les paramètres de distributions de taille sont effectivement mesurables via une mesure d'extinction.

1. à 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

En explicitant chaque terme de  $K_{ext}$ , avec ou sans les corrections apportées à la RDG-FA, l'équation IV.6 devient :

$$K_{ext} = \frac{\pi^2 \overline{D_p^3}}{\lambda} E(m) N_{agg} \int_0^\infty [h] N_p p(D_g) dD_g + \frac{2\pi^5 \overline{D_p^6}}{3\lambda^4} F(m) N_{agg} \int_0^\infty N_p^2 g_{[corr]}(R_g, \lambda, D_f) p(D_g) dD_g \quad (\text{IV.11})$$

$K_{ext}$  dépend ainsi des paramètres morphologiques ( $D_p$ ,  $D_f$  et  $k_f$ ), des paramètres de la distribution de taille ( $p(D_g)$  piloté par  $D_{g,geo}$  et  $\sigma_{g,geo}$  dans l'approche log-normale (voir équation I.24)) et de l'indice optique  $m$  (pour  $E(m)$  et  $F(m)$  les fonctions adimensionnelles d'absorption et de diffusion). Dans tout ce chapitre, les distributions de taille utilisées suivent une loi log-normale. Ce choix sera expliqué dans le chapitre V.

On note que le diamètre des sphérules primaires représentatif de l'absorption est associé au moment d'ordre 3 :  $\overline{D_p^3}$  et que le diamètre représentatif pour la diffusion est associé au moment d'ordre 6 :  $\overline{D_p^6}$ . Ces moments sont ici évalués au regard de la distribution de taille qui a été déterminée pour les sphérules primaires de notre flamme de référence à 8 cm au dessus du brûleur (voir partie II.2.1). Étant donné que cette distribution de taille des sphérules primaire est modélisée par une loi normale, les moments d'ordre 3 et 6 peuvent être approximés par les expressions suivantes :

$$\overline{D_p^3} = \overline{D_p}^3 + 3\overline{D_p}\sigma^2 \quad \text{et} \quad \overline{D_p^6} = \overline{D_p}^6 + 15\overline{D_p}^4\sigma^2 + 45\overline{D_p}^2\sigma^4 + 5\sigma^6 \quad (\text{IV.12})$$

Dans les calculs de  $K_{ext}$  de cette section, on a utilisé ces expressions pour calculer  $\overline{D_p^3}$  et  $\overline{D_p^6}$ . Pour cette étude paramétrique, les paramètres morphologiques et de tailles déterminés pour la flamme d'éthylène à 8 cm ont été retenus, car c'est à cette hauteur que la population de suie a été la mieux caractérisée. L'indice optique considéré est celui proposé par Yon et al. (2011).

### IV.3.1 Impact des paramètres morphologiques

Les paramètres associés à la description morphologique des agrégats ( $D_p$ ,  $D_f$  et  $k_f$ ) sont principalement accessibles dans notre cas par analyse de clichés MET et les distributions de taille soit par mesure DMS ou SMPS (qui permet d'obtenir  $N_{agg}$ ) soit également par analyse de clichés. D'autres techniques de mesures sont possibles, elles ont été présentées dans le chapitre I.

A ces techniques de mesures sont associées des erreurs expérimentales ou des imprécisions qui vont se répercuter sur le spectre d'extinction. Pour chaque paramètre, nous proposons des plages d'incertitudes qui nous paraissent réalistes.

Pour  $\overline{D_p}$  nous avons pris le même écart à la référence que Chakrabarty et al. (2007) dans son étude, qui a fait une étude de sensibilité similaire, +11%, ce qui donne un  $D_p = 40$  nm. Pour la valeur minimale, nous avons pris la valeur ronde la plus proche (30 nm). Pour la dimension fractale, là aussi nous nous sommes appuyés sur l'étude de Chakrabarty, et nous avons pris les mêmes valeurs min et max de  $D_f$  que lui. Pour le préfacteur fractal, Chakrabarty prend un écart très petit  $\pm 1,2\%$ , ce qui n'est pas compatible avec la difficulté à déterminer  $k_f$ . Pour la valeur minimale nous avons donc pris la valeur trouvée avec

Tableau IV.2 – Sensibilité de  $K_{ext}$  aux paramètres morphologiques - $\lambda_1 = 300$  nm et  $\lambda_2 = 900$  nm

$N_{agg}$	$D_{g,geo}$	$\sigma_{g,geo}$	$k_f$	$D_f$	$\overline{D_p}$	$K_{ext}(\lambda_1)$	$K_{ext}(\lambda_2)$
24545077	117	2,1	1,4 (-30%)	1,73	35,9	0,57 (-35%)	0,16 (-31%)
<b>24545077</b>	<b>117</b>	<b>2,1</b>	<b>2</b>	<b>1,73</b>	<b>35,9</b>	<b>0,88</b>	<b>0,23</b>
24545077	117	2,1	2,6 (+30%)	1,73	35,9	1,24 (+40%)	0,30 (+32%)
24545077	117	2,1	2	1,55 (-10%)	35,9	0,57 (-36%)	0,15 (-33%)
<b>24545077</b>	<b>117</b>	<b>2,1</b>	<b>2</b>	<b>1,73</b>	<b>35,9</b>	<b>0,88</b>	<b>0,23</b>
24545077	117	2,1	2	1,90 (+10%)	35,9	1,39 (+57%)	0,34 (+50%)
24545077	117	2,1	2	1,73	30 (-16%)	0,72 (-19%)	0,19 (-17%)
<b>24545077</b>	<b>117</b>	<b>2,1</b>	<b>2</b>	<b>1,73</b>	<b>35,9</b>	<b>0,88</b>	<b>0,23</b>
24545077	117	2,1	2	1,73	40 (+11%)	1,01 (+15%)	0,26 (+13%)

DDSCAT (1,4, voir chapitre III), et le même écart à la valeur de référence pour la valeur maximale (+30%).

Ces incertitudes sont reportées dans le tableau IV.2. L'impact de ces incertitudes sur le coefficient d'extinction est présenté dans le tableau IV.2. Afin de ne pas surcharger en figure ce chapitre,  $K_{ext}$  a été calculé pour deux longueurs d'onde,  $\lambda_1 = 300$  nm et  $\lambda_2 = 900$  nm, et l'écart au  $K_{ext}$  de référence a été indiqué en pourcentage.

On peut remarquer que dans tous les cas considérés, l'écart sur le  $K_{ext}$  est toujours plus important que l'écart imposé sur le paramètre d'entrée. Une erreur sur un paramètre d'entrée peut donc entraîner une plus grande erreur sur le  $K_{ext}$  final. Ce qui peut poser problème puisque ces paramètres sont difficiles à déterminer avec une grande précision. Il y a donc ici une potentielle grande source d'erreur, qu'il faudra garder à l'esprit.

#### IV.3.2 Impact des paramètres de la distribution de taille

L'impact des paramètres de la distribution de taille sur le calcul théorique de  $K_{ext}$  va nous donner une première piste quant à la possibilité de déterminer la distribution de taille via une mesure d'extinction. En effet, si les valeurs de deux paramètres  $K_{ext}$ , calculés avec des distributions de taille différentes, sont trop proches, c'est à dire dont la variation est inférieure à celle observée pour d'autres paramètres (tableau IV.2), alors la mesure d'extinction spectrale ne pourra être utilisée pour déterminer de façon fiable la distribution de taille des particules.

On a considéré une incertitude de 5% sur la concentration par unité de volume des particules  $N_{agg}$ , qui correspond à une incertitude acceptable expérimentalement en mesurant  $N_{agg}$  avec un DMS. Pour le mode de la distribution  $D_{g,geo}$ , nous nous sommes appuyés sur l'étude de Chakrabarty, qui prend un écart à sa mesure de  $\pm 12,5\%$ . Dans le même ordre de grandeur, nous avons choisi -14,5% et +11,11% afin d'avoir des valeurs entières pour le mode de la distribution  $D_{g,geo}$ . Pour l'écart-type géométrique, nous

Tableau IV.3 – Sensibilité de  $K_{ext}$  aux paramètres de la distribution de taille - $\lambda_1 = 300$  nm et  $\lambda_2 = 900$  nm

$N_{agg}$	$D_{g,geo}$	$\sigma_{g,geo}$	$k_f$	$D_f$	$D_p$	$K_{ext}(\lambda_1)$	$K_{ext}(\lambda_2)$
23317823 (-5%)	117	2,1	2	1,73	35,9	0,84 (-5%)	0,22 (-5%)
<b>24545077</b>	<b>117</b>	<b>2,1</b>	<b>2</b>	<b>1,73</b>	<b>35,9</b>	<b>0,88</b>	<b>0,23</b>
25772331 (+5%)	117	2,1	2	1,73	35,9	0,93 (+5%)	0,24 (+5%)
24545077	100 (-14,5%)	2,1	2	1,73	35,9	0,66 (-25%)	0,17 (-24%)
<b>24545077</b>	<b>117</b>	<b>2,1</b>	<b>2</b>	<b>1,73</b>	<b>35,9</b>	<b>0,88</b>	<b>0,23</b>
24545077	130 (+11,1%)	2,1	2	1,73	35,9	1,1 (+21%)	0,28 (+21%)
24545077	117	1,9 (-9,5%)	2	1,73	35,9	0,71 (-20%)	0,18 (-20%)
<b>24545077</b>	<b>117</b>	<b>2,1</b>	<b>2</b>	<b>1,73</b>	<b>35,9</b>	<b>0,88</b>	<b>0,23</b>
24545077	117	2,3 (+9,5%)	2	1,73	35,9	1,1 (+25%)	0,29 (+25%)

avons pris le même écart que Chakrabarty c'est à dire  $\pm 0,2$  pour  $\sigma_{g,geo}$ , ce qui correspond dans notre cas à  $\pm 9,5\%$ .

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.3.

On remarque dans ce tableau :

- que la concentration particulaire a un effet linéaire (5% d'écart sur  $N^{agg}$  entraîne 5% d'écart sur le calcul de  $K_{ext}$ ). Ce résultat était attendu. Nous notons que pour déterminer le mode et l'écart-type géométrique de la distribution de taille, le spectre d'extinction pourra être normalisé afin de s'affranchir de ce paramètre.
- qu'un écart sur  $D_{g,geo}$  ou  $\sigma_{geo}$  entraîne un plus fort écart sur le calcul de  $K_{ext}$ . Cela est très intéressant, puisque cela va nous permettre de discriminer facilement deux distributions de taille, si on suppose que les autres paramètres  $D_f$ ,  $k_f$ , etc... sont connus parfaitement.

### IV.3.3 Impact de l'indice optique

Yon et al. (2011) ont déterminé l'indice optique en fonction de la longueur d'onde pour des suies, en tenant compte de la distribution de taille de ces dernières et de leur morphologie fractale. Nous avons utilisé cet indice optique pour les calculs DDSCAT (du chapitre III) et pour les calculs théoriques de  $K_{ext}$  présentés dans les deux sections précédentes. Ces propriétés optiques ont été déterminées en utilisant le modèle de dispersion proposé par Lorentz & Drude. Dalzell et Sarofim (1969), Lee et Tien (1981) et Habib et Vervisch (1988) ont également utilisé ce modèle de dispersion pour déterminer l'indice optique des suies. Tous ces indices sont comparés dans la figure IV.3, la figure IV.3(a) présentant la partie réelle  $n$  et la figure IV.3(b) la partie imaginaire  $k$ .

Dans la théorie de la RDG-FA, ces indices optiques sont utilisés sous la forme des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$ . Ce sont donc ces fonctions qui seront utilisées ici. Ces propriétés d'absorption et de diffusion utilisées par la RDG-FA pour les quatre études citées-ci dessus sont comparées dans les figures IV.4(a) et IV.4(b).

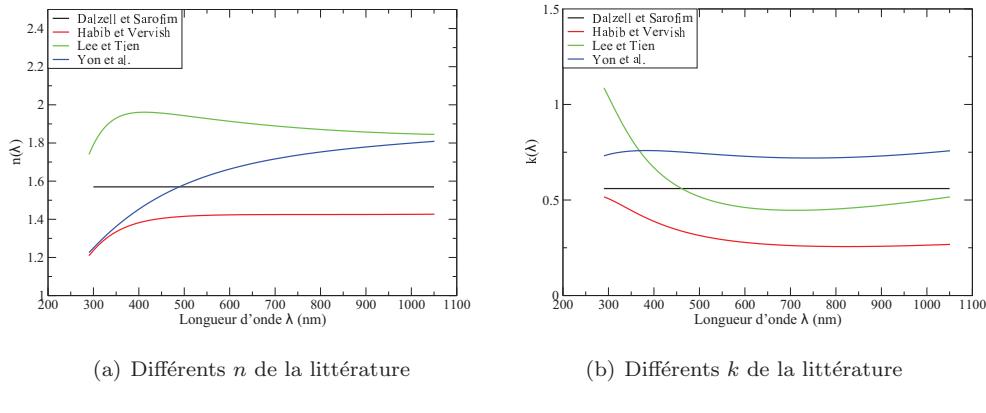


FIGURE IV.3 – Comparaison des indices optiques

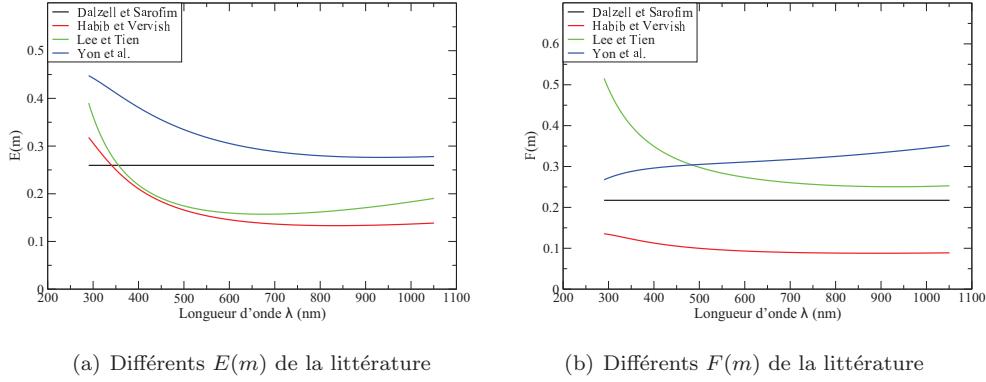


FIGURE IV.4 – Comparaison des fonctions de l'indice optique

Comme on peut le voir sur la figure IV.4, ces fonctions, dépendantes de l'indice optique, sont très différentes en fonction des auteurs. Il est donc intéressant d'étudier l'impact de l'indice optique sur le calcul de  $K_{ext}$ , car c'est une grandeur qui est mal connue pour les suies. Le cas de référence présenté en gras dans le tableau IV.4 correspond à celui calculé avec l'indice optique proposé par Yon et al. Les paramètres morphologiques et de distribution de taille sont ceux du point à 8 cm de la flamme d'éthylène, comme les cas en gras des tableaux IV.2 et IV.3.

Tableau IV.4 – Sensibilité de  $K_{ext}$  à l'indice optique - $\lambda_1 = 300$  nm et  $\lambda_2 = 900$  nm

Auteurs	$K_{ext}(\lambda_1)$	$K_{ext}(\lambda_2)$
<b>Yon et al.</b>	<b>0,88</b>	<b>0,23</b>
Dalzell et Sarofim	0,57 (-36%)	0,14 (-41%)
Habib et Vervish	0,56 (-36%)	0,15 (-33%)
Lee et Tien	0,96 (+8%)	0,19 (-18%)

Dans le tableau IV.4, on voit que  $K_{ext}$  varie beaucoup en fonction de l'indice optique considéré. L'indice optique est loin d'être un paramètre négligeable.

### IV.3.4 Conclusion sur l'étude paramétrique préliminaire

Dans cette partie, nous avons vu que tous les paramètres mis en jeu dans l'expression de  $K_{ext}$  ont un fort impact sur le calcul de la dépendance spectrale du coefficient d'extinction  $K_{ext}$ . Le point positif est qu'un écart sur les paramètres de distribution de taille entraîne un écart significatif sur le coefficient d'extinction mesuré. On peut donc supposer pouvoir extraire de cette mesure une information sur la distribution de taille des particules de suie. Cependant, la dépendance persistante aux autres paramètres, paramètres qui sont associés à de fortes incertitudes, risque de compromettre la possibilité d'une telle inversion. Dans ce qui suit, une méthodologie d'inversion sera néanmoins proposée en faisant l'hypothèse que l'ensemble des paramètres autres que ceux associés à la distribution de taille peuvent être déterminés avec une précision suffisante.

## IV.4 Méthodologie d'inversion du spectre d'extinction

### IV.4.1 Approche théorique de l'inversion du spectre

Nous avons vu précédemment que  $K_{ext}$  est très dépendant de la concentration particulaire  $N^{agg}$ , qui a un impact linéaire sur  $K_{ext}$  (voir paragraphe IV.3.2). Dans cette étude, nous nous focalisons sur la détermination de la densité de probabilité de taille des particules. Nous proposons donc de normaliser le spectre d'extinction par sa mesure à une longueur d'onde donnée. Afin de simplifier le protocole d'inversion, nous choisissons comme longueur d'onde de normalisation  $\lambda_0$  une longueur d'onde suffisamment élevée pour que le terme de diffusion dans l'expression théorique du spectre d'extinction devienne négligeable. En effet, pour les longueurs d'ondes élevées, le terme de diffusion devient négligeable du fait du terme en  $\lambda^4$  au dénominateur de l'équation IV.11. Ceci est illustré par la figure IV.5 qui présente le spectre d'extinction total théorique calculé avec les paramètres morphologiques et de distribution de taille de notre flamme de référence à 8 cm (et l'indice optique de Yon), ainsi que celui obtenu en négligeant la contribution de la diffusion de la lumière. Sur cette figure est repérée la longueur d'onde (860 nm) à partir de laquelle le terme de diffusion représente moins de 10% du coefficient d'extinction. On choisira donc une longueur d'onde supérieure à 860 nm pour normaliser le signal d'extinction.

Le spectre d'extinction normalisé, noté  $\tilde{K}_{ext}$ , s'écrit alors :

$$\tilde{K}_{ext}(\lambda) = \frac{\lambda_0}{\lambda} \frac{E(m)}{E_0(m)} + 2\pi^3 \frac{\overline{D_p^6} \lambda_0}{3\overline{D_p^3} \lambda^4} \frac{M_{sca}}{M_{abs}} \frac{F(m)}{E_0(m)} \quad (\text{IV.13})$$

où  $E_0(m)$  est la fonction d'absorption évaluée à la longueur d'onde de référence  $\lambda_0$ . Dans cette expression, toute l'information liée à la distribution de taille se concentre dans le rapport  $M_{sca}/M_{abs}$ , que l'on peut donc extraire de l'équation IV.13 :

$$\frac{M_{sca}}{M_{abs}} = \left( \tilde{K}_{ext}(\lambda) - \frac{\lambda_0}{\lambda} \frac{E(m)}{E_0(m)} \right) \frac{3}{2\pi^3} \frac{\overline{D_p^3}}{\overline{D_p^6}} \frac{\lambda^4}{\lambda_0} \frac{E_0(m)}{F(m)} \quad (\text{IV.14})$$

A partir de la mesure normalisée  $\tilde{K}_{ext}$  et, en supposant l'indice complexe de réfaction et les paramètres morphologiques ( $D_p$  et  $D_f$ ) de la population étudiée connus, on peut donc évaluer le rapport  $M_{sca}/M_{abs}$

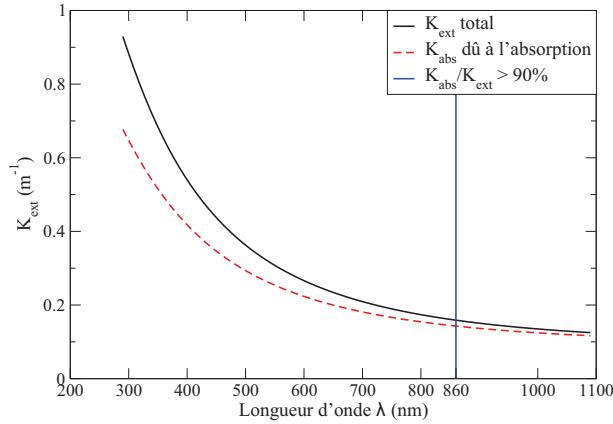
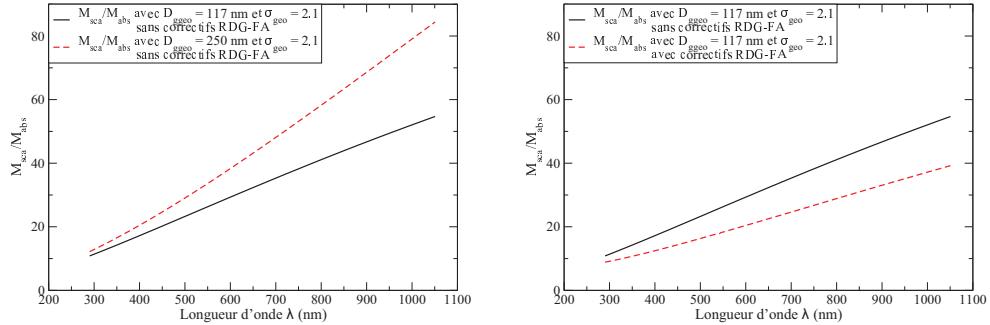


FIGURE IV.5 – Comparaison entre le terme uniquement dû à l'absorption et le coefficient total d'extinction

qui contient l'information sur la densité de probabilité de taille. Il convient alors de voir si la dépendance spectrale de ce rapport  $M_{\text{sca}}/M_{\text{abs}}$  peut conduire à la détermination de la distribution de taille. Nous proposons maintenant d'évaluer théoriquement ce rapport en prenant en compte (repéré par l'indice *corr*) ou pas les correctifs précédemment proposés dans le chapitre III à la théorie de la RDG-FA :

$$\frac{M_{\text{sca}}}{M_{\text{abs}}} = \frac{\int_0^\infty N_p^2 g[\text{corr}](R_g, \lambda, D_f) p(D_g) dD_g}{\int_0^\infty [h](N_p, \lambda) N_p p(D_g) dD_g} \quad (\text{IV.15})$$



(a)  $M_{\text{sca}}/M_{\text{abs}}$  calculé avec deux modes de la distribution log-normale différents      (b)  $M_{\text{sca}}/M_{\text{abs}}$  calculé en tenant compte ou non des correctifs apportés à la RDG-FA

FIGURE IV.6 – Comparaison des  $M_{\text{sca}}/M_{\text{abs}}$  théoriques

Dans la figure IV.6(a), on peut voir que le rapport  $M_{\text{sca}}/M_{\text{abs}}$  est effectivement sensible à la modification du mode de la distribution de taille considérée log-normale. On observe également que les corrections apportées à la RDG-FA proposées dans le chapitre III (figure IV.6(b)) affectent fortement l'évaluation spectrale de ce rapport (figure IV.6(b)).

Sur la figure IV.6, on observe que le rapport  $M_{\text{sca}}/M_{\text{abs}}$  théorique a un comportement quasi-affine. Ceci a été observé pour une large gamme de distributions de taille. Deux paramètres peuvent donc raisonnablement s'extraire de ce type de spectre qui a été obtenu pour une loi log-normale. Les deux

paramètres de la loi log-normale ( $D_{g,geo}$  et  $\sigma_{g,geo}$ ) peuvent donc *a priori* être retrouvés.

On propose d'extraire de cette courbe les paramètres suivants : la différence du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  à deux longueurs d'onde, et la moyenne du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  à ces deux longueurs d'onde. On note ces paramètres  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  :

$$\alpha_{ext} = \frac{M_{sca}}{M_{abs}}(\lambda_2) - \frac{M_{sca}}{M_{abs}}(\lambda_1) \quad \text{et} \quad \beta_{ext} = \frac{1}{2} \left( \frac{M_{sca}}{M_{abs}}(\lambda_2) + \frac{M_{sca}}{M_{abs}}(\lambda_1) \right) \quad (\text{IV.16})$$

A noter donc que cette méthode d'inversion peut se réduire à la mesure du spectre d'extinction à trois longueurs d'ondes ( $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ ). Toute mesure à d'autres longueur d'onde ne permettant que de confirmer ou non que la distribution est effectivement de type log-normale (s'assurer que la dépendance spectrale du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  est bien affine).

On verra dans la partie suivante qu'expérimentalement l'extraction du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  n'est fiable qu'aux petites longueurs d'onde, puisque pour les plus grandes le bruit de mesure expérimental est trop prononcé. Par rapport à l'analyse sur notre flamme de référence (présentée après dans la partie IV.4.2) nous choisissons  $\lambda_1 = 310$  nm et  $\lambda_2 = 425$  nm. Pour ces deux longueurs d'onde, nous calculons théoriquement le rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  pour différentes distributions de taille, grâce à l'équation IV.15. Ces calculs nous permettent de construire une cartographie (voir figure IV.7) qui permet d'associer à chaque couple ( $D_{g,geo}$  et  $\sigma_{g,geo}$ ), pour une large gamme de distributions de taille de type log-normale, un couple ( $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$ ).

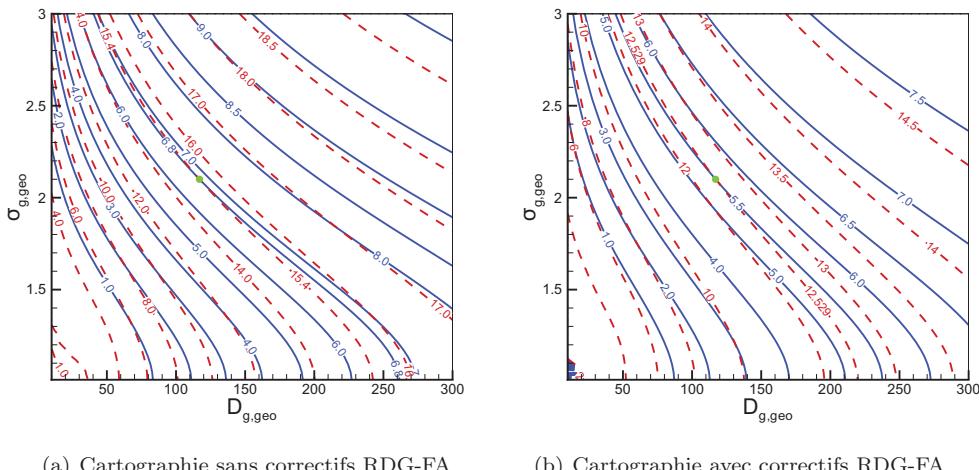


FIGURE IV.7 —  $\alpha_{ext}$  en traits bleus pleins et  $\beta_{ext}$  en traits rouges pointillés —

Sur les figures IV.7, on observe que les iso-valeurs de  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  ne se croisent qu'une fois. Ainsi, à un couple  $(\alpha_{ext}, \beta_{ext})$  ne correspondra qu'un unique couple  $(D_{g,geo}, \sigma_{g,geo})$ . Le problème d'inversion est donc bien posé.

Pour calculer ces cartographies, il faut fixer les paramètres morphologiques  $D_p = 35,9$  nm,  $D_f = 1,73$  et  $k_f = 2$  (flamme d'éthylène de référence à 8 cm au dessus du brûleur).

Dans les cartographies de la figure IV.7 ont été ajoutées les iso-valeurs de  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  obtenues pour le rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  associées à la distribution des particules de suie dans la flamme de référence, évaluée

par une analyse des clichés obtenu au microscope électronique en transmission (voir partie II.2.1). On retrouve bien ainsi le mode  $D_{g,geo} = 117$  nm et l'écart-type géométrique  $\sigma_{geo} = 2,1$  (point vert sur les deux cartographies).

Nous avons ainsi montré que, dans la mesure où le rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  peut être extrait d'une mesure expérimentale d'un spectre d'extinction, il devient possible de déterminer les paramètres de la distribution de taille d'une population de suie en calculant les paramètres  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$ , puis en les reportant dans les cartographies préalablement construites. L'intersection des iso-valeurs de  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  permet ainsi de déterminer  $D_{g,geo}$  et  $\sigma_{g,geo}$ , les paramètres de la distribution log-normale.

#### IV.4.2 Peut-on extraire de façon fiable le rapport $M_{sca}/M_{abs}$ de la mesure $K_{ext}$ ?

Si la construction des cartographies repose sur la connaissance préalable de  $D_p$ ,  $D_f$  et  $k_f$ , l'extraction du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  à partir de mesures expérimentales nécessite en plus la connaissance de la dépendance spectrale de l'indice complexe de réfraction ou, de manière analogue, celle de  $E(m)$  et  $F(m)$  (voir équation IV.13). Dans cette section, nous allons extraire ce rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  à partir de propriétés optiques de la littérature.

Les figures IV.8 présentent par des croix noires le rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  extrait de la mesure du spectre d'extinction dans notre flamme de référence (éthylène à 8cm), à l'aide de ses paramètres morphologiques précédemment étudiés et de différents indices optiques de la littérature (présentés dans le paragraphe IV.3.3). La longueur d'onde utilisée pour normaliser le spectre d'extinction est  $\lambda_0 = 1043$  nm. Les courbes continues rouges représentent le rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  évalué à partir de l'équation IV.15 et de la connaissance de la distribution log-normale ( $D_{g,geo} = 117$  nm et  $\sigma_{geo} = 2,1$ ) des particules considérées. Ces courbes ne dépendent pas des propriétés optiques, puisqu'elles sont évaluées à partir de la distribution de taille. Les points expérimentaux devraient se confondre avec ces courbes continues. Pour ces figures, les correctifs de la RDG-FA n'ont pas été appliqués.

La figure IV.8 indique que l'extraction de la dépendance spectrale du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  est très sensible à l'indice optique, elle varie beaucoup en fonction des cas considérés. Pour les trois indices complexes considérés qui varient en fonction de la longueur d'onde (Habib et Vervish, Lee et Tien, et Yon et al.), les rapports  $M_{sca}/M_{abs}$  sont négatifs, ce qui n'a aucun sens physique puisque c'est un rapport de moment théoriquement positif (voir l'expression théorique de ce rapport équation IV.15). Dans le cas de l'indice complexe constant (Dalzell et Sarofim), le rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  est globalement positif, mais ne coïncide pas complètement avec la courbe théorique. Aucun des indices optiques considérés n'est adapté à la flamme étudiée.

Une partie affine est visible sur les quatre figures aux petites longueurs d'onde (< 500 nm), mais pour les plus grandes longueurs d'onde les points sont très dispersés et ne forment plus une droite. La raison est qu'aux grandes longueurs d'onde la contribution de la diffusion totale est faible et devient de l'ordre du bruit expérimental de mesure. C'est pour cette raison que l'extraction des informations liées à

la distribution de taille ne peut se faire qu'aux plus petites longueurs d'ondes.

La bonne connaissance de l'indice optique de notre population de suie est donc primordiale afin de pouvoir déterminer la distribution de taille des particules de suie à partir d'une mesure de turbidimétrie par ces particules.

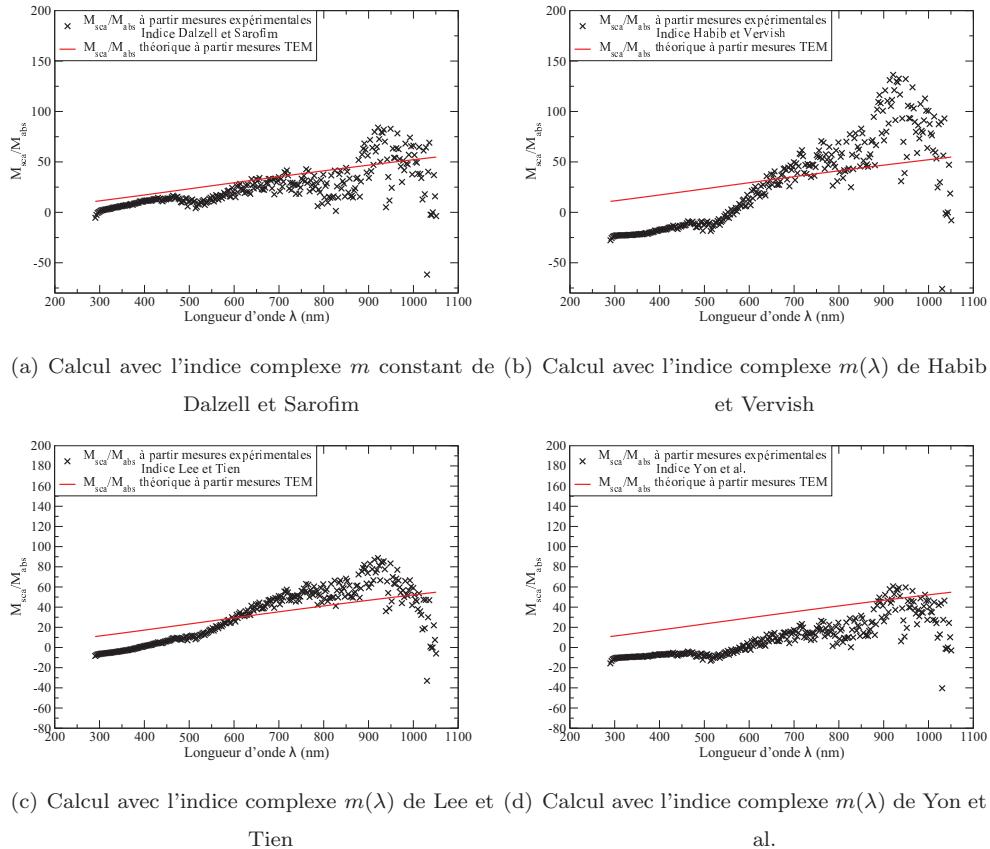


FIGURE IV.8 – Influence du choix des propriétés optiques sur le calcul du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$ , calculé à partir de la mesure expérimentale à 8 cm pour différents indices complexes

## IV.5 Application de la méthode d'inversion à des spectres d'extinction mesurés à différentes hauteurs dans la flamme de référence

Dans cette section, nous allons tenter d'appliquer la méthodologie d'inversion précédemment décrite à différentes hauteurs dans la flamme de diffusion d'éthylène de référence. Cependant, nous venons de constater que la connaissance des propriétés optiques est nécessaire afin de pouvoir inverser le spectre d'extinction. Nous nous proposons donc d'évaluer les propriétés optiques des suies générées dans cette flamme à 8 cm. En effet, à cette hauteur, nous disposons des informations nécessaires à une telle inversion.

Puis, nous appliquerons notre méthode d'inversion à différentes hauteurs de la flamme en faisant l'hypothèse que les propriétés optiques ne varient pas en fonction de la position verticale dans cette flamme. Enfin, nous discuterons de la validité de cette dernière hypothèse.

### IV.5.1 Détermination de $E(m)$ et $F(m)$ à 8 cm

Pour déterminer la dépendance spectrale des deux fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$  nous utiliserons la méthodologie employée par Yon et al. (2011). Elle repose sur le modèle de dispersion de Lorentz & Drude qui permet, par un nombre réduit de paramètres, l'évaluation de la dépendance spectrale de l'indice complexe de réfraction ou encore des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$ . La méthodologie consiste à rechercher trois paramètres  $[n_t, n_c, g_2]$  du modèle de Lorentz & Drude qui permettent, connaissant la distribution de taille des suies et leurs propriétés morphologiques, de faire correspondre le spectre d'extinction calculé par la RDG-FA au spectre mesuré expérimentalement.

Dans le cadre de la présente étude, de façon analogue, nous recherchons les paramètres  $[n_t, n_c, g_2]$  du modèle de dispersion qui permettent au rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  extrait de la mesure expérimentale de se confondre à la courbe théorique de ce rapport évaluée à partir de la distribution de taille connue. En d'autres termes, nous recherchons les trois paramètres du modèle de Lorentz & Drude qui permettent d'ajuster les croix de la figure IV.8 avec la courbe continue dans la gamme de longueurs d'onde délimitée par  $\lambda = 310$  nm et 425 nm. Cette recherche de paramètres est effectuée au sens des moindres carrés à l'aide du logiciel Scilab<sup>2</sup>. Les résultats sont présentés en figure IV.9.

La figure IV.10 présente la dépendance spectrale des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$  trouvées par cette méthode, ainsi que d'autres valeurs de la littérature. Étant donné que l'ajustement n'a été possible que sur une petite gamme de longueurs d'onde, les résultats des propriétés optiques ne sont présentés que sur cette plage de longueurs d'onde.

Les paramètres de dispersion du modèle de Lorentz & Drude ainsi déterminés sont reportés dans le tableau IV.5. Les valeurs des paramètres du modèle de dispersion trouvées ici semblent relativement éloignées des valeurs déterminées par les autres auteurs mentionnés. En outre la fonction  $E(m)$  présente

2. <http://www.scilab.org/>

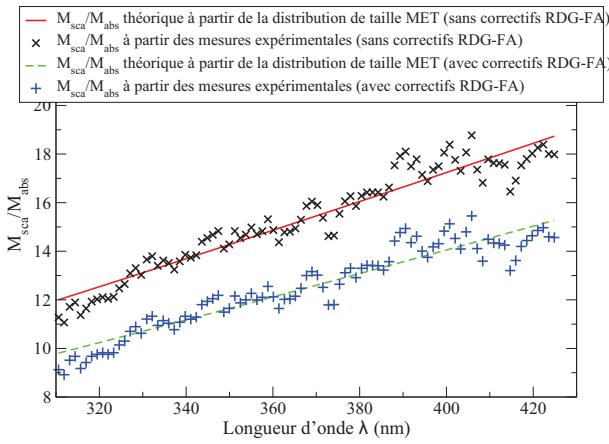
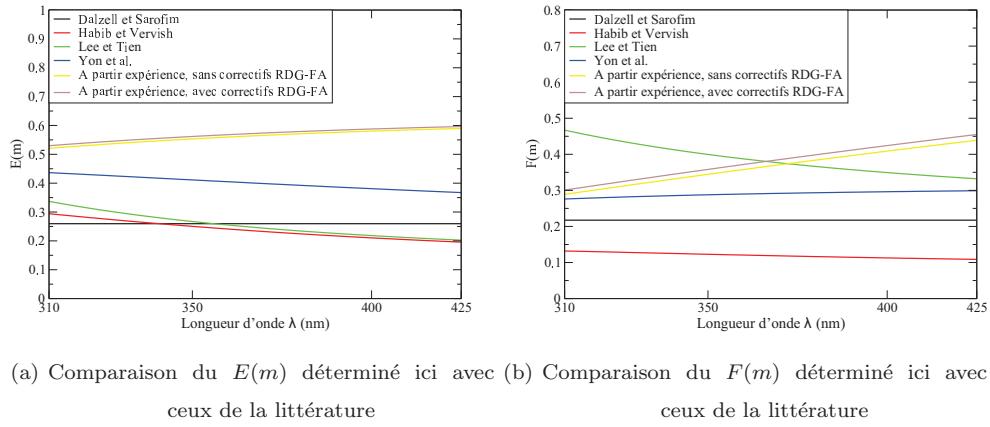


FIGURE IV.9 – Détermination de l’indice optique  $m$  par ajustement au rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  expérimental en tenant compte ou pas des correctifs à la RDG-FA



(a) Comparaison du  $E(m)$  déterminé ici avec (b) Comparaison du  $F(m)$  déterminé ici avec  
ceux de la littérature    ceux de la littérature

FIGURE IV.10 –  $E(m)$  et  $F(m)$  déterminés expérimentalement

Tableau IV.5 – Paramètres du modèle de dispersion et comparaison avec les valeurs de la littérature

	$n_t$ ( $\times 10^{28} m^{-3}$ )	$n_c$ ( $\times 10^{27} m^{-3}$ )	$g_2$ ( $\times 10^{15} s^{-1}$ )
Habib et Vervish	2,00	0,70	7,25
Lee et Tien	4,88	4,00	5,60
Yon et al.	5,23	4,71	14,4
Flamme d’éthylène 8 cm sans correctifs RDG-FA	6,97	23,54	26,65
Flamme d’éthylène 8 cm avec correctifs RDG-FA	7,20	23,95	26,99

une légère croissance là où les autres résultats de la littérature indiquent plutôt une légère décroissance à ces faibles longueurs d'onde (voir figure IV.10). Néanmoins, les ordres de grandeurs des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$  sont tout à fait respectés. On observe également que sur cette plage de longueurs d'onde, les propriétés optiques obtenues ne sont pas affectées par l'utilisation ou non des termes correctifs de la RDG-FA. Ceci est un élément rassurant quant à l'utilisation des propriétés optiques obtenues par Yon et al. (2011) dans le chapitre III.1.

Il est possible que le triplet de paramètres du modèle de Lorentz & Drude ainsi déterminé n'ait pas de sens physique propre sans rendre possible l'ajustement d'autres paramètres de ce modèle. Néanmoins, les courbes  $E(m)$  et  $F(m)$  qui en résultent (figure IV.10) doivent être proches de la réalité du fait de la très bonne concordance obtenue dans la figure IV.9. Il faut cependant noter que les propriétés optiques ainsi déterminées peuvent différer des propriétés optiques réelles dans la mesure où les résultats présentés sont susceptibles de compenser les erreurs associées à la détermination des autres paramètres (morphologie et distribution de taille).

#### IV.5.2 Exploitation des mesures expérimentales réalisées à différentes hauteurs dans la flamme

Nous allons maintenant supposer que cet indice optique, représentatif des suies prélevées à 8 cm, reste identique à toutes hauteurs de la flamme. De cette façon, nous pouvons rechercher, à partir des mesures de turbidimétrie présentées dans le paragraphe IV.1, les paramètres des distributions de taille à toutes les hauteurs de la flamme. Nous ferons également l'hypothèse que  $D_p$  et  $D_f$  ne varient pas non plus.

L'extraction du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  pour la plage de longueurs d'onde où ce rapport est linéaire, c'est à dire entre 310 nm et 425 nm, est faite sur le spectre normalisé à  $\lambda_0 = 1043$  nm avec les propriétés optiques précédemment déterminées. On effectue ensuite une régression linéaire sur cette partie affine du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  afin de déterminer l'équation de la droite associée. De cette équation de droite, on détermine les valeurs de  $M_{sca}/M_{abs}$  aux deux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 310$  nm et  $\lambda_2 = 425$  nm, ce qui permet d'en déduire les paramètres  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  (voir IV.16). Pour chaque hauteur étudiée (de 3 à 13 cm au dessus du brûleur), les régressions linéaires sont assez satisfaisantes. Un exemple de régression affine obtenu pour le prélèvement à 4 cm avec et sans corrections de la RDG-FA est présenté en figure IV.11, les autres sont reportées en annexe D. En légende est présentée l'équation de la droite rouge de régression linéaire. Enfin, le tableau IV.6 contient les différentes valeurs de  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  issues des régressions linéaires ainsi que les paramètres correspondants des distributions log-normales.

Dans le tableau IV.6, on voit qu'il n'a pas été possible de déterminer  $D_{g,geo}$  et  $\sigma_{g,geo}$  à toutes les hauteurs. En effet, dans certains cas, les paramètres  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  ne se croisent pas sur la cartographie ou sont trop grands pour être représentés sur les cartographies (voir les cartographies figures IV.7). Nous l'avons vu précédemment, nous avons fait de très fortes hypothèses en supposant que  $D_p$ ,  $D_f$ ,  $E(m)$  et  $F(m)$  restaient constants tout au long de la flamme. Ces hypothèses sont donc vraisemblablement non valides aux petites hauteurs et aux grandes hauteurs. L'inversion n'est finalement possible qu'autour de

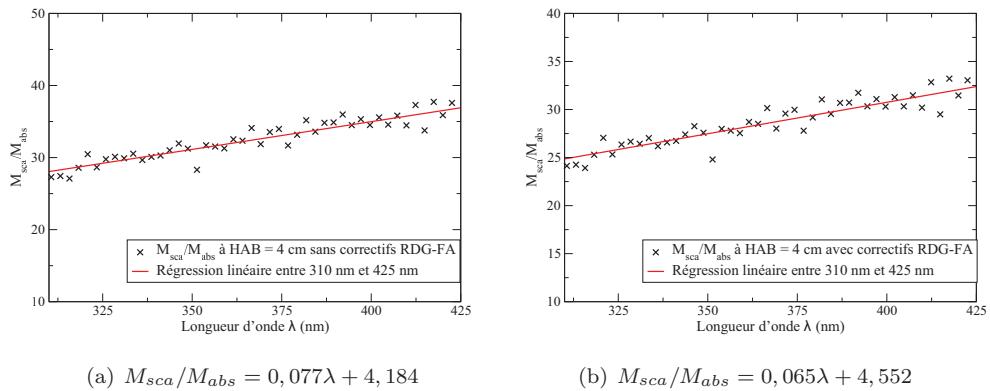


FIGURE IV.11 – Régressions linéaires du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  à 4cm afin de déterminer les paramètres de distributions de taille

Tableau IV.6 – Calculs de  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  et détermination des paramètres de la distribution de taille

HAB	Prise en compte RDG-FA	$\alpha_{ext}$	$\beta_{ext}$	$D_{g,geo}$	$\sigma_{geo}$
3 cm	non	12,61	52,47	-	-
3 cm	oui	11,15	47,44	-	-
4 cm	non	8,85	32,48	-	-
4 cm	oui	7,53	28,62	-	-
5 cm	non	10,91	28,94	-	-
5 cm	oui	9,45	25,29	-	-
6 cm	non	7,43	19,03	-	-
6 cm	oui	6,13	15,94	-	-
7 cm	non	7,31	16,93	-	-
7 cm	oui	6,03	14,01	-	-
9 cm	non	6,97	15,39	56,2	2,78
9 cm	oui	5,69	12,57	50	3
10 cm	non	7,14	15,83	126,2	2,13
10 cm	oui	5,85	12,96	149,7	1,97
11 cm	non	7,11	16,05	218,4	1,53
11 cm	oui	5,82	13,16	260	1
12 cm	non	5,62	13,68	72,4	2,24
12 cm	oui	4,40	10,90	110,7	1,7
13 cm	non	0,95	11,04	-	-
13 cm	oui	-0,008	3,26	-	-

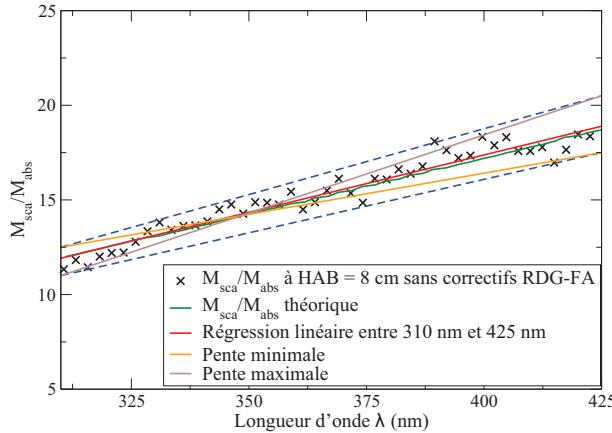


FIGURE IV.12 – Analyse de la sensibilité de la méthode proposée

8 cm, là où les paramètres morphologiques et optiques ont le plus de chances d'être proches de ceux déterminés à 8 cm.

Toutefois, même à ces hauteurs où nous avons pu déterminer des paramètres de distributions de taille, les résultats ont l'air erronés. Nous avions mesuré la distribution de taille en diamètre de mobilité grâce au DMS (résultats présentés dans la partie II.2.1) à toutes les hauteurs de flamme. Nous nous attendions donc à une augmentation du mode de la distribution avec la hauteur, et à une relative constance de l'écart-type. Ce qui n'est pas du tout le cas ici, l'écart-type varie et le mode de la distribution est en dents de scie. De plus, la prise en compte ou non des correctifs de la RDG-FA (choix de la cartographie utilisée pour reporter  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$ ) conduit à des résultats assez différents, notamment en termes d'écart-types géométriques.

Au delà des hypothèses faites sur la connaissance et la constance à toutes les hauteurs des propriétés optiques et morphologiques des suies, nous allons montrer que cette méthode est limitée par son extrême sensibilité. En effet, nous reportons sur la figure IV.12 les résultats obtenus à 8 cm où tous les paramètres sont supposés connus. On y retrouve les valeurs du rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  extrait de la mesure expérimentale d'extinction, la courbe ajustée de ces points (en rouge) et d'équation  $\frac{M_{sca}}{M_{abs}} = 0,0606\lambda - 6,873$  ainsi que la courbe théorique attendue (en vert) qui découle de l'analyse MET. On constate que ces deux droites sont très proches et pourtant, une fois reportées dans la cartographie d'inversion (figure IV.13), elles conduisent à des distributions très différentes. En effet, par régression affine, on trouve  $D_{g,geo} = 56,5$  nm et  $\sigma_{g,geo} = 2,78$  (point noir sur la cartographie) alors que la distribution obtenue par analyse MET est caractérisée par  $D_{g,geo} = 117$  nm et  $\sigma_{g,geo} = 2,1$ . (point vert sur la cartographie).

Cette sensibilité est due au fait que les courbes d'iso-valeurs de  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  sur la cartographie sont presque tangentes. Ainsi, un faible écart sur le calcul d'un des deux paramètres entraîne un écart important sur la détermination du mode ou de l'écart-type de la distribution de taille.

Sur la figure IV.12, nous avons également tracé les droites correspondant aux pentes « maximale » et « minimale » possibles avec le nuage de points représentant le rapport  $M_{sca}/M_{abs}$  obtenu à 8 cm. Ces

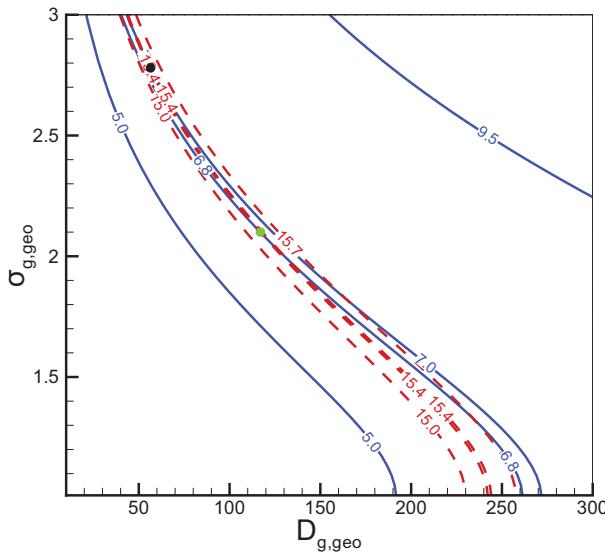


FIGURE IV.13 – Evaluation de la sensibilité de la méthode -  $\alpha_{ext}$  en traits bleus pleins et  $\beta_{ext}$  en traits rouges pointillés

deux droites permettent l'estimation d'un encadrement des paramètres  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  associés au bruit expérimental de mesure du spectre d'extinction. On détermine ainsi qu'à 8 cm, le paramètre  $\alpha_{ext}$  est compris entre 5 et 9,5 et que le paramètre  $\beta_{ext}$  est compris entre 15 et 15,75. Les iso-valeurs associées sont reportées dans la cartographie figure IV.13. On observe que l'intersection entre ces encadrements d'iso-valeurs ne permet pas d'isoler un mode et un écart-type de la distribution de taille. Au contraire, on observe que des diamètres géométriques compris entre 50 et 250 nm peuvent être déterminés avec des écart-type géométriques compris entre 1 et 3.

En plus de la nécessité de connaître précisément les propriétés optiques et morphologiques des suies, ce dernier résultat montre que la sensibilité de l'inversion est telle qu'il faudrait une précision de mesure expérimentale du spectre d'extinction difficilement accessible.

#### IV.5.3 Approximation de la variation de $E(m)$ le long de la flamme d'éthylène

Dans la partie précédente, nous avons fait l'hypothèse que les propriétés optiques des suies ne variaient pas le long de la flamme. A l'aide des extinctions spécifiques présentées en figure IV.2(a), nous allons montrer que cette hypothèse n'est pas tout à fait respectée, surtout au bas de la flamme.

Nous avons vu qu'aux longueurs d'onde élevées, la contribution de la diffusion dans la mesure d'extinction des suies devient négligeable. Dans ce cas, et en ignorant les termes correctifs proposés pour l'absorption, l'expression du coefficient d'extinction se réduit au premier terme de l'équation IV.6 et peut se réduire à l'expression suivante :

$$K_{ext} = \frac{6\pi f_v E(m)}{\lambda} \quad (\text{IV.17})$$

où  $f_v$  est la fraction volumique de suie. On observe donc que moyennant la connaissance de la masse

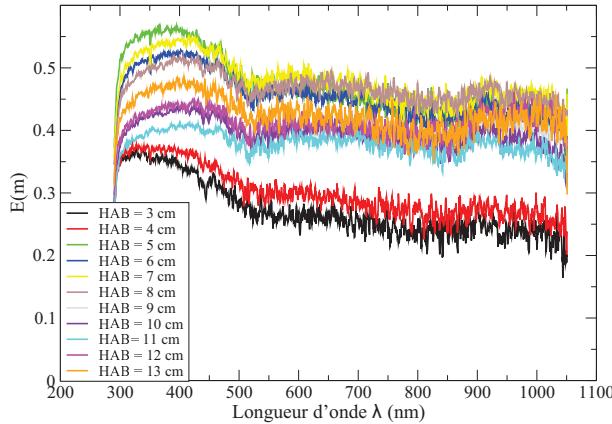


FIGURE IV.14 – Détermination du  $E(m)$  à différentes hauteurs de la flamme d'éthylène

volumique des suies  $\rho$ , la valeur de  $E(m)$  peut se déduire de l'extinction spécifique  $\sigma_s$  IV.2 :

$$E(m) = \frac{\sigma_s \lambda \rho}{6\pi} \quad (\text{IV.18})$$

Les résultats de la figure IV.2(a) permettent donc une évaluation de la fonction d'absorption aux grandes longueurs d'onde. Les résultats sont reportés dans la figure IV.14 en considérant  $\rho = 1,74 \text{ g/cm}^3$ .

On voit nettement sur cette figure IV.14 que  $E(m)$  varie avec la hauteur de flamme. En effet, les valeurs prises par  $E(m)$  aux plus grandes longueurs d'ondes ne convergent pas vers une seule et unique valeur. On distingue des propriétés d'absorption plus faibles en bas de flamme ( $E(m) \approx 0,25$ ), là où la suie est *fraîche* et des valeurs plus élevées à partir de 5 cm n'évoluant plus avec la hauteur dans la flamme ( $E(m) \approx 0,4$ ) pour des particules de suie plus *matures*.

## IV.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié la possibilité de déterminer la distribution de taille d'une population d'agrégats fractals de type suie à partir de la mesure d'extinction spectrale. Le dispositif utilisé (source lumineuse, gamme spectrale, optiques...) est identique à la configuration précédemment utilisée pour des objets diffusants de type sprays (propriétés optiques connues), pour lesquels la technique a fait ses preuves. Une méthodologie d'inversion a été élaborée permettant, à l'aide de cartographies, de déterminer la distribution de taille des particules de suie. Cette méthodologie repose sur la théorie de la RDG-FA (corrigée ou non) et nécessite la connaissance préalable d'un nombre important de paramètres (type de loi de distribution,  $D_p$ ,  $D_f$ ,  $k_f$  et  $m(\lambda)$ ). Il s'avère que l'inversion des spectres d'extinction mesurés pour les nanoparticules de suie par cette méthode demeure délicate. En effet, pour cette gamme de longueurs d'onde et avec la méthodologie d'analyse proposée dans ce travail, on observe que :

- la prédominance de l'absorption de la lumière par les suies réduit le domaine spectral contenant l'information liée à la distribution de taille aux petites longueurs d'onde, là où précisément la limite de l'hypothèse de Rayleigh utilisée par le RDG-FA est atteinte ;

- les propriétés optiques et leur dépendance spectrale doivent être connues avec précision. Or la variabilité des indices complexes rencontrés dans la littérature ainsi que la variation même de ces derniers au sein d'une flamme atteste de la difficulté de résoudre ce problème.
- Enfin, nous avons montré que, même en connaissant les propriétés optiques et morphologiques des suies, la méthode d'inversion proposée est extrêmement sensible aux paramètres  $\alpha_{ext}$  et  $\beta_{ext}$  qui permettent l'inversion. Cette sensibilité est mise en évidence par les cartographies d'inversion.

Il apparaît que, pour la gamme spectrale utilisée et tant que les propriétés optiques des particules de suie ne pourront être mieux connues, l'exploitation de la mesure de turbidimétrie n'est pas adaptée à la détermination de distribution de taille pour les particules de suie. L'utilisation de cette technique pour des plus petites longueurs reste à envisager mais de telles mesures ne pourront plus être exploitées avec la RDG-FA, la limite de Rayleigh étant dépassée.

Cette technique de mesure, de par sa grande dépendance aux propriétés optiques des particules, est un moyen de déterminer les propriétés optiques, si la mesure d'extinction est couplée à une mesure granulométrique.

# Chapitre V

## Exploitation des mesures de diffusion angulaire

### Sommaire

---

V.1 Mesures de diffusion angulaire dans la flamme de référence . . . . .	128
V.2 Présentation de la méthode $\ll R_g^* \gg$ . . . . .	129
V.3 Validation expérimentale de la méthode sur deux sources d'agrégats . . . . .	138
V.4 Application de la méthode . . . . .	143
V.5 Conclusion . . . . .	148

---

Nous avons vu dans le premier chapitre (partie I.6.2) que plusieurs auteurs ont développé des méthodes afin de déterminer la distribution de taille d'agrégats fractals à partir de la mesure de diffusion angulaire. Dans la plupart des cas, cette mesure est associée à une mesure d'extinction et de nombreux paramètres doivent être fixés ( $D_p$ ,  $f_v$ ,  $D_f$ ,  $k_f$ ,  $m$ , famille de loi de distribution).

Nous proposons dans ce chapitre une méthode, reposant sur le calcul intermédiaire d'un rayon de giration  $R_g^*$ , permettant d'inverser les mesures de diffusion angulaire afin de déterminer une distribution de taille. Cette méthode nécessite beaucoup moins de paramètres que les études précédentes. En effet, outre la mesure angulaire de l'intensité diffusée par les particules, seules la dimension fractale  $D_f$  et le type de loi de distribution sont nécessaires pour déterminer une distribution de taille avec cette méthode.

Des mesures de diffusion angulaire ont été faites à plusieurs hauteurs dans la flamme d'éthylène de référence. Elles sont présentées dans la première partie de chapitre. Le principe de la méthode proposée est explicité dans une deuxième partie et validé dans une troisième partie de ce chapitre sur des agrégats de PALAS et des suies de la flamme d'éthylène. Enfin la méthode est appliquée sur des particules générées par le CAST dans la quatrième partie de ce chapitre.

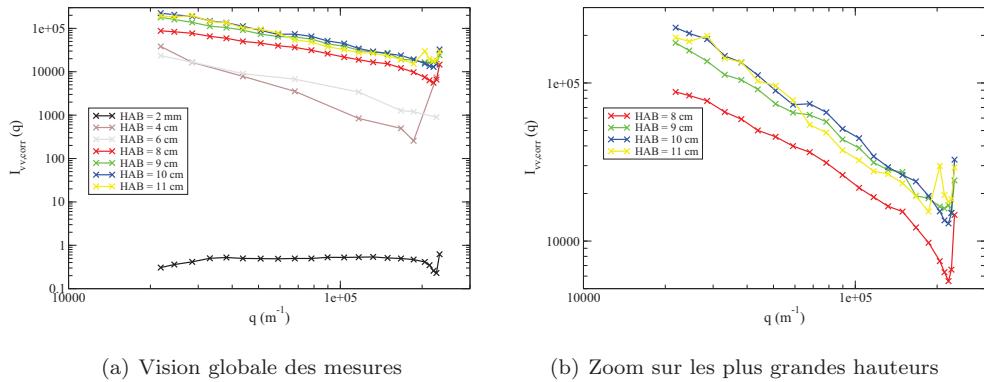


FIGURE V.1 – Mesures de diffusion angulaire à différentes hauteurs au-dessus du brûleur (HAB) –  
 $I_{vv,corr} = \frac{I_{vv}^{suie}}{I_{vv}^{C_2H_4}} \sin(\theta)$

## V.1 Mesures de diffusion angulaire dans la flamme de référence

Le banc utilisé pour effectuer les mesures de diffusion angulaire est présenté dans la partie II.3.2 de ce manuscrit. Des mesures de diffusion angulaire ont été faites à plusieurs hauteurs dans la flamme de référence (présentée dans la partie II.2.1). Les résultats de ces mesures sont présentés dans la figure V.1.

Dans cette figure, l'intensité collectée est corrigée des effets de la variation du volume de mesure ( $V_M \propto 1/\sin(\theta)$ ) et divisée par le signal récolté à  $90^\circ$  par la diffusion d'un jet gazeux d'éthylène (sans combustion)  $I_{vv}^{C_2H_4}$  :

$$\frac{I_{vv}^{suie}(\theta)\sin(\theta)}{I_{vv}^{C_2H_4}} = \frac{K_{vv}^{suie}(\theta)}{\frac{N_a P}{RT} \frac{dC_{vv}^{C_2H_4}}{d\Omega}} \quad (\text{V.1})$$

où  $N_a$  représente la constante d'Avogadro et  $P$  et  $T$  les conditions de pression et de température du gaz d'éthylène injecté. L'intérêt d'une telle représentation est qu'elle permet une évaluation quantitative de  $K_{vv}^{suie} = N^{agg} \frac{dC_{vv}^{C_2H_4}}{d\Omega}$  si  $P$ ,  $T$  et  $\frac{dC_{vv}^{C_2H_4}}{d\Omega}$  sont connus. Dans notre cas,  $P = 1$  bar,  $T = 300$  K. Dans ces conditions thermodynamiques la quantité  $\frac{N_a P}{RT} \frac{dC_{vv}^{C_2H_4}}{d\Omega}$  est proche de  $10,2 \times 10^{-6}$  m\$^{-1}\$.str\$^{-1}\$, valeur évaluée par Sorensen (2001) pour un éclairement à 514,5 nm.

Dans la figure V.1, on observe qu'à 2 mm de la buse d'injection, en condition de flamme, le signal diffusé est relativement indépendant de l'angle (cette observation est typique de la diffusion Rayleigh, voir partie I.5.3) et son intensité est quasiment égale à celle diffusée par le jet d'éthylène sans combustion. A cette hauteur, le signal diffusé est donc issu de l'interaction de la lumière avec les molécules d'éthylène et aucune suie n'est encore formée. A 4 cm au dessus du brûleur, on observe une décroissance angulaire du signal avec l'angle de diffusion accompagnée d'une forte augmentation de l'intensité diffusée (jusqu'à 30 000 fois l'intensité du jet gazeux). Cette augmentation du signal diffusé est associée à la croissance des agrégats et à l'augmentation de leur concentration numérique  $N^{agg}$ . La décroissance angulaire est un marqueur de la présence d'agrégats de plus en plus grands puisque le facteur de forme tend vers un comportement en régime de puissance. À partir de 9 cm au dessus du brûleur, ce comportement semble se stabiliser (voir figure V.1(b)).

Sur l'ensemble des courbes, on observe une remontée du signal aux plus grands angles. Ceci n'est

pas dû à la normalisation par un volume de mesure théorique non représentatif de la réalité, puisque le minimum d'intensité observé se décale légèrement avec la hauteur au dessus du brûleur. Aux grands angles, cette structure est révélatrice de la présence d'objets de petites tailles. Si un tel comportement peut être observé en SAXS pour les échelles caractéristiques de la taille des sphérules primaires  $D_p$ , il paraît peu vraisemblable que ces dernières puissent affecter le spectre de diffusion obtenu à 532 nm. Cependant, certaines études proposant une évaluation numérique du facteur de forme ont pu mettre en évidence une telle remontée aux grands angles (voir Lattuada et al. (2003)). On note par ailleurs que le volume de mesure devient très grand aux grands angles de diffusion. Le signal récolté résulte alors de la diffusion d'une population plus importante. Comme le volume de mesure devient grand par rapport à l'échelle caractéristique des régions de la flamme, la population peut ne plus être homogène en taille. Les particules situées en périphérie de flamme, qui sont de plus grandes tailles, peuvent participer au signal de diffusion. Le signal en est alors affecté. Le signal capté aux grands angles pourraient donc être celui diffusé par une population plus grande qu'aux petits angles. C'est ce qui pourrait expliquer la remontée aux grands angles.

Étant donné que cette flamme a été étudiée de façon approfondie à 8 cm, nous avons apporté un soin particulier à la mesure de diffusion angulaire à cette hauteur. La méthode d'inversion proposée ci-après sera appliquée à cette hauteur.

## V.2 Présentation de la méthode $\ll R_g^* \gg$

Le principe de la méthode consiste tout d'abord à déterminer, pour chaque angle de diffusion étudié, un rayon de giration  $R_g^*(\theta)$  qui correspond à une population monodisperse en taille diffusant de la même manière que la population polydisperse étudiée. C'est ensuite cette fonction  $R_g^*(\theta)$ , qui sera exploitée afin de déterminer les paramètres de la distribution de taille.

### V.2.1 Définition de la fonction $R_g^*$

La RDG-FA (voir partie I.5.5) relie l'intensité diffusée par une population de particules à la section efficace de diffusion des agrégats. On rappelle cette relation dans l'équation suivante :

$$I_{vv} \propto I_0 N^{agg} V_M(\theta) \frac{dC_{vv}^a}{d\Omega} \propto I_0 N^{agg} V_M(\theta) \int_0^\infty N_p^2 \frac{dC_{vv}^p}{d\Omega} f(q^2 R_g^2) p(R_g) dR_g \quad (\text{V.2})$$

Le ratio de dissymétrie (voir partie I.6.1.2), noté ici  $\Psi(\theta)$ , est le rapport entre l'intensité diffusée et collectée à un angle  $\theta$  et celle collectée à un angle de référence  $\theta_{ref}$ , en corrigeant des variations du volume de mesure entre ces deux angles :

$$\Psi(\theta) = \frac{I_{vv}(\theta) \sin(\theta)}{I_{vv}(\theta_{ref}) \sin(\theta_{ref})} = \frac{\int N_p^2 f(q^2 R_g^2) p(R_g) dR_g}{\int N_p^2 f(q_{ref}^2 R_g^2) p(R_g) dR_g} \quad (\text{V.3})$$

Comme le montre l'équation V.3, ce rapport élimine toute dépendance à l'intensité du laser, à la concentration en particules mais également à la section efficace de diffusion des sphérules primaires  $\frac{dC_{vv}^p}{d\Omega}$ , grandeur

qui dépend de la taille des sphérules primaires et de l'indice optique de réfraction des particules de suie.

En remplaçant  $N_p^2$  dans l'équation V.2 par son expression en fonction de  $R_g$  (relation déterminée grâce à l'équation de la loi fractale, équation I.10), l'équation V.3 devient également indépendante du préfacteur  $k_f$ . En effet  $k_f$  est simplifié lors du calcul du ratio  $\Psi(\theta)$  :

$$\Psi(\theta) = \frac{\int R_g^{2D_f} f(q^2 R_g^2) p(R_g) dR_g}{\int R_g^{2D_f} f(q_{ref}^2 R_g^2) p(R_g) dR_g} \quad (\text{V.4})$$

Ce rapport de dissymétrie est donc une fonction qui ne dépend que de la distribution de taille des particules de suie exprimée en termes de rayon de giration  $R_g$  et du choix d'un facteur de forme  $f(q, R_g)$  qui impose lui-même la connaissance de la dimension fractale  $D_f$ .

Si les agrégats étudiés sont monodisperses, alors  $\Psi(\theta)$  devient uniquement proportionnel au ratio des facteurs de structure  $f(q^2 R_g^2)/f(q_{ref}^2 R_g^2)$ , qui est fonction des angles de diffusion ( $\theta$  et  $\theta_{ref}$ ) et du rayon de giration des agrégats. L'inversion de ce rapport conduit à la détermination du rayon de giration de cette population monodisperse tel que cela a été présenté et exploité dans les sections I.6.1.2 et III.2.

Lorsque la population est polydisperse, 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 les mêmes propriétés de diffusion que la population polydisperse étudiée, c'est à dire la même fonction  $\Psi(\theta)$  :

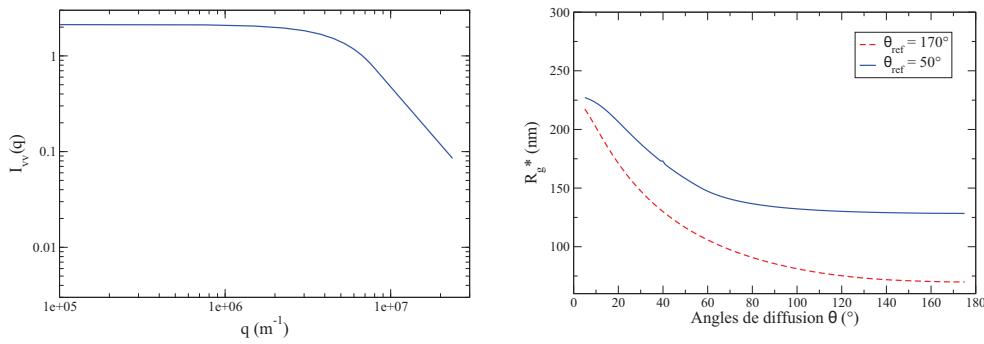
$$\Psi(\theta) = \frac{f(q, R_g^*)}{f(q_{ref}, R_g^*)} \quad (\text{V.5})$$

Avec cette définition, la fonction  $R_g^*$  peut être évaluée par un calcul numérique pour chaque angle de diffusion  $\theta$ , sans avoir besoin de présupposer le régime de diffusion des agrégats considérés.

Lorsque la population est monodisperse,  $R_g^*(\theta)$  est supposé indépendant de l'angle de diffusion et doit correspondre au rayon de giration réel de la population étudiée.

Dans le cas d'une population polydisperse, la fonction  $R_g^*(\theta)$  décroît avec l'angle de diffusion (voir figure V.2(b)), indiquant un degré de polydispersion de la population d'agrégats étudiée. Plus la population sera polydisperse, c'est-à-dire, dans le cas d'une distribution de taille suivant une loi log-normale, plus l'écart-type  $\sigma_{g,geo}$  sera grand, plus la fonction  $R_g^*(\theta)$  sera décroissante. La valeur de  $R_g^*(\theta)$  dépend également de l'angle  $\theta_{ref}$  choisi pour la normalisation du signal (voir figure V.2(b)). Cet angle doit être choisi petit car, dans le cas contraire,  $R_g^*$  ne peut pas être calculé pour les angles où toutes les particules diffusent dans le régime de puissance (pour la même raison que dans le chapitre III partie III.2 où  $R_{g,max}$  a été déterminé à partir du ratio de dissymétrie).

En imposant une fonction de distribution (ici log-normale) dans l'équation V.4, on peut calculer de manière théorique le rapport de dissymétrie puis, grâce à l'équation V.5, en déduire le rayon de giration équivalent  $R_g^*(\theta)$ . Les résultats sont présentés dans la figure V.2(b). La courbe continue bleue représente  $R_g^*(\theta)$  pour les paramètres de la distribution de taille de référence de notre étude (c'est à dire pour notre flamme de référence à HAB = 8 cm, voir partie II.2.1)  $D_{g,geo} = 117$  nm,  $\sigma_{geo} = 2,1$  et  $D_f = 1,73$ , pour



(a) Signal théorique de diffusion angulaire, en (b) Calcul de la fonction  $R_g^*$  à partir du signal  $I_{vv}$   
fixant  $D_{g,geo} = 117$  nm,  $\sigma_{geo} = 2,1$ , ci-contre, avec deux  $\theta_{ref}$  différents  
 $D_f = 1,73$  et  $\lambda = 532$  nm

FIGURE V.2 –  $I_{vv}$  et  $R_g^*$  théoriques

un  $\theta_{ref} = 50^\circ$  à  $\lambda = 532$  nm, et la courbe en pointillés rouges, la courbe de  $R_g^*$  dans les mêmes conditions mais pour  $\theta_{ref} = 170^\circ$ .

### V.2.2 Relation entre $R_g^*$ et la méthode RDG-PFA proposée par Dobbins et Koylu

Nous avons vu dans le chapitre I que Dobbins et Megaridis (1991) puis Köylü et Faeth (1994) en 1994, ont développé une méthode appelée RDG-PFA (Rayleigh-Debye-Gans for Polydisperse Fractal Aggregates) pour tenir compte de la polydispersion des particules. Leur approche repose sur la détermination de deux rayons de giration représentatifs respectivement du régime de Guinier (équation I.68) et du régime de puissance (équation I.69).

Ces deux rayons correspondent au calcul du rayon  $R_g^*(\theta)$  respectivement aux petits et aux plus grands angles pour  $\theta_{ref} = 0^\circ$ , comme l'illustre la figure V.3. La fonction  $R_g^*(\theta)$  représentée sur la figure V.3 a été calculée avec les mêmes paramètres que ceux présentés précédemment (paramètres morphologiques et de distribution de taille de la hauteur de référence HAB = 8 cm), mais avec  $\theta_{ref} = 0^\circ$ .

En effet, en prenant  $\theta_{ref} = 0^\circ$ , la fonction  $f(q_{ref}, R_g)$  est égale à 1 et, en combinant les équations V.3 et V.5, on obtient l'équation suivante qui reprend exactement l'équation de base de la RDG-PFA (équation I.67) avec  $R_g^{*2} = \overline{R_g^2}$  :

$$\int N_p^2 f(q^2 R_g^2) p(R_g) dR_g = \overline{N_p^2} \times f(q^2 R_g^{*2}) \quad (\text{V.6})$$

L'approche  $R_g^*$  peut donc être vue comme une généralisation de la RDG-PFA, puisque nous pouvons calculer le rayon représentatif  $R_g^*$  pour chaque angle de diffusion sans présupposer d'un régime de diffusion particulier pour chacun de ces angles. Le second avantage de notre approche est qu'il n'est plus nécessaire d'extrapoler la mesure à  $0^\circ$ , puisque, dans notre approche,  $\theta_{ref}$  peut être différent de 0.

Le calcul de cette fonction  $R_g^*$  permet une mise en évidence qualitative de la polydispersion en taille des particules de suie. Son amplitude est une indication directe de la taille « globale » de ces particules.

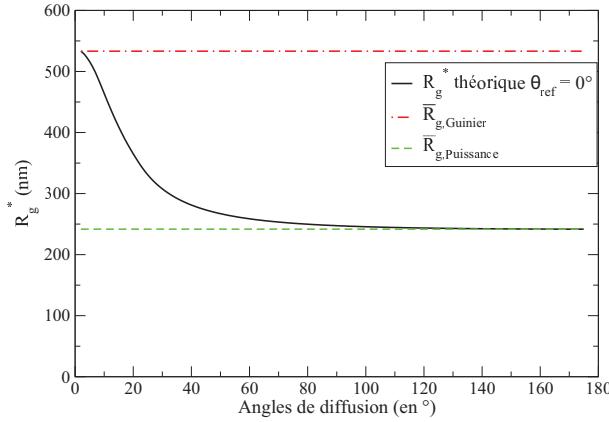


FIGURE V.3 – Comparaison des rayons représentatifs proposés par Dobbins et Köylü avec notre  $R_g^*$  calculé avec  $\theta_{ref} = 0^\circ$

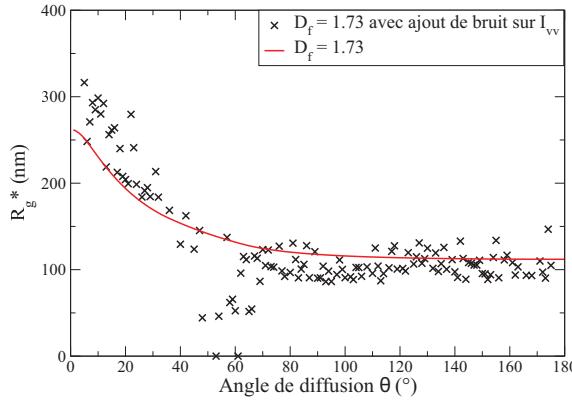


FIGURE V.4 – Impact du bruit de mesure sur la fonction  $R_g^*$

Nous allons voir par la suite qu'il est possible d'inverser cette fonction pour déterminer les paramètres de la distribution de taille des suies.

### V.2.3 Évaluation de la sensibilité de la fonction $R_g^*$ aux incertitudes de mesures

Pour évaluer la sensibilité de la fonction  $R_g^*$  aux incertitudes de mesures de l'intensité de diffusion, un calcul de  $R_g^*$  a été fait en ajoutant un bruit gaussien, avec un écart-type de 20%, à l'intensité calculée présentée dans la figure V.2(a). Les résultats sont présentés avec des croix noires sur la figure V.4, la courbe continue rouge étant la courbe théorique sans bruit de mesure avec un  $\theta_{ref} = 50^\circ$ .

On observe que la fonction  $R_g^*$  calculée avec du bruit s'éloigne fortement de la courbe théorique sans bruit autour de l'angle de référence. Ce calcul a été effectué plusieurs fois, avec le même écart-type sur le bruit gaussien (20%), et la même tendance a été trouvée à chaque fois. La fonction  $R_g^*$  est donc sensible aux incertitudes de mesures autour de l'angle  $\theta_{ref}$  ( $\pm 15^\circ$ ).

### V.2.4 Méthode d'inversion de la fonction $R_g^*$ afin de retrouver une distribution de taille

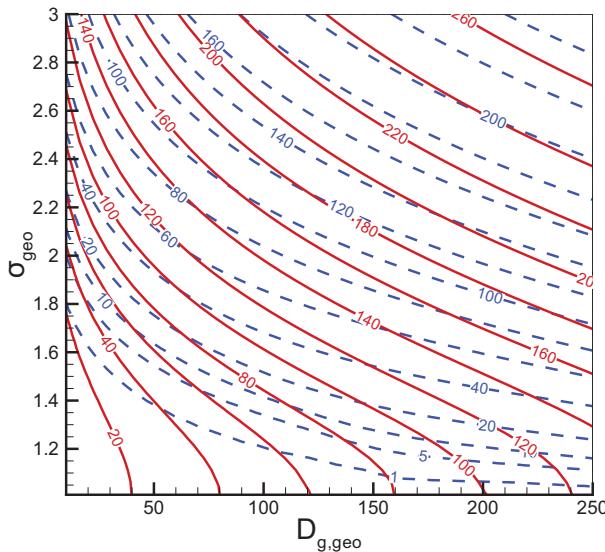
Nous allons maintenant voir comment déterminer pratiquement les paramètres de la distribution de taille à partir d'une fonction  $R_g^*$ . De la même manière que dans la partie IV.4.1, nous définissons deux nouveaux paramètres  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  qui vont nous permettre de définir  $D_{g,geo}$  et  $\sigma_{g,geo}$ . Ils sont définis comme suit :

$$\alpha_{sca} = R_{g1}^* - R_{g2}^* \quad (\text{V.7})$$

$$\beta_{sca} = \frac{R_{g1}^* + R_{g2}^*}{2} \quad (\text{V.8})$$

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

Les paramètres  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  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 V.4. 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 V.5. Ces deux valeurs de  $R_g^*$  connues, on peut calculer les valeurs de  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  qui correspondent à cette distribution de taille. Cette démarche est faite pour un ensemble réaliste de couples  $(D_{g,geo}, \sigma_{g,geo})$  délimitant la figure V.5.



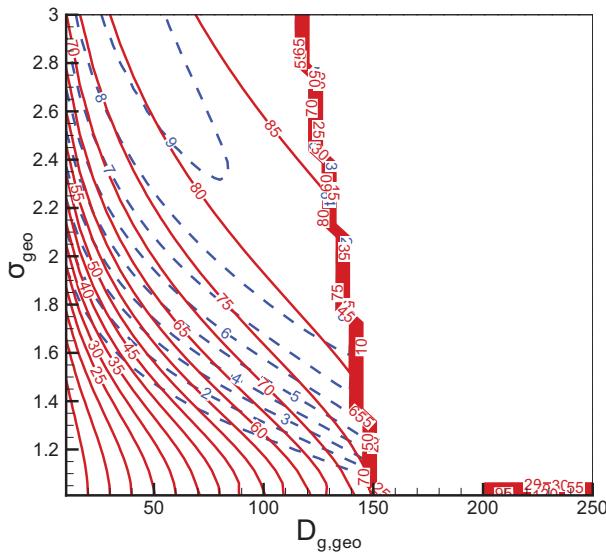


FIGURE V.6 – Cartographie de  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  construite à partir de  $I_{vv, theo}$  pour  $D_f = 1,73$  et construite avec un mauvais choix d'angles :  $\theta_1 = 90^\circ$ ,  $\theta_2 = 130^\circ$  et  $\theta_{ref} = 100^\circ$  —  $\alpha_{sca}$  en traits bleus pointillés et  $\beta_{sca}$  en traits continus rouges —

en trait plein correspond à une valeur de  $\beta_{sca}$ . On voit clairement sur cette cartographie que les courbes d'iso-valeurs de  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  se croisent chacune une seule fois. Un couple  $(\alpha_{sca}, \beta_{sca})$  correspond donc à un unique couple  $(D_{g,geo}, \sigma_{geo})$ .

En mesurant l'intensité diffusée par une population d'agrégats à trois angles ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_{ref}$ ), on peut ainsi obtenir un couple  $(\alpha_{sca}, \beta_{sca})$  qui permet, via une cartographie comme celle représentée par la figure V.5, de définir les paramètres de la distribution de taille de la population d'agrégats étudiée.

Cette cartographie montre que pour  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_{ref}$  bien choisis et pour les valeurs de  $(D_{g,geo}, \sigma_{geo})$  présentées sur cette cartographie, le problème d'inversion du signal de diffusion angulaire pour retrouver une distribution de taille est bien posé, comme l'avait montré par une méthode mathématique complexe Burr et al. (2011) (voir partie I.6.2). L'utilisation d'une cartographie permet de montrer clairement que l'inversion est unique, pour une dimension fractale fixée.

Si  $\theta_1$  et  $\theta_{ref}$  sont choisis trop grands, la plage mesurable pour  $(D_{g,geo}, \sigma_{geo})$  sera réduite, car une grande partie des particules diffusera dans le régime de puissance à ces angles. L'information sur la taille ne sera plus accessible et la cartographie ne sera donc pas définie, comme le montre la figure V.6.

Si, pour une raison quelconque, le choix des angles ne peut pas se faire librement (ou si la population étudiée est composée d'agrégats trop grands qui diffusent en régime de puissance dès les plus petits angles à la longueur d'onde considérée) et que l'utilisateur souhaite tout de même tenter de définir les paramètres d'une distribution de taille à partir de la mesure de diffusion angulaire, il pourra adapter la longueur d'onde du laser utilisé. La frontière entre le régime de Guinier et le régime de puissance dépendant de  $qR_g$  ( $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$ ), en augmentant la longueur d'onde  $\lambda$  le régime de puissance sera atteint pour des particules plus grosses.

- Pour résumer, le choix des trois angles  $\theta_{ref}$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  doit être fait en respectant les critères ci-dessous :
- $\theta_{ref}$  doit être suffisamment petit pour que les particules diffusent en régime de Guinier à cet angle ;
  - $\theta_1$  et  $\theta_2$  ne doivent pas être choisis trop proches de  $\theta_{ref}$  (voir figure V.4) ;
  - $\theta_1$  et  $\theta_2$  doivent être choisis les plus éloignés possible l'un de l'autre, afin d'avoir une bonne précision sur le paramètre  $\alpha_{sca}$ .

En plus de ces critères, pour des raisons pratiques, d'autres contraintes peuvent être ajoutées concernant le choix des trois angles. Il est en effet compliqué d'avoir des mesures de diffusion angulaire fiables aux petits angles (le détecteur ne peut être dans l'axe du laser, et s'il en est trop proche il y a alors des problèmes de réflexions sur le support du détecteur, qui brouillent considérablement la mesure) et aux grands angles (le détecteur ne peut pas être positionné à des angles proches de  $180^\circ$  puisque l'encombrement du dispositif de détection « bloquerait » la propagation du faisceau laser).

Nous proposons donc les ordres de grandeur suivant pour les angles de diffusion  $\theta_{ref}$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  afin de déterminer une distribution de taille des particules de suie, avec une longueur d'onde de  $\lambda = 532$  nm :

- $30^\circ < \theta_{ref} < 60^\circ$
- $7^\circ < \theta_1 < \theta_{ref}$  et au moins  $15^\circ$  plus petit que  $\theta_{ref}$
- $\theta_{ref} < \theta_2 < 160^\circ$  et au moins  $15^\circ$  plus grand que  $\theta_{ref}$

### V.2.5 Sensibilité à la dimension fractale $D_f$

La connaissance de la dimension fractale  $D_f$  est nécessaire pour le calcul de la fonction  $R_g^*$  ou pour l'élaboration des cartographies d'inversion. Nous allons par conséquent étudier dans cette sous-section l'impact de la dimension fractale sur la détermination des paramètres de distribution de taille.

Nous avons calculé un signal de diffusion théorique, correspondant à notre cas de référence pour les paramètres de la distribution de taille, avec une dimension fractale arrondie à  $D_f = 1,7$ . Dans un premier temps, nous évaluons la sensibilité du calcul de la fonction  $R_g^*$  à partir du signal théorique en considérant, pour le calcul de cette fonction, trois dimensions fractales différentes 1,65, 1,7 et 1,75. Les fonctions  $R_g^*$  ainsi obtenues sont présentées dans la figure V.7.

On voit sur cette figure V.7 que les trois fonctions  $R_g^*$  sont très proches. Cela montre que le calcul de la fonction  $R_g^*$  est robuste vis-à-vis de la dimension fractale. Ceci est attendu puisque cette fonction est principalement évaluée à partir du régime de Guinier qui ne dépend pas de la dimension fractale.

Nous étudions maintenant l'influence de la dimension fractale sur la cartographie d'inversion. La figure V.8 montre les trois cartographies superposées, en bleu pour  $D_f = 1,65$ , en vert pour  $D_f = 1,7$  et en noir pour  $D_f = 1,75$ .

On observe sur cette figure que, dans la partie inférieure gauche de la cartographie qui correspond aux populations constituées de petits agrégats, l'inversion est peu sensible à la dimension fractale. Ceci provient une nouvelle fois du fait que la population ne diffuse qu'en régime de Guinier et donc que la dimension fractale n'intervient pas. Au contraire, plus le mode de la distribution ou plus l'écart-type augmentent, plus une part importante de la population diffuse en régime de puissance, faisant intervenir

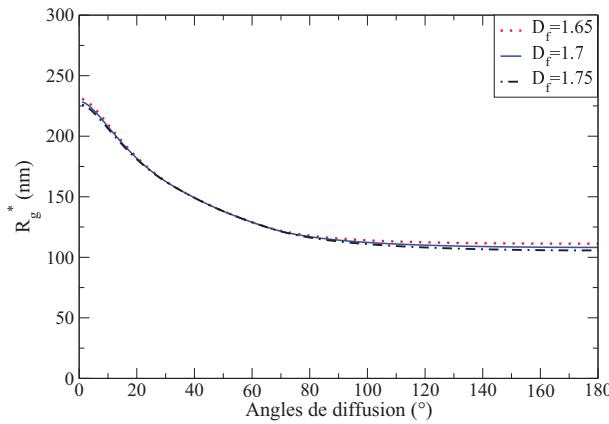


FIGURE V.7 – Calcul de la fonction  $R_g^*(\theta)$  à partir d'un même signal de diffusion angulaire d'une population ayant  $D_f = 1,7$ , mais calculée avec trois  $D_f$  différents

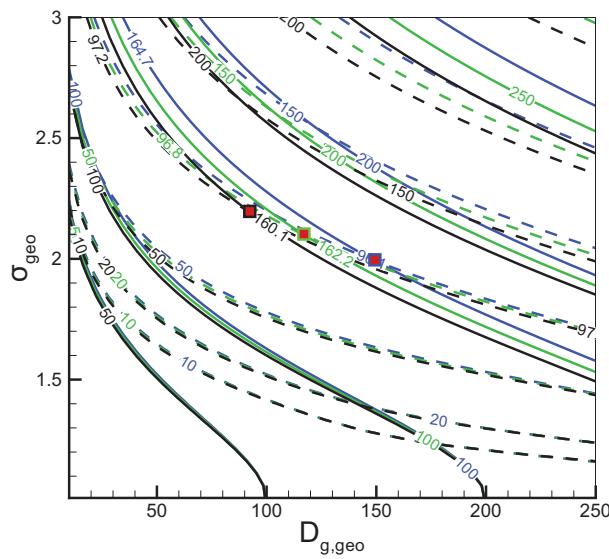


FIGURE V.8 – Superposition de trois cartographies calculées avec trois dimensions fractales différentes, en bleu  $D_f = 1,65$ , en vert  $D_f = 1,7$  et en noir  $D_f = 1,75$  —  $\alpha_{sca}$  en traits pleins et  $\beta_{sca}$  en pointillés —

la dimension fractale.

Sur la figure V.8, sont également représentées par des carrés rouges les intersections des couples  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  issus des courbes  $R_g^*$  présentées dans la figure V.7, calculées pour les dimensions fractales 1,65, 1,7 et 1,75 et pour les angles  $\theta_1 = 15^\circ$  et  $\theta_2 = 120^\circ$ . Ces couples ( $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$ ) sont également reportés dans le tableau V.1. Ces couples doivent être interprétés à l'aide des cartographies associées aux différentes dimensions fractales considérées (lignes bleues, vertes et noires). Les valeurs correspondantes pour  $D_{g,geo}$  et  $\sigma_{geo}$  sont reportées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 – Impact de  $D_f$  sur l'utilisation des cartographies pour déterminer les paramètres de la distribution de taille d'une population d'agrégats.

$D_f$	$\alpha$ (nm)	$\beta$ (nm)	$D_{g,geo}$ (nm)	$\sigma_{geo}$
1,65	96,1	164,7	149	2,0
1,70	96,8	162,1	117	2,1
1,75	97,2	160,1	93	2,2

Bien que les courbes  $R_g^*$  semblent très proches dans la figure V.7, le calcul des paramètres  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  donne des valeurs légèrement différentes pour ces deux paramètres. L'impact sur la détermination des paramètres de la distribution de taille est important, surtout sur le mode géométrique  $D_{g,geo}$  de la distribution de taille. Afin d'illustrer l'influence de la méconnaissance de la dimension fractale sur la méthodologie proposée d'inversion, nous avons reporté dans la figure V.9 les trois distributions de taille déterminées en inversant le signal théorique de diffusion généré avec  $D_f = 1,7$ , en considérant, pour le calcul d'inversion, les dimensions fractales de 1,65, 1,7 et 1,75. Cette figure représente également la distribution de taille initialement imposée pour la génération du signal de diffusion théorique correspondant à la distribution de taille déterminée par analyse des clichés à la hauteur de référence HAB = 8 cm (présentée en partie II.2.1).

La figure V.9 illustre bien l'influence de l'incertitude sur la dimension fractale à considérer pour l'inversion, notamment sur le mode de la distribution ainsi déterminée. Cependant, on observe de façon qualitative, que l'erreur qui en découle (en faisant varier  $D_f$  de 1,65 à 1,75) semble être du même ordre que le biais statistique associé à l'analyse des clichés MET.

Cependant, la méthode est sensible à la connaissance de la dimension fractale. Il faudra tenter de déterminer cette dernière avec le maximum de précision possible afin de ne pas rajouter cette erreur aux erreurs expérimentales de mesures de diffusion angulaire.

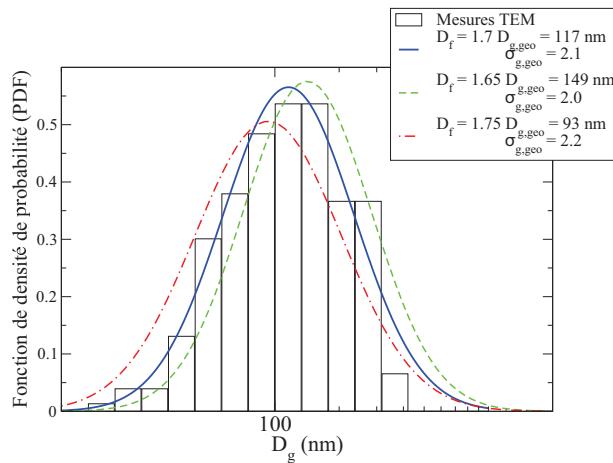


FIGURE V.9 – Comparaison des distributions de taille déterminées avec une incertitude sur  $D_f$  et la distribution de taille expérimentale déterminée par analyse de clichés

### V.3 Validation expérimentale de la méthode sur deux sources d'agrégats

Dans cette section, nous allons valider notre méthode reposant sur l'évaluation de la fonction  $R_g^*$  sur des particules monodisperses de PALAS (voir section III.2) puis sur une population de particules polydispersée générées par notre flamme de référence à HAB = 8 cm. Ces deux sources de particules ont été caractérisées dans la section II.2.

#### V.3.1 Validation sur une population monodisperse

La première étape de notre validation consiste à vérifier que la fonction  $R_g^*$  a le comportement attendu lorsqu'on la calcule à partir de la diffusion angulaire d'une population monodisperse. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le comportement attendu est de trouver une fonction  $R_g^*$  constante, quel que soit l'angle de diffusion.

Pour cela, nous avons utilisé les mesures de diffusion angulaire qui ont été faites dans le cadre de la validation du modèle  $\beta$ , présentées dans la partie III.2. En effet, nous avons à notre disposition des mesures de diffusion angulaire sur des agrégats générés par le PALAS (voir la partie II.2.2 pour la description des agrégats de PALAS et la figure III.17 pour la présentation de ces mesures) qui ont été sélectionnées grâce à un DMA avant d'effectuer la mesure de diffusion angulaire. Les mesures ont été faites pour des diamètres de mobilité de 166 nm, 206 nm, 322 nm et 398 nm.

La mesure qui a été effectuée sur le plus grand diamètre de mobilité ne permet pas le calcul de la fonction  $R_g^*$ , car toutes les particules diffusent en régime de puissance. Le calcul de la fonction  $R_g^*$  donne donc des valeurs incohérentes (de l'ordre de  $10^{-56}$  nm). Cette mesure va nous servir à définir la dimension fractale des particules de PALAS, qui est de  $D_f = 1,61$  (voir partie III.2).

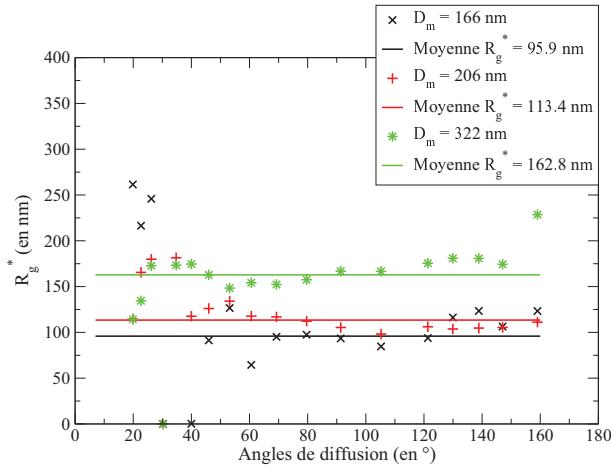


FIGURE V.10 – Calcul des fonctions  $R_g^*$  pour des agrégats générés par le PALAS sélectionnés en diamètre de mobilité par le DMA avec  $\theta_{ref} = 30^\circ$  et  $D_f = 1.61$

Tableau V.2 – Comparaison du  $D_m$  imposé par le DMA avec les  $D_g$  trouvés par la méthode du  $R_g^*$  et prédits par le modèle  $\beta$  (voir annexe A)

	$D_m=166 \text{ nm}$	$D_m=206 \text{ nm}$	$D_m = 322 \text{ nm}$
$D_g \text{ (nm)} \text{ à partir du } R_g^*$	191,8	226,8	325,6
$D_g \text{ (nm)} \text{ à partir du modèle } \beta$	202	248	344
<b>Écart au modèle <math>\beta</math></b>	5%	8,5%	5,3%

Pour les trois autres diamètres, le régime de puissance n'est pas complètement établi, et le calcul de la fonction  $R_g^*$  est donc possible. Pour ces calculs, nous avons considéré  $\theta_{ref} = 30^\circ$ . Les résultats sont présentés dans la figure V.10. Les traits pleins représentent les moyennes des valeurs de  $R_g^*$ , déterminées en ignorant les points proches de  $\theta_{ref}$ .

À la vue de cette figure V.10 plusieurs remarques peuvent être faites :

- on retrouve bien la hiérarchie attendue grâce à la fonction  $R_g^*$  :  $R_g^*(D_m = 166 \text{ nm}) < R_g^*(D_m = 206 \text{ nm}) < R_g^*(D_m = 322 \text{ nm})$ .
- les valeurs de  $R_g^*(D_m = 166 \text{ nm})$  sont dispersées, il est difficile de conclure que cette fonction est constante. Mais si on regarde la courbe de diffusion angulaire expérimentale dont sont déduites les valeurs de  $R_g^*$  (voir la figure III.17), elle semblait déjà bruitée. La courbe expérimentale n'est donc pas suffisamment fiable.
- Pour  $R_g^*(D_m = 206 \text{ nm})$  et  $R_g^*(D_m = 322 \text{ nm})$ , si on oublie les points aux petits angles (trop proches de  $\theta_{ref}$ ), les valeurs de la fonction  $R_g^*$  sont quasiment constantes.

Les valeurs moyennes des rayons de giration obtenues ici sont très proches de celles prédites par le modèle  $\beta$  (présentées dans le tableau III.5 et rappelées ici dans le tableau V.2).

Ces premiers résultats sont très encourageants. En effet, à partir de mesures sur une population monodisperse nous avons bien retrouvé une fonction  $R_g^*(\theta)$  quasiment constante pour deux des mesures.

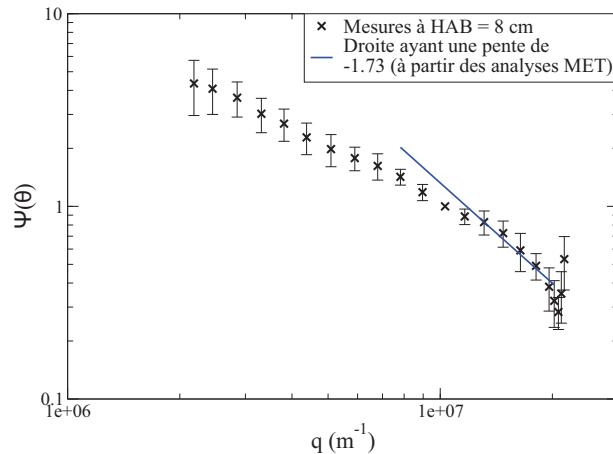


FIGURE V.11 – Signal moyen  $\Psi(\theta)$  avec  $\theta_{ref} = 50^\circ$  pour la flamme d'éthylène à HAB = 8 cm

En ce qui concerne les valeurs des rayons de giration associées, nous observons qu'elles sont tout à fait cohérentes avec les diamètres de mobilité correspondants à notre modèle  $\beta$ . Le contraire aurait été surprenant étant donné que ce modèle a été validé avec ces mêmes particules et avec la mesure de diffusion angulaire. La hiérarchisation des valeurs de la fonction  $R_g^*$  ainsi déterminée respecte tout à fait la sélection de mobilité.

### V.3.2 Validation sur une population polydisperse

Des mesures de diffusion angulaire ont été faites à différentes hauteurs dans la flamme et ont été présentées dans la partie V.1. Nous nous intéressons ici particulièrement à celles faites à HAB = 8 cm. En effet, à cette position, nous connaissons la distribution de taille en rayon de giration obtenue à partir de l'analyse de clichés MET. De cette façon, la comparaison entre l'inversion du signal de diffusion et la distribution de taille obtenue par analyse d'image sera directe et ne nécessitera pas l'emploi d'un modèle  $\beta$ .

Plusieurs mesures ont été effectuées à 8 cm dans la flamme d'éthylène et sept ont été retenues. La courbe de diffusion angulaire moyenne, normalisée à  $50^\circ$ , est présentée dans la figure V.11. Les barres d'erreur représentent l'écart-type évalué à chaque angle de mesure.

Malgré les précautions de prises (détaillées dans le chapitre II), les mesures sont assez dispersées. La figure V.11 présente également une droite bleue qui a une pente de -1,73, ce qui correspond à la dimension fractale déterminée par analyse MET pour nos suies d'éthylène. On observe que, compte tenu de notre courbe, la détermination de la dimension fractale par la mesure de diffusion angulaire n'aurait pas été aisée. Le régime de puissance n'est pas clairement établi, et la détermination de la dimension fractale aurait été hasardeuse. Nous utiliserons dans la suite  $D_f = 1,73$ .

A partir de cette courbe  $\Psi(\theta)$ , nous pouvons calculer la fonction  $R_g^*$  en suivant la procédure expliquée dans la partie V.2. La fonction  $R_g^*$  est calculée pour chaque série de mesure de diffusion (avec  $\theta_{ref} = 50^\circ$ ). Pour chaque angle de diffusion, la valeur moyenne de  $R_g^*$  est calculée ainsi que l'écart-type associé. Les

moyennes sont symbolisées par des croix et les écarts-types par des barres dans la figure V.12. On observe bien une forte décroissance de cette fonction symptomatique de la polydispersion de l'aérosol considéré.

Dans la partie II.2.1, nous avions vu que les mesures sur clichés MET pouvaient être approximées par une loi log-normale ( $D_{g,geo} = 117 \text{ nm}$  et  $\sigma_{g,geo} = 2,1$ ) ou par une loi self-preserving ( $\widetilde{D}_g = 143 \text{ nm}$  et  $\lambda_{SP} = 0,16$ ). En considérant ces deux distributions, il est possible de générer de façon théorique le signal diffusé normalisé  $\Psi$  correspondant, ainsi que les fonctions  $R_g^*$  qui en découlent. Ces deux courbes théoriques issues de l'analyse de clichés MET sont reportées dans la figure V.12.

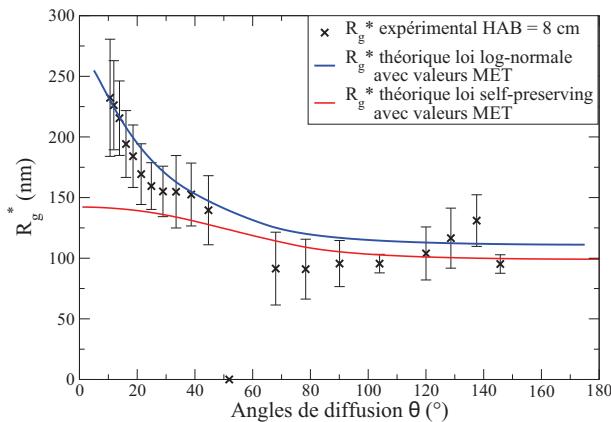


FIGURE V.12 – Comparaison de la fonction  $R_g^*(\theta)$  calculée à partir des mesures expérimentales et de deux signaux de diffusion théorique avec des lois de distribution de taille différentes —  $\theta_{ref} = 50^\circ$

La figure V.12 nous permet de trancher clairement quant à la nature de la distribution de taille des particules dans la flamme éthylène à HAB = 8 cm. En effet, la fonction  $R_g^*$  calculée à partir de la loi self-preserving (courbe rouge sur le graphique) n'a pas du tout le même comportement que celle issue de nos mesures expérimentales. Ceci n'avait pas été mis en évidence de façon aussi claire par l'analyse des clichés MET (voir la figure II.9(b)).

Nous pouvons donc affirmer que nous sommes en présence de particules de suie respectant une loi de distribution de taille de type log-normale.

En comparant la fonction  $R_g^*$  théorique (calculée à partir d'une loi log-normale) à la fonction  $R_g^*$  déduite de nos mesures expérimentales, on observe que les deux courbes se ressemblent : la forme globale est similaire, ainsi que l'amplitude générale.

Pour trouver les paramètres de la fonction de distribution de taille à partir de nos mesures, les paramètres  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  sont calculés (avec  $\theta_1 = 15^\circ$  et  $\theta_2 = 120^\circ$ ), puis interprétés à l'aide d'une cartographie construite avec  $\theta_1 = 15^\circ$ ,  $\theta_2 = 120^\circ$ ,  $\theta_{ref} = 50^\circ$  et  $D_f = 1,73$ . Les résultats sont présentés dans le tableau V.3.

Les paramètres de la distribution de taille trouvés à partir de la valeur moyenne de la fonction  $R_g^*$  ne correspondent pas exactement à ceux obtenus par analyse de clichés MET. Les deux distributions sont représentées dans la figure V.13. Il faut toutefois noter que la détermination d'une distribution par analyse de clichés MET a elle-même ses limites et peut être remise en cause. En effet, elle repose sur un

Tableau V.3 – Paramètres de la distribution de taille déterminés expérimentalement par analyse de clichés MET et par inversion du signal de diffusion ( $\theta_1 = 15^\circ$ ,  $\theta_2 = 120^\circ$ ,  $\theta_{ref} = 50^\circ$  et  $D_f = 1,73$ )

Technique de mesure	$\alpha$ (nm)	$\beta$ (nm)	$D_{g,geo}$ (nm)	$\sigma_{geo}$
Valeurs MET	96,8	162,1	117	2,1
Valeurs SLS	76,1	155,7	181	1,7

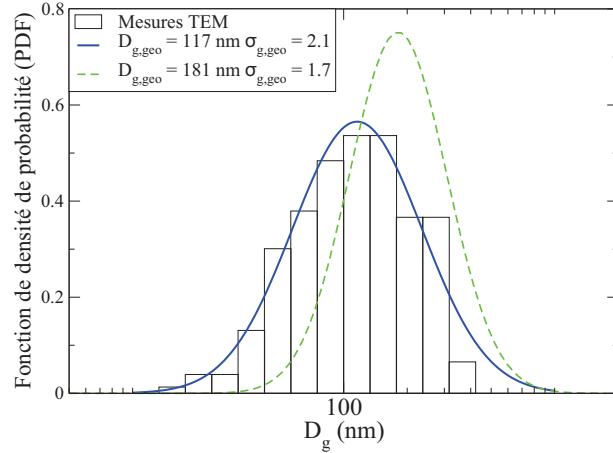


FIGURE V.13 – Comparaison entre la distribution de taille déterminée par analyse de clichés MET et celle déterminée par notre méthode  $R_g^*$

nombre fini de clichés (dans notre cas 200 images qui ont permis de mesurer 244 agrégats). Avec un plus grand nombre d'images, la distribution de taille déterminée pourrait être différente. Il faut également se rappeler que la loi utilisée pour convertir les images 2D seuillées en rayon de giration 3D (voir équation II.4) est également associée à des incertitudes. Il a été également observé que le conditionnement des grilles, le vieillissement des particules ainsi que le mode de prélèvement peut influencer fortement la distribution de taille mesurée par cette technique (Ouf et al., 2011).

Pour toutes ces raisons, nous avons voulu comparer notre technique de mesure à une autre méthode de référence : le DMS. En effet, dans la partie II.2.1, nous avons présentés des mesures DMS effectuées sur la flamme d'éthylène à différentes hauteurs. Nous utilisons ici le modèle  $\beta$  présenté dans l'annexe A afin de comparer la distribution de taille déterminée par la méthode  $R_g^*$  puis celle obtenue par analyse MET, après conversion en diamètre de mobilité, avec la mesure effectuée par le granulomètre DMS. Cette comparaison est présentée en figure V.14.

Pour cette comparaison, le modèle  $\beta$  (partie III.2) a été utilisé avec les paramètres  $D_f = 1,73$ ,  $D_p = 35,9$  nm obtenus par l'analyse MET. Le paramètre  $N_p^*$  est fixé à 15. Le paramètre  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty)$ , qui correspond au préfacteur issu de la loi fractale exprimée en diamètre de mobilité, n'est pas clairement identifié dans la littérature. Nous avons donc recherché ce paramètre de façon à obtenir le meilleur accord possible entre les distributions exprimées en diamètre de giration (MET et  $R_g^*$ ) converties en diamètre de mobilité et la mesure DMS. Ces conversions sont présentées dans la figure V.14.

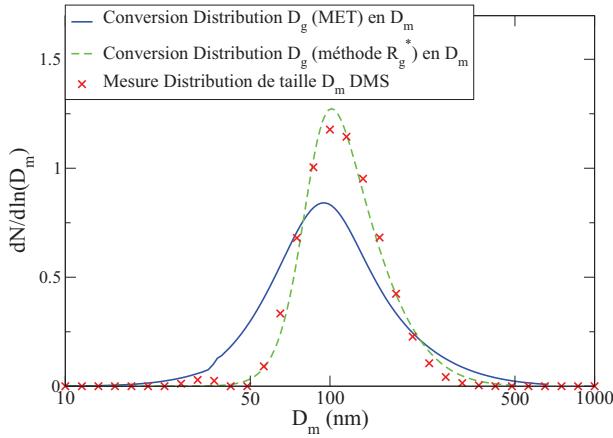


FIGURE V.14 – Comparaison entre la distribution de taille déterminée par DMS et celle déterminée par notre méthode  $R_g^*$ , convertie en diamètre de mobilité

Pour la conversion depuis la distribution MET, la courbe obtenue correspond à  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = 2,85$ , ce qui conduit à un  $\beta_\infty = 1,5$ . Pour la conversion de la distribution obtenue par la méthode  $R_g^*$ , l'optimisation conduit à  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = 4,66$ , soit une valeur de  $\beta_\infty$  de 2. Cette dernière valeur de  $\beta_\infty$  est un peu élevée. Néanmoins, les ordres de grandeurs obtenus dans ces deux cas sont tout à fait réalistes.

Par contre, la comparaison des distributions converties en diamètre de mobilité représentées dans la figure V.14 montre clairement une forte ressemblance entre les distributions issues de la méthode  $R_g^*$  et DMS, ce qui n'est pas le cas pour la distribution issue de l'analyse MET. Si l'on se repose sur le modèle  $\beta$  (validé sur les particules de PALAS) et qu'on considère la mesure DMS comme un juge de paix afin de départager les résultats issus de la mesure granulométrique MET et par diffusion angulaire, alors on peut considérer que la méthode développée dans ce travail est pertinente.

La méthode présentée permet donc de déterminer les deux paramètres de la fonction de densité de probabilité :  $D_{g,geo}$  et  $\sigma_{g,geo}$  (dans le cas d'une loi log-normale) à partir de l'intensité diffusée relative, mais ne permet pas d'accéder à la concentration en nombre de particules  $N^{agg}$ . Si l'on injecte ces paramètres dans l'équation qui modélise l'intensité absolue diffusée par la population de suie (équation V.2), on peut remonter à la densité particulaire  $N^{agg}$ . Pour cela il faut exploiter l'intensité absolue (figure V.1) et connaître les paramètres supplémentaires suivants :  $F(m)$  et  $D_p$  (pour le calcul de  $\frac{dC_{vv}^p}{d\Omega}$ ) ainsi que  $k_f$ ,  $P$ ,  $T$  et  $\frac{dC_{vv}^{C_2H_4}}{d\Omega}$ .

## V.4 Application de la méthode

La validation de la méthode de mesure a été conduite dans la flamme d'éthylène à 8 cm. Pour cette validation, un nombre important de mesures de diffusion angulaire ont été faites pour tenir compte des fluctuations de la flamme. Le même soin n'a pas été apporté aux mesures effectuées aux autres hauteurs dans cette même flamme (présentées dans la partie V.1) et les signaux ainsi obtenus n'ont pas permis

d'extraire des courbes  $R_g^*$  suffisamment fiables pour déterminer les distributions de taille à différentes hauteurs dans cette flamme. Pour cette raison, nous avons entrepris d'appliquer notre méthode d'inversion à un aérosol standard et dont la génération est beaucoup plus stable : le CAST, présenté dans la partie II.2.3.

Les différents points de fonctionnement du CAST retenus dans cette étude ont été présentés en partie II.2.3. Des mesures granulométriques à l'aide du DMS ont été réalisées (figure II.13 du chapitre II) mais la caractérisation morphologique des agrégats générés pour ces différents points de fonctionnement n'a pas été réalisée.

Des mesures de diffusion angulaire ont été réalisées sur les six points du CAST étudiés. On a observé que la diffusion angulaire mesurée sur le point 6 est quasiment plate (après correction du volume de mesure théorique), ce qui indique que les particules sont petites devant la longueur d'onde (régime de Rayleigh). De plus, la mesure de distribution de taille par le DMS pour le point 6, indique que ces particules sont en très grand nombre, et de diamètre de mobilité de 50 nm. Le point 6 est donc composé de nombreuses particules *a priori* non agrégées, conduisant à un signal de diffusion robuste. Nous utiliserons ce signal pour normaliser les mesures effectuées pour les autres configurations de CAST, ce qui revient ainsi à corriger les signaux par un volume de mesure déterminé expérimentalement.

Les points 4 et 5 sont également associés à de petites particules (figure II.13) qui ne permettent certainement pas aux suies de révéler pleinement leur nature fractale. Ces points ne sont donc pas considérés pour l'inversion.

Restent donc les points 1, 2 et 3, qui semblent générer des particules d'assez grandes tailles ( $> 50$  nm) et dont les mesures de diffusion angulaire (normalisées par le point 6) ont un comportement typique des signaux diffusés par des agrégats fractals. Ces mesures sont présentées dans la figure V.15. On note que ces mesures sont de très bonne qualité en comparaison à celles obtenues dans la flamme de référence. En effet, les courbes sont remarquablement continues. Pour ces points de fonctionnement du CAST, les distributions de taille en  $D_m$  peuvent être approximées par une loi log-normale afin de déterminer les paramètres  $D_{m,geo}$  et  $\sigma_{m,geo}$ , présentés dans le tableau V.4.

Tableau V.4 – Paramètres des distributions de taille des points du CAST déterminées grâce au DMS et à la méthode  $R_g^*$

Technique de mesure	Paramètres loi log-normale	Point 1	Point 2	Point 3
DMS	$D_{m,geo}$ (en nm)	86	71	56
	$\sigma_{geo}$	1,31	1,32	1,33
SLS	$D_{g,geo}$ (en nm)	131	74	25
	$\sigma_{geo}$	1,61	1,66	1,99

Le calcul de la fonction  $R_g^*$  a été fait à partir des mesures de diffusion angulaire de la figure V.15, pour  $\theta_{ref} = 50^\circ$ . La dimension fractale n'a pas été déterminée, et le régime de puissance pour les trois points considérés n'est pas assez établi pour qu'elle puisse être déterminée par le signal de diffusion angulaire (on

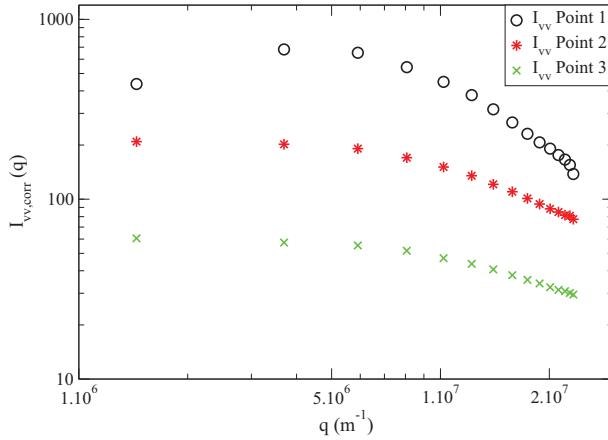


FIGURE V.15 – Mesures de diffusion angulaire sur les points 1, 2 et 3 du CAST corrigées du volume de mesure (point 6) –  $I_{vv,corr}(q) = \frac{I_{vv,measure}(PointX)}{I_{vv,measure}(Point6)}$

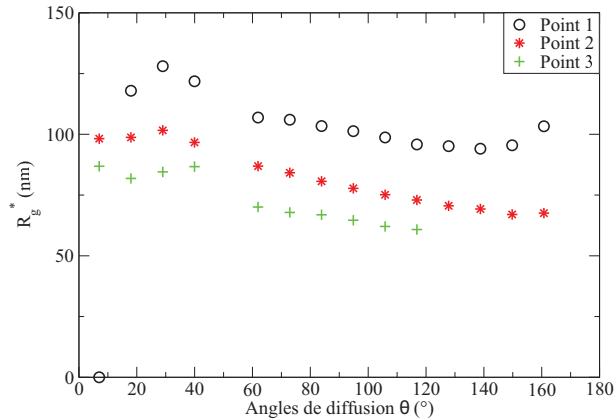


FIGURE V.16 – Fonctions  $R_g^*$  déterminées à partir des mesures de diffusion angulaire pour les points 1, 2 et 3 du CAST

trouve par cette méthode des valeurs entre 0,6 et 1,4 en fonction des points, beaucoup trop faibles pour être des dimensions fractales). Nous avons vu dans la partie V.2.5 que la méthode d'inversion proposée est sensible à la connaissance de  $D_f$ , mais qu'une incertitude de  $\pm 0.5$  sur la valeur de  $D_f$  conduit à des distributions de taille qui restent néanmoins du même ordre (voir figure V.9). Nous avons donc décidé de fixer arbitrairement la dimension fractale à 1,7, valeur typique pour les suies dans la littérature.

A partir des fonctions  $R_g^*$  ainsi déterminées (présentées en figure V.16), les paramètres  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  sont calculés pour  $\theta_1 = 18^\circ$  et  $\theta_2 = 73^\circ$  (au lieu de  $15^\circ$  et  $120^\circ$  précédemment) pour des raisons expérimentales. Les critères de choix de  $\theta_1$  et  $\theta_2$  suivent les recommandations données précédemment.

Les paramètres des distributions de taille sont ensuite définis grâce à la cartographie adaptée présentée en figure V.17 et reportés dans le tableau V.4. Les codes couleurs et symboles sont les mêmes que dans les figures V.15 et V.16, c'est à dire un cercle noir représente le point associé au Point 1, une étoile rouge celui associé au Point 2 et une croix verte pour le Point 3.

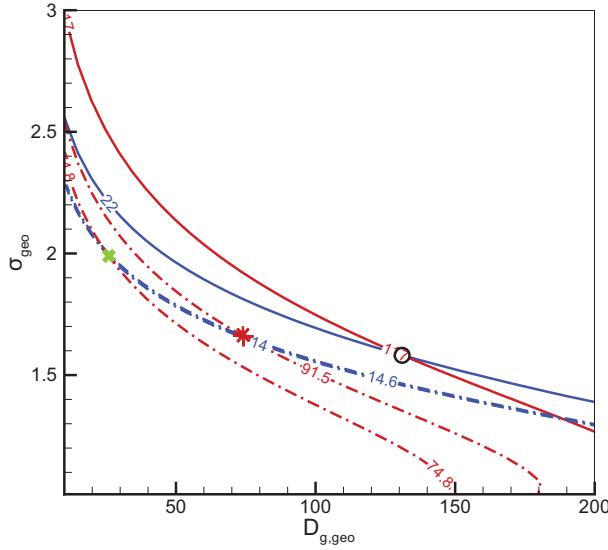


FIGURE V.17 – Cartographie présentant uniquement les  $\alpha_{sca}$  et  $\beta_{sca}$  utiles —  $\alpha_{sca}$  en bleu et  $\beta_{sca}$  en rouge —

En comparant les résultats obtenus par DMS et par la méthode  $R_g^*$  (tableau V.4) on observe :

- La même hiérarchie en taille entre les trois points :  $D_{g,geo}(\text{Point1}) > D_{g,geo}(\text{Point2}) > D_{g,geo}(\text{Point3})$ .
- L'écart-type géométrique  $\sigma_{g,geo}$  est équivalent pour le point 1 et le point 2 en  $D_g$ , comme il l'était en  $D_m$ .
- La méthode du  $R_g^*$  conduit à un écart-type plus grand pour le point 3 que pour les points 1 et 2, ce qui n'était pas observé par DMS. On peut expliquer cette observation par le fait que ce point présente une bimodalité (voir figure II.13). Le modèle d'inversion proposé ici ne prend pas en compte une possible bimodalité puisqu'il considère une loi de distribution log-normale. De plus, l'approximation par une loi log-normale sur la mesure DMS n'a été faite que sur le plus grand mode. On peut ainsi considérer que la valeur élevée du  $\sigma_{g,geo}$ , obtenu par la méthode du  $R_g^*$ , s'explique par cette bimodalité.

Ces observations sont très encourageantes, la méthode du  $R_g^*$  fonctionne et donne des résultats cohérents.

Pour finir, le diamètre des sphéroïles primaires n'étant pas connu nous ne pouvons pas utiliser le modèle  $\beta$  afin de convertir la distribution de taille définie par la méthode du  $R_g^*$  en distribution en diamètre de mobilité pour la comparer à la distribution mesurée par DMS, comme cela a été fait pour la flamme d'éthylène. Nous avons utilisé toutefois le modèle  $\beta$  afin de rechercher le diamètre de la sphéroïle primaire à partir de la connaissance des deux distributions de taille en  $D_g$  (méthode du  $R_g^*$ ) et en  $D_m$  (mesure DMS). Le modèle  $\beta$  recherche donc deux paramètres,  $D_p$  et  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty)$ . Les comparaisons des distributions converties grâce au modèle  $\beta$  pour les points 1, 2 et 3 du CAST et les distributions de taille mesurées par DMS sont présentées figure V.18. Les paramètres  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty)$ ,  $D_p$  et  $\beta_\infty$  (quand  $N_p \rightarrow \infty$ , la fonction  $\beta$  atteint une valeur asymptotique, voir partie III.2) déterminés par le modèle  $\beta$

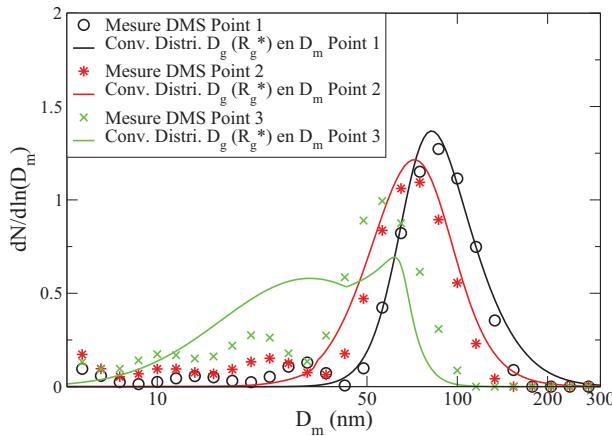


FIGURE V.18 – Comparaison des distributions de taille mesurées par DMS avec celles converties par le modèle  $\beta$  à partir des distributions de taille en  $D_g$  établies par la méthode  $R_g^*$

Tableau V.5 – Paramètres déterminés par le modèle  $\beta$  pour les trois points du CAST lors de la conversion de la distribution de taille en  $D_g$ , déterminée par la méthode  $R_g^*$ , pour s’ajuster sur la distribution de taille en  $D_m$  mesurée par DMS

Point CAST	$k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty)$	$D_p$ (nm)	$\beta_\infty$
1	4,17	27,1	1,85
2	2,9	33,1	1,5
3	10,9	48	2,8

sont présentés dans le tableau V.5.

Notre modèle est valable pour  $N_p > 1$ . Lorsque  $N_p < 1$  ( $D_m < D_p$ ), on impose la valeur limite  $\beta_0 = 0,77$ .

Pour le point 3, étant donné que l’optimisation a conduit à une valeur de  $D_p$  élevée (48 nm), le domaine pour lequel  $\beta$  est considéré égal à  $\beta_0$  ( $N_p < 1$ ) occupe une partie importante de la distribution. Cela explique la discontinuité qui apparaît sur la figure V.18. De plus, pour ce point 3, les valeurs de  $D_p$ ,  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty)$  et  $\beta_\infty$  déterminées par le modèle  $\beta$  ne sont pas réalistes : ces trois paramètres sont beaucoup trop grands. Ceci est, comme nous l’avons vu plus tôt, dû à la non-prise en compte du caractère bi-modal de cette distribution.

Pour les points 1 et 2, le modèle  $\beta$  permet d’aboutir à une distribution en  $D_m$  qui est en très bon accord avec la mesure DMS (voir les courbes noire et rouge de la figure V.18). Le modèle  $\beta$  détermine ainsi un diamètre des sphéroïdes primaires et un  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty)$  tout à fait plausibles (voir les valeurs dans le tableau V.5). Elle est assez élevée pour le point 1, mais l’ordre de grandeur est tout à fait réaliste pour le point 2.

Afin de valider la capacité de cette méthode à évaluer une taille de sphéroïde primaire, nous l'avons appliquée à la flamme d'éthylène, pour laquelle le diamètre des sphéroïdes primaires est connu. Ainsi, le modèle  $\beta$  détermine  $D_p = 33,5$  nm, et la mesure sur clichés MET avait donné  $D_p = 33,5$  nm, soit

seulement 2,4 nm d'écart. Les paramètres  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = 4,5$  et  $\beta_\infty = 1,94$  sont tout à fait acceptables.

La mesure de diffusion angulaire interprétée par la méthode présentée ici du  $R_g^*$  couplée à une mesure DMS, permet donc, via le modèle  $\beta$ , de déterminer le diamètre des sphérule primaires  $D_p$ . Ce sont des premiers résultats qu'il sera intéressant de continuer à exploiter dans la poursuite de ce travail.

## V.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté une nouvelle méthode permettant de déterminer la distribution de taille d'une population d'agrégats basée sur la mesure de la diffusion angulaire de la lumière. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle est indépendante de la taille des particules primaires  $D_p$ , de l'indice optique  $m$  et du préfacteur fractal  $k_f$ . Seule la connaissance de la dimension fractale est nécessaire. Cette méthode se décompose en deux étapes.

La première consiste à calculer pour chaque angle de diffusion une fonction  $R_g^*$  qui donne une information qualitative directe sur la polydispersion des particules étudiées (grâce à l'amplitude de la courbe  $R_g^*$ ) et sur la taille globale des particules étudiées. Elle permet également de déterminer la forme de la distribution de taille étudiée (log-normale ou self-preserving par exemple).

La seconde étape consiste à relever sur cette courbe  $R_g^*$  deux valeurs particulières qui sont exploitées à l'aide d'une cartographie pour déterminer les paramètres de la loi de distribution considérée (log-normale dans cette étude).

Des comparaisons ont été faites entre les distributions de taille déterminées par cette méthode et celles déterminées par des méthodes de références (analyse de clichés MET et DMS) pour trois aérosols différents (flamme d'éthylène, PALAS et CAST) en configurations monodisperse et polydisperse. Une excellente concordance a été obtenue entre la mesure issue de l'analyse de la diffusion angulaire et les données DMS. Ce résultat repose cependant sur l'utilisation du modèle  $\beta$  présenté dans l'annexe A de ce manuscrit. La comparaison avec les données issues de l'analyse MET reste néanmoins satisfaisante au regard des incertitudes liées aux différentes techniques. Contrairement à l'exploitation des mesures d'extinction spectrale, l'analyse du signal de diffusion angulaire est donc tout à fait adaptée à la mesure granulométrique.

Pour cette méthode d'inversion, seule la mesure de diffusion à trois angles ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_{ref}$ ) est nécessaire. Cette méthode est donc facilement adaptable à un environnement complexe en positionnant de façon fixe trois détecteurs afin de déterminer une distribution de taille.

Enfin, nous avons montré que le couplage de la détermination d'une distribution de taille en diamètre de giration et en diamètre de mobilité interprété par un modèle  $\beta$  peut conduire à la détermination du diamètre des sphérule primaires, paramètre difficile à obtenir par des méthodes optiques.

Cette méthode est donc prometteuse.

# Chapitre VI

## Conclusions et perspectives

### Sommaire

---

VI.1 Conclusions . . . . .	149
VI.2 Perspectives . . . . .	152

---

### VI.1 Conclusions

Ce travail de thèse de doctorat a consisté à évaluer puis développer des méthodes optiques permettant d'aboutir à la distribution de taille des nanoparticules de suie. Le principal intérêt des méthodes optiques réside dans leur capacité d'analyse de l'aérosol en phase gaz, de façon non intrusive, in-situ ou en ligne, contrairement aux méthodes usuelles nécessitant une phase de prélèvement et parfois de dépôt sur substrat ou sur grilles de microscope électronique.

Lors de l'interaction élastique d'un faisceau lumineux avec une particule, une part de l'énergie est absorbée et l'autre part est diffusée. Ces quantités absorbées et diffusées ainsi que la façon dont la lumière diffusée est distribuée dans l'espace sont liées, entre autres, à la taille de la particule. Dans le cas des nanoparticules de suie, une théorie asymptotique de l'interaction de la lumière avec des agrégats fractals appelée « Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Aggregates »(RDG-FA) est souvent utilisée. Une étude bibliographique nous a permis de constater que cette théorie, bien que simple, donnait de bons résultats. Cependant, nous avons également constaté que les études qui exploitent cette théorie ne conduisent, le plus souvent, qu'à une taille caractéristique d'une population d'agrégats (par analyse de la diffusion angulaire) ou dans quelques cas isolés à une distribution de taille (en couplant les mesures de diffusion à des mesures d'extinction de la lumière et en faisant de nombreuses hypothèses sur la taille des sphéroïdes primaires, sur l'indice optique, la dimension fractale et le préfacteur fractal des suies).

Forts de ce constat, nous avons exploré deux voies pour tenter de déterminer la distribution de taille des nanoparticules de suie : à partir de mesures de spectres d'extinction de la lumière et à partir de mesures de diffusion angulaire de la lumière. Dans les deux cas, l'interprétation des mesures a été faite à

l'aide de la théorie de la RDG-FA. Pour ce faire, une étude numérique reposant sur des calculs rigoureux d'interactions lumière-particules a été menée afin de faire émerger, si nécessaire, des termes correctifs à cette théorie simplifiée.

Pour cette étude numérique, des agrégats ont d'abord été générés grâce à un code d'agrégation de type DLCA. Puis la diffusion de la lumière par ces agrégats a été calculée grâce à un code DDSCAT. Ce code repose sur l'approximation d'une discréétisation dipolaire des particules. Par ces calculs, la multi-diffusion intra-agrégat (négligée par la RDG-FA) est prise en compte. Une comparaison entre les résultats fournis par DDSCAT et ceux prédits par la théorie de la RDG-FA a été faite. Les résultats sont les suivants :

- la RDG-FA surestime l'absorption et la diffusion totale aux petites longueurs d'onde
- la RDG-FA sous-estime l'absorption et la diffusion totale aux grandes longueurs d'onde
- la diffusion angulaire est correctement estimée par la RDG-FA à la longueur d'onde qui nous intéresse (532 nm), longueur d'onde de notre laser pour la diffusion angulaire.

A partir de cette étude, nous proposons des facteurs correctifs à la RDG-FA pour l'absorption et la diffusion totale, afin que la théorie corrigée modélise mieux les effets mis en jeu. Cette étude nous conforte également quant à la capacité de la RDG-FA à prédire correctement le comportement de la lumière diffusée angulairement par les agrégats fractals. Cette première partie de l'étude nous a ainsi permis de connaître les limites de la théorie d'interaction lumière-particules utilisée et de tenter de les corriger. Nous avons donc pu sereinement l'utiliser pour déterminer une distribution de taille par mesure d'extinction et de diffusion de la lumière.

Un développement important a également été mené afin de pouvoir convertir des distributions de taille exprimées en rayon de giration (paramètre de taille utilisé par la RDG-FA) en des distributions exprimées en diamètre de mobilité (paramètre de taille des appareils commerciaux de référence). L'objectif étant de comparer les distributions de taille obtenues lors de l'application des outils de métrologies développés dans ce travail avec les distributions délivrées par les appareils standards. Un modèle de conversion appelé modèle  $\beta$  a donc été développé, pour les agrégats fractals, tenant compte du changement de régime d'écoulement en fonction de la taille des particules. Une expérimentation a été mise en œuvre afin de valider ce modèle pour des agrégats de nanoparticules générées par ablation (arcs électriques) d'électrodes de carbone (PALAS GFG 1000). Cette expérimentation originale repose sur l'analyse de la diffusion angulaire de la lumière par des particules monodisperses et dont le diamètre de mobilité est connu (sélectionné par un DMA). Les signaux ainsi mesurés ont été exploités à l'aide de la RDG-FA afin de déterminer le rayon de giration correspondant à ce diamètre de mobilité. La confrontation du modèle avec ces résultats est satisfaisante, indiquant que ce modèle de conversion peut être utilisé dans la suite du travail.

La première voie pour tenter de déterminer la distribution de taille des nanoparticules de suie repose sur la mesure de l'extinction de la lumière. Cette technique avait déjà été explorée avec succès sur des sprays constitués de particules sphériques, et dont les propriétés optiques étaient bien connues mais n'avait pas, à notre connaissance, été appliquée à des nanoparticules de type suie. De cette étude, nous pouvons

conclure que cette technique, dans la configuration expérimentale employée, ne s'avère pas adaptée à la caractérisation granulométrique des suies. Il y a plusieurs raisons à cela :

- Dans un spectre d'extinction, l'information relative à la distribution de taille est contenue dans la contribution diffusée de la lumière. Or cette contribution n'est accessible qu'aux longueurs d'onde pour lesquelles l'absorption n'est pas prédominante, c'est-à-dire aux plus faibles longueurs d'onde du spectre visible et au proche ultraviolet, partie du spectre électromagnétique où la RDG-FA atteint ses limites et où les termes correctifs sont les plus élevés.
- La connaissance des propriétés optiques et de leurs dépendances spectrales est nécessaire. Or ces paramètres sont toujours mal connus et semblent même varier fortement au sein même d'une flamme.
- les propriétés morphologiques des suies doivent également être connues pour l'établissement des cartographies d'inversion. Pour connaître ces propriétés,  $D_p$ ,  $D_f$ ,  $k_f$ , il est nécessaire de faire des mesures additionnelles à la mesure d'extinction.
- Enfin, nous avons montré que, même en connaissant les propriétés optiques et morphologiques des suies, la méthode d'inversion proposée est extrêmement sensible, et nécessite une grande précision des paramètres nécessaires à l'utilisation de la cartographie d'inversion. Cette précision est difficilement accessible expérimentalement.

Cette première méthode s'est donc montrée moins adaptée à la détermination de la distribution de taille des suies que la méthode développée pour interpréter le signal de diffusion angulaire par les suies et qui a fait l'objet de la seconde voie étudiée dans ce travail.

Cette seconde voie repose sur la mesure de la diffusion angulaire de la lumière par une population de nanoparticules de suie. Nous proposons une nouvelle méthode qui présente plusieurs avantages : elle est indépendante de la taille des particules primaires  $D_p$ , de l'indice optique  $m$  et du préfacteur fractal  $k_f$ . Seule la connaissance de la dimension fractale  $D_f$  est nécessaire. Le cœur de cette méthode est de déterminer une fonction  $R_g^*$ , fonction qui fait correspondre à chaque angle de diffusion considéré, le rayon de giration qu'aurait la population étudiée si elle était monodisperse. C'est ensuite cette fonction  $R_g^*$  qui est exploitée afin de déterminer les paramètres de la distribution de taille.

La dépendance angulaire de la fonction  $R_g^*$  permet d'obtenir des informations qualitatives sur la population étudiée :

- plus la fonction est décroissante, plus la population étudiée est polydispersée.
- la dépendance angulaire de  $R_g^*$  permet de déterminer la nature de la fonction de distribution de taille : on montre que la fonction  $R_g^*$  calculée à partir d'une distribution log-normale n'a pas du tout la même forme que la fonction  $R_g^*$  calculée à partir d'une distribution de taille self-preserving.

A partir de cette fonction  $R_g^*$ , il est également possible de déterminer quantitativement la distribution de taille. Pour cela, deux valeurs particulières de la fonction  $R_g^*$  sont exploitées à l'aide d'une cartographie. Cette cartographie, construite pour une dimension fractale et un type de loi de distribution de taille, permet de déterminer les paramètres de la distribution de taille (log-normale dans cette étude).

Cette méthode a été validée sur une population d'agrégats monodisperse (agrégats de PALAS GFG

1000 sélectionnés par un DMA) et sur une population d'agrégats polydisperse (flamme d'éthylène), en comparant les résultats obtenus par cette méthode avec ceux obtenus par des méthodes de références (analyse de clichés MET, DMS). Un excellent accord a été obtenu entre la mesure issue de l'analyse de la diffusion angulaire et les données DMS. Cet accord repose cependant sur l'utilisation du modèle  $\beta$ . La comparaison avec les données issues de l'analyse MET reste néanmoins satisfaisante au regard des incertitudes liées aux différentes techniques. Contrairement à l'exploitation des mesures d'extinction spectrale, l'analyse du signal de diffusion angulaire est donc tout à fait adaptée à la mesure granulométrique.

Cette mesure a ensuite été utilisée sur des agrégats générés par un CAST, appareil qui permet de générer des particules de suie de façon stable et reproductible. Les résultats sont là aussi excellents, la mesure de diffusion angulaire analysée par la méthode  $R_g^*$  permet de déterminer les paramètres de distribution de taille, lorsque la distribution est mono-modale.

Cette méthode d'inversion nécessite peu de mesures. Seule la mesure de diffusion à trois angles est nécessaire. Elle peut donc être facilement installée dans différentes configurations, et pourrait permettre de suivre en temps réel l'évolution de la taille des particules sur un dispositif industriel. Cette méthode est également envisageable sur d'autres sources de nanoparticules telles que celles générées par des réacteurs plasma ou encore des dispositifs de synthèse de nanoparticules par pyrolyse laser.

Enfin, nous avons montré que le couplage de la détermination d'une distribution de taille en diamètre de giration et en diamètre de mobilité interprété par un modèle  $\beta$  peut conduire à la détermination du diamètre des sphérules primaires, paramètre difficile à obtenir par des méthodes optiques.

Dans le contexte de l'ANR CARMINA, ANR qui a pour objectif de caractériser de façon in-situ des systèmes micro et nano-particulaires, ce travail de thèse a consisté à étudier deux diagnostics optiques : l'extinction et la diffusion angulaire pour la caractérisation des nanoparticules de suie. Les avancées obtenues sont prometteuses, et la diffusion angulaire de la lumière est un diagnostic tout à fait adapté à la détermination des distributions de taille de ces nanoparticules.

## VI.2 Perspectives

Le dernier point soulevé dans la conclusion, qui consiste à coupler une mesure de diffusion angulaire et une mesure par DMS pour déterminer le diamètre des sphérules primaires, mérite de s'y attarder. Les premiers résultats semblent concluants, le diamètre des sphérules primaires de la flamme d'éthylène à 8 cm ayant été retrouvé très précisément par cette méthode. Toutefois, il faudrait étudier cette méthode plus en profondeur, afin de déterminer la sensibilité à la dimension fractale, nécessaire à cette détermination. Le diamètre des sphérules primaires peut-il être déterminé dans un bon ordre de grandeur à partir des seules mesures de diffusion angulaire et de DMS ? L'application de ce modèle  $\beta$  à l'interprétation quantitative de mesures de densité effective est également un champ d'applications très prometteur.

Nous avons vu que notre méthode d'inversion du signal diffusé par les particules de suie pouvait se

réduire à la mesure à trois angles de diffusion choisis judicieusement. Il faut notamment que, pour ces angles, l'ensemble de la population ne diffuse pas entièrement en régime de puissance. Cependant, nous avons montré que dans cette configuration favorable à l'inversion, la pente mesurée aux grands angles, en représentation logarithmique, n'est plus égale à l'opposé de la dimension fractale, paramètre nécessaire à l'inversion. À angles de diffusion fixés, il est donc nécessaire de changer la longueur d'onde afin d'adapter de façon optimale le dispositif à la mesure granulométrique ou à la détermination de la dimension fractale. L'émergence des lasers continuum est une piste tout à fait intéressante pour ce type de développement de la technique, permettant d'adapter très simplement la longueur d'onde de détection pour chacun des trois angles de diffusion.

Cependant, l'exploitation du spectre de diffusion à des longueurs d'ondes autres que celle employée dans cette étude (532 nm) doit être conduite avec précaution. En effet, l'étude numérique sur l'évaluation de la RDG-FA présentée dans ce manuscrit a mis en évidence une déviation entre la pente obtenue en régime de puissance et la dimension fractale. Cet effet, certainement dû à de la multidiffusion, doit être étudié de façon plus approfondie afin d'exploiter l'ensemble du spectre d'un laser blanc.

Enfin, si nous avons montré que la mesure du spectre d'extinction n'était pas propice à la détermination de la distribution de taille des suies, sa grande sensibilité aux propriétés optiques a néanmoins été mise en évidence. Ainsi, il semble particulièrement intéressant de coupler notre dispositif de mesure de distribution de taille par diffusion angulaire à des mesures de spectre d'extinction. La distribution de taille étant déterminée, le spectre d'extinction pourrait être interprété de façon à évaluer la fraction de volume des particules ou la densité des particules, la taille des sphères primaires et les propriétés optiques, le tout de façon purement optique, en phase aérosol, sans aucun prélèvement.



# Annexe A

## Modèle $\beta$

### A.1 Introduction

La taille des nanoparticules peut être déterminée par différentes mesures expérimentales qui mesurent différents paramètres de taille. Leurs interprétations n'est pas évidente car les particules ne sont pas sphériques. Cette annexe présente le cheminement qui a été le notre en parallèle de la thèse pour déterminer un modèle  $\beta$  ( $\beta = \frac{R_g}{R_m}$ ) qui permet de convertir les rayons de giration en rayons de mobilité, ces deux tailles caractéristiques des agrégats nous étant les plus utiles ( $R_m$  utilisé dans les mesures de DMS et SMPS et  $R_g$  dans la théorie de la RDG-FA).

Dans une première partie est donc présentée la première approche que nous avons suivi, qui s'appuie sur des conversions de granulométries en mobilité et giration. Mais pour cette approche, le régime d'écoulement ne peut pas évoluer avec la taille des particules. Nous proposons donc une deuxième approche, plus élaborée, qui prend en compte la transition entre le régime moléculaire et le régime continu.

### A.2 Première approche pour un modèle $\beta$ : approche par les distributions de taille

La littérature est fournie en distributions de tailles aussi bien en termes de mobilité électrique qu'en rayons de giration. Dans la grande majorité des cas, ces distributions sont parfaitement modélisables par des lois log-normales :

$$\frac{dN_{agg}}{d \ln(D)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_{geo})} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(D/D_{geo})}{\ln(\sigma_{geo})}\right)^2\right) \quad (\text{A.1})$$

La cumulative de cette fonction  $\int_0^D dN_{agg}$  représente la proportion numérique de particules ayant un diamètre inférieur ou égal à  $D$ . On a le résultat suivant :

$$P(< D) = \int_0^D dN_{agg} = \frac{1}{2} erfc\left(-\frac{\ln(D/D_{geo})}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_{geo})}\right) \quad (\text{A.2})$$

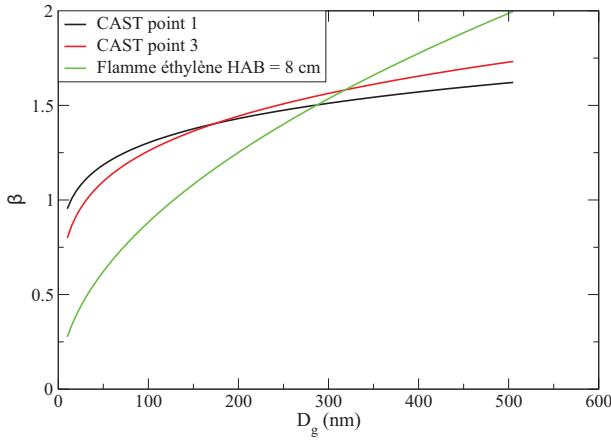


FIGURE A.1 – Comparaison de la fonction  $\beta$  calculée à partir de résultats expérimentaux sur trois sources différentes

Les diamètres (giration comme mobilité) ne font que croître avec le nombre de sphères. Ainsi, on peut supposer que la proportion de particules ayant un nombre de particules primaires inférieur ou égal à  $N_p$  sont délimités par des diamètres de giration et de mobilités définis par  $P(< D_g) = P(< D_m)$ . Ainsi, si l'on admet que les représentations des densités de probabilités en diamètres de giration et de mobilité respectent toutes deux des lois log-normales alors on parvient à montrer que :

$$\frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( -\frac{\ln(D_g/D_{g,geo})}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_{g,geo})} \right) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( -\frac{\ln(D_m/D_{m,geo})}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_{m,geo})} \right) \quad (\text{A.3})$$

Ce qui mène à :

$$(D_g/D_{g,geo})^{\frac{1}{\ln(\sigma_{g,geo})}} = (D_m/D_{m,geo})^{\frac{1}{\ln(\sigma_{m,geo})}} \quad (\text{A.4})$$

On fait apparaître la fonction  $\beta$  dans cette formule :

$$\beta = \frac{D_{g,geo}^X}{D_{m,geo}} D_g^{(1-X)} \quad \text{avec} \quad X = \frac{\ln(\sigma_{m,geo})}{\ln(\sigma_{g,geo})} \quad (\text{A.5})$$

La loi fractale (présentée en équation I.10 du chapitre I) peut être intégrée à ce raisonnement :

$$\beta = \frac{D_{g,geo}^X}{D_{m,geo}} D_p^{(1-X)} k_f^{-\frac{1}{D_f}(1-X)} N_p^{\frac{1}{D_f}(1-X)} \quad (\text{A.6})$$

Lors de la caractérisation de nos sources d'agrégats (voir partie II.2), nous avons effectué des mesures de distributions en  $D_m$  et en  $D_g$  pour la flamme d'éthylène et le CAST. Le calcul de la fonction  $\beta$  via l'équation A.6 peut donc être fait pour les points 1 et 3 du CAST et la flamme éthylène à HAB = 8 cm. Les résultats sont présentés dans la figure A.1.

Les trois fonctions  $\beta$  ne sont pas les mêmes, et dans le cas de la flamme d'éthylène, la fonction  $\beta$  ne tend pas vers un plateau, comme on l'attendrait (voir partie I.3.5). Cette approche est donc trop approximative, car si la fonction  $\beta$  déterminée ainsi change avec la source étudiée, et qu'il faut donc mesurer à chaque fois la distribution de taille en diamètre de giration et en diamètre de mobilité pour déterminer la bonne fonction  $\beta$ , l'intérêt d'un modèle est perdu. Cela vient du fait que le diamètre de

mobilité dépend du régime d'écoulement caractérisé par le nombre de Knudsen. L'équation A.6 présente une loi de puissance où les paramètres liant  $D_g$  et  $D_m$  sont fixés. La raison est que les distributions de tailles intègrent le changement de régime. Les paramètres de modélisation log normal sont donc des paramètres « représentatifs » pour l'ensemble des régimes.

Un modèle plus adapté permettrait de modéliser le changement du régime d'écoulement. C'est ce que nous avons cherché à faire dans un deuxième temps

## A.3 Seconde approche : prise en compte du changement de régime d'écoulement

### A.3.1 Introduction

Comme on l'a vu dans le chapitre I, les nanoparticules de suie ont un aspect fractal qui se traduit par la relation de la loi fractale (équation I.10) qui relie le nombre de sphérules primaires dans un agrégat au diamètre de giration. D'après cette loi fractale, le diamètre de giration peut s'écrire :

$$D_g = D_p k_f^{-\frac{1}{D_f}} N_p^{\frac{1}{D_f}} \quad (\text{A.7})$$

On l'a vu précédemment (partie I.3.1), ce diamètre est purement géométrique et ne dépend donc pas du régime d'écoulement dans lequel se trouve la particule.

Contrairement au diamètre de giration, le diamètre de mobilité est dépendant du régime d'écoulement (voir partie I.3.2). Pour établir une relation entre le diamètre de giration et le diamètre de mobilité, il faut donc tenir compte de ce régime d'écoulement dans l'expression du diamètre de mobilité  $D_m$ .

C'est ce que propose Sorensen (2011) dans une revue complète sur la mobilité des agrégats. Pour les agrégats formés par DLCA (voir partie I.2.2, *i.e.*  $D_f \approx 1,7$ ), ils concluent que le diamètre de mobilité  $D_m$  peut s'exprimer, tout comme le diamètre de giration, comme une fonction du nombre des sphérules primaires  $N_p$  dans un agrégat, dans le régime continu et dans le régime moléculaire :

$$D_m = \alpha D_p N_p^\gamma \quad (\text{A.8})$$

Les valeurs de  $\alpha$  et  $\gamma$  sont reportées dans le tableau A.1, en fonction du régime d'écoulement et du nombre de sphérules primaires  $N_p$ .

La combinaison des équations A.7 et A.8 donne donc une relation entre  $D_g$  et  $D_m$  dans le régime continu et dans le régime moléculaire.

L'équation A.8 a une forme similaire à l'équation A.7, ce qui appuie le fait que la loi fractale peut aussi s'exprimer en diamètre de mobilité, en considérant une dimension fractale de mobilité  $D_{fm} = \frac{1}{\gamma}$  et un préfacteur fractal de mobilité  $k_{fm} = \alpha^{-D_{fm}}$ . Shapiro et al. (2012) ont expliqué que  $D_{fm}$  dépend de la taille de la particule (ce qui est en accord avec le tableau A.1 dans le régime continu) et que ce paramètre tend vers  $D_f$  pour les plus grosses particules. Dans ce cas,  $D_m$  devient proportionnel à  $D_g$ , et le rapport

Tableau A.1 – Valeur de  $\alpha$  et  $\gamma$  d'après Sorensen (2011)

$N_p$	1	$\infty$
$Kn=0$	$\gamma=0,46$	$\gamma=0,56$
	$\alpha=1$	$\alpha = 0,65$
$Kn=\infty$	$\gamma=0,46$	$\alpha=1$

de l'un sur l'autre, constant. Si on étudie des particules qui ne sont pas assez grosses, la relation entre les deux paramètres de tailles n'est plus linéaire, ce qui mène à des dimensions fractales différentes, comme observé par Park et al. (2004). Ces auteurs ont trouvé  $D_{fm} = 1,26 D_f$ .

A partir de ces considérations, on peut conclure que la relation entre les diamètres de giration et de mobilité est liée à la connaissance de  $D_p$ ,  $D_f$ ,  $k_f$ ,  $D_{fm}$  et  $k_{fm}$ , sachant que  $D_{fm}$  et  $k_{fm}$  changent avec le régime d'écoulement et le nombre  $N_p$  de particules primaires dans un agrégat, et  $k_f$  varie également en fonction de  $N_p$ .

Afin d'évaluer le préfacteur fractal  $k_f$ , certaines études ont tenté de le relier à la dimension fractale ou au nombre de sphérules primaires (Ehrl et al., 2009, Lattuada et al., 2003, Lapuerta et al., 2006, 2010), mais ce paramètre est difficile à déterminer précisément (Sorensen et Roberts, 1997).

L'évaluation de la transition entre le régime moléculaire ( $Kn \rightarrow \infty$ ) et le régime continu ( $Kn = 0$ ) est également une tâche difficile. Dahneke (1973) a proposé une approche relativement simple. Elle consiste à déterminer un diamètre équivalent pour l'agrégat, défini comme étant celui d'une sphère dont le ratio entre la force de traînée (voir équation I.4) dans le régime continu et la force de traînée dans le régime moléculaire est le même que pour l'agrégat. Ce diamètre équivalent est ensuite utilisé pour évaluer la fracte de traînée quel que soit le  $Kn$ . Shapiro et al. (2012) ont expliqué que l'approche de Dahneke ne permet pas d'atteindre les grands nombres de Knudsen. Ces auteurs suggèrent un modèle plus complexe (Vainshtein et Shapiro, 2005). Dans ce modèle, les agrégats sont considérés comme perméable dans un gaz raréfié, et ils imposent  $Kn < 0,1$ . Ce modèle est limité aux petites dimensions fractales et ne permet de balayer une gamme de taille allant des sphérules primaires aux grands agrégats.

Des investigations expérimentales ont été faites afin de déterminer la relation entre  $D_g$  et  $D_m$ . Elles reposent principalement sur le couplage de deux diagnostics, l'un mesurant les agrégats en diamètre de mobilité et l'autre en diamètre de giration. Par exemple, DMA et ELPI, DMA et MET etc... Pour plus de détails, on se reportera aux publications de Sorensen (2011) et Shapiro et al. (2012). Ces méthodes sont généralement intrusives et non directes, car  $D_g$  doit être déduit des mesures de masse (ce qui implique la connaissance de la densité particulaire) ou des analyses MET, ce qui implique de procéder à un échantillonnage des particules (Ouf et al., 2011) et à l'utilisation de loi de correction 2D-3D.

Dans cette annexe, un modèle empirique simple, permettant la description de la relation entre  $D_g$  et  $D_m$  en régime de transition est présenté. Sa validation expérimentale a été faite dans la partie III.2 de ce manuscrit, grâce à une méthode directe qui consiste à sélectionner les particules par leur diamètre

de mobilité grâce à un DMA (en  $D_m$ ), puis à analyser ces particules monodisperses par SLS, afin de déterminer un rayon de giration. Ainsi il n'est nul besoin de faire d'échantillonnage. Pour la comparaison expérience-modèle on se reportera à la partie III.2 de ce manuscrit, cette annexe présentant uniquement le modèle proposé.

### A.3.2 Modèle pour déterminer la relation entre $D_g$ et $D_m$ dans le régime de transition

Comme expliqué dans l'introduction, la méthode proposée pour modéliser la relation entre  $D_g$  et  $D_m$  consiste à extrapoler les valeurs de  $D_f$ ,  $k_f$ ,  $D_{fm}$  et  $k_{fm}$  qui sont connues dans les régimes moléculaires et continus, et pour certain  $N_p$ , au régime de transition et pour tous les  $N_p$ .

Le modèle considère que la dimension fractale  $D_f$  est connue et fixe. Elle peut être déterminée grâce à des mesures de diffusion angulaire par exemple. Le préfacteur fractal ne peut pas être déterminé par des mesures de diffusion angulaire. Ehrl et al. (2009) ont proposé une relation entre  $D_f$  et  $k_f$  qui est en bon accord avec de nombreux résultats expérimentaux :

$$k_f(N_p \rightarrow \infty) = 4,46 * D_f^{-2,08} \quad (\text{A.9})$$

Cette formule est applicable quand la loi fractale est établie, c'est à dire quand  $N_p > 20$  (Lattuada et al., 2003), mais elle ne peut pas s'appliquer pour déterminer la valeur de  $k_f$  pour des petits  $N_p$ . Pour étendre le domaine de validité de la loi fractale jusqu'à  $N_p = 1$ ,  $k_f$  doit diminuer jusqu'à  $k_f(N_p = 1) = (5/3)^{D_f/2}$  (qui conduit à  $\beta=\beta_0=\sqrt{3/5}$ ). Dans l'état actuel des connaissances, la relation entre  $k_f$  et  $N_p$  n'est pas clairement établie. Nous proposons donc une transition continue entre l'équation A.9 et la valeur de  $k_f$  pour  $N_p = 1$ , grâce à l'expression suivante :

$$k_f(N_p) = k_f(N_p \rightarrow \infty) - (k_f(N_p \rightarrow \infty) - k_f(N_p = 1)) \exp\left(-\frac{N_p - 1}{N_p^*}\right) \quad (\text{A.10})$$

Plus  $N_p^*$  est grand, plus la valeur asymptotique de  $k_f$  sera atteinte pour de grande valeur de  $N_p$ , donc pour de grands agrégats. Des exemples de variation de  $k_f$ , en fonction de la dimension fractale et du régime d'écoulement, sont reportés dans le bas de la figure A.2, pour  $D_p = 10$  et  $30$  nm, et  $N_p^* = 15$ .

Dans le régime moléculaire, si l'agrégat n'est pas trop dense ( $D_f < 2$ ), on peut considérer que la force de traînée de l'agrégat est égale à la somme des forces de traînée des  $N_p$  sphères primaires. Avec cette hypothèse, et en remplaçant le facteur de Cunningham (équation I.5) par sa forme asymptotique (quand  $Kn \rightarrow \infty$ ), Friedlander (2000) a montré que  $\alpha = 1$  et  $\gamma = 0,5$ . C'est en assez bon accord avec les résultats présentés dans le tableau A.1, dans le régime moléculaire. La différence entre  $\gamma = 0,5$  et  $0,46$  peut être attribuée à l'effet de masque entre les sphérules primaires. Les valeurs reportées dans le tableau A.1, qui correspondent à  $D_{fm}^{mol} = 1/0,46 = 2,17$  et  $k_{fm}^{mol} = 1$ , semblent être fiables, puisqu'elles ont été confirmées par des études indépendantes les unes des autres. De plus, ces paramètres sont supposés indépendants du nombre de sphérules primaires  $N_p$ . Ces deux paramètres sont donc supposés constant dans le modèle présenté ici, en régime moléculaire.

Dans le régime continu, les deux paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$ , ou leur correspondant  $D_{fm}^{cont}$  et  $k_{fm}^{cont}$ , varient avec  $N_p$ . Pour les mêmes raisons que celles exposées précédemment pour  $k_f$ , nous proposons une transition simple et continue entre  $N_p = 1$  et  $N_p \rightarrow \infty$ , pour  $k_{fm}^{cont}$  et  $D_{fm}^{cont}$ , présentées dans les équations A.10 et A.12. Ces équations permettent d'avoir les valeurs attendues pour  $D_{fm}^{cont}$  et  $k_{fm}^{cont}$  quand  $N_p = 1$ .

$$k_{fm}^{cont}(N_p) = k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) - (k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) - k_{fm}^{cont}(N_p = 1)) \exp\left(-\frac{N_p - 1}{N_p^*}\right) \quad (\text{A.11})$$

$$D_{fm}^{cont}(N_p) = D_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) - (D_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) - D_{fm}^{cont}(N_p = 1)) \exp\left(-\frac{N_p - 1}{N_p^*}\right) \quad (\text{A.12})$$

Dans le modèle présenté ici et d'après le tableau A.1,  $k_{fm}^{cont}(N_p = 1) = 1$ ,  $D_{fm}^{cont}(N_p = 1) = D_{fm}^{mol} = 2,17$  et  $D_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = D_f$ . Les paramètres  $N_p^*$  et  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty)$  ne sont pas définis, ils sont donc utilisés comme des variables d'ajustement du modèle.

Nous avons vu ci-dessus, les expressions de  $k_{fm}^{cont}$  et  $D_{fm}^{cont}$ . Or on a vu que ces deux paramètres variaient également en fonction du régime d'écoulement. Nous devons donc en tenir compte dans ce modèle. D'une manière ou d'une autre, comme l'impact du régime d'écoulement sur le diamètre de mobilité est correctement pris en compte par le facteur de Cunningham, la dépendance de  $D_{fm}$  et  $k_{fm}$  au régime d'écoulement doit être similaire. Après quelques tentatives empiriques, nous avons observé que la modélisation du régime de transition peut être faite grâce à la partie exponentielle du facteur de Cunningham (voir équation I.5,  $\exp(-\frac{C}{K_n})$ ). La transition entre le régime moléculaire et le régime continu pour le préfacteur fractal de mobilité et la dimension fractale de mobilité est donc donnée par :

$$\begin{cases} x = \exp\left(-\frac{C}{K_n}\right); & D_{fm}(K_n, N_p) = x D_{fm}^{mmol} + (1 - x) D_{fm}^{cont}(N_p) \\ & k_{fm}(K_n, N_p) = x k_{fm}^{mmol} + (1 - x) k_{fm}^{cont}(N_p) \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

Pour finir, à un  $N_p$  donné, la relation entre  $D_g$  et  $D_m$  peut s'exprimer par l'équation A.14, qui combine la loi fractale exprimée en  $D_g$  (équation A.7) et celle exprimée en  $D_m$  (équation A.8). Les paramètres  $A$  et  $\chi$  de l'équation A.14 sont déterminés grâce aux équations A.10, A.11, A.12 et A.13.

$$\frac{D_g}{D_m} = A N_p^{\frac{1}{D_f}(1-\chi)} \text{ where } A = \frac{k_{fm}^{1/D_{fm}}}{k_f^{1/D_f}} \text{ and } \chi = \frac{D_f}{D_{fm}} \quad (\text{A.14})$$

La figure A.2 présente l'impact de  $D_f$  et  $D_p$  sur les résultats déterminés par le modèle présentés ici, pour des agrégats dans l'air à  $T = 300K$ , en fixant  $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = 2$  et  $N_p^* = 15$ .

On vérifie que le modèle prédit bien un ratio  $\beta = D_g/D_m$  constant quand le nombre de sphères primaires est assez grand. Plus  $D_p$  est grand, plus  $D_g/D_m$  atteint rapidement une valeur constante, pour un plus petit nombre de sphères primaires. C'est la raison, pour laquelle dans la validation expérimentale (voir partie III.2), nous avons choisi un aérosol avec de petites sphères primaires, afin que la valeur asymptotique ne soit pas atteinte trop rapidement et que l'on puisse valider le modèle proposé lorsqu'il varie.

La valeur asymptotique  $\beta$  dépend de  $D_f$  et des valeurs asymptotiques de  $k_f$ ,  $D_{fm}$ ,  $k_{fm}$ .

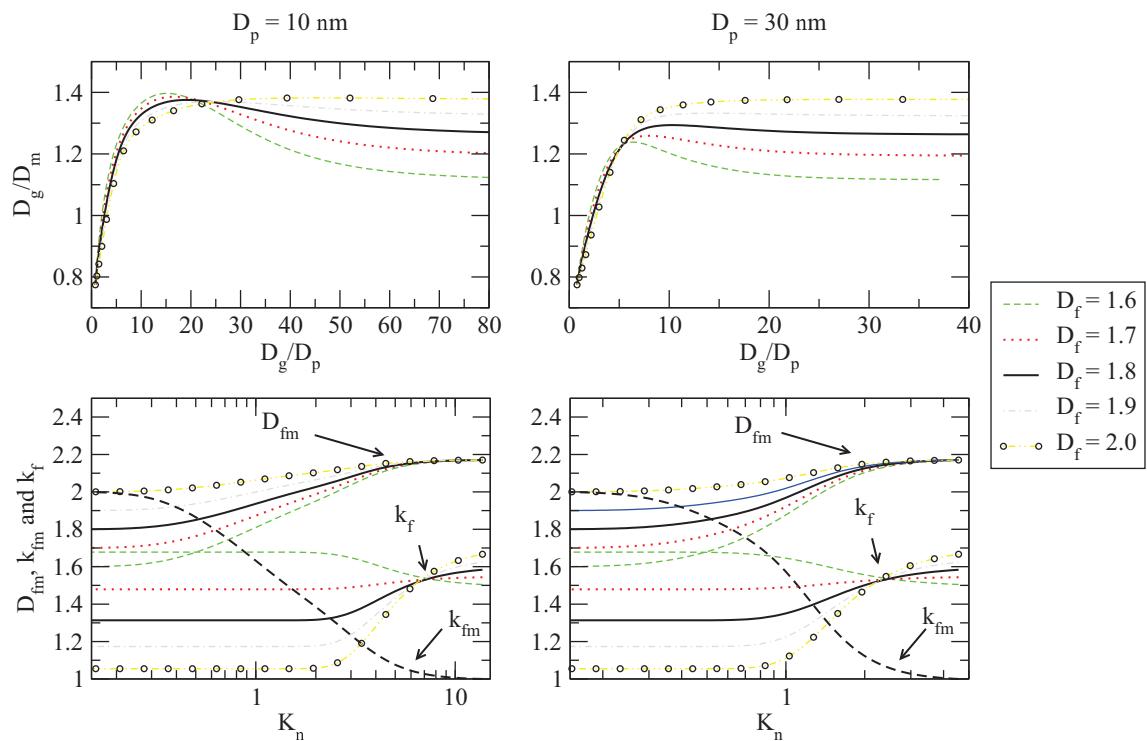


FIGURE A.2 – Variation des différents paramètres utiles pour la relation entre  $D_g$  et  $D_m$  pour  $T = 300K$ ,  $k_{fm}^{cont} (N_p \rightarrow \infty) = 2$ ,  $N_p^* = 15$



## Annexe B

# Conversion de la fonction Self-preserving en distribution de diamètre de giration

D'après Smoluchowski, durant le processus d'agglomération, à un instant non nul, la loi de densité évolue au cours du temps du fait de la coalescence. En calculant la solution de l'équation de Smoluchowski pour  $p=1$  (voir les publications de Oh et Sorensen (1997) et Pierce et al. (2006) pour plus de détails), on arrive à la forme suivante, appelée distribution Self-preserving :

$$p(N_p) = \frac{n_0(1 - \lambda_{SP})^{2-\lambda_{SP}}}{(\overline{N_p})^2 \Gamma(2 - \lambda_{SP})} \left( \frac{\overline{N_p}}{N_p} \right)^{\lambda_{SP}} \exp\left(-\frac{1 - \lambda_{SP}}{\overline{N_p}} N_p\right) \quad (\text{B.1})$$

où  $\overline{N_p}$  est le nombre moyen de par agrégat à un instant donné du processus d'agglomération. Si l'on souhaite convertir cette expression en loi de densité de probabilité qu'une particule ait entre  $N_p$  et  $N_p + dN_p$  sphères, on arrive à :

$$\frac{dP(N_p)}{dN_p} = \frac{N_p^{-\lambda_{SP}} \exp\left(-\frac{1 - \lambda_{SP}}{\overline{N_p}} N_p\right)}{\left(\frac{\overline{N_p}}{1 - \lambda_{SP}}\right)^{1-\lambda_{SP}} \Gamma(1 - \lambda_{SP})} \quad (\text{B.2})$$

ou encore en  $d\log$  :

$$f = \frac{dP(N_p)}{d \ln N_p} = \frac{(1 - \lambda_{SP})^{1-\lambda_{SP}} X^{1-\lambda_{SP}} \exp(-(1 - \lambda_{SP})X)}{\Gamma(1 - \lambda_{SP})} \quad \text{avec} \quad X = \frac{N_p}{\overline{N_p}} \quad (\text{B.3})$$

Sachant que  $\overline{N_p} = \int N_p dP(N_p)$  et connaissant la loi fractale  $N_p = k_f \left(\frac{D_g}{D_p}\right)^{D_f}$  on arrive à :

$$\overline{N_p} = \frac{k_f}{(D_p)^{D_f}} \int D_g^{D_f} dP(N_p) = \frac{k_f}{(D_p)^{D_f}} \overline{D_g^{D_f}} \quad (\text{B.4})$$

Ainsi le paramètre  $X$  peut également s'écrire :  $X = \frac{D_g^{D_f}}{\overline{D_g^{D_f}}}$  ce qui a l'intérêt d'exprimer la distribution par un diamètre de giration, sans nécessité de connaître  $D_p$  ou  $k_f$ .

Par ailleurs, on a  $d \ln(N_p) = D_f d \ln(D_g)$ . On trouve donc la densité de probabilité de type self-preserving exprimée en fonction du rayon de giration :

$$g = \frac{dP(D_g)}{d \ln D_g} = \frac{D_f (1 - \lambda_{SP})^{1-\lambda_{SP}} X^{1-\lambda_{SP}} \exp(-(1 - \lambda_{SP})X)}{\Gamma(1 - \lambda_{SP})} \quad \text{avec} \quad X = \frac{D_g^{D_f}}{D_g^{D_f}} \quad (\text{B.5})$$

Pour simplifier les calculs, on note  $\widetilde{D_g} = \sqrt[D_f]{D_g^{D_f}}$  de façon à écrire  $X = \left(\frac{D_g}{\widetilde{D_g}}\right)^{D_f}$ .

## Annexe C

# Calcul du diamètre de mobilité réel des suies PALAS sélectionnées par le DMA

### C.1 Introduction

Nous avons vu dans le corps du texte qu'il est nécessaire de faire une correction quand on effectue une mesure de distribution de taille ou une sélection de particule du PALAS avec le SMPS. En effet il est réglé pour fonctionner sous air et les particules de PALAS sont transportées par un flux d'argon. La question se pose donc de savoir quel est le diamètre de mobilité réellement sélectionné par le DMA ?

	Air	Argon pur
Masse volumique à 20°( $kg/m^3$ )	1,205	1,780
Chaleur massique ( $J/kg/K$ )	1000	520
Viscosité dynamique à 20°( $Pa.s$ )	$1,834 \cdot 10^{-5}$	$2,216 \cdot 10^{-5}$

Tableau C.1 – Caractéristiques thermodynamique de l'air et de l'argon

### C.2 Correction du nombre de mobilité

La sélection de mobilité se fait mécaniquement dans le DMA. En faisant un bilan des forces agissant sur la particule et en appliquant le principe fondamental de la dynamique on peut démontrer que la mobilité électrique peut s'écrire en fonction du débit d'air  $Q_{sh}$  qui porte les particules dans le DMA :

$$Z_e = \frac{NeC_c(D_m)}{3\pi\eta D_m} = \frac{Q_{sh}}{2\pi |\bar{V}| L} \ln \left( \frac{r_2}{r_1} \right) \quad (\text{C.1})$$

où  $r_1$  et  $r_2$  sont des paramètres géométriques internes au DMA.

Les paramètres géométriques et le potentiel du DMA restent inchangés lorsque l'on change de gaz porteur. Seule la mobilité réelle diffère de la mobilité affichée par le rapport des débits volumiques du débit d'air  $Q_{sh}$  :

$$Z_e^{Argon} = \frac{q_{sh}^{Argon}}{q_{sh}^{Air}} Z_e^{Air} \quad (C.2)$$

Où  $Z_e^{Argon}$  est la mobilité réelle des particules dans le DMA alors que  $Z_e^{Air}$  est la mobilité affichée par l'appareil (qui « croit » qu'il fonctionne sous air).

Un débitmètre massique est généralement étalonné par le fournisseur avec de l'air ou avec un gaz neutre comme de l'azote ou de l'argon. S'il est utilisé avec un autre gaz, il est alors nécessaire d'apporter, dans le calcul du débit massique, un facteur de conversion de gaz ( $K$ ) approximativement lié au rapport des chaleurs massiques :

$$\frac{q_v^{R\uacute{e}el, Argon Pur}}{q_v^{Affich\uacute{e}, Air}} = K^{Ar Pur - Air} = 1,402 \quad (C.3)$$

### C.3 Correction du diamètre de mobilité

Le nombre de mobilité est associé au diamètre de mobilité électrique par la relation définie dans l'équation C.1. Ainsi  $\frac{NeC_c(D_{m,r\uacute{e}el})}{3\pi\eta_{Argon}D_{m,r\uacute{e}el}} = K \frac{NeC_c(D_{m,Affich\uacute{e}})}{3\pi\eta_{Air}D_{m,Affich\uacute{e}}}$  ce qui se simplifie en :

$$\frac{C_c(D_{m,r\uacute{e}el})}{C_c(D_{m,Affich\uacute{e}})} = K \frac{\eta_{Argon}}{\eta_{Air}} \frac{D_{m,r\uacute{e}el}}{D_{m,Affich\uacute{e}}} \quad (C.4)$$

La correction du diamètre de mobilité réellement sélectionné se fait donc en résolvant l'équation C.4, sachant que le facteur de Cunningham  $C_c$  est lui-même dépendant du nombre de Knudsen, qui dépend à son tour du diamètre de mobilité et du libre parcours moyen du gaz. Il reste à évaluer le nombre de Cunningham ( $C_c = 1 + Kn(A + B \exp(-C/Kn))$ ) pour les deux gaz. L'expression de  $Kn$  est donné en équation I.1 et celle du libre parcours moyen  $\lambda$  d'un gaz en équation I.2 partie I.1.2 du chapitre I. Le libre parcours moyen de l'air aux conditions normales de pression et de température vaut  $\lambda_{r,Air} = 66.5$  nm et celui de l'argon  $\lambda_{r,Argon} = 77$  nm.

### C.4 Cas où le fluide est un mélange de deux fluides

Dans le cas où le fluide utilisé est un mélange, par exemple Argon-Air avec un taux  $p$  d'occupation volumique de l'argon et  $1 - p$  pour le taux d'occupation d'air, le facteur de conversion devient (voir brochures des constructeurs) :

$$K^{Air-Argon}(p) = \frac{1}{\frac{p}{1.402} + 1 - p} \quad (C.5)$$

On détermine théoriquement la viscosité dynamique du mélange Argon-Air en utilisant les équations synthétisées par la loi de Sutherland :

$$\frac{\eta_{m\uacute{e}lange}}{\eta_{Air}} = \frac{y_{Ar}}{y_{Ar} + y_{Air}\phi_{Ar-Air}} \frac{\eta_{Ar}}{\eta_{Air}} + \frac{y_{Air}}{y_{Air} + y_{Ar}\phi_{Air-Ar}} \quad (C.6)$$

où  $y_{Ar}$  est la fraction molaire de l'argon ( $p$ ),  $y_{Air}$  celle de l'air ( $1 - p$ ),  $\eta_{Ar}$  la viscosité dynamique de l'argon ( $2,216 \cdot 10^{-5}$  Pa.s à  $20^\circ$ ) et  $\eta_{Air}$  la viscosité dynamique de l'air ( $1,834 \cdot 10^{-5}$  Pa.s à  $20^\circ$ ).

$$\phi_{Ar-Air} = \left[ 8 \left( 1 + \frac{M_{Ar}}{M_{Air}} \right) \right]^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_{Ar}}{\eta_{Air}} \right)^{1/2} \left( \frac{M_{Air}}{M_{Ar}} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (\text{C.7})$$

et

$$\phi_{Air-Ar} = \frac{M_{Ar}}{M_{Air}} \frac{\eta_{Air}}{\eta_{Ar}} \phi_{Ar-Air} \quad (\text{C.8})$$

Avec les masses molaires  $M_{Ar}=39,94$  g/mol et  $M_{Air}=28,96$  g/mol. On trouve ainsi  $\phi_{Ar-Air}=0,94$  et  $\phi_{Air-Ar}=1,05$ . Le rapport des viscosités dynamiques s'écrit alors :

$$\frac{\eta_{Mélange}}{\eta_{Air}} = \frac{p}{p + 0,94 * (1 - p)} 1,224 + \frac{1 - p}{1 - p + 1,05 * p} \quad (\text{C.9})$$

En ce qui concerne le libre parcours moyen du mélange Argon-Air, nous allons le considérer égal à celui de l'air. L'influence de ce paramètre sur la correction recherchée est négligeable.

## C.5 Calcul final de l'approche théorique

Il faut résoudre l'équation :

$$\frac{C_c(D_{m,réel})}{C_c(D_{m,Affiché})} = \frac{\frac{p}{p+0,94*(1-p)} 1,224 + \frac{1-p}{1-p+1,05*p}}{\frac{p}{1,402} + 1 - p} \frac{D_{m,réel}}{D_{m,Affiché}} \quad (\text{C.10})$$

La constante dépendant de  $p$  devant le rapport des  $D_m$  est appelée  $\Omega$  dans la suite. Un programme Scilab assure ce calcul.

## C.6 Approche expérimentale - Calibration par billes de latex

Des biles de latex de 202 nm ont été injectées sous un flux d'argon dans le SMPS. Au fur et à mesure que le DMA se charge d'argon, on observe un décalage du mode des distributions (voir figure C.1). La courbe noire correspond à la première mesure, lorsque le DMA n'est pas encore rempli d'argon, et la courbe rouge correspond à la dernière mesure, quand le DMA est plus rempli d'argon. Il n'y a plus d'évolution après la courbe rouge. On remarque que le mode de la courbe noire est autour de 200 nm, comme attendu sous air, alors que le mode de la courbe rouge est autour de 250 nm.

Ainsi le diamètre affiché surestime le diamètre réel lorsque l'argon prend la place de l'air. On observe sur l'ensemble des mesures expérimentales un décalage du mode à 250 ou 241 nm (qui sont les diamètres associés à deux classes voisines du SMPS).

On se propose donc de déterminer la fraction de volume d'Argon dans le SMPS permettant de faire coïncider un diamètre réel de 202 nm à un diamètre affiché de 245,5 (valeur moyenne). Le calcul montre que la fraction volumique associée est de 54%. Cela signifie que soit le DMA ne parvient pas à se remplir complètement d'argon lors des manipulations, soit que le facteur correctif ( $\Omega(p)$ ) prédit par la théorie ne convient pas.

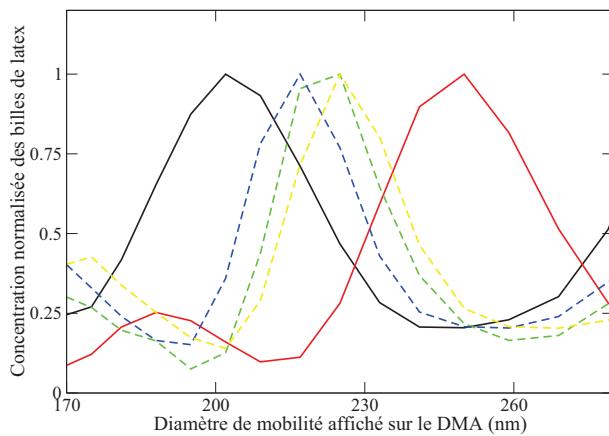


FIGURE C.1 – Évolution de la distribution de taille des billes de latex mesurée par le DMA avec l'argon

Pour ce travail, nous proposons de convertir par cette approche théorique les diamètres de mobilité affichés en diamètres calculés à l'aide de la constante ( $\Omega(p)$ )=1,33 calée par l'expérience, même si la fraction volumique d'Argon correspondante  $p=0,54$  ne peut être considérée avec certitude. La figure C.2 représente la correspondance entre diamètres affichés et corrigés pour  $p$  égal à 0, 0,54 et 1.

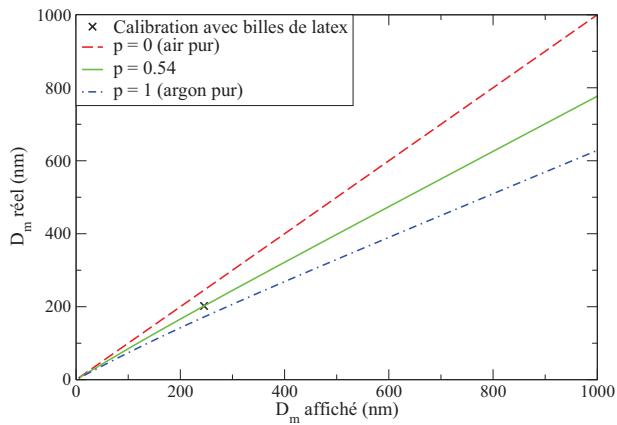


FIGURE C.2 – Correction du diamètre affiché par le DMA

*Dans ce travail de thèse, tous les résultats des mesures de PALAS par le SMPS sont présentés avec les diamètres de mobilité corrigés grâce aux calculs présentés dans cette annexe.*

## Annexe D

Régressions linéaires des rapports  
 $M_{sca}/M_{abs}$  afin de déterminer les  
paramètres de distributions de taille

**Annexe D. Régressions linéaires des rapports  $M_{sca}/M_{abs}$  afin de déterminer les paramètres de distributions de taille**

170

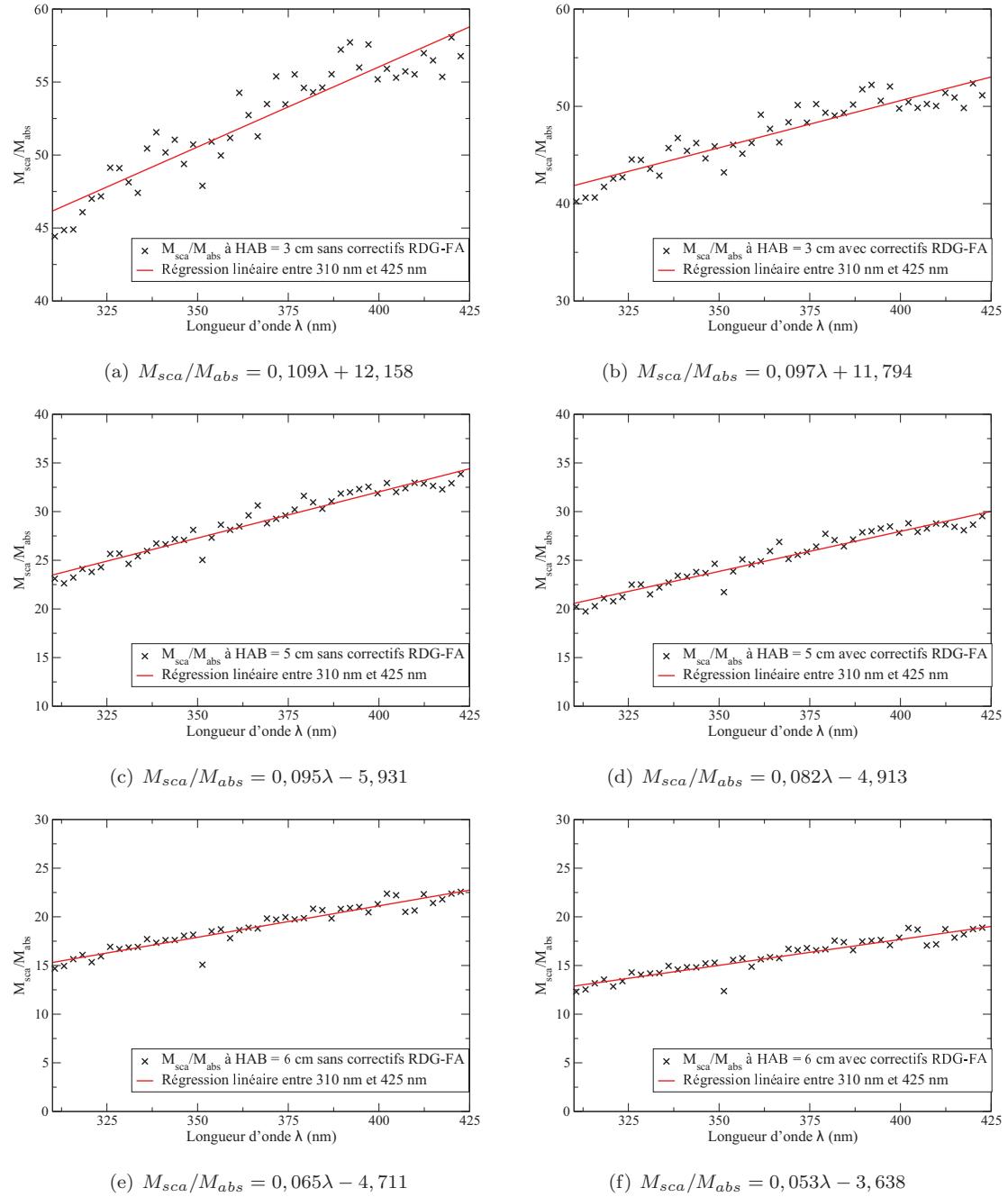


FIGURE D.1 – Régressions linéaires des rapports  $M_{sca}/M_{abs}$  afin de déterminer les paramètres de distributions de taille

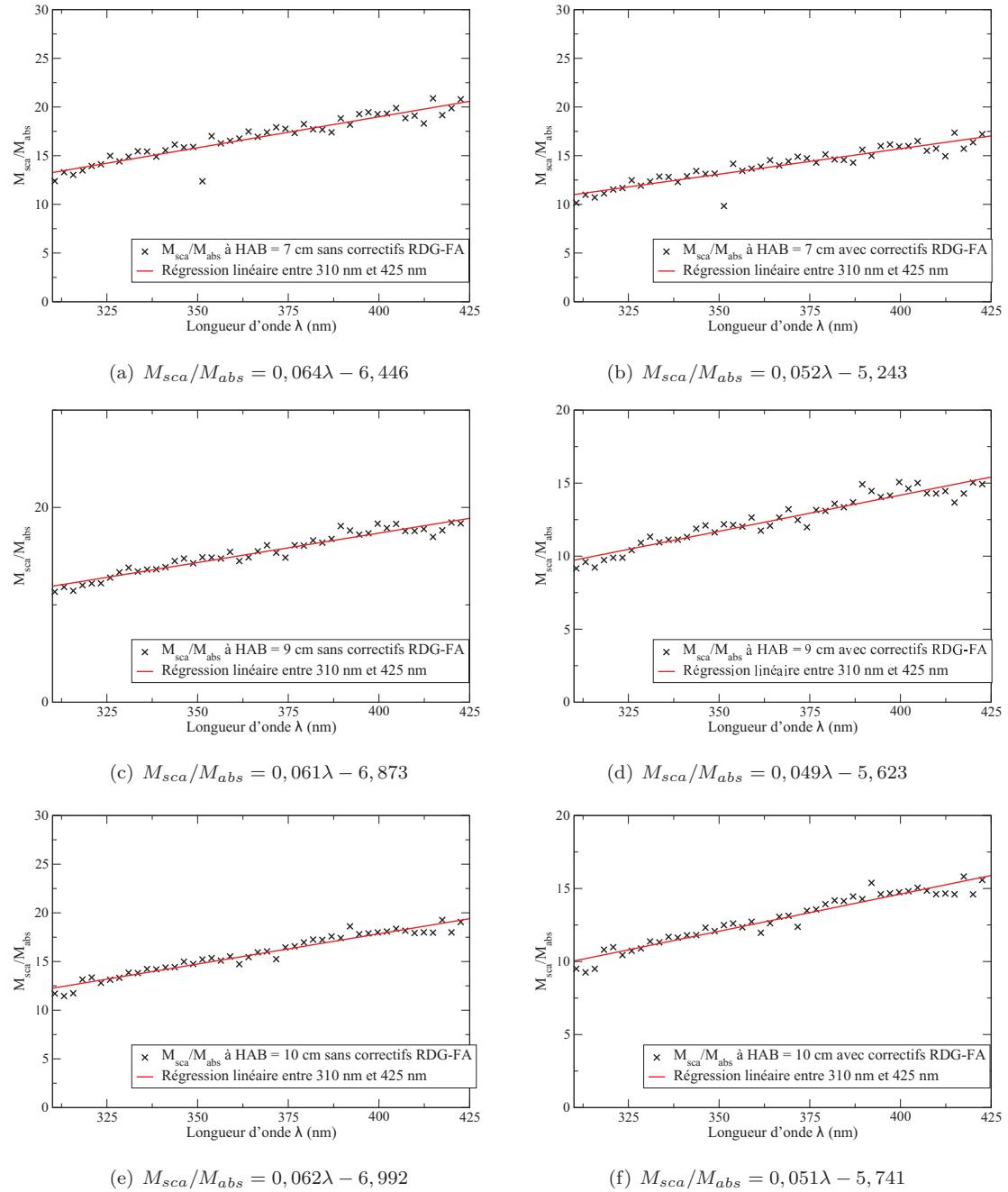


FIGURE D.2 – Suite : Régressions linéaires des rapports  $M_{sca}/M_{abs}$  afin de déterminer les paramètres de distributions de taille

**Annexe D. Régressions linéaires des rapports  $M_{sca}/M_{abs}$  afin de déterminer les paramètres de distributions de taille**

172

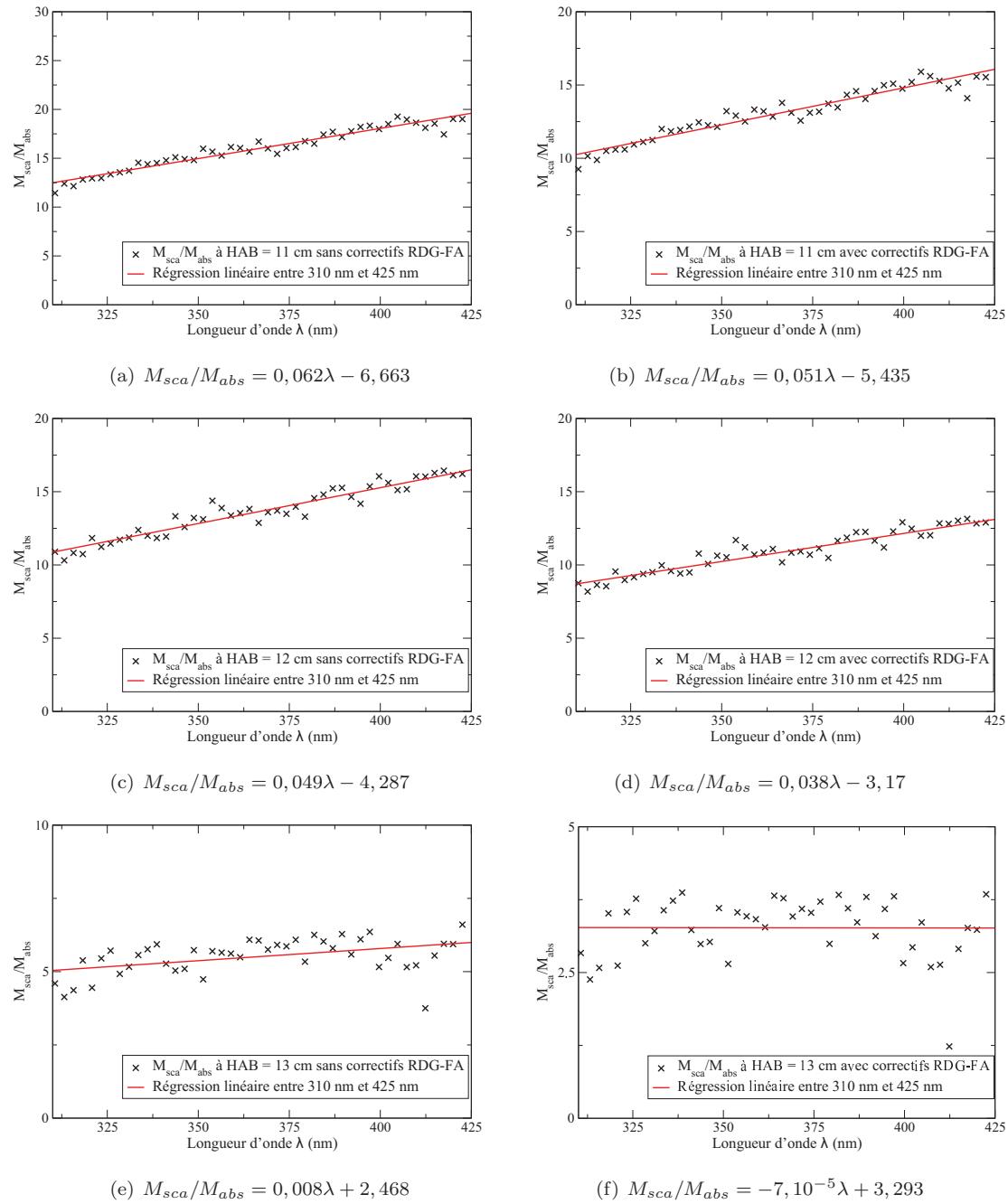


FIGURE D.3 – Fin : Régressions linéaires des rapports  $M_{sca}/M_{abs}$  afin de déterminer les paramètres de distributions de taille

# Liste des tableaux

I.1	Récapitulatif des valeurs de $D_p$ de la littérature - d'après Maugendre (2009) . . . . .	11
I.2	Dimension fractal et préfacteur fractal rencontrés dans la littérature . . . . .	15
I.3	Indices de réfraction issus de la littérature - à partir de Ouf (2006) . . . . .	30
I.4	Facteurs de formes pour les agrégats fractals . . . . .	36
I.5	Récapitulatifs des trois méthodes pour déterminer une distribution de taille des suies . . .	48
II.1	Constante $a_i(N)$ utilisée dans l'équation II.1 pour $N \leq 2$ . . . . .	53
II.2	Récapitulatif des paramètres morphologiques et des distributions de taille mesurées pour le PALAS et la flamme d'éthylène (à HAB = 8 cm) - LN = log-normale SP = Self-Preserving	64
II.3	Points de fonctionnement du CAST étudiés . . . . .	65
II.4	Paramètres des distributions de taille trouvés par DMS . . . . .	65
III.1	Indices optiques en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ considérés pour les calculs DDSCAT et critère $ m  kd$ . . . . .	83
III.2	Résultats de la recherche des paramètres de la fonction $h$ pour les quatre longueurs d'onde étudiées . . . . .	88
III.3	Valeurs des paramètres du facteur de structure généralisé pour les longueurs d'onde étudiées	95
III.4	Correspondance entre le diamètre de mobilité indiqué par le DMA et le diamètre de mobilité réel à prendre en compte . . . . .	97
III.5	Comparaison du diamètre de mobilité imposé par le DMA, du rayon de giration déduit des mesures de diffusion angulaire (SLS) et du rayon de giration prédit par le modèle . . . . .	100
IV.1	Récapitulatif des mesures d'extinction spécifique de la littérature en fonction de la longueur d'onde d'après Colbeck et al. et les autres auteurs précisés . . . . .	107
IV.2	Sensibilité de $K_{ext}$ aux paramètres morphologiques - $\lambda_1 = 300$ nm et $\lambda_2 = 900$ nm . . . . .	111
IV.3	Sensibilité de $K_{ext}$ aux paramètres de la distribution de taille - $\lambda_1 = 300$ nm et $\lambda_2 = 900$ nm	112
IV.4	Sensibilité de $K_{ext}$ à l'indice optique - $\lambda_1 = 300$ nm et $\lambda_2 = 900$ nm . . . . .	113
IV.5	Paramètres du modèle de dispersion et comparaison avec les valeurs de la littérature . . . . .	120
IV.6	Calculs de $\alpha_{ext}$ et $\beta_{ext}$ et détermination des paramètres de la distribution de taille . . . . .	122

---

V.1	Impact de $D_f$ sur l'utilisation des cartographies pour déterminer les paramètres de la distribution de taille d'une population d'agrégats . . . . .	137
V.2	Comparaison du $D_m$ imposé par le DMA avec les $D_g$ trouvés par la méthode du $R_g^*$ et prédits par le modèle $\beta$ (voir annexe A) . . . . .	139
V.3	Paramètres de la distribution de taille déterminés expérimentalement par analyse de clichés MET et par inversion du signal de diffusion ( $\theta_1 = 15^\circ$ , $\theta_2 = 120^\circ$ , $\theta_{ref} = 50^\circ$ et $D_f = 1,73$ ) . . . . .	142
V.4	Paramètres des distributions de taille des points du CAST déterminées grâce au DMS et à la méthode $R_g^*$ . . . . .	144
V.5	Paramètres déterminés par le modèle $\beta$ pour les trois points du CAST lors de la conversion de la distribution de taille en $D_g$ , déterminée par la méthode $R_g^*$ , pour s'ajuster sur la distribution de taille en $D_m$ mesurée par DMS . . . . .	147
A.1	Valeur de $\alpha$ et $\gamma$ d'après Sorensen . . . . .	158
C.1	Caractéristiques thermodynamique de l'air et de l'argon . . . . .	165

# Table des figures

1	Barrières de l'appareil respiratoire . . . . .	2
I.1	Mécanisme HACA (Frenklach et al., 1985) . . . . .	7
I.2	Schéma réactionnel de formation des HAP à partir du radical cyclopentadiényle . . . . .	8
I.3	Observation par MET de particules primaires . . . . .	8
I.4	Formation des suies à partir d'un mélange combustible-comburant . . . . .	8
I.5	Agrégat de suie d'une flamme éthylène observé par MET . . . . .	10
I.6	Fonction d'autocorrélation $c$ en fonction de $r$ . . . . .	12
I.7	Comparaison des agrégats générés par différents algorithmes de simulation . . . . .	18
I.8	Distribution de taille en diamètres des particules pour des suies prélevées à la sortie d'un moteur (figure issue de Kittelson) . . . . .	23
I.9	Installation expérimentale utilisée dans l'étude de Ren et al. pour déterminer la distribution de taille d'objets sphériques . . . . .	25
I.10	Résultats des travaux de Ren et al. . . . .	26
I.11	Évolution de l'indice optique en fonction de la longueur d'onde . . . . .	29
I.12	Représentation du champ incident et du champ diffusé . . . . .	32
I.13	Définition du vecteur de diffusion $\vec{q} = q(\vec{\theta})$ . . . . .	35
I.14	Détermination de la fonction $f$ par Dobbins et Megaridis . . . . .	37
I.15	Schéma de principe du diagramme de diffusion d'un agrégat fractal . . . . .	37
I.16	Résultats de Link et al. en diffusion relative pour trois sources d'agrégats . . . . .	47
II.1	Prélèvement dans une flamme de kérosène avec un embout en céramique . . . . .	50
II.2	Schéma de la sonde thermophorétique . . . . .	51
II.3	Fonctionnement d'un DMA . . . . .	52
II.4	Schéma de la colonne DMA du DMS . . . . .	54
II.5	Cliché MET d'une suie de flamme d'éthylène . . . . .	56
II.6	Flamme d'éthylène et brûleur utilisé pour la produire . . . . .	58
II.7	Comparaison entre la distribution de taille mesurée par le DMS et la loi log-normale ajustée par calcul, à HAB=6cm . . . . .	59

II.8 Caractérisation des suies de la flamme d'éthylène en fonction de la hauteur au dessus du brûleur (HAB) . . . . .	59
II.9 Détermination de la morphologie des suies d'éthylène . . . . .	61
II.10 Détermination de $D_f$ et $k_f$ pour la flamme éthylène par analyse des clichés MET . . . . .	61
II.11 Détermination de $D_f$ et $k_f$ pour le PALAS par analyse des clichés MET . . . . .	62
II.12 Distribution de taille des suies de PALAS . . . . .	63
II.13 Distribution de taille en $D_m$ des points de fonctionnement du CAST . . . . .	65
II.14 Schéma du dispositif de turbidimétrie . . . . .	66
II.15 Spectre initial mesuré avec le banc de turbidimétrie . . . . .	67
II.16 Mesure de l'intensité captée avec différents filtres interférentiels appliqués sur la source lumineuse . . . . .	68
II.17 Mesure de l'intensité reçue par le capteur avec différentes densités appliquées sur la source . . . . .	69
II.18 Exemple de mesure d'extinction dans la cellule de turbidimétrie réalisée après prélèvement à 8 cm dans la flamme d'éthylène . . . . .	70
II.19 Schéma du banc de diffusion angulaire . . . . .	71
II.20 Évolution du volume de mesure avec l'angle de diffusion . . . . .	72
II.21 Volume de mesure expérimental du banc de diffusion angulaire . . . . .	72
II.22 Validation de l'utilisation de ratio . . . . .	74
II.23 Enregistrement et comparaison du ratio et du signal du PM mobile . . . . .	75
II.24 Automatisation du banc de diffusion angulaire . . . . .	76
II.25 Exemple de mesures possibles grâce au banc de diffusion angulaire - mesures sur flamme éthylène à 8 cm . . . . .	76
III.1 Comparaison de la distribution de taille des sphéroïdes primaires observée par MET et de la distribution de taille injectée dans le code d'agrégation . . . . .	80
III.2 Exemple d'agrégat de 172 sphéroïdes généré avec le code développé au laboratoire (correspond à un $D_g$ de 673 nm) . . . . .	80
III.3 Loi fractale des agrégats DLCA . . . . .	81
III.4 $C_{vh}/C_{hv}$ en fonction de l'angle de diffusion pour $\lambda = 266, 532, 632$ et $1064$ nm . . . . .	83
III.5 $C_{vv}$ en fonction de l'angle de diffusion pour $\lambda = 266$ nm avec pour paramètre le nombre de dipôles par diamètre de sphéroïdes . . . . .	84
III.6 Fonctions $g$ et $h$ à partir des calculs DDSCAT . . . . .	86
III.7 Comparaison de la fonction $h$ calculée par Liu et al. avec nos résultats obtenus par DDSCAT	87
III.8 Dépendance des paramètres $A$ et $B$ à la longueur d'onde $\lambda$ et fonctions proposées pour les modéliser en fonction de $\lambda$ . . . . .	88
III.9 Comparaison entre le modèle proposé et les résultats DDSCAT . . . . .	89
III.10 Corrélation entre $h$ et $g$ pour les quatre longueurs d'onde étudiées . . . . .	90
III.11 Comparaison finale du modèle proposé et des calculs DDSCAT pour $g$ . . . . .	91

III.12 Comparaison entre le modèle proposé et les résultats DDSCAT pour trois nouvelles longueurs d'onde . . . . .	92
III.13 Comparaison du $K_{est}$ théorique, avec ou sans prise en compte des correctifs sur la RDG-FA, et de la mesure expérimentale de $K_{ext}$ . . . . .	93
III.14 Modélisation par la fonction $f$ généralisée de la diffusion angulaire à $\lambda = 532$ nm . . . . .	94
III.15 Comparaison du signal de diffusion angulaire pour la population de suie de référence par calcul DDSCAT, calcul RDG-FA et expérimental . . . . .	95
III.16 Illustration de l'évolution du rapport $\beta$ et des paramètres $k_f$ , $D_{fm}$ et $k_{fm}^{cont}$ en fonction de $D_f$ et de $D_p$ pour $T = 300$ K, $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = 2$ et $N_p^* = 15$ . . . . .	98
III.17 Comparaisons du ratio du signal de diffusion mesuré et du ratio du signal de diffusion calculé avec les diamètres de giration indiqués ( $D_f = 1,61$ ) . . . . .	99
III.18 Comparaison entre le ratio de dissymétrie mesuré pour des agrégats de PALAS en faisant varier le diamètre de mobilité et le ratio de dissymétrie calculé . . . . .	101
III.19 Relation entre le diamètre de giration $D_g$ et le diamètre de mobilité $D_m$ . L'effet des charges multiples dû au DMA est mis en évidence. . . . .	103
III.20 Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle $\beta$ proposé pour $T = 300$ K, $D_p = 6,4$ nm, $D_f = 1,61$ , $k_{fm}^{cont}(N_p \rightarrow \infty) = 1,59$ , $N_p^* = 61$ . . . . .	103
IV.1 Coefficients d'extinction $K_{ext}$ mesurés dans la cellule de turbidimétrie après prélèvement par FPS à plusieurs hauteurs de flamme et pour des particules générées par le PALAS GFG 1000 . . . . .	106
IV.2 Comparaison de nos mesures à celle de la littérature . . . . .	108
IV.3 Comparaison des indices optiques . . . . .	113
IV.4 Comparaison des fonctions de l'indice optique . . . . .	113
IV.5 Comparaison entre le terme uniquement dû à l'absorption et le coefficient total d'extinction . . . . .	115
IV.6 Comparaison des $M_{sca}/M_{abs}$ théoriques . . . . .	115
IV.7 Cartographies d'inversion . . . . .	116
IV.8 Influence du choix des propriétés optiques sur le calcul du rapport $M_{sca}/M_{abs}$ , calculé à partir de la mesure expérimentale à 8 cm pour différents indices complexes . . . . .	118
IV.9 Détermination de l'indice optique $m$ par ajustement au rapport $M_{sca}/M_{abs}$ expérimental en tenant compte ou pas des correctifs à la RDG-FA . . . . .	120
IV.10 $E(m)$ et $F(m)$ déterminés expérimentalement . . . . .	120
IV.11 Régressions linéaires du rapport $M_{sca}/M_{abs}$ à 4cm afin de déterminer les paramètres de distributions de taille . . . . .	122
IV.12 Analyse de la sensibilité de la méthode proposée . . . . .	123
IV.13 Evaluation de la sensibilité de la méthode - $\alpha_{ext}$ en traits bleus pleins et $\beta_{ext}$ en traits rouges pointillés . . . . .	124
IV.14 Détermination du $E(m)$ à différentes hauteurs de la flamme d'éthylène . . . . .	125

V.1 Mesures de diffusion angulaire à différentes hauteurs au-dessus du brûleur (HAB) – $I_{vv,corr} = \frac{I_{vv}^{suie}}{I_{vv}^{C_2H_4}} \sin(\theta)$ . . . . .	128
V.2 $I_{vv}$ et $R_g^*$ théoriques . . . . .	131
V.3 Comparaison des rayons représentatifs proposés par Dobbins et Köylü avec notre $R_g^*$ calculé avec $\theta_{ref} = 0^\circ$ . . . . .	132
V.4 Impact du bruit de mesure sur la fonction $R_g^*$ . . . . .	132
V.5 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 —	133
V.6 Cartographie de $\alpha_{sca}$ et $\beta_{sca}$ construite à partir de $I_{vv,theo}$ pour $D_f = 1,73$ et construite avec un mauvais choix d'angles : $\theta_1 = 90^\circ$ , $\theta_2 = 130^\circ$ et $\theta_{ref} = 100^\circ$ — $\alpha_{sca}$ en traits bleus pointillés et $\beta_{sca}$ en traits continus rouges —	134
V.7 Calcul de la fonction $R_g^*(\theta)$ à partir d'un même signal de diffusion angulaire d'une population ayant $D_f = 1,7$ , mais calculée avec trois $D_f$ différents . . . . .	136
V.8 Superposition de trois cartographies calculées avec trois dimensions fractales différentes, en bleu $D_f = 1,65$ , en vert $D_f = 1,7$ et en noir $D_f = 1,75$ — $\alpha_{sca}$ en traits pleins et $\beta_{sca}$ en pointillés —	136
V.9 Comparaison des distributions de taille déterminées avec une incertitude sur $D_f$ et la distribution de taille expérimentale déterminée par analyse de clichés . . . . .	138
V.10 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 $D_f = 1,61$ . . . . .	139
V.11 Signal moyen $\Psi(\theta)$ avec $\theta_{ref} = 50^\circ$ pour la flamme d'éthylène à HAB = 8 cm . . . . .	140
V.12 Comparaison de la fonction $R_g^*(\theta)$ calculée à partir des mesures expérimentales et de deux signaux de diffusion théorique avec des lois de distribution de taille différentes — $\theta_{ref} = 50^\circ$ . . . . .	141
V.13 Comparaison entre la distribution de taille déterminée par analyse de clichés MET et celle déterminée par notre méthode $R_g^*$ . . . . .	142
V.14 Comparaison entre la distribution de taille déterminée par DMS et celle déterminée par notre méthode $R_g^*$ , convertie en diamètre de mobilité . . . . .	143
V.15 Mesures de diffusion angulaire sur les points 1, 2 et 3 du CAST corrigées du volume de mesure (point 6) – $I_{vv,corr}(q) = \frac{I_{vv,mesure}(PointX)}{I_{vv,mesure}(Point6)}$ . . . . .	145
V.16 Fonctions $R_g^*$ déterminées à partir des mesures de diffusion angulaire pour les points 1, 2 et 3 du CAST . . . . .	145
V.17 Cartographie présentant uniquement les $\alpha_{sca}$ et $\beta_{sca}$ utiles — $\alpha_{sca}$ en bleu et $\beta_{sca}$ en rouge — . . . . .	146
V.18 Comparaison des distributions de taille mesurées par DMS avec celles converties par le modèle $\beta$ à partir des distributions de taille en $D_g$ établies par la méthode $R_g^*$ . . . . .	147
A.1 Comparaison de la fonction $\beta$ calculée à partir de résultats expérimentaux sur trois sources différentes . . . . .	156

---

A.2 Variation des différents paramètres utiles pour la relation entre $D_g$ et $D_m$ pour $T = 300K$ , $k_{fm}^{cont}$ ( $N_p \rightarrow \infty$ ) = 2, $N_p^* = 15$ . . . . .	161
C.1 Évolution de la distribution de taille des billes de latex mesurée par le DMA avec l'argon	168
C.2 Correction du diamètre affiché par le DMA . . . . .	168
D.1 Régressions linéaires des rapports $M_{sca}/M_{abs}$ afin de déterminer les paramètres de distri- butions de taille . . . . .	170
D.2 Suite : Régressions linéaires des rapports $M_{sca}/M_{abs}$ afin de déterminer les paramètres de distributions de taille . . . . .	171
D.3 Fin : Régressions linéaires des rapports $M_{sca}/M_{abs}$ afin de déterminer les paramètres de distributions de taille . . . . .	172



# Bibliographie

- 27687, I. 2008, « Nanotechnologies – terminologie et définitions relatives aux nano-objets – nanoparticule, nanofibre et nanofeuillet », . page 1
- Al Zaitone, B., H. Schmid et W. Peukert. 2009, « Simulation of structure and mobility of aggregates formed by simultaneous coagulation, sintering and surface growth », *Journal of Aerosol Science*, vol. 40, n° 11, p. 950–964. page 23
- Allen, M. D. et O. G. Raabe. 1985, « Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved millikan apparatus », *Aerosol Science and Technology*, vol. 4, n° 3, p. 269–286. page 10
- Andersen, A., J. Sotelo, V. Pustovit et G. Niklasson. 2002, « Extinction calculations of multi-sphere polycrystalline graphitic clusters », *Astronomy and Astrophysics*, vol. 386, n° 1, p. 296–307. page 39
- Andrews, G., A. Clarke, N. Rojas, T. Sale et D. Gregory. 2001, « Diesel particle size distribution : The conversion of particle number size distribution to mass distribution », *SAE Technical Paper*, p. 01–1946. page 12
- Baron, P. et K. Willeke. 2001, *Aerosol measurement : principles, techniques, and applications. Second Edition*, Wiley, New-York. page 9
- Berry, M. et I. Percival. 1986, « Optics of fractal clusters such as smoke », *Journal of Modern Optics*, vol. 33, n° 5, p. 577–591. page 34
- Bescond, A. 2011, « Mise en évidence expérimentale de l'influence de la taille des agrégats fractals sur la dépolarisation de la lumière », . page 75
- Bockhorn, H. 1994, *Soot formation in combustion : mechanisms and models*, Springer-Verlag, Berlin. page 8
- Bohren, C. et D. Huffman. 2008, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley-Vch, Weinheim. pages 32, 33, and 34
- Brasil, A., T. Farias, M. Carvalho et U. O. Köylü. 2001, « Numerical characterization of the morphology of aggregated particles », *Journal of Aerosol Science*, vol. 32, n° 4, p. 489–508. page 13

- Brasil, A. M., T. L. Farias et M. G. Carvalho. 1999, « A recipe for image characterization of fractal-like aggregates », *Journal of Aerosol Science*, vol. 30, n° 10, p. 1379–1389. *page 56*
- Brasil, A. M., T. L. Farias et M. G. Carvalho. 2000, « Evaluation of the fractal properties of cluster-cluster aggregates », *Aerosol Science and Technology*, vol. 33, n° 5, p. 440–454. *pages 15 and 23*
- Burr, D. W., K. J. Daun, O. Link, K. A. Thomson et G. J. Smallwood. 2011, « Determination of the soot aggregate size distribution from elastic light scattering through bayesian inference », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 112, n° 6, p. 1099–1107. *pages 43, 47, and 134*
- Cai, J., N. Lu et C. M. Sorensen. 1993, « Comparison of size and morphology of soot aggregates as determined by light scattering and electron microscope analysis », *Langmuir*, vol. 9, n° 11, p. 2861–2867. *page 15*
- Castaldi, M. J., N. M. Marinov, C. F. Melius, J. Huang, S. M. Senkan, W. J. Pit et C. K. Westbrook. 1996, « Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame », *Symposium (International) on Combustion*, vol. 26, n° 1, p. 693–702. *page 6*
- Chakrabarty, R. K., H. Moosmuller, W. P. Arnott, M. A. Garro, J. G. Slowik, E. S. Cross, J.-H. Han, P. Davidovits, T. B. Onasch et D. R. Worsnop. 2007, « Light scattering and absorption by fractal-like carbonaceous chain aggregates : comparison of theories and experiment », *Applied Optics*, vol. 46, n° 28, p. 6990–7006. *pages 38 and 110*
- Chandler, M. F., Y. Teng et U. O. Köylü. 2007, « Diesel engine particulate emissions : A comparison of mobility and microscopy size measurements », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, n° 2, p. 2971–2979. *page 15*
- Choi, M. Y., G. W. Mulholland, A. Hamins et T. Kashiwagi. 1995, « Comparisons of the soot volume fraction using gravimetric and light extinction techniques », *Combustion and Flame*, vol. 102, n° 1-2, p. 161–169. *page 25*
- Colbeck, I., B. Atkinson et Y. Johar. 1997, « The morphology and optical properties of soot produced by different fuels », *Journal of Aerosol Science*, vol. 28, n° 5, p. 715–723. *page 107*
- Dahneke, B. 1973, « Slip correction factors for nonspherical bodies - iii the form of the general law », *Journal of Aerosol Science*, vol. 4, n° 2, p. 163–170. *pages 79 and 158*
- Dalzell, W. H. et A. F. Sarofim. 1969, « Optical constants of previous termsootnext term and their application to heat-flux calculations », *Journal of Heat Transfer*, vol. 91, p. 100–104. *pages 30, 38, and 112*
- Dap, S. 2012, *Etude numérique et expérimentale de la détection et la formation de poussières carbonées dans un plasma radio fréquence en mélange ArC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>*, thèse de doctorat. *page 25*

- De Iuliis, S., F. Cignoli, S. Benecchi et G. Zizak. 1998, « Determination of soot parameters by a two-angle scattering-extinction technique in an ethylene diffusion flame », *Applied Optics*, vol. 37, n° 33, p. 7865–7874. *page 42*
- DeCarlo, P., J. Slowik, D. Worsnop, P. Davidovits et J. Jimenez. 2004, « Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. part 1 : Theory », *Aerosol Science and Technology*, vol. 38, n° 12, p. 1185–1205. *page 9*
- De Iuliis, S., S. Maffi, F. Cignoli et G. Zizak. 2011, « Three-angle scattering/extinction versus tem measurements on soot in premixed ethylene/air flame », *Applied Physics B*, vol. 102, p. 891–903. *pages 42 and 100*
- Delhaye, D. 2007, *Détermination expérimentale des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suies émises par des turboréacteurs d'avion*, thèse de doctorat. *pages 6 and 10*
- DeVoe, H. 1964, « Optical properties of molecular aggregates. i. classical model of electronic absorption and refraction », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, n° 2, p. 393–400. *page 39*
- DeVoe, H. 1965, « Optical properties of molecular aggregates. ii. classical theory of the refraction, absorption, and optical activity of solutions and crystals », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, n° 9, p. 3199–3208. *page 39*
- Di Stasio, S., J. Mitchell, J. LeGarrec, L. Biennier et M. Wulff. 2006, « Synchrotron saxs in situ identification of three different size modes for soot nanoparticles in a diffusion flame », *Carbon*, vol. 44, n° 7, p. 1267–1279. *page 27*
- Dias, V. et J. Vandooren. 2004, « Chimie de la combustion - flammes à base d'hydrocarbures », *Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie*, vol. AF6210, p. 1–15. *pages 6 and 8*
- Dobbins, R. A. et C. M. Megaridis. 1987, « Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling », *Langmuir*, vol. 3, n° 2, p. 254–259. *page 51*
- Dobbins, R. A. et C. M. Megaridis. 1991, « Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates », *Applied Optics*, vol. 30, n° 33, p. 4747–4754. *pages 12, 34, 35, 36, 41, 43, 44, 99, 109, and 131*
- Draine, B. 1988, « The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains », *The Astrophysical Journal*, vol. 333, p. 848–872. *pages 39, 40, and 81*
- Draine, B. et P. Flatau. 2010, « User guide to the discrete dipole approximation code ddscat 7.1 », . *pages 39, 81, and 84*
- Draine, B. et J. Goodman. 1993, « Beyond clausius-mossotti-wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation », *The Astrophysical Journal*, vol. 405, p. 685–697. *pages 39 and 81*

- Draine, B. T. et P. J. Flatau. 1994, « Discrete-dipole approximation for scattering calculations », *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 11, n° 4, p. 1491–1499. *page 40*
- Eggersdorfer, M., D. Kadau, H. Herrmann et S. Pratsinis. 2011, « Multiparticle sintering dynamics : from fractal-like aggregates to compact structures », *Langmuir*, vol. 27, n° 10, p. 6358. *page 23*
- Ehrl, L., M. Soos et M. Lattuada. 2009, « Generation and geometrical analysis of dense clusters with variable fractal dimension », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n° 31, p. 10587–10599. *pages 97, 158, and 159*
- Européenne, J. o. d. l. 2008, « Réglement portant application et modification du règlement (ce) n°715/2007 du parlement européen et du conseil du 20 juin 2007 relatif à la réception des véhicules à moteur au regard des émissions des véhicules particuliers et utilitaires légers (euro 5 et euro 6) et aux informations sur la réparation et l'entretien des véhicules », . *page 2*
- Farias, T. L., U. O. Koaylu et M. G. Carvalho. 1996, « Range of validity of the rayleigh-debye-gans theory for optics of fractal aggregates », *Applied Optics*, vol. 35, n° 33, p. 6560–6567. *page 40*
- Filippov, A. 2000, « Drag and torque on clusters of n arbitrary spheres at low reynolds number », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 229, n° 1, p. 184–195. *page 21*
- Forrest, S. R. et J. T. A. Witten. 1979, « Long-range correlations in smoke-particle aggregates », *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 12, n° 5, p. L109. *page 12*
- Freltoft, T., J. K. Kjems et S. K. Sinha. 1986, « Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering », *Physical Review B*, vol. 33, n° 1, p. 269–275. PRB. *page 12*
- Frenklach, M., D. W. Clary, W. C. Gardiner Jr et S. E. Stein. 1985, « Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene », *Symposium (International) on Combustion*, vol. 20, n° 1, p. 887–901. *pages 6, 7, and 175*
- Frenklach, M. et H. Wang. 1991, « Detailed modeling of soot particle nucleation and growth », *Symposium (International) on Combustion*, vol. 23, n° 1, p. 1559–1566. *page 6*
- Friedlander, S. 2000, *Smoke, dust, and haze Second edition*, vol. 198, Oxford University Press New York, New-York. *pages 12 and 159*
- Gangopadhyay, S., I. Elminyawi et C. M. Sorensen. 1991, « Optical structure factor measurements of soot particles in a premixed flame », *Applied Optics*, vol. 30, n° 33, p. 4859–4864. *pages 26 and 41*
- Garo, A. 1984, *Mécanismes de formation et de destruction des particules de carbone dans une flamme de diffusion laminaire méthane-air*, thèse de doctorat. *page 6*

- Goodman, J., B. Draine et P. Flatau. 1991, « Application of fast-fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation », *Optics Letters*, vol. 16, n° 15, p. 1198–1200. *page 39*
- Guinier, A., G. Fournet, C. Walker et K. Yudowitch. 1955, *Small-angle scattering of X-rays*, vol. 14, Wiley New York. *page 36*
- Habib, Z. G. et P. Vervisch. 1988, « On the refractive index of soot at flame temperature », *Combustion Science and Technology*, vol. 59, n° 4, p. 261–261. *pages 83 and 112*
- Hepp, H. et K. Siegmann. 1998, « Mapping of soot particles in a weakly sooting diffusion flame by aerosol techniques », *Combustion and Flame*, vol. 115, n° 1-2, p. 275–283–. *page 22*
- Hessler, J., S. Seifert et R. Winans. 2002, « Spatially resolved small-angle x-ray scattering studies of soot inception and growth », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, n° 2, p. 2743–2748. *page 27*
- Hoekstra, A., M. Griminck et P. Sloot. 1998, « Large scale simulations of elastic light scattering by a fast discrete dipole approximation », *International Journal of Modern Physics C*, vol. 9, n° 01, p. 87–102. *page 40*
- Horvath, I., E. Pescini, P. Colinet et M. R. Vetrano. 2012, « Application de la technique spectroscopique d'extinction à un écoulement de nanoparticules », dans *13ème Congrès Francophone de Techniques Laser*. *page 25*
- van de Hulst, H. 1981, *Light scattering by small particles*, Dover publications, Mineola. *page 34*
- INERIS. 2010, « Les nanos au cœur du débat », *Magazine de l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques*, vol. 26. *page 1*
- Ivezic, Z., M. MengÜç et T. Knauer. 1997, « A procedure to determine the onset of soot agglomeration from multi-wavelength experiments », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 57, n° 6, p. 859–865. *page 39*
- Ivezic, Z. et M. Mengöuç. 1996, « An investigation of dependent/independent scattering regimes using a discrete dipole approximation », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 39, n° 4, p. 811–822. *page 39*
- Iyer, S. S., T. A. Litzinger, S.-Y. Lee et R. J. Santoro. 2007, « Determination of soot scattering coefficient from extinction and three-angle scattering in a laminar diffusion flame », *Combustion and Flame*, vol. 149, n° 1-2, p. 206–216. *pages 44, 45, and 48*
- Jullien, R. et R. Botet. 1987, *Aggregation and fractal aggregates*, Word Scientific, Singapore. *page 11*
- Kerker, M. 1969, *The scattering of light, and other electromagnetic radiation*, v. 16., Academic Press, New York. *page 31*

- Kittelson, D. 1998, « Engines and nanoparticles : a review », *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, n° 5, p. 575–588. *pages 22 and 23*
- Köhler, M., H. Kimura et I. Mann. 2006, « Applicability of the discrete-dipole approximation to light-scattering simulations of large cosmic dust aggregates », *Astronomy and Astrophysics*, vol. 448, n° 1, p. 395–399. *page 39*
- Kolb, M., R. Botet et R. Jullien. 1983, « Scaling of kinetically growing clusters », *Physical Review Letters*, vol. 51, n° 13, p. 1123–1126. PRL. *page 17*
- Köylü, U. O. et G. Faeth. 1993, « Radiative properties of flame-generated soot », *Journal of Heat Transfer (Transactions of the ASME (American Society of Mechanical Engineers), Series C) ;(United States)*, vol. 115, n° 2. *page 34*
- Köylü, U. O. et G. M. Faeth. 1992, « Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times », *Combustion and Flame*, vol. 89, n° 2, p. 140–156. *page 10*
- Köylü, U. O. et G. M. Faeth. 1994, « Optical properties of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times », *Journal of Heat Transfer*, vol. 116, n° 1, p. 152–159. *pages 43, 44, and 131*
- Köylü, U. O. et G. M. Faeth. 1996, « Spectral extinction coefficients of soot aggregates from turbulent diffusion flames », *Journal of Heat Transfer*, vol. 118, n° 2, p. 415–421. *page 25*
- Köylü, U. O., Y. Xing et D. E. Rosner. 1995, « Fractal morphology analysis of combustion-generated aggregates using angular light scattering and electron microscope images », *Langmuir*, vol. 11, n° 12, p. 4848–4854. *pages 13 and 56*
- Köylü, . et G. Faeth. 1994, « Optical properties of soot in buoyant laminar diffusion flames », *Journal of Heat Transfer*, vol. 116, n° 4, p. 971–979. *page 38*
- Lallich, S. 2009, *Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuse de silide*, thèse de doctorat. *page 39*
- Lapuerta, M., R. Ballesteros et F. Martos. 2006, « A method to determine the fractal dimension of diesel soot agglomerates », *Journal of colloid and interface science*, vol. 303, n° 1, p. 149–158. *page 158*
- Lapuerta, M., F. Martos et G. Martín-González. 2010, « Geometrical determination of the lacunarity of agglomerates with integer fractal dimension », *Journal of colloid and interface science*, vol. 346, n° 1, p. 23–31. *page 158*
- Lattuada, M., H. Wu et M. Morbidelli. 2003, « A simple model for the structure of fractal aggregates », *Journal of colloid and interface science*, vol. 268, n° 1, p. 106–120. *pages 129, 158, and 159*

- Lee, S. C. et C. L. Tien. 1981, « Optical constants of soot in hydrocarbon flames », *Symposium (International) on Combustion*, vol. 18, n° 1, p. 1159–1166. *pages 83 and 112*
- Lemaire, R., E. Therssen et P. Desgroux. 2010, « Effect of ethanol addition in gasoline and gasoline-surrogate on soot formation in turbulent spray flames », *Fuel*, vol. 89, n° 12, p. 3952–3959. *page 24*
- Lhuissier, N., G. Gouesbet et M. E. Weill. 1989, « Extensive measurements on soot particles in laminar premixed flames by quasi elastic light scattering spectroscopy », *Combustion Science and Technology*, vol. 67, n° 1-3, p. 17–36. *page 26*
- Link, O., D. R. Snelling, K. A. Thomson et G. J. Smallwood. 2011, « Development of absolute intensity multi-angle light scattering for the determination of polydisperse soot aggregate properties », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, n° 1, p. 847–854. *pages 12, 43, 46, 47, and 48*
- Liu, F. et G. J. Smallwood. 2010, « Effect of aggregation on the absorption cross-section of fractal soot aggregates and its impact on lii modelling », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 111, n° 2, p. 302–308. *pages 86 and 87*
- Liu, F., D. R. Snelling et G. J. Smallwood. 2009, « Effects of the fractal prefactor on the optical properties of fractal soot aggregates », *ASME Conference Proceedings*, vol. 2009, n° 43901, p. 363–371. *page 14*
- Lottin, D., R. Lasfargues, D. Ferry, D. Delhaye, F. X. Ouf et J. Yon. 2012, « Caractérisation 2d et 3d de nanoparticules de suie aéronautique par tomographie électronique en transmission et traitement d’images », dans *CFA*. *pages 12 and 13*
- Mandelbrot, B. 1975, *Les objets fractals : forme, hasard et dimension*, Flammarion, Paris. *page 11*
- Marinov, N. M., W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi et S. M. Senkan. 1996, « Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames », *Combustion Science and Technology*, vol. 116-117, n° 1-6, p. 211–287. *page 6*
- Maugendre, M. 2009, *Etude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester*, thèse de doctorat. *pages 11, 50, 54, 57, and 66*
- McAughey, J., C. McGrath et P. D. Sheppard, J. Case. 2005, « The effect of cigarette design variables on assays of interest to the tobacco industry : Smoke aerosol properties », dans *CORESTA Joint Meeting of the Smoke Science and Product Technology Study Groups*. *page 54*
- Medalia, A. et F. Heckman. 1969, « Morphology of aggregates ii. size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy », *Carbon*, vol. 7, n° 5, p. 567–582. *page 56*
- Michelsen, H., F. Liu, B. Kock, H. Bladh, A. Boïarcicu, M. Charwath, T. Dreier, R. Hadef, M. Hofmann, J. Reimann et al.. 2007, « Modeling laser-induced incandescence of soot : a summary and comparison of lii models », *Applied Physics B*, vol. 87, n° 3, p. 503–521. *page 24*

- Mishchenko, M. et L. Travis. 1998, « Capabilities and limitations of a current fortran implementation of the t-matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 60, n° 3, p. 309–324. *page 39*
- Mitchell, J., S. Di Stasio, J. LeGarrec, A. Florescu-Mitchell, T. Narayanan et M. Sztucki. 2009, « Small angle x-ray scattering study of flame soot nanoparticle aggregation and restructuring », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n° 12, p. 124904–124904. *page 27*
- Mountain, R. D. et G. W. Mulholland. 1988, « Light scattering from simulated smoke agglomerates », *Langmuir*, vol. 4, n° 6, p. 1321–1326. *page 26*
- Mulholland, G. et M. Choi. 1998a, « Measurement of the mass specific extinction coefficient for acetylene and ethene smoke using the large agglomerate optics facility », dans *Symposium (International) on Combustion*, vol. 27, Elsevier, p. 1515–1522. *page 25*
- Mulholland, G. W. et M. Y. Choi. 1998b, « Measurement of the mass specific extinction coefficient for acetylene and ethene smoke using the large agglomerate optics facility », *Symposium (International) on Combustion*, vol. 27, n° 1, p. 1515–1522. *page 107*
- Mulholland, G. W. et C. Croarkin. 2000, « Specific extinction coefficient of flame generated smoke », *Fire Mater.*, vol. 24, p. 227–230. *page 25*
- Mullins, J. et A. Williams. 1987, « The optical properties of soot : a comparison between experimental and theoretical values », *Fuel*, vol. 66, n° 2, p. 277–280. *page 29*
- Oh, C. et C. Sorensen. 1997, « Light scattering study of fractal cluster aggregation near the free molecular regime », *Journal of Aerosol Science*, vol. 28, n° 6, p. 937–957. *pages 22 and 163*
- Onofri, F., K. Ren et C. Grisolia. 2009, « Development of an in situ iter dust diagnostic based on extinction spectrometry : Dedicated light scattering models », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 390, p. 1093–1096. *page 26*
- Ostiguy, C., B. Soucy, G. Lapointe, C. Woods, L. Ménard et M. Trottier. 2008, « Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules », cahier de recherche, IRSST. *page 1*
- Ouf, F.-X. 2006, *Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie*, thèse de doctorat. *pages 30, 32, and 56*
- Ouf, F. X., J. Vendel, A. Coppalle, M. Weill et J. Yon. 2008, « Characterization of soot particles in the plumes of over-ventilated diffusion flames », *Combustion Science and Technology*, vol. 180, n° 4, p. 674–698. *pages 13 and 107*
- Ouf, F. X., J. Yon, P. Ausset, A. Coppalle et M. Maillé. 2011, « Influence of sampling and storage protocol on fractal morphology of soot studied by transmission electron microscopy », *Aerosol Science and Technology*, vol. 44, n° 11, p. 1005–1017. *pages 24, 51, 142, and 158*

- Park, K., D. Kittelson et P. McMurry. 2004, « Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (tem) : Relationships to particle mass and mobility », *Aerosol Science and Technology*, vol. 38, n° 9, p. 881–889. page 158
- Pierce, F., C. Sorensen et A. Chakrabarti. 2006, « Computer simulation of diffusion-limited cluster-cluster aggregation with an epstein drag force », *Physical Review E*, vol. 74, n° 2, p. 021 411. page 163
- Porod, G. 1951, « Die röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen », *Colloid & Polymer Science*, vol. 124, n° 2, p. 83–114. page 36
- Purcell, E. et C. Pennypacker. 1973, « Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains », *The Astrophysical Journal*, vol. 186, p. 705–714. page 39
- Ren, K. F., F. Xu, X. Cai et J. M. Dorey. 2010, « Development of a precise and in situ turbidity measurement system », *Chemical Engineering Communications*, vol. 197, n° 2, p. 250–259. pages 25, 66, and 105
- Renoux, A. et D. Boulaud. 1998, « Les aérosols : Physique & métrologie », *Recherche*, vol. 67, p. 02. page 9
- Rogak, S., R. Flagan et H. Nguyen. 1993, « The mobility and structure of aerosol agglomerates », *Aerosol Science and Technology*, vol. 18, n° 1, p. 25–47. page 21
- Rogak, S. N. et R. C. Flagan. 1990, « Stokes drag on self-similar clusters of spheres », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 134, n° 1, p. 206–218. page 10
- Sabouroux, P., B. Stout, J. Michel Geffrin, C. Eyraud, I. Ayrancı, R. Vaillon et N. Selçuk. 2007, « Amplitude and phase of light scattered by micro-scale aggregates of dielectric spheres : comparison between theory and microwave analogy experiments », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 103, n° 1, p. 156–167. page 39
- Samson, R. J., G. W. Mulholland et J. W. Gentry. 1987, « Structural analysis of soot agglomerates », *Langmuir*, vol. 3, n° 2, p. 272–281. pages 12 and 56
- Schaefer, D. 1988, « Fractal models and the structure of materials », *MRS Bulletin*, vol. 13, n° 2, p. 22–27. page 18
- Schmidt-Ott, A. 1988, « In situ measurement of the fractal dimensionality of ultrafine aerosol particles », *Applied Physics Letters*, vol. 52, n° 12, p. 954–956. page 12
- Schnaiter, M., H. Horvath, O. Möhler, K. H. Naumann, H. Saathoff et O. W. Schöck. 2003, « Uv-vis-nir spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols », *Journal of Aerosol Science*, vol. 34, n° 10, p. 1421–1444. page 107

- Schulz, C., B. Kock, M. Hofmann, H. Michelsen, S. Will, B. Bougie, R. Suntz et G. Smallwood. 2006, « Laser-induced incandescence : recent trends and current questions », *Applied Physics B : Lasers and Optics*, vol. 83, n° 3, p. 333–354. page 24
- Seinfeld, J. 1998, « Clouds, contrails and climate », *Nature*, vol. 391, n° 6670, p. 837–839. page 2
- Shapiro, M., P. Vainshtein, D. Dutcher, M. Emery, M. Stolzenburg, D. Kittelson et P. McMurry. 2012, « Characterization of agglomerates by simultaneous measurement of mobility, vacuum aerodynamic diameter and mass », *Journal of Aerosol Science*, vol. 44, p. 24–45. pages 14, 157, and 158
- Shu, G. et T. Charalampopoulos. 2000, « Reciprocity theorem for the calculation of average scattering properties of agglomerated particles », *Applied Optics*, vol. 39, n° 31, p. 5827–5833. page 83
- Skillas, G., H. Burtscher, K. Siegmann et U. Baltensperger. 1999, « Density and fractal-like dimension of particles from a laminar diffusion flame », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 217, n° 2, p. 269–274. page 22
- Sorensen, C. 2001, « Light scattering by fractal aggregates : a review », *Aerosol Science & Technology*, vol. 35, n° 2, p. 648–687. pages 35, 36, 37, 99, and 128
- Sorensen, C. M. 2011, « The mobility of fractal aggregates : A review », *Aerosol Science and Technology*, vol. 45, n° 7, p. 765–779. pages 21, 22, 99, 157, and 158
- Sorensen, C. M., J. Cai et N. Lu. 1992, « Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregates in flames », *Applied Optics*, vol. 31, n° 30, p. 6547–6557. pages 12, 22, 41, 45, and 48
- Sorensen, C. M. et G. D. Feke. 1996, « The morphology of macroscopic soot », *Aerosol Science and Technology*, vol. 25, n° 3, p. 328–337. pages 15 and 56
- Sorensen, C. M. et G. C. Roberts. 1997, « The prefactor of fractal aggregates », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 186, n° 2, p. 447–452. pages 13 and 158
- Stampfl, A., M. Maier, R. Radykewicz, P. Reitmeir, M. Goettlicher et R. Niessner. 2011, « Langendorff heart : A model system to study cardiovascular effects of engineered nano particles », *ACS Nano*. page 2
- di Stasio, S. 2001, « Observation of restructuring of nanoparticle soot aggregates in a diffusion flame by static light scattering », *Journal of Aerosol Science*, vol. 32, n° 4, p. 509–524. pages 15, 22, 26, and 41
- di Stasio, S. et P. Massoli. 1998, « A dissymmetry ratio optical technique as applied to scattering pattern recognition of differently shaped soot aggregates », *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 15, n° 2, p. 90–99. pages 42 and 100

- Teixeira, J. 1988, « Small-angle scattering by fractal systems », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 21, n° 6, p. 781–785. *page 35*
- Teng, Y. et U. O. Koylu. 2006, « Optical sizing of aggregated combustion particles : computational development of a two-angle laser scattering technique », *Applied Optics*, vol. 45, n° 18, p. 4396–4403. *pages 42 and 100*
- Tian, K., K. A. Thomson, F. Liu, D. R. Snelling, G. J. Smallwood et D. Wang. 2006, « Determination of the morphology of soot aggregates using the relative optical density method for the analysis of tem images », *Combustion and Flame*, vol. 144, n° 4, p. 782–791. *pages 15 and 22*
- Vainshtein, P. et M. Shapiro. 2005, « Mobility of permeable fractal agglomerates in slip regime », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 284, n° 2, p. 501–509. *pages 21 and 158*
- Van Gulijk, C., J. C. M. Marijnissen, M. Makkee, J. A. Moulijn et A. Schmidt-Ott. 2004, « Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor : performance assessment with a model for fractal-like agglomerates », *Journal of Aerosol Science*, vol. 35, n° 5, p. 633–655. *page 12*
- Van Hulle, P. 2002, *Caractérisation des aérosols émis par la combustion des hydrocarbures : Application à la mesure de l'indice de réfraction des suies*, thèse de doctorat. *pages 55 and 56*
- Van-Hulle, P., M.-E. Weill, M. Talbaut et A. Coppalle. 2002, « Comparison of numerical studies characterizing optical properties of soot aggregates for improved exsca measurements », *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 19, n° 1, p. 47–57. *page 40*
- Wang, G. et C. M. Sorensen. 2002, « Experimental test of the rayleigh-debye-gans theory for light scattering by fractal aggregates », *Applied Optics*, vol. 41, n° 22, p. 4645–4651. *page 38*
- Wang, S. C. et R. C. Flagan. 1990, « Scanning electrical mobility spectrometer », *Aerosol Science and Technology*, vol. 13, p. 230–240. *page 52*
- Warnatz, J., U. Maas et R. Dibble. 2006, *Combustion : physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, Springer, Berlin. *page 8*
- Waterman, P. 1971, « Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering », *Physical review D*, vol. 3, n° 4, p. 825. *page 39*
- Weill, M. E., P. Flament et G. Gouesbet. 1983, « Diameters and number densities of soot particles in premixed laminar flat flame propane/oxygen », *Applied Optics*, vol. 22, n° 16, p. 2407–2409. *page 26*
- Weill, M. E., N. Lhuissier et G. Gouesbet. 1986, « Mean diameters and number densities in premixed flat flames ch4-o2 by diffusion broadening spectroscopy », *Applied Optics*, vol. 25, n° 10, p. 1676–1683. *page 26*

- Weitz, D. A., M. Y. Lin et C. J. Sandroff. 1985, « Colloidal aggregation revisited new insights based on fractal structure and surface-enhanced raman scattering », *Surface Science*, vol. 158, n° 1-3, p. 147–164. page 17
- Wentzel, M., H. Gorzawski, K. H. Naumann, H. Saathoff et S. Weinbruch. 2003, « Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols », *Journal of Aerosol Science*, vol. 34, n° 10, p. 1347–1370. pages 8, 10, 15, and 62
- Wiedensohler, A. 1988, « An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range », *Journal of Aerosol Science*, vol. 19, n° 3, p. 387–389. pages 53 and 102
- Wiedensohler, A., E. Lütkemeier, M. Feldpausch et C. Helsper. 1986, « Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions », *Journal of Aerosol Science*, vol. 17, n° 3, p. 413–416. page 53
- Willeke, K. et P. Baron. 1993, « Aerosol measurement. principles, techniques and applications », . page 10
- Witten, J., T. A. et L. M. Sander. 1981, « Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon », *Physical Review Letters*, vol. 47, n° 19, p. 1400–1403. PRL. page 17
- Wozniak, M., F. R. A. Onofri, S. Barbosa, J. Yon et J. Mroczka. 2012, « Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from tem images », *Journal of Aerosol Science*, vol. 47, n° 0, p. 12–26. page 12
- Xing, Y., U. O. Koylu et D. E. Rosner. 1999, « In situ light-scattering measurements of morphologically evolving flame-synthesized oxide nanoaggregates », *Applied Optics*, vol. 38, n° 12, p. 2686–2697. page 71
- Xu, Y. 1997, « Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres : far field », *Applied Optics*, vol. 36, n° 36, p. 9496–9508. pages 39 and 40
- Yang, B. et U. O. Koylu. 2005, « Soot processes in a strongly radiating turbulent flame from laser scattering/extinction experiments », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 93, n° 1-3, p. 289–299. pages 42 and 100
- Yon, J., R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle et K. Ren. 2011, « 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*, vol. 104, n° 2, p. 253–271. pages 24, 25, 28, 36, 56, 83, 91, 107, 108, 110, 112, 119, and 121
- Yon, J., F.-X. Ouf, A. Coppalle et M. Talbaut. 2010, « Etude de la cinétique d'agglomération des nanoparticules et de leurs propriétés morphologiques à l'aide d'un code dlca », dans *CFA 2010*. page 79

Yon, J., F. X. Ouf et D. Ferry. 2012, « Description de la structure morphologique d'agrégats de nanoparticules : Une multitude de méthodes expérimentales pour une seule théorie fractale », dans *CFA 2012*.

*page 13*

Yon, J., C. Roze, T. Girasole, A. Coppalle et L. Mees. 2008, « Extension of rdg-fa for scattering prediction of aggregates of soot taking into account interactions of large monomers », *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 25, n° 1, p. 54–67.

*pages 41, 85, and 94*

Zachariah, M. R., D. Chin, H. G. Semerjian et J. L. Katz. 1989, « Dynamic light scattering and angular dissymmetry for the in situ measurement of silicon dioxide particle synthesis in flames », *Applied Optics*, vol. 28, n° 3, p. 530–536.

*page 26*