



Caractérisation des propriétés radiatives des nanoparticules de suie en présence de composés organiques

Guillaume Lefevre

► To cite this version:

Guillaume Lefevre. Caractérisation des propriétés radiatives des nanoparticules de suie en présence de composés organiques. Physique [physics]. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMIR17 . tel-02063602

HAL Id: tel-02063602

<https://theses.hal.science/tel-02063602>

Submitted on 11 Mar 2019

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.

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat
Spécialité (Physique)

Préparée au sein de « l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen »

Caractérisation des propriétés radiatives des nanoparticules de suie en présence de composés organiques

Présentée par
Guillaume LEFEVRE

Thèse soutenue publiquement le 16 Octobre 2018
devant le jury composé de

Mme Pascale DESGROUX	Directrice de recherche CNRS PC2A, Lille	Rapporteur
Mme Paola FORMENTI	Directrice de recherche CNRS LISA, Créteil	Rapporteur
Mme Barbara D'ANNA	Directrice de recherche CNRS LCE, Marseille	Examineur
M Romain CEOLATO	Chercheur ONERA	Examineur
M Alexis COPPALE	Professeur, INSA de Rouen Norman- die / CORIA, Saint Etienne du Rouvray	Examineur
M Rony AKIKI	Directeur adjoint R&D, Environne- ment S.A. (ENVEA), Poissy	Examineur
M Jérôme YON	Maître de Conférences, INSA Rouen / CORIA	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Jérôme YON, laboratoire CORIA, Saint Etienne du Rouvray



Résumé

Les particules de suie, issues de la combustion incomplète, peuvent, en fonction des conditions de combustion, contenir une part plus ou moins importante de composés organiques (OC/TC). Par ailleurs, dès lors que ces nanoparticules sont émises dans l'atmosphère, des composés organiques volatiles peuvent s'adsorber, formant une gangue autour de ces agrégats fractals. L'impact de cette composition initiale ou de ce « vieillissement atmosphérique » sur les propriétés morphologiques et radiatives de ces particules n'est pas bien connu. Ceci a un impact sur les modèles radiatifs climatiques mais aussi sur l'interprétation des signaux délivrés par les différents diagnostics optiques pouvant être utilisés pour la métrologie des aérosols. En particulier, ce travail vise à juger de la pertinence de l'usage de diagnostics optiques pour caractériser les particules de suie en conditions atmosphériques.

Afin d'étudier l'impact des composés organiques initialement présents dans la particule ou adsorbés en post-combustion sur leurs propriétés radiatives, nous avons étudié en laboratoire des suies produites par une flamme de diffusion (miniCAST) pour différentes richesses globales et avons ajouté un revêtement organique d'acide.

Dans le but de générer en laboratoire une couche d'acide oléique sur des particules de référence, un dispositif de « coating » a été mis en œuvre et qualifié. Les particules ainsi générées et recouvertes ou non, ont été caractérisées en masse (mesures TEOM), en taille (mesures SMPS) et morphologiquement (densité effective). L'épaisseur de coating ainsi que la restructuration morphologique causée par l'ajout d'une gangue de matière organique ont ainsi été quantifiées. Les propriétés radiatives, ont été mesurées par extinction spectrale (Turbidimétrie) et diffusion (diffusion angulaire et spectrale). Un effort particulier a été mené pour que des mesures expérimentales puissent valider des résultats de calculs numériques préexistants.

Par ailleurs, ces différentes techniques de mesures (optiques et non optique) ont conduit à la généralisation de la théorie Rayleigh Debye Gans for Fractal Aggregates (RDG-FA) à des particules de type agrégats fractals polydispersés recouverts d'un revêtement organique (RDG-CFA). Ceci permettant d'appréhender de façon phénoménologique l'impact du coating sur les propriétés radiatives et d'entrevoir une implantation plus aisée dans les codes de simulation climatique ou pour l'interprétation des mesures optiques dans l'atmosphère.

Enfin, une attention particulière a été portée sur la technique d'incandescence induite par laser (LII) afin d'étudier la faisabilité de l'application de cette technique aux particules organiques ou ayant interagi avec les composés atmosphériques au cours de leur vieillissement.

Abstract

Soot particles resulting from incomplete combustion may contain a more or less important part of organic compounds (OC / TC), depending on the combustion conditions. Moreover, once these nanoparticles are emitted into the atmosphere, volatile organic compounds can adsorb, forming a coating around these fractal aggregates. The impact of the initial composition or the atmospheric aging on the morphological and radiative properties of these particles is not well known. This has an impact on the radiative climate models but also on the interpretation of the signals delivered by the different optical diagnostics that can be used for aerosol metrology. In particular, this work aims to evaluate the relevance of the use of optical diagnostics to characterize soot particles in atmospheric conditions.

In order to study the impact of organic compounds initially present in the particle or adsorbed in post-combustion on their radiative properties, we have studied soot produced by a diffusion flame (miniCAST) for different global richnesses and added an organic acid coating.

In order to produce an oleic acid layer on reference particles, a coating device has been implemented and qualified. Particles thus generated, coated or not, were characterized in mass (TEOM measurements), in size (SMPS measurements) and morphologically (effective density). The coating thickness as well as the morphological restructuring caused by the addition of an organic coating was thus quantified. The radiative properties were measured by spectrally resolved light extinction and scattering (angular and spectrally resolved). A special effort was made to allow experimental measurements to validate pre-existing numerical results.

Moreover, these different measurement techniques (optical and non-optical) have led to the generalization of the Rayleigh Debye Gans for Fractal Aggregates (RDG-FA) theory to particles of the poly-dispersed fractal aggregate type coated with an organic layer (RDG-CFA). This allows to understand phenomenologically the impact of a coating on the radiative properties and to permit an easier implementation in climate simulation codes or for the interpretation of optical measurements in the atmosphere.

Finally, special attention was paid to the laser induced incandescence technique (LII), to study the applicability of this technique to organic particles or having interacted with atmospheric compounds during their aging processes.

Table des matières

Résumé	ii
Nomenclature.....	viii
Chapitre 1 Introduction	11
1.1 Contexte général.....	11
1.2 Nécessité de mieux évaluer les propriétés radiatives des particules de suie à la source ou après interaction atmosphérique	12
1.3 Objectifs de ce travail	13
Chapitre 2 Définitions et Etat de l'art.....	15
2.1 Formation et description des nanoparticules de suie	15
2.2 Définitions de certaines mesurandes des aérosols de nanoparticules	16
2.2.1 Paramètres de taille, masse, volume et distributions	16
2.2.2 Morphologie	18
2.2.3 Composition.....	20
2.3 Propriétés radiatives des nanoparticules de suie	20
2.3.1 Sections efficaces.....	20
2.3.2 Indice optique.....	21
2.3.3 Evaluation numérique des sections efficaces.....	21
2.3.4 Evaluation analytique des sections efficaces	24
2.3.5 Émission thermique naturelle ou induite par laser (LII)	27
2.4 Etat de l'art sur le l'impact de l'OC/TC sur les propriétés radiatives	28
2.5 État de l'art sur la formation d'un <i>coating</i> sur les suies et de son impact sur leur morphologie et sur leurs propriétés radiatives.	30
2.5.1 Les différents dispositifs expérimentaux de génération d'un <i>coating</i>	30
2.5.2 Nature de la suie de base et matériaux de coating	31

2.5.3	Caractérisation de l'épaisseur de coating ajoutée	33
2.5.4	Impact du coating sur la morphologie de la particule : La restructuration	34
2.5.5	Impact du coating sur les propriétés radiatives	36
Chapitre 3	Dispositifs expérimentaux	43
3.1	Les sources de nanoparticules	43
3.1.1	Le miniCAST	43
3.1.2	Le PALAS GFG 1000.....	44
3.2	Sélection et distribution de taille.....	44
3.2.1	Differential Mobilty Analyzer (DMA)	45
3.2.2	Condensation Particle Counter (CPC)	45
3.2.3	Scanning Mobilty Particle Sizer (SMPS)	46
3.3	Mesures de masse	46
3.3.1	Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM).....	46
3.3.2	Centrifugal Particle Mass Analyzer (CPMA).....	47
3.4	Couplage CPMA-SMPS : La densité effective	48
3.5	Sphère intégrante	48
3.6	Banc goniométrique / Mesures de diffusion et d'Incandescence Induite par Laser	49
3.6.1	Le banc de diffusion élastique angulaire monochromatique	50
3.6.2	Le banc de diffusion élastique angulaire spectrale	53
3.6.3	Mesure de l'incandescence induite par laser : Aspect temporel	56
3.6.4	Mesure de l'incandescence induite par laser : Aspect spectral	60
3.7	Banc de turbidimétrie	62
3.8	Le dispositif de coating	63
3.8.1	Schéma de principe	63
3.8.2	Impact du temps de résidence des particules dans le dispositif	64
3.8.3	Impact de la dilution.....	66
3.8.4	Impact de la température.....	67
3.8.5	Conclusion	68
Chapitre 4	Morphologie et propriétés radiatives : Résultats bruts	69
4.1	Mesures de masse, de taille et de nombre.....	70
4.2	Densité effective	72
4.3	Extinction spectrale.....	75

4.3.1	Montage et protocole de mesure.....	75
4.3.2	Résultats sur les mesures par extinction	76
4.3.3	Extinction spécifique.....	78
4.4	Diffusion statique monochromatique de la lumière à 532 nm.....	81
4.4.1	Montage et protocole.....	81
4.4.2	Dépendance angulaire des sections efficaces de diffusion	82
4.5	Diffusion spectrale	85
4.5.1	Montage et protocole.....	85
4.5.2	Sections efficaces de diffusion spectrale.....	86
4.6	Conclusion.....	88
Chapitre 5	Morphologie et propriétés radiatives : Analyse détaillée	90
5.1	Présentation et validation numérique du modèle d'épaisseur de coating	90
5.2	Application du modèle : détermination de l'épaisseur de coating.....	93
5.2.1	Principe	93
5.2.2	Application aux nanoparticules CAST et PALAS.....	94
5.3	Quantification de la restructuration	95
5.4	Détermination d'une masse volumique, d'une fraction de volume.....	99
5.5	Conversion $Dm - Dg$	101
5.5.1	Approche 1 : Analyse d'agrégats virtuels réalistes.....	101
5.5.2	Approche 2 : Utilisation d'un modèle de conversion $Dm - Dg$ adapté pour des agrégats avec coating	102
5.5.3	Comparaison des deux approches.....	103
5.6	RDG-FA appliquée aux particules recouvertes de coating : RDG-CFA	105
5.6.1	Réexpression de la RDG-FA en volume.....	105
5.6.2	Loi de mélange pour $E(m)$ et $F(m)$	108
5.7	Comparaison / Validation du modèle pour les sections efficaces de diffusion totale spectrale.....	113
5.8	Détermination expérimentale de la fonction d'absorption $E(m)$	115
5.9	Conclusion.....	117
Chapitre 6	Peut-on utiliser la LII pour des suies froides, organiques et revêtues.....	120
6.1	Mesure expérimentale de l'incandescence induite par laser	120
6.1.1	Aspect spectral	120
6.1.2	Aspect temporel: 2C-LII	122

6.2	Proposition d'une méthode de filtrage physique	128
6.2.1	Interprétation des signaux temporels LII à 2 couleurs	128
6.2.2	Influence et sensibilité des différents paramètres d'ajustement	132
6.2.3	Méthodologie	134
6.3	Résultats.....	135
6.3.1	Températures maximales	135
6.3.2	Produit ρC_p	137
6.3.3	Coefficient d'accommodation	141
6.3.4	Produit $E(m, 532nm)f_v$	143
6.3.5	Dépendance spectrale de la fonction d'absorption : $X(4)$	145
6.4	Conclusion.....	147
Chapitre 7	Conclusion générale & Perspectives.....	149
7.1	Conclusion générale.....	149
7.2	Perspectives	150
Annexe A	: Protocole de correction des charges multiples pour le couplage CPMA-DMA.....	153
Annexe B	: Conversion de la distribution en diamètre de mobilité D_{men} distribution en nombre de sphérule primaire N_p	155
Annexe C	: Calcul des moments d'ordres n	157
Références		159

Nomenclature

Acronymes

CPC	Condensation Particle Counter
CPMA	Centrifugal Particle Mass Analyzer
CRDS	Cavity Ring Down Spectrometer
DMA	Differential Mobility Analyzer
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
IR	InfraRouge
LII	Incandescence Induite par Laser
MET	Microscopie Electronique en Transmission
OC	Carbone Organique
PM	Photomultiplicateur
RDG-FA	Rayleigh Debye Gans for Fractal Aggregate
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TC	Carbone Total
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
UV	UltraViolet
VIS	VISible

Exposants

agg	Agrégat
p	Particule primaire
s	Suie fraiche
c	Coating seul
t	Suie + Coating

Indices

abs	Absorption
ext	Extinction
sca	Scattering : Diffusion totale
vv	Diffusion angulaire en polarisation verticale-verticale

Lettres grecques

β	Rapport entre le diamètre de giration et le rayon de mobilité	
$\epsilon(\lambda)$	Emissivité des suies	
ϵ_0	Constante diélectrique	$F.m^{-1}$
η	Viscosité dynamique du gaz	$Pa.s$

λ	Longueur d'onde	m
Ω	Angle solide de diffusion	sr
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
σ_{geo}	Ecart type géométrique de la distribution lognormale	
σ_s	Extinction spécifique	$m^2.g^{-1}$
θ	Angle de diffusion dans le plan de diffusion	°
ξ	Coefficient d'Angström (Basé sur l'absorption)	
ξ_{ext}	Coefficient d'Angström (Basé sur l'extinction)	

Nombres sans dimension		
AEF	Facteur d'amplification de l'absorption	
ScaEF	Facteur d'amplification de la diffusion totale	
SvVEF	Facteur d'amplification de la diffusion vv vers l'avant	
EEF	Facteur d'amplification de l'extinction	
C_c	Nombre de Cunningham	
D_f	Dimension fractale	
D_{fm}	Dimension fractale de mobilité	
E(m)	Fonction d'absorption	
F(m)	Fonction de diffusion	
F	Facteur de forme pour la diffusion angulaire	
G	Facteur de forme pour la diffusion totale	
k_f	Préfacteur fractal	
K_n	Nombre de Knudsen	
m	Indice optique complexe	
N_p	Nombre de particules primaire	
N_p^*	Nombre de particules primaire équivalent massique	
$N_{p,modal}$	Mode géométrique de la distribution lognormale en N_p	

Autres symboles		
Δm	Masse de composés organiques ajoutée	g
C_i	Section efficace d'absorption, de diffusion, d'extinction	m^2
C_s	Concentration massique	$kg.m^{-3}$
D^c	Diamètre équivalent sphérique de matériau ajouté	m
D_g	Diamètre de giration	m
D_m	Diamètre de mobilité	m
D_p	Diamètre d'une particule primaire	nm
e	Epaisseur de coating	nm
f_v	Fraction volumique de suie	ppb
K_i	Coefficient d'absorption, d'extinction	m^{-1}
M	Masse déposée sur le filtre TEOM	kg
m	Masse de la particule	g
N_{tot}	Nombre totale de particule	$\#.m^{-3}$
p	Paramètre quantifiant l'épaisseur de coating	%
Q_v	Débit volumique	$L.min^{-1}$

S^c	Surface active de la particule	m^2
T	Température	°C ou K
V^c	Volume de coating	m^3
V^s	Volume de suie	m^3
X(1, 2, 3, 4)	Paramètre d'ajustage du modèle LII	

Chapitre 1 Introduction

1.1 Contexte général

Il est reconnu depuis longtemps que la pollution de l'air, notamment en nanoparticules de suie, peut avoir un effet néfaste sur la santé humaine. En effet, le lien entre la forte teneur en nanoparticules dans l'air et certaines maladies cardio-pulmonaires a été démontré (Pope III and Dockery, 2006). La première explication est de nature aérodynamique. En effet, les particules fines passent les différentes barrières naturelles de l'appareil respiratoire. Contrairement aux particules dont le diamètre est compris entre 3 et 10 μm , amenées à se déposer dans la cavité nasale ou dans la trachée, les particules fines (diamètre inférieur à 1 μm) ou ultra fine (diamètre inférieur à 100 nm) pénètrent profondément dans le système pulmonaire. Par conséquent, ayant franchi tous les mécanismes de défense du corps humain, les particules fines et ultra fines peuvent se retrouver dans l'organisme. Ainsi, certaines études suggèrent que les particules fines et ultra fines sont plus nocives que les particules dont le diamètre dépasse les quelques microns (Kampa and Castanas, 2008). La présence des nanoparticules dans l'organisme peut entraîner des nausées, des troubles respiratoires, cardiovasculaires, du système nerveux ou du système digestif suivant l'exposition de la personne (Pope III et al., 2002). La seconde explication est liée à la composition de ces nanoparticules. En effet, la présence de composés organiques tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) à l'intérieur ou en surface de ces particules explique, du moins en grande partie, le rôle pathogène de la suie. Certains HAP, constituants naturels des nanoparticules de suie, sont des composants cancérigènes avérés et reconnus (Lighty et al., 2000). On note que la nature agrégée de certaines nanoparticules leur confère certaines propriétés fractales menant à une surface spécifique importante favorisant le transfert de ces composés dans l'organisme. Par ailleurs, après émission de ces particules depuis les différentes sources de combustion, ces dernières sont amenées à interagir avec d'autres espèces rencontrées dans l'atmosphère telles que des composés organiques comme l'acide sulfurique (Jacobson, 2001), également nocifs pour la santé humaine.

Outre le problème de santé publique, les nanoparticules de suie peuvent avoir un effet néfaste sur le plan environnemental. En effet, les échanges radiatifs solaires peuvent être altérés en se propageant dans l'atmosphère et des études montrent que le Black Carbon peut être considéré comme le second facteur d'origine anthropique le plus important du réchauffement climatique après le CO₂ (Jacobson, 2001).

En fonction des propriétés radiatives de l'aérosol constitué de nanoparticules de suie, les rayons solaires peuvent être diffusés ou absorbés. Ces propriétés radiatives dépendent de différents paramètres tels que sa composition chimique, sa taille, sa morphologie... (Kokhanovsky, 2008). L'extinction lumineuse, étant définie comme la somme de la diffusion dans toutes les directions et de l'absorption, cause globalement la diminution de l'intensité des rayons lumineux lorsqu'ils atteignent la Terre. L'énergie absorbée par les particules présentes dans l'atmosphère contribue à son réchauffement. A contrario, le phénomène de diffusion, en réfléchissant les rayons solaires vers l'espace, tend à un refroidissement de l'atmosphère et donc à une chute des températures à la surface terrestre. Le réchauffement ou le refroidissement de l'atmosphère dépend ainsi de l'albédo, nombre compris entre 0 et 1 définissant le rôle joué par la diffusion dans l'extinction lumineuse. Takemura et al. (2002) proposent qu'un albédo inférieur à 0.85 entraîne une hausse des températures. Ainsi, le changement des propriétés optiques d'un aérosol au cours de son vieillissement atmosphérique peut engendrer un changement dans le forçage radiatif de la Terre. La complexité de l'évaluation de cet albédo rend l'évaluation de son impact difficile et entachée d'incertitudes. En outre, le dépôt de nanoparticules de suie sur les glaciers ou la banquise peut aussi contribuer au changement de l'albédo de la surface terrestre. En effet, il a été suggéré que les propriétés absorbantes des nanoparticules

de suie sur le rayonnement solaire favorisent la fonte des glaciers (Ramanathan and Carmichael, 2008). Il y a par ailleurs des effets indirects liés à la présence de nanoparticules de suies dans l'atmosphère liées à leur interaction physico-chimique avec les éléments constitutifs de l'atmosphère. Par exemple, les nanoparticules de suie émises en altitude, notamment par les moteurs d'avions, peuvent agir comme noyaux de condensation pour la glace. Ces derniers peuvent ensuite favoriser la formation de cirrus dans la troposphère et modifier l'albédo de la planète (augmentation de la réflectivité des nuages) (Seinfeld, 1998). L'ensemble de ses phénomènes sont illustrés dans la Figure 1.

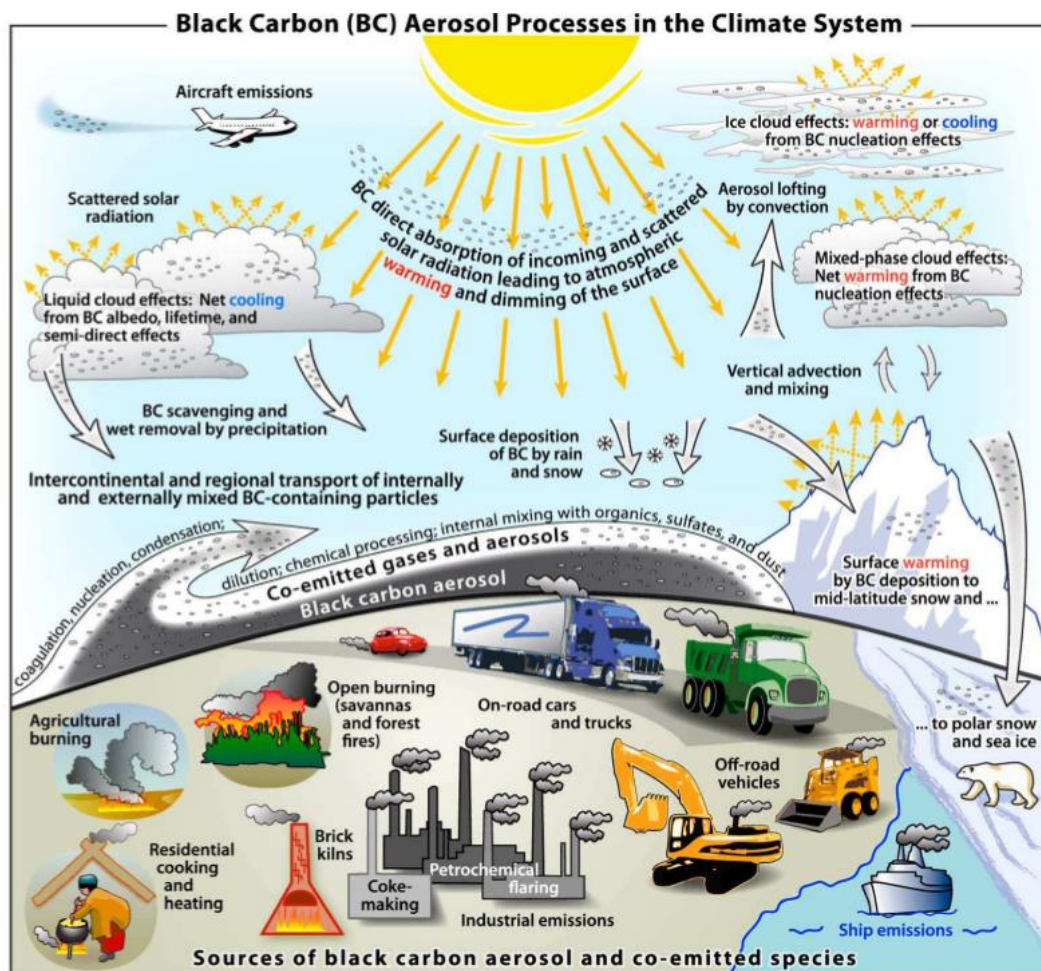


Figure 1 : Vue schématique des émissions de particules de suie, interactions avec l'environnement et processus liés au forçage radiatif terrestre (Bond et al., 2013)

1.2 Nécessité de mieux évaluer les propriétés radiatives des particules de suie à la source ou après interaction atmosphérique

La connaissance des propriétés optiques (indice optique) des particules de suie est fondamentale pour différentes raisons. Tout d'abord, celle-ci permet d'évaluer les propriétés radiatives des particules (absorption, diffusion...). Les propriétés radiatives, comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, jouent un rôle majeur dans le forçage radiatif terrestre. De même, l'évaluation des propriétés radiatives contribue également à l'étalonnage et à l'interprétation des données expérimentales de certains diagnostics optiques. Il est donc important d'évaluer de manière la plus précise possible les propriétés radiatives des particules de suies.

Afin de déterminer les propriétés radiatives des suies, nous verrons plus tard dans ce manuscrit qu'il existe différentes méthodes numériques (Discret Dipole approximation (DDA) par exemple) ou asymptotique (Rayleigh-Debye-Gans pour les agrégats fractals (RDG-FA)). Ces méthodes numériques montrent que les

propriétés dépendent de la morphologie des particules (taille, dimension fractale...). Cependant, malgré la prise en compte de la morphologie, de nombreuses études ont montré une grande dispersion des résultats concernant les propriétés optiques (Krishnan et al., 2000, Schnaiter et al., 2006, Schnaiter et al., 2003, Williams et al., 2007). En général, dans la plupart de ces études, une corrélation entre la composition du carburant et les propriétés optiques a été recherchée. López-Yglesias et al. (2014) suggèrent que la grande variabilité des propriétés optiques soit due à la maturité variable des particules de suie. Le terme « maturité » est employé pour faire référence à l'organisation interne de la matière (microstructure) et à la composition physico chimique (taux de composés organiques). Récemment, des études se sont portées de manière intensive sur l'étude des propriétés radiatives, principalement de l'absorption, d'aérosols organiques, souvent appelé *Brown Carbon*, dans l'atmosphère (Cappa et al., 2012, Liu et al., 2017, Liu et al., 2015, Saleh et al., 2014). Ces études montrent une forte signature spectrale corrélée au taux de composés organiques présent au sein de la particule (Bescond et al., 2016, Török et al., 2018)

Une fois éjectées dans l'atmosphère, les particules fraîchement émises sont sujettes aux radiations solaires et aux interactions avec différents composés présents dans l'environnement (Bond et al., 2013). Au cours de ce processus, qui peut durer de quelques heures à plusieurs semaines, les particules de suie peuvent se retrouver partiellement ou totalement recouvertes de composés organiques, qui sont généralement pas ou très peu absorbants (Jacobson, 2001). Cette gangue de composés organiques sera appelée « *coating* » tout au long de ce manuscrit. Ce coating de composés non absorbant (tel que l'acide sulfurique ou des composés organiques volatiles) peuvent altérer les propriétés optiques des particules (absorption, diffusion...) ainsi que sa morphologie. Ce changement de propriétés optiques et de morphologie des particules de suie peut finalement impacter l'équilibre résultant d'échanges radiatifs planétaires.

Plusieurs études expérimentales ont montré qu'une particule de suie avec un coating de composé organique peut absorber jusqu'à deux fois plus de lumière que la particule de suie fraîche (Bond and Bergstrom, 2006, Bueno et al., 2011, Cappa et al., 2012, Gangl et al., 2008, Khalizov et al., 2009, Lack et al., 2009, Shiraiwa et al., 2010). Cette amplification de l'absorption par un facteur de deux a été confirmée par plusieurs études numériques (Gangl et al., 2008, Kahnert et al., 2013, Soewono and Rogak, 2013). Ces études numériques mettent en évidence un « effet de loupe » provoqué par le coating d'un matériau non absorbant. Néanmoins, la modélisation des propriétés radiatives des particules avec coating est difficile en raison de l'apparition potentielle de la restructuration morphologique du noyau de suie fractale lorsque l'épaisseur du coating est suffisamment grande (Adachi et al., 2010, Ghazi and Olfert, 2013, Schnitzler et al., 2014, Xue et al., 2009a, Zhang et al., 2008) et de l'incertitude sur la dépendance spectrale de l'indice de réfraction de la particule de suie fraîche.

Malgré ces difficultés, il existe un besoin pressant d'études expérimentales systématiques approfondies pour mesurer les propriétés optiques des particules de suie avec coating dans des conditions hautement contrôlées et afin d'obtenir des données reproductibles et de haute qualité.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet BioEngine financé par le FEDER et la région Normandie et s'intéresse à la recherche de solutions scientifiques pour favoriser l'amélioration de l'efficacité énergétique en vue de la réduction des pertes dans les systèmes utilisant des biocarburants.

1.3 Objectifs de ce travail

Ce travail de thèse vise à développer les moyens de mesures optiques du laboratoire CORIA dédiés à la caractérisation des nanoparticules de suie. Plus précisément, il est souhaité de pouvoir mettre en œuvre les diagnostics en développement au CORIA (diffusion angulaire, turbidimétrie, incandescence induite par laser...) et de les faire évoluer afin de pouvoir exploiter des informations susceptibles de nous informer sur le taux de composés organiques présents à l'intérieur (par absorption) ou en surface (par adsorption/*coating*) des particules de suie.

Pour ce faire, un dispositif permettant de contrôler expérimentalement le dépôt d'une telle phase autour de particules de référence doit être mis en œuvre et qualifié. Une évaluation non optique de l'épaisseur de coating tenant compte de la morphologie de ces particules doit être proposée.

On souhaite ensuite évaluer les propriétés radiatives des particules en fonction de leur taux d'organique ou de l'épaisseur de matière adsorbée. Il est souhaité de reproduire expérimentalement les simulations menées récemment par la même équipe afin de valider par l'expérience les résultats de simulation de l'impact du coating sur les propriétés radiatives.

Enfin, l'analyse des résultats devrait conduire à une meilleure compréhension phénoménologique de l'impact de l'ajout d'un coating sur les propriétés radiatives des particules carbonées, si possible au travers de l'élaboration d'un modèle simple issu de la généralisation de la théorie RDG-FA.

Chapitre 2 Définitions et Etat de l'art

Ce chapitre a pour objectif de donner au lecteur les éléments contextuels et des définitions nécessaires à la compréhension du manuscrit et dresse l'état de l'art concernant la caractérisation des propriétés morphologiques et radiatives des particules de suie avec ou sans ajout d'un revêtement organique.

2.1 Formation et description des nanoparticules de suie

Les nanoparticules de suie sont des produits issus de la combustion incomplète mettant en œuvre de nombreux phénomènes physico-chimiques. Dans cette section, nous nous consacrons à la description des étapes menant du carburant initial à l'agrégat fractal final en passant par les différentes étapes successives : pyrolyse, nucléation, croissance de surface, coalescence, agrégation et oxydation. Ce schéma de développement est représenté sur la Figure 2.

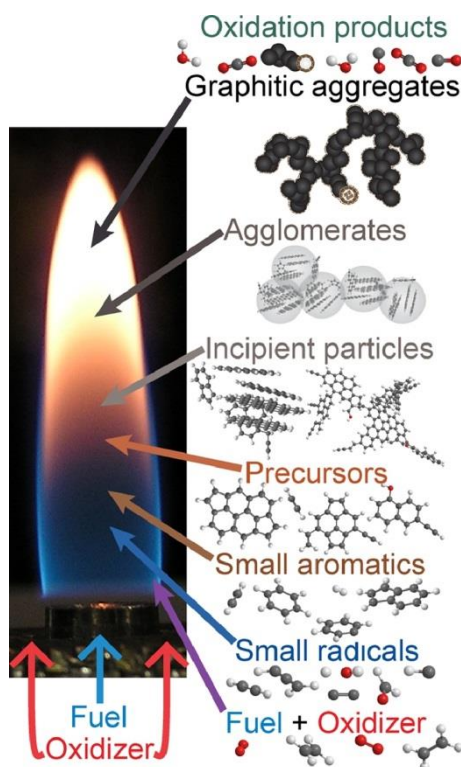


Figure 2 : Principales étapes de formation de nanoparticules de suie dans une flamme (Michelsen, 2017)

Lors des processus de combustion, les molécules d'hydrocarbure situées dans les zones à températures élevées subissent d'abord une pyrolyse formant des HAP donnant ainsi naissance aux précurseurs des nanoparticules de suie. Toutefois, le mécanisme exact du passage des HAP aux premiers noyaux de suie n'est toujours pas totalement connu.

L'apparition des premiers noyaux de suie (nuclei) s'explique en partie par le phénomène de nucléation. En effet, les premiers noyaux de condensation résulteraient d'une longue série de réaction chimique aboutissant à la formation de macromolécules (Prado and Lahaye, 1981). Ces nuclei possèdent une taille caractéristique qui n'excède pas 2 nm.

Une fois ces nucleis formés, un phénomène de croissance par adsorption de molécules en phase gazeuse se produit, couplé à de la coalescence entre ces nucleis. Ces deux phénomènes mènent à la formation de petites sphérules carbonées appelées particules primaires ou monomères. La taille caractéristique de ces particules primaires carbonées de forme sphérique peut varier entre 10 et 50 nm (Palmer and Cullis, 1965). Après un certain temps, la maturation de la sphérule primaire limite le phénomène de coalescence. Le mouvement Brownien provoque alors la rencontre des sphérules primaires qui seront amenées à former des agglomérats ou des agrégats selon la nature du contact entre les sphères. En fonction du temps de résidence dans les flammes et des conditions thermodynamiques, on observera la formation d'agrégats de suie plus ou moins gros, généralement polydispersés, caractérisés par une morphologie complexe (Dewa et al., 2016).

2.2 Définitions de certaines mesurandes des aérosols de nanoparticules

Afin de caractériser les nanoparticules de suie, de nombreux paramètres vont être nécessaires. Différents paramètres liés à leur taille, masse ou morphologie doivent ainsi être définis.

2.2.1 Paramètres de taille, masse, volume et distributions

Le diamètre des sphérules primaires :

A l'échelle de la sphérule primaire, l'un des paramètres important est le diamètre de la sphérule primaire (D_p). Nous verrons que ce dernier a un impact très important sur les propriétés radiatives de la suie. Différentes méthodes permettent de déterminer cette grandeur caractéristique comme l'étude du temps de décroissance du signal d'Incandescence Induite par Laser (LII) (Sun et al., 2015, Michelsen et al., 2007a) ou l'étude de la dépolarisation de la lumière (di Stasio, 2002, Lu and Sorensen, 1994) ou la diffusion des rayons X (SAXS) (Di Stasio et al., 2006). Toutefois, ces méthodes reposent généralement sur des modèles faisant appel à des grandeurs physiques avec, pour certaines méthodes, d'importantes incertitudes. A ce jour, l'analyse ex-situ de clichés de Microscopie Electronique en Transmission (MET) reste la méthode la plus directe pour la détermination du diamètre des particules primaires. Cependant cette dernière est souvent longue et fastidieuse. Ces dernières années, différents programmes d'automatisation de l'analyse des images MET ont été proposés dans la littérature (Bescond et al., 2014, Grishin et al., 2012). En ce qui concerne la dispersion du diamètre des particules primaires, il a été montré que celui-ci suit une loi log-normale (Delhay, 2007, Bescond et al., 2014).

Le diamètre de giration de l'agrégat :

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les particules de suie sont constituées d'un certain nombre de sphérules primaires formant un agrégat. Lorsque l'on parle de taille caractéristique de l'agrégat, il est donc possible d'utiliser différents paramètres comme le diamètre de giration (D_g). Ce paramètre est purement géométrique et repose sur la détermination du rayon d'une sphère ayant le même moment d'inertie que la particule. Pour un agglomérat (sphères en point de contact) dont on connaît le rayon des particules primaires ($R_p = \frac{D_p}{2}$) et le nombre de sphérules primaires (N_p), le rayon de giration ($R_g = \frac{D_g}{2}$) peut se calculer tel que :

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R_p^2 + \frac{1}{N_p} \sum_i r_i^2 \quad \text{Eq 1}$$

Avec r_i la distance entre la $i^{\text{ème}}$ particule primaire et le centre de masse de l'agrégat. Le rayon de giration est un paramètre qui est utilisé notamment dans la théorie de l'interaction statique de la lumière.

Le diamètre de mobilité de l'agrégat :

L'une des méthodes les plus répandues pour déterminer le diamètre d'une nanoparticule consiste à utiliser un Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), appareil qui sera présenté plus en détail ultérieurement dans ce manuscrit. Le principe de mesure repose sur la détermination de la mobilité électrique de la particule. La mobilité électrique (Z_e) est associée à la vitesse terminale (v_{TE}) acquise par une particule dans un champ électrique (E). Par exemple, pour une sphère de diamètre de mobilité D_m portant N charges élémentaires ($e = 1.6 \times 10^{-19}C$) se mouvant dans un champ électrique E , la mobilité électrique s'écrit :

$$Z_e = \frac{v_{TE}}{E} = \frac{NeC_c(D_m)}{3\pi\eta D_m} \quad \text{Eq 2}$$

Avec C_c le facteur de correction de Cunningham (défini ultérieurement) et η la viscosité du gaz. Pour une particule non sphérique (comme les particules de suie), le diamètre de mobilité correspond au diamètre de mobilité d'une sphère qui aurait la même mobilité électrique.

Volume et diamètre équivalent en volume et masse de l'agrégat :

Nous verrons au cours des prochaines sections que les propriétés optiques sont intrinsèquement liées au volume de la particule. Le volume de l'agrégat V_{agg} s'exprime en fonction du diamètre et du nombre de sphérules primaires :

$$V_{agg} = N_p \frac{\pi D_p^3}{6} \quad \text{Eq 3}$$

Le diamètre équivalent en volume (D_{ev}) d'une particule correspond au diamètre qu'aurait une sphère de même volume que la particule, pour un agglomérat :

$$D_{ev} = N_p^{1/3} D_p \quad \text{Eq 4}$$

Il permet notamment une estimation de la masse de l'agrégat, moyennant la connaissance de la masse volumique de la matière (ρ_{pp}) :

$$m_{agg} = \rho_{pp} \frac{\pi}{6} D_{ev}^3 \quad \text{Eq 5}$$

Distribution de taille :

Que ce soit dans l'atmosphère ou dans une flamme, les nanoparticules de suie sont polydispersées. De nombreuses études ont montré que les nanoparticules de suie suivent une distribution de taille (en diamètre de mobilité ou en diamètre de gyration) monomodale parfaitement modélisable par des lois de type log-normale :

$$\frac{dN}{d\log(D)} = \frac{N_{tot}}{\log \sigma_{geo} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\log D - \log \overline{D_{geo}})^2}{2(\log \sigma_{geo})^2}\right) \quad \text{Eq 6}$$

Avec :

D : le diamètre (de mobilité ou de gyration)

σ_{geo} : L'écart type géométrique de la distribution

$\overline{D_{geo}}$: Le diamètre moyen géométrique ou médian de la distribution

N_{tot} : Le nombre total de particule

2.2.2 Morphologie

La loi fractale :

Les paramètres définis précédemment (D_p, D_g, N_p) sont des paramètres essentiels dans l'analyse fractale des agrégats. En effet, à l'aide de ces paramètres, il est possible d'établir une relation empirique permettant la caractérisation morphologique de l'agrégat. Cette relation est appelée « loi fractale »

$$N_p = k_f \left(\frac{D_g}{D_p} \right)^{D_f} \quad \text{Eq 7}$$

La loi fractale fait apparaître deux nouveaux paramètres, la dimension fractale (D_f) et le préfacteur fractal (k_f).

La dimension fractale est un paramètre traduisant la compacité de l'agrégat. En effet, une dimension fractale de 1 représente un agrégat dont la structure est linéaire tandis qu'une dimension fractale de 3 représente un agrégat plus compact, proche d'une sphère. Pour des agrégats de suie « classiques », la dimension fractale est en général de l'ordre de 1.6 – 2. Il existe différentes méthodes permettant la détermination de la dimension fractale comme la diffusion angulaire (Dobbins and Megaridis, 1991, Freltoft et al., 1986, Sorensen et al., 1992), ou encore des méthodes basées sur l'analyse de clichés MET (Wozniak et al., 2012).

Relation diamètre-masse :

En considérant que la masse d'un agrégat est proportionnelle à son nombre de sphérules primaires, il découle de la loi fractale que

$$m_{agg} = \frac{k_f \rho_{pp} \pi}{6} D_p^{3-D_f} D_g^{D_f} \quad \text{Eq 8}$$

Il apparaît donc que la loi fractale renseigne de la relation de puissance existant entre la masse d'une particule de suie et son diamètre de giration.

On observe de façon empirique une relation similaire entre la masse de la particule et son diamètre de mobilité.

$$m_{agg} = a D_m^{D_{fm}} \quad \text{Eq 9}$$

Dans ces expressions a est une constante de proportionnalité et D_{fm} est appelé en anglais *mass-mobility exponent*. Jusqu'à récemment, ce paramètre était interprété comme étant la dimension fractale de la particule (Park et al., 2003) mais il était tout de même observé que cette grandeur était généralement supérieure à D_f . La principale raison tient au fait que les diamètres de mobilité et de giration ne sont pas proportionnels, l'un étant purement géométrique et l'autre dépendant également des conditions thermodynamiques.

La masse volumique effective :

On définit la masse volumique effective (ρ_{eff}) d'une particule par le rapport entre la masse et le volume de l'agrégat évalué sur la base du diamètre de mobilité (Durdina et al., 2014, Maricq and Xu, 2004, Olfert et al., 2006) :

$$\rho_{eff} = \frac{6m_{agg}}{\pi D_m^3} \quad \text{Eq 10}$$

Cette grandeur permet d'évaluer la concentration massique de l'aérosol à partir de mesures granulométriques SMPS. Dans le cas d'une particule sphérique, la masse volumique effective est égale à la masse volumique de la matière car, pour une sphère, le diamètre de mobilité correspond au diamètre géométrique. Pour des particules non sphériques, comme les particules de suie, la densité effective diminue avec l'augmentation du diamètre de mobilité du fait de la part croissante occupée par le vide dans la particule (notion de porosité liée à la morphologie fractale).

En considérant la loi de puissance précédemment introduite entre m_{agg} et D_m (Eq 9), on montre que la densité effective vérifie la relation :

$$\rho_{eff} \propto D_m^{D_{fm}-3} \quad \text{Eq 11}$$

C'est ainsi que la mesure de masse volumique effective a été utilisée pour déterminer la dimension fractale (Andrews et al., 2001, Van Gulijk et al., 2004), en faisant l'hypothèse que $D_{fm} = D_f$ commettant ainsi l'erreur mentionnée plus haut.

On note qu'un modèle de masse volumique effective a été récemment proposé par Yon et al. (2015b) permettant d'établir une relation entre diamètre de mobilité et le nombre de sphérules et ainsi d'expliquer l'écart observé entre dimension fractale et *mass-mobility exponent* :

$$D_m = D_p N_p^{\frac{\Gamma}{D_f}} \quad \text{Eq 12}$$

Avec

$$\Gamma = 1.378 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{K_n(D_p) + 4.454}{10.628} \right) \right] \quad \text{Eq 13}$$

K_n est un nombre adimensionnel qui représente le rapport entre le libre parcours moyen des molécules de gaz à une dimension physique de la particule, comme le rayon de la particule primaire R_p par exemple ou le rayon de mobilité.

Dynamic shape factor :

Par définition, le diamètre de mobilité (électrique ou mécanique) est directement défini par la force aérodynamique agissant sur la particule (appelée aussi force de trainée $F_{trainée}$) (Sorensen, 2011) :

$$F_{trainée} = \frac{3\pi\eta v_r D_m}{C_c(D_m)} \quad \text{Eq 14}$$

$$C_c(D_m) = 1 + K_n \left(1.142 + 0.558 \exp \left(-\frac{0.999}{K_n} \right) \right) \quad \text{Eq 15}$$

où η représente la viscosité cinématique du gaz environnant, v_r est la vitesse relative de la particule, et C_c est le facteur correctif de Cunningham, qui a été établi empiriquement par Allen and Raabe (1985). Le facteur correctif de Cunningham (C_c) prend en compte le régime d'écoulement du gaz autour d'une particule grâce à la définition du nombre adimensionnel de Knudsen (K_n). On définit le facteur de forme dynamique (χ) comme le rapport entre la force de trainée qui s'exerce sur une particule de diamètre de mobilité D_m et celle s'exerçant sur une particule sphérique de même volume D_{ev} (Eq 4) :

$$\chi = \frac{F_{trainée}(D_m)}{F_{trainée}(D_{ev})} = \frac{D_m}{C_c(D_m)} \frac{C_c(D_{ev})}{D_{ev}} \quad \text{Eq 16}$$

Le modèle semi-empirique développé par Yon et al. (2015b) précédemment mentionné permet la modélisation du facteur de forme dynamique :

$$\chi = \frac{C_c(D_{ev})}{C_c(D_p)} N_p^{\frac{r}{D_p} - \frac{1}{3}} \quad \text{Eq 17}$$

2.2.3 Composition

Microstructure :

Les particules primaires possèdent des caractéristiques essentielles à la compréhension des phénomènes physiques liés à l'interaction lumière-particules. Les sphérules primaires sont constituées d'une superposition plus ou moins ordonnée de cristallites de taille nanométrique variable. Lorsque ces cristallites sont arrangées spatialement de manière aléatoire, on parle de structure amorphe tandis qu'une structure appelée graphitique traduit un arrangement des cristallites ordonnées (parallèles) (Figure 3).

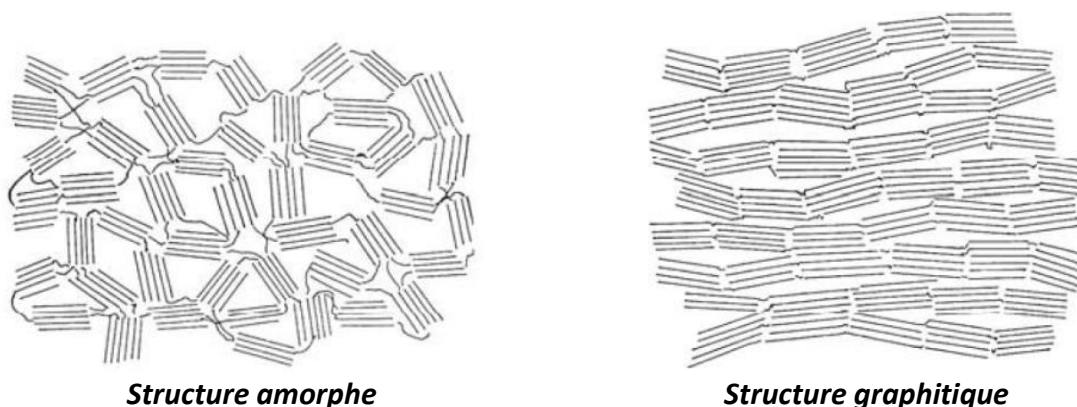


Figure 3 : Illustration de la microstructure d'après Franklin (1951)

Rapport OC/TC :

En fonction de la nature des composés résultant de la combustion incomplète, une quantité non négligeable de composés organiques peut s'ajouter en volume (par absorption) ou en surface (par adsorption) aux particules primaires. Ce sont les composés qui sont désorbables en élevant la température des particules. C'est le principe de mesure du taux d'organique (rapport de Carbone Organique (OC) sur le Carbone Total (TC)) dans les thermo balances. Le terme OC caractérise un mélange complexe de centaines de composés organiques couvrant un large éventail de formes moléculaires et de volatilités tandis que le terme TC englobe tous les types de carbone (Carbone Élémentaire (EC) + Carbone Organique (OC)). Le terme EC est défini comme le carbone graphite ou le carbone diamant.

La microstructure associée au taux de composés organiques (OC/TC) conditionnent donc les propriétés physiques comme la masse volumique par exemple mais aussi les propriétés radiatives comme l'indice complexe.

2.3 Propriétés radiatives des nanoparticules de suie

Dans cette section, nous posons les bases nécessaires au calcul des propriétés radiatives des particules de suie. Pour cela, nous allons aborder et définir les différentes notions de base ainsi que les théories et hypothèses qui seront appliquées tout au long de ce manuscrit.

2.3.1 Sections efficaces

Lorsqu'une onde électromagnétique rencontre une particule, deux phénomènes peuvent se produire :

- La particule stocke de l'énergie, c'est le phénomène **d'absorption**
- La particule redistribue spatialement l'énergie : c'est la **diffusion**

De plus, la somme de l'absorption et de la diffusion totale (diffusion dans tout l'espace) est définie comme l'extinction. Ces trois phénomènes sont quantifiables grâce aux grandeurs nommées sections efficaces (C_{abs} , C_{sca} , C_{ext}). Les indices *abs*, *sca* et *ext* représentent respectivement l'absorption, la diffusion totale (*scattering*) et l'extinction. Une section efficace est le rapport entre l'énergie transformée au cours de l'interaction et l'éclairement de la particule (énergie reçue par unité de surface). On distingue la diffusion angulaire de la diffusion totale. En effet, la diffusion angulaire correspond à la lumière diffusée par la particule dans un angle donné et par unité d'angle solide. A noter que pour une particule diffusant de manière isotrope on a :

$$C_{sca} = \int_{4\pi} \frac{dC_{sca}}{d\Omega}(\theta) d\Omega = 4\pi \frac{dC_{sca}}{d\Omega} \quad \text{Eq 18}$$

Avec $\frac{dC_{sca}}{d\Omega}(\theta)$ la section efficace différentielle de diffusion angulaire à l'angle θ .

Comme nous l'avons évoqué brièvement dans la Section 1.1, l'albédo est défini comme le rapport entre la section efficace de diffusion totale et celle d'extinction.

2.3.2 Indice optique

Pour décrire l'interaction lumière particule, il est essentiel de définir l'indice complexe de réfraction (m) :

$$m = n + ik \quad \text{Eq 19}$$

La partie réelle n de l'indice complexe de réfraction représente le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. Il s'agit de l'indice de réfraction rencontré en optique géométrique. Quant à la partie imaginaire de l'indice complexe de réfraction (k), elle traduit l'absorption de la lumière dans le milieu considéré. L'indice complexe de réfraction dépend de la longueur d'onde étudiée et aussi du matériau constituant la particule (structure, composition chimique).

2.3.3 Evaluation numérique des sections efficaces

Pour des particules de formes quelconques, il est très difficile de modéliser la lumière diffusée du fait que le rayonnement diffusé est issu de différentes parties de la même particule. Toutefois, grâce à certaines théories et tenant compte de certaines approximations, il devient possible d'estimer les propriétés radiatives de ces particules.

Particules sphériques : La théorie de Mie

Un développement analytique reposant sur la résolution des équations de Maxwell permet la modélisation rigoureuse de la lumière diffusée par les particules sphériques. La théorie rigoureuse a été développée par Mie au début XX^{ème} siècle et rend possible la modélisation de la lumière diffusée angulairement par une particule homogène sphérique en fonction de l'indice optique, de la taille de la particule et de la longueur d'onde de l'onde lumineuse incidente. Dans ce manuscrit, seuls les résultats significatifs seront présentés, pour plus d'information sur la théorie de Mie, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de Bohren and Huffman (2008). Ainsi, pour le champ électrique diffusé, la théorie de Mie donne :

$$|E_{\parallel sca}|^2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \cos^2 \Phi |S_2|^2 |E_0|^2 \quad \text{Eq 20}$$

$$|E_{\perp sca}|^2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \sin^2 \Phi |S_1|^2 |E_0|^2 \quad \text{Eq 21}$$

Où r représente la norme du vecteur lié à la distance du capteur dans le plan de diffusion et Φ l'angle de diffusion dans le plan perpendiculaire au plan de diffusion.

Particules sphériques avec coquille : La théorie de Core-Shell Mie

La théorie de Core-shell Mie repose, tout comme la théorie de Mie, sur la résolution des équations de Maxwell. Cependant, cette théorie (Core-shell) est adaptée pour des particules sphériques concentriques à n composants (Figure 4) et permet l'estimation rigoureuse des sections efficace de diffusion, d'absorption et d'extinction de ces particules.

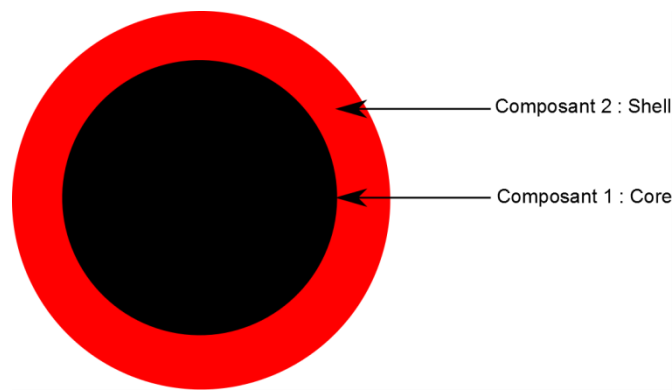


Figure 4 : Schéma de principe de l'approche Core-shell Mie

Particules agglomérées : Generalized Mie-Solution Method (GMM) et T-Matrix

Deux méthodes ont été développées dans la littérature pour calculer numériquement et de manière exacte les propriétés radiatives d'un objet formé de particules primaires sphériques en contact ponctuel. On parle ainsi d'agglomérat (voir Figure 5).

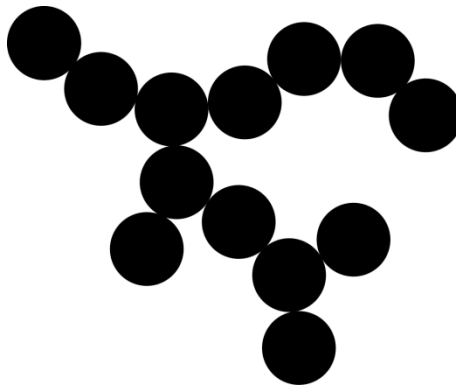


Figure 5 : Schéma de principe de particules agglomérées pour les calculs T-Matrix et GMM

L'une de ces méthodes est la T-matrix (Mishchenko, 1991), l'autre méthode est appelée GMM. GMM a été développé par (Xu, 1995, Xu, 1997) sur la base de la théorie de Mie pour une sphère unique et des théorèmes d'addition pour les fonctions d'ondes vectorielles sphériques. Ces deux méthodes fournissent une solution rigoureuse et complète aux problèmes de diffusion de la lumière d'agglomérats et peuvent être

facilement appliquées aux agrégats de suies fractales (Liu and Snelling, 2008). L'exécution de ces méthodes numériques exactes nécessite les positions, le diamètre et l'indice de réfraction de chaque sphère constitutive (particule primaire). En fait, T-Matrix et GMM partagent un cadre théorique très similaire, bien qu'il existe des différences (Xu and Khlebtsov, 2003). GMM tient rigoureusement compte de la diffusion multiple dans l'agrégat. Cependant, GMM et T-Matrix sont des méthodes très exigeantes en termes de calcul et de mémoire pour les grands agrégats contenant plusieurs centaines de particules primaires.

Formes complexes : Discrete Dipole Approximation (DDA)

La méthode DDA a été initialement proposée par Purcell and Pennypacker (1973). Celle-ci est maintenant considérée comme un outil robuste pour la modélisation des propriétés radiatives de particules quelconques. La méthode consiste en une discrétisation en un nombre suffisant de dipôles où chaque dipôle est polarisé sous l'effet de la lumière incidente. Chaque dipôle contribue à l'interaction matière-lumière en fonction de sa composition et de sa position dans la géométrie discrétisée. La condition limite proposée par (Draine and Flatau, 1994) assure une discrétisation suffisante sous une onde incidente:

$$|m|k\delta < 1 \quad \text{Eq 22}$$

où m est l'indice de réfraction complexe du matériau, k est le nombre d'onde et δ est la taille caractéristique des éléments volumiques de la discrétisation. Cette méthode permet donc de déterminer les propriétés radiatives d'agrégats fractales (particules primaires se chevauchant) et tenant compte de la morphologie réaliste (« *necking* ») (Figure 6).

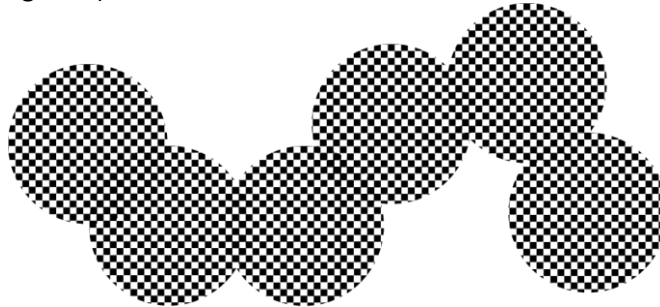


Figure 6 : Schéma de principe de l'approche DDA

Cependant, tout comme les méthodes GMM et T-Matrix, la méthode DDA devient très rapidement coûteuse en temps de calcul et en mémoire.

Limite des méthodes numériques :

Nous venons de voir qu'il existe différentes méthodes capables de déterminer de manière rigoureuse les propriétés optiques des nanoparticules de suie. Néanmoins, bien que ces méthodes fournissent une solution exacte, celle-ci ne sont pas sans limites. En effet, tout d'abord, on peut noter que les méthodes de type Mie ou Core-shell Mie ne sont valables que pour des particules sphériques alors que les nanoparticules de suie sont des objets de forme complexe. Ce genre d'hypothèse même si elle permet de capter certaines tendances est bien trop restrictive pour être appliquée à des agrégats de suie. D'autres méthodes ont donc été mises en places comme GMM ou T-Matrix afin de tenir compte de la morphologie fractale des particules. Cependant, ces méthodes sont limitées à des agglomérats (particules sphériques en contact ponctuel). Ces méthodes permettent donc une meilleure estimation des propriétés radiatives de particules de suie en contrepartie d'un temps de calcul important. La dernière présentée (DDA) permet, quant à elle de déterminer les propriétés optiques de particules quelconques comme des agrégats. Toutefois, comme les méthodes GMM et T-Matrix, ces résultats sont obtenus en échange d'un temps de calcul qui peut devenir très rapidement restrictif.

Du fait de ces limitations (forme trop simple ou temps de calcul trop long), ces méthodes sont difficiles à implémenter dans des modèles climatiques ou bien à systématiser pour l'interprétation de résultats expérimentaux. Afin de contrer ces limitations, il serait avisé d'élaborer un modèle analytique simple capable d'estimer les propriétés radiatives.

2.3.4 Evaluation analytique des sections efficaces

Approximation de Rayleigh :

L'approximation de Rayleigh est un cas particulier de la théorie de Mie. Cette approximation n'est valide que dans le cas particulier de particules de diamètre (D) très petit devant la longueur d'onde. Autrement dit, l'approximation de Rayleigh est valide uniquement si le paramètre de taille est très petit devant 1 ($x_p \ll 1$) avec $x_p = \frac{\pi D}{\lambda}$. Dans ce cas particulier, il est possible d'associer la particule à un dipole oscillant sous l'action de l'onde électromagnétique incidente et la matrice de diffusion peut se réduire à :

$$\begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} = i k_E \zeta \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix} \quad \text{Eq 23}$$

Où ζ est la polarisabilité isotrope de la matière, qui est liée à l'indice optique m . Ainsi, on peut définir, dans la limite de Rayleigh pour une sphère de paramètre de taille $x_p = \frac{\pi D_p}{\lambda}$ et un vecteur d'onde de norme $k_E = \frac{2\pi}{\lambda}$, les sections efficaces telles que :

- Pour l'absorption :

$$C_{abs} = \frac{4\pi x_p^3}{k_E^2} E(m) \quad \text{Eq 24}$$

- Pour la diffusion totale d'une onde incidente non polarisée :

$$C_{sca} = \int_{4\pi} \frac{\left(\frac{dC_{sca}}{d\Omega}\right)_{vv} + \left(\frac{dC_{sca}}{d\Omega}\right)_{hh}}{2} d\Omega = \frac{8\pi x_p^6}{3k_E^2} F(m) \quad \text{Eq 25}$$

Les indices vv et hh traduisent l'état de polarisation de l'onde incidente et de l'onde diffusée respectivement (vv pour verticale-verticale et hh pour horizontale-horizontale).

- Pour la diffusion angulaire, en polarisation verticale-verticale :

$$\left(\frac{dC_{sca}}{d\Omega}\right)_{vv} = \frac{x_p^6}{k_E^2} F(m) \quad \text{Eq 26}$$

$E(m)$ et $F(m)$ sont appelées respectivement fonction d'absorption et de diffusion et dépendent de l'indice optique complexe :

$$E(m) = \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad \text{Eq 27}$$

Et

$$F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad \text{Eq 28}$$

Dans la gamme visible du spectre, l'approximation de Rayleigh ne peut être appliquée de façon directe aux particules de suie dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. On peut cependant l'appliquer aux particules primaires qui composent ces agrégats, puisque celles-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 par le paramètre de taille x_p .

De manière simplifiée, on déduit les sections efficaces des agrégats en considérant qu'elles correspondent à la somme des sections efficaces des particules primaires. On aurait donc :

$$C_{abs}^{agg} = N_p C_{abs}^p \quad \text{Eq 29}$$

$$C_{sca}^{agg} = N_p C_{sca}^p \quad \text{Eq 30}$$

$$\left(\frac{dC_{sca}^{agg}}{d\Omega} \right)_{vv} = N_p \left(\frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} \quad \text{Eq 31}$$

Où les exposants *agg* 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 sphérules, se révèle satisfaisante pour l'absorption. Cependant, elle se montre très insuffisante pour décrire la diffusion.

Théorie de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) :

Cette théorie est une extension de l'approximation de Rayleigh à des particules de formes non sphériques. Elle ne repose donc pas sur une résolution rigoureuse des équations de Maxwell. Il existe deux critères de validité de cette approximation (Bohren and Huffman, 2008, Hulst and van de Hulst, 1957) :

$$|m - 1| \ll 1 \quad \text{et} \quad 2x_p |m - 1| \ll 1$$

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

Les résultats montrent que cette approche est encore incomplète pour décrire l'interaction lumière-agrégats tout du moins pour la description du signal diffusé.

Théorie de Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Aggregates (RDG-FA) :

Berry and Percival (1986) proposent une autre limitation, prenant en compte la dimension fractale, le nombre de particules primaires et le paramètre de taille :

$$D_f > 2 \quad \text{et} \quad N_p < x_p^{-D_f}$$

La RDG a ensuite été adaptée par Dobbins and Megaridis (1991) puis par Köylü and Faeth (1993) afin de prendre en compte la géométrie particulière des agrégats fractals. Köylü and Faeth (1993) ont proposé d'introduire des facteurs de forme, pour pouvoir appliquer la théorie RDG aux agrégats fractals. On parle alors de RDG-FA. Les sections efficaces deviennent dans ce cas :

$$C_{abs}^{agg} = N_p C_{abs}^p \quad \text{Eq 32}$$

$$C_{sca}^{agg} = N_p^2 C_{abs}^p g(k_E, D_f) \quad \text{Eq 33}$$

$$\left(\frac{dC_{sca}^{agg}}{d\Omega} \right)_{vv} = N_p^2 \left(\frac{dC_{sca}^p}{d\Omega} \right)_{vv} f(q^2 R_g^2) \quad \text{Eq 34}$$

Où q est la norme du vecteur de diffusion tel que :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq 35}$$

$f(q^2 R_g^2)$ et $g(k_E, D_f)$ sont appelés facteur de forme.

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

$$f = \begin{cases} \exp\left(\frac{-(qR_g)^2}{3}\right) \text{ si } (qR_g)^2 \leq \frac{3}{2} D_f \text{ (Régime de Guinier)} \\ \left(\frac{3}{2e} \frac{D_f}{(qR_g)^2}\right)^{\frac{D_f}{2}} \text{ si } (qR_g)^2 > \frac{3}{2} D_f \text{ (Régime de Puissance)} \end{cases} \quad \text{Eq 36}$$

D'après la forme de $f(q^2 R_g^2)$ en régime de puissance, on remarque que, en représentation log-log, la pente sera l'opposée de la dimension fractale D_f . On peut ainsi mesurer la dimension fractale grâce à une mesure de diffusion angulaire (Dobbins and Megaridis, 1991, Freltoft et al., 1986, Sorensen et al., 1992).

Comme nous l'avons indiqué précédemment, 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 approximée cette intégrale. Dobbins and Megaridis (1991) ont proposé l'expression suivante pour ce facteur de forme :

$$g(k_E, R_g) = \left(1 + \frac{4}{3D_f} k_E^2 R_g^2\right)^{-\frac{D_f}{2}} \quad \text{Eq 37}$$

Le lecteur pourra consulter la revue (Sorensen, 2001) pour plus d'information sur cette théorie. Il est également intéressant de noter qu'un certain nombre de travaux ont été réalisés afin d'évaluer les limites de cette théorie tant du point de vue de la taille des sphérules primaires (Yon et al., 2008), de la longueur d'onde et du nombre de sphérules (Yon et al., 2014), de paramètres morphologiques réalistes (Yon et al., 2015a), en présence de *coating* (Liu et al., 2016) (nous y reviendrons) et plus récemment sur la polydispersion des diamètres de sphérules primaires (Moran et al., 2018) et du rôle joué par l'indice optique (Sorensen et al., 2018).

On remarque qu'il n'y a pas de théorie analytique simple comme la RDG-FA pour les objets recouverts de coating.

2.3.5 Émission thermique naturelle ou induite par laser (LII)

2.3.5.1 Principe de la LII : Aspect spectral et temporel

Comme tout corps, à hautes températures, les particules de suie rayonnent. A l'équilibre thermodynamique, leur émissivité ε_λ s'équilibre avec leur pouvoir absorbant k_{abs} , permettant d'exprimer leur luminance :

$$L(\lambda, t) = \varepsilon_\lambda L^0(\lambda, T(t)) = k_{abs} dx L^0(\lambda, T(t)) \quad \text{Eq 38}$$

Avec $k_{abs} = N_{agg} C_{abs}$ (produit de la densité de particules par la section efficace d'absorption), dx la profondeur du milieu et L^0 le spectre d'émission du corps noir à la température T . Cette émission explique la couleur jaune des flammes contenant des suies.

L'incandescence induite par laser (LII) consiste à forcer sur des temps courts l'échauffement des particules de suie à l'aide d'une impulsion laser, les portant à des températures supérieures à celle de la flamme. Cet échauffement est associé à un rayonnement bref qui peut être mesuré et qui est considéré proportionnel à la fraction volumique de suie. En effet, d'après la théorie de la RDG-FA, l'absorption est directement proportionnelle au volume de la particule, si bien que le signal LII est supposé proportionnel à la fraction volumique de suie (Melton, 1984) :

$$S_{LII} \propto f_v \frac{E(m, \lambda_{det})}{\lambda^6} \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda_{det} k_b T}\right) - 1 \right)^{-1} \Delta\lambda_{det} \quad \text{Eq 39}$$

Avec f_v la fraction volumique de suie, k_b la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Ainsi, l'incandescence d'une particule de suie portée à une température qui peut atteindre 4000 K suite à l'interaction avec un faisceau laser est caractérisée par une émission spectrale généralement continue (Figure 7) du fait de la continuité des propriétés d'absorption de ces nanoparticules et de la loi de Planck. Un suivi temporel permet d'observer sa montée en température et son refroidissement (Figure 8). Le temps de vie du signal LII peut varier de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanosecondes (voir Figure 8) et dépend principalement de la taille des particules. Cette dynamique temporelle est modélisable par une équation différentielle ordinaire.

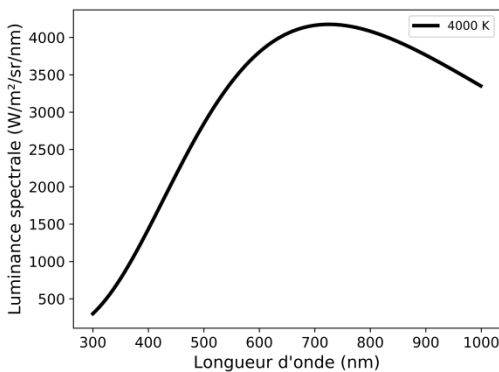


Figure 7 : Exemple de spectre d'émission du signal LII

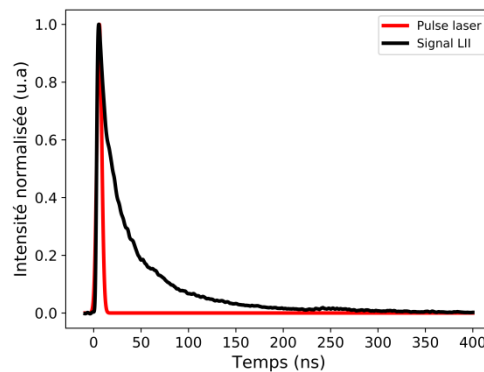


Figure 8 : Exemple de signal LII temporel à une longueur d'onde

Il faut pour cela envisager l'ensemble des échanges thermiques pouvant intervenir tels que l'absorption du rayonnement, la conduction, l'oxydation, l'*annealing*, la sublimation et l'émission thermo-ionique. La Figure 9 illustre les processus qui influencent la température et la masse des particules pendant la mesure LII.

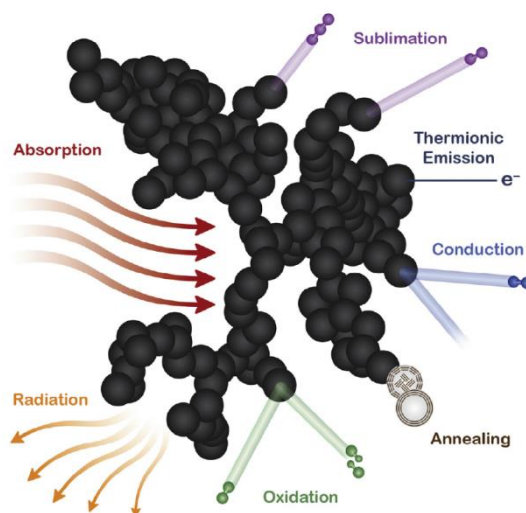


Figure 9 : Illustration des processus influençant la collecte du signal LII. Les particules sont chauffées par l'absorption du rayonnement laser. L'oxydation et l'annealing contribuent également au processus de chauffage mais dans une moindre mesure. Les particules de suie refroidissent, atteignent la température ambiante et émettent des radiations. Le processus de refroidissement est influencé par la sublimation (le cas échéant) et l'émission thermo-ionique. Une fois les particules chauffées, elles se refroidissent par transfert thermique avec l'environnement (conduction thermique), sublimation, et rayonnement thermique. Illustration par Michelsen et al. (2015)

En fonction de leur niveau de sophistication, l'ensemble de ces processus peut être implémenté dans des modèles LII qui permettent d'interpréter l'évolution temporelle du signal mesuré. Un tel modèle sera présenté et détaillé en chapitre 6. Le plus souvent, cette démarche est menée afin de déterminer le diamètre des sphérules primaires (Boîarciuc et al., 2006, Crosland et al., 2015, Sun et al., 2015). Cependant, on note que les processus les plus importants à considérer sont l'absorption du rayonnement laser, la conduction, la sublimation et le rayonnement. Pendant l'irradiation et l'émission, les particules de suie peuvent subir des processus qui affectent l'intensité du signal émis. La connaissance des propriétés optiques de la suie est nécessaire et importante pour décrire leur interaction avec la lumière.

2.4 Etat de l'art sur le l'impact de l'OC/TC sur les propriétés radiatives

Dans cette section, un état de l'art sur l'impact du taux de composés organiques (rapport OC/TC) initialement présent dans la particule de suie sur les propriétés radiatives.

Au cours de ces dernières décennies, une compréhension plus fine des processus de formation des particules de suie a été acquise grâce à des études détaillées dans des configurations simplifiées, telles que les flammes de laboratoire, en combinant différents diagnostics. Récemment, de telles études se sont concentrées plus intensément sur le changement des propriétés optiques des particules naissantes pendant la formation précoce de suie, aux particules plus matures plus tard pendant la formation de suie dans les flammes. Il a été observé que la suie augmente fortement son absorption lumineuse durant cette maturation dans les flammes, ce qui peut être lié à une graphitisation accrue de la suie au cours du vieillissement (Bejaoui et al., 2015, López-Yglesias et al., 2014, Yon et al., 2011). Une autre observation en laboratoire est que la dépendance spectrale de l'absorption dans les spectres visible (VIS) et proche infrarouge (NIR) varie beaucoup plus pour une suie naissante que pour une suie mature. Les particules de suie sont caractérisées par une fonction de diffusion $F(m)$ et une fonction d'absorption $E(m)$. Ces fonctions traduisent principalement de la dépendance spectrale de l'indice complexe de réfraction des suies. Récemment, des études ont montré une corrélation entre le rapport OC/TC et la dépendance spectrale des fonctions $E(m)$ et $F(m)$. En effet, Bescond et al. (2016) par exemple, ont montré que les fonctions d'absorption et de diffusion dépendent fortement du taux de composés organiques présents dans la suie (Figure 10). Dans cette étude, le taux de composés organiques a été déterminé par une méthode thermo-optique et appliqué sur des particules de suie issues d'un générateur de suie commercial miniCAST. Sur cette figure, Il est observé que les fonc-

tions de diffusion $F(m)$ sont plus élevées pour des particules possédant un taux de composés organiques important (point de fonctionnement CAST2 et 3). Cette observation est encore plus marquée pour de faibles longueurs d'ondes. A l'inverse, les particules faiblement organiques (PALAS GfG 1000 et Ethylène) montrent une augmentation faible et monotone en fonction de la longueur d'onde. En ce qui concerne la fonction d'absorption $E(m)$, il apparaît que, dans la gamme spectrale proche infrarouge, une hiérarchisation se dessine entre les valeurs de $E(m)$ et le taux de composés organiques. En effet, le point de fonctionnement CAST3 avec un très fort taux OC/TC présente des valeurs de $E(m)$ les plus faibles tandis que les particules de la flamme d'éthylène (très peu organiques (mature)) présentent des valeurs de $E(m)$ les plus élevées. Cette étude suggère qu'OC influence principalement le forçage radiatif direct par diffusion de la lumière ou par mélange avec EC, tandis qu'EC absorbe la lumière due aux électrons de conduction associés à la structure graphitique. De même, on remarque également que la dépendance spectrale de la fonction d'absorption semble corrélée au taux de composés organiques.

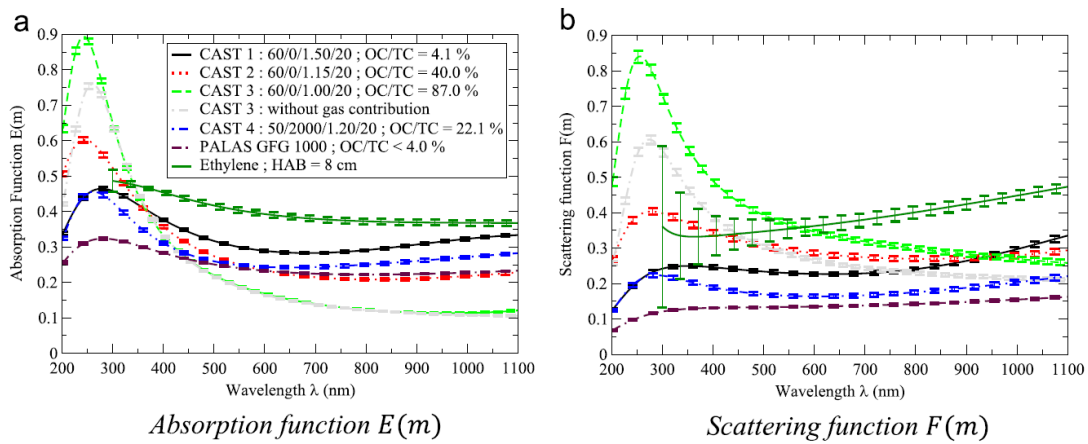


Figure 10 : Evolution des fonctions d'absorption **(a)** et de diffusion **(b)** en fonction du taux de composés organiques (OC/TC). Résultats issus de Bescond et al. (2016)

Cette observation de la dépendance spectrale de la fonction $E(m)$ en corrélation avec le rapport OC/TC a déjà été observé (Bescond et al., 2016, Kirchstetter et al., 2004, Schnaiter et al., 2006, Widmann et al., 2005, Török et al., 2018). En effet, il a été démontré que pour des longueurs d'ondes suffisamment élevées, là où la diffusion peut être considérée négligeable, le spectre d'extinction peut être modélisé par une loi de puissance de type ($K_{ext} = A\lambda^{\xi_{ext}}$) où la valeur de ξ_{ext} peut être directement liée au taux de composés organiques (OC/TC) initialement présent dans la particule fraîche. Török et al. (2018) par exemple, reportent les valeurs ξ_{ext} (appelé AAE pour *Absorption Angström Exponent* dans leur étude) obtenus par deux méthodes différentes en fonction des point de fonctionnement d'un miniCAST (Figure 11). Cette étude illustre très bien qu'un fort taux de composés organiques (OC/TC élevé) entraîne une valeur de ξ_{ext} élevée et donc une décroissance spectrale plus marquée.

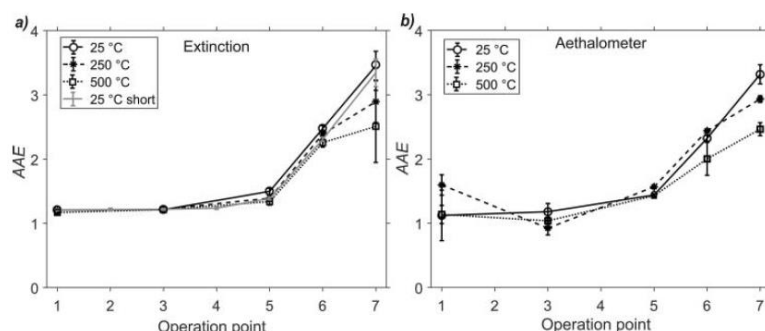


Figure 2. The absorption Ångström exponent (AAE) from the mini-CAST operating points with and without heat-treatment from (a) the *in-situ* multiwavelength extinction measurements using four wavelengths and from (b) the aethalometer filter measurements, using seven wavelengths.

Figure 11 : Corrélation entre la dépendance spectrale des spectres d'extinction (absorption) en fonction du taux de composés organiques présents au sein de la particule de suie. En abscisse, le point de fonction traduit l'augmentation du rapport OC/TC. Issu de (Török et al., 2018)

Enfin, nous venons de voir que le taux de composés organiques (OC/TC) influence très fortement les propriétés radiatives des particules et notamment la fonction d'absorption $E(m)$. Cette fonction impacte sur la façon dont la particule va absorber un rayonnement lumineux. Le diagnostic optique d'incandescence induite par laser repose justement sur la capacité de la particule à absorber le rayonnement lumineux. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas ou très peu d'étude qui s'intéresse à l'impact du taux de composés organiques au sein de la particule sur ce diagnostic.

2.5 État de l'art sur la formation d'un *coating* sur les suies et de son impact sur leur morphologie et sur leurs propriétés radiatives.

Dans cette section, nous dressons un état de l'art sur l'impact d'un *coating* de composés organiques sur des nanoparticules de suie sur ses propriétés radiatives et morphologiques. Pour cela, nous allons tout d'abord nous intéresser aux différents dispositifs permettant la génération et le contrôle d'un tel dépôt. Nous nous intéresserons aussi à la nature de la nanoparticule de base ainsi qu'à la nature du matériau de *coating*. De même, nous évoquerons aussi les différentes approches permettant d'estimer l'apport de *coating*. Pour finir, nous verrons quel est l'impact d'un *coating* sur les propriétés morphologiques et radiatives tant par des approches numériques qu'expérimentales sur ces nanoparticules.

2.5.1 Les différents dispositifs expérimentaux de génération d'un *coating*

De nombreuses études expérimentales ont été reportées dans la littérature utilisant différents dispositifs et approches expérimentales. On peut distinguer trois types de dispositifs qui permettent la génération et le contrôle d'un *coating* autour de particules.

Le premier dispositif est la chambre de vieillissement (Saathoff et al., 2003a, Saathoff et al., 2003b, Schnaiter et al., 2006, Schnaiter et al., 2003). Cette approche permet la génération *in-situ* de particules avec *coating* par nucléation hétérogène produit à partir des réactions d' α -pinène avec l'ozone. Même si cette approche est représentative du processus de vieillissement atmosphérique, les expériences sont complexes, volumineuses et longues (temps d'exposition de la particule de suie de plusieurs heures). Par conséquent, il est difficile d'utiliser cette approche pour mener des études paramétriques.

La deuxième classe de dispositif implique les interactions entre un gaz porteur de composés organiques vaporisés et un aérosol contenant des particules de suie. Ce type de technique est largement basé sur le même principe que celui de Sinclair and La Mer (1949) et a été amélioré au cours des dernières décennies (Gangl et al., 2008, Lewitzka and Niessner, 1995, Panne et al., 2000, Prodi, 1972). Une telle approche permet de générer rapidement une couche de *coating* sur les particules de suie, en quelques secondes. Ce-

pendant, des précautions doivent être prises pour éviter la génération de gouttelettes formées par le matériau de coating, c'est-à-dire des gouttelettes sans noyau de particule.

La troisième et dernière classe de dispositifs pour la génération rapide de coating est basée sur la conception de (Moteki and Kondo, 2007). Ce design a été couramment utilisé dans des expériences de laboratoire au cours des dernières années (Bambha et al., 2013b, Cross et al., 2010, Ghazi and Olfert, 2013, Shiraiwa et al., 2010, Slowik et al., 2007, Soewono, 2013, Xue et al., 2009b). Dans cette technique, un flux d'aérosol de particules de suie fraîchement généré est envoyé à travers un volume chauffé contenant la vapeur sursaturée du matériau de coating. La variation de la température dans le dispositif de coating, qui est généralement contrôlée par un bain d'huile thermostaté, permet de contrôler la concentration en vapeur du matériau de coating et donc la quantité de matériau déposé sur la surface des particules de suie fraîches.

2.5.2 Nature de la suie de base et matériaux de coating

Depuis quelques années, de nombreuses études ont été menées sur les effets d'un coating de matière organique. Ces études ont porté sur différents types de sources de nanoparticules que ce soit sur des sources commerciales comme le PALAS (Gangl et al., 2008, Moteki and Kondo, 2007, Panne et al., 2000, Shiraiwa et al., 2010, Soewono and Rogak, 2013), des sphères de polystyrène (Lack et al., 2009, Pagels et al., 2009, Xue et al., 2009b), miniCAST (Petersson, 2016). On rencontre également des études menées sur des particules de suie produites par des flammes de laboratoire comme des flammes de prémélange éthylène/air (Cross et al., 2010, Slowik et al., 2007, Bambha et al., 2013b), des flammes de diffusion de propane (Khalizov et al., 2009, Xue, 2009, Zhang et al., 2008) ou des particules diesel (Schnaiter et al., 2006). On se rend compte qu'il n'y a pas de consensus général sur le choix de la particule de base et des questions se posent quant à l'influence de la nature de la particule de base sur l'affinité avec le matériau de coating ou la modification des propriétés optiques et morphologiques de la particule en présence de coating.

Ces particules de suie ont été étudiées avec interaction avec différents types de composés tel que des HAP (pyrènes, anthracène...) (Lewitzka and Niessner, 1995, Panne et al., 2000), de l'acide sulfurique (Cross et al., 2010, Khalizov et al., 2009, Pagels et al., 2009, Zhang et al., 2008) qui ont un intérêt certain d'un point de vue sanitaire et environnemental. Mais aussi d'autres matières comme des alcools tels que l'alcool oléique (Soewono, 2013) ou le glycérol (Shiraiwa et al., 2010) notamment pour des raisons liées à l'étude de l'hygroscopicité des particules avec le *coating*. De nombreux composés organiques ont également été étudiés comme l'acide oléique (Bambha et al., 2013b, Ghazi, 2012, Lack et al., 2009, Moteki and Kondo, 2007, Shiraiwa et al., 2010, Slowik et al., 2007), l'acide glutarique (Abo Rizi et al., 2008, Xue, 2009), le dioctyle sebacate (DOS) (Cross et al., 2010, Ghazi, 2012) ainsi que d'autres acides (acide succinique, acide dicarboxylique...) qui ont été choisis comme substituts à l'acide sulfurique pour leur facilité à se condenser sur les particules fraîches sans former de gouttelettes et leur toxicité moindre par rapport à certains composés atmosphériques comme l'acide sulfurique ou des HAP. Le tableau 1 synthétise l'ensemble des couples particule-coating rencontrés dans la littérature.

Auteurs	Année	Nature Bulk	Matériau de coating utilisé
Lewitzka et al.	1995	Nanoparticules de NaCl, PALAS	Pyrène, anthracène, fluoranthène
Schnaiter et al	2003	Suie Diesel, PALAS	Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄
Moteki et al	2007	Nanoparticules de graphite	Glycérole et acide oléique

Slowik et al	2007	Flamme pré mélange éthylène/oxygène.	Acide oléique et anthracène
Abo Riziq et al	2008	nigrosine	Acide gluratique ou Di-Ethyl-Hexyl-Sebacate
Gangl et al	2008	PALAS	Matière non absorbante (carnauba wax)
Zhang et al	2008	Flamme de propane	Acide sulfurique
Khalizov et al	2009	Flamme de propane	Acide sulfurique
Lack et al	2009	Sphère de polystyrène	Acide oléique
Pagels et al	2009	Flamme de diffusion de propane et Sphère de polystyrène	Acide sulfurique
Xue	2009	Flamme de diffusion propane et Sphère de polystyrène	Acide dicarboxylique, acide succinique, acide gluratic
Cross et al	2010	Flamme prémélange éthylène-oxygène	Acide sulfurique et de dioctyle sébacate (DOS)
Shiraiwa et al	2010	Graphite	Glycérole et acide oléique
Bueno et al	2011	Flamme de pré mélange éthylène/air	Dibutyle phthalate
Ghazi, Rouzbeh	2012	Flamme de prémélange GN/Air	Acide oléique et DOS
Bambha et al	2013	Flamme de pré mélange éthylène/air	Acide oléique
Soewono et al	2013	PALAS	Alcool oléylique
Schnitzler et al	2014	Flamme de diffusion Ethylène/Air	Hydrocarbures : Toluene, p-xylene, ethylbenzene, benzene
Jakob Petersson	2016	miniCAST	Acide succinique et a-pynene

Tableau 1 : Tableau récapitulatif de nanoparticules et des matériaux de coating utilisés dans la littérature

2.5.3 Caractérisation de l'épaisseur de coating ajoutée

Il est important d'établir une relation quantitative entre la modification des propriétés radiatives de la suie en présence de coating et un paramètre qui quantifie l'apport de matériau ajouté.

Différentes méthodes ont été utilisées pour estimer l'épaisseur du coating. Une première approche, basée sur la mesure du diamètre des particules avant et après la formation du *coating* a couramment été utilisée (Abo Riziq et al., 2008, Bueno et al., 2011, Gangl et al., 2008, Shiraiwa et al., 2010, Zhang et al., 2008). Cependant, la différence de diamètre entre les particules avec et sans *coating* ne permet de déterminer l'épaisseur de la gangue que pour des particules sphériques monodispersées (Abo Riziq et al., 2008). En effet, pour les agrégats fractals de suie, l'interprétation quantitative d'un diamètre n'est pas simple, en particulier s'il s'agit d'un diamètre de mobilité électrique (Sorensen, 2011). De plus, si un phénomène de restructuration morphologique (agrégats plus compacts) survient durant le processus de formation du *coating*, l'interprétation d'un changement de diamètre n'en devient que plus ardue.

Une autre approche pour estimer l'épaisseur de *coating* consiste à déterminer le changement de masse des particules avec l'ajout de coating (Bambha et al., 2013c, Cross et al., 2010, Moteki and Kondo, 2007, Petersson, 2016, Xue et al., 2009b). Néanmoins, pour évaluer l'épaisseur de la gangue, certaines hypothèses sur la morphologie de la particule de suie doivent être faites. L'approche la plus simple consiste à supposer que les particules sont sphériques (Slowik et al., 2007). Bien que cette hypothèse puisse être raisonnable lorsque le volume de coating est important par rapport au volume de la particule de base, en particulier lorsque le phénomène de restructuration se produit, il est difficilement applicable aux particules avec un coating très fin au début du processus de coating puisque la morphologie fractale des particules est encore très perceptible.

A ce jour, il n'y donc pas de véritable méthode permettant la quantification de l'épaisseur d'un coating tout en préservant la nature fractale des particules de suie. L'épaisseur de coating s'est révélée être un paramètre utile et commode à cette fin (Liu et al., 2016). Dans cette étude numérique, Liu et al. (2016) caractérise une épaisseur de coating par un paramètre p tel que :

$$e = pD_p \quad \text{Eq 40}$$

Avec e l'épaisseur de coating, D_p le diamètre d'une particule primaire de la suie de base et p un pourcentage du diamètre de la particule primaire. Cette approche a permis la génération d'agrégats numériques basés sur une morphologie réaliste avec une épaisseur de coating variable caractérisée par un paramètre p allant de 0 (pas de coating) à 100 % (épaisseur de coating égale au diamètre d'une particule primaire) (Figure 12)

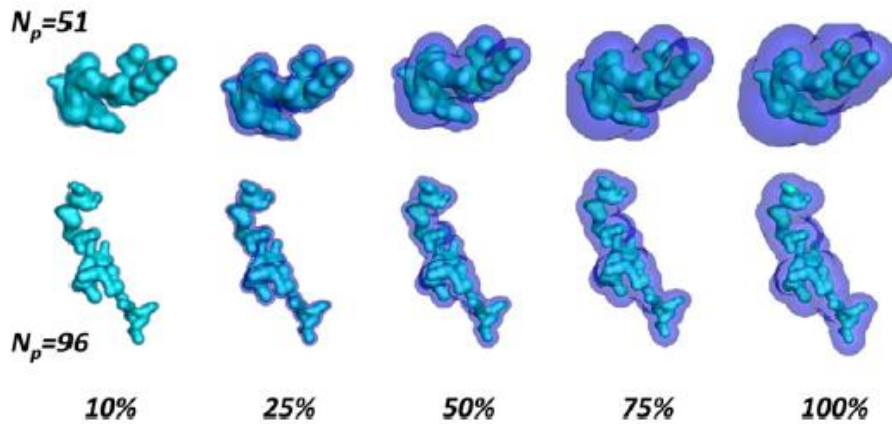


Figure 12 : Agrégats numériques avec une épaisseur de coating caractérisée par un paramètre p variable (Liu et al., 2016)

Nous verrons plus tard dans ce manuscrit la proposition d'un modèle basée sur l'approche de Liu et al. (2016) capable d'estimer une épaisseur de coating en tenant compte de la nature fractale de l'agrégat.

2.5.4 Impact du coating sur la morphologie de la particule : La restructuration

Lorsque les particules fraîchement émises dans l'atmosphère interagissent avec les composés présents dans l'atmosphère, un *coating* peut se former autour des particules. Il a été observé dans de nombreuses études que le processus de formation d'un *coating* tend à restructurer la particule fraîchement émise pour former un agrégat plus compact.

Expérimentalement, de nombreuses équipes ont observé une restructuration des particules avec des approches différentes. La restructuration causée par l'ajout d'un *coating* a déjà été observée grâce à des mesures de diamètres de mobilités (Ghazi et al., 2013, Slowik et al., 2007, Zhang et al., 2008, Bambha et al., 2013c, Schnitzler et al., 2017, Schnitzler et al., 2014, Soewono, 2013). Ces équipes ont généralement observé une décroissance du diamètre de mobilité avec de faibles ajouts de *coating* avant d'observer une croissance régulière avec des ajouts de *coating* plus importants. Cependant, nous avons vu précédemment que pour des particules non sphériques, il est difficile d'interpréter une mobilité électrique qui plus est avec un ajout de matériau. De même, il est difficile de savoir comment l'état de charge de la particule est altéré avec l'ajout de *coating*.

L'extraction du *mass mobility exponent* (D_{fm}) des mesures de masse volumique effective (ρ_{eff}) ont également fait l'objet de nombreuses études pour observer et quantifier la restructuration des particules lors du processus de *coating*. En effet, une observation de l'augmentation du D_{fm} (voir Figure 13) traduit sans contestes une restructuration (Bambha et al., 2013c, Ghazi et al., 2013, Schnitzler et al., 2014, Schnitzler et al., 2017).

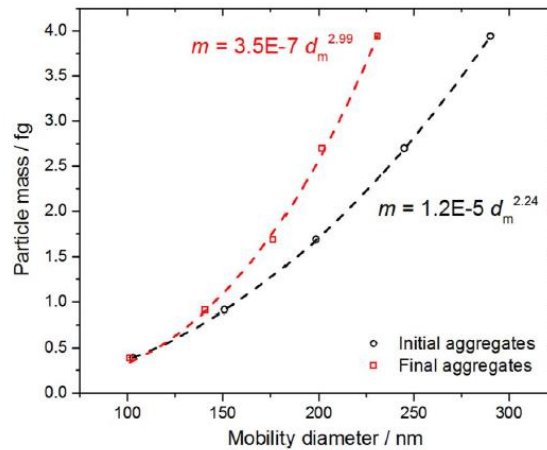


Fig. 10. Mass-mobility relationship for aggregates restructured after coating with glycerol, when adopting the mass-mobility exponent for initial aggregates previously determined under the same combustion conditions (Schnitzler et al., 2014).

Figure 13 : Evolution du mass-mobility exponent avec l'ajout d'un coating (Schnitzler et al., 2017)

On remarque bien sur la Figure 13 que la modélisation de la masse en fonction du diamètre de mobilité par une loi de puissance fait apparaître le mass mobility exponent (Eq 9) qui est lié à la compacité de la particule. On observe que le mass mobility exponent augmente avec l'ajout de *coating*, traduisant ainsi une particule plus compacte qu'à l'origine.

D'autres techniques permettent aussi l'observation de la restructuration comme la mesure du *dynamic shape factor* (χ) ou de la dimension fractale (D_f) qui sont des paramètres liés à la morphologie de l'agrégat. En effet, Slowik et al. (2007) ont observés que l'ajout d'un *coating* d'acide oléique sur des particules mono-dispersées de 225 nm issues de flammes de diffusion éthylène/air cause une diminution importante du *shape factor* avec une valeur asymptotique de 1 pour les plus grand apport de *coating* (Figure 14) (formation d'une goutte contenant la nanoparticule).

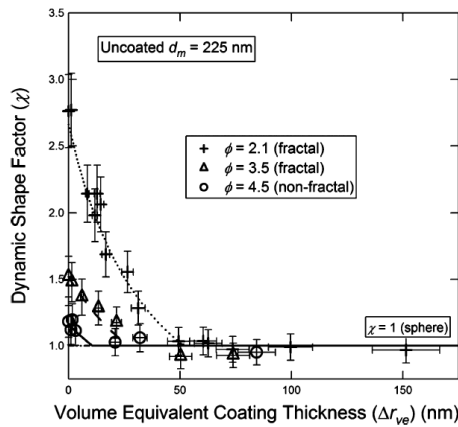


FIG. 5. Particle dynamic shape factor (χ) as a function of amount of deposited oleic acid (Δr_{ve}) for particles with uncoated $d_m = 225$ nm. Fuel equivalence ratios (ϕ) are as shown in the figure. Calculated relationships, shown as lines, are obtained from Equation (3) as described in the text.

Figure 14 : Evolution du dynamic shape factor avec l'ajout de coating (Slowik et al., 2007)

De même, Bambha et al. (2013c), ont observé par analyse de clichés MET, pour des particules issues de flamme de diffusion éthylène/air recouvertes d'un coating d'acide oléique, une augmentation de la dimension fractale passant de 1.88 pour les particules originales (sans coating) à 2.34 pour les particules ayant le plus fort apport de matériau de coating. On note que pour une sphère, la dimension fractale est de 3.

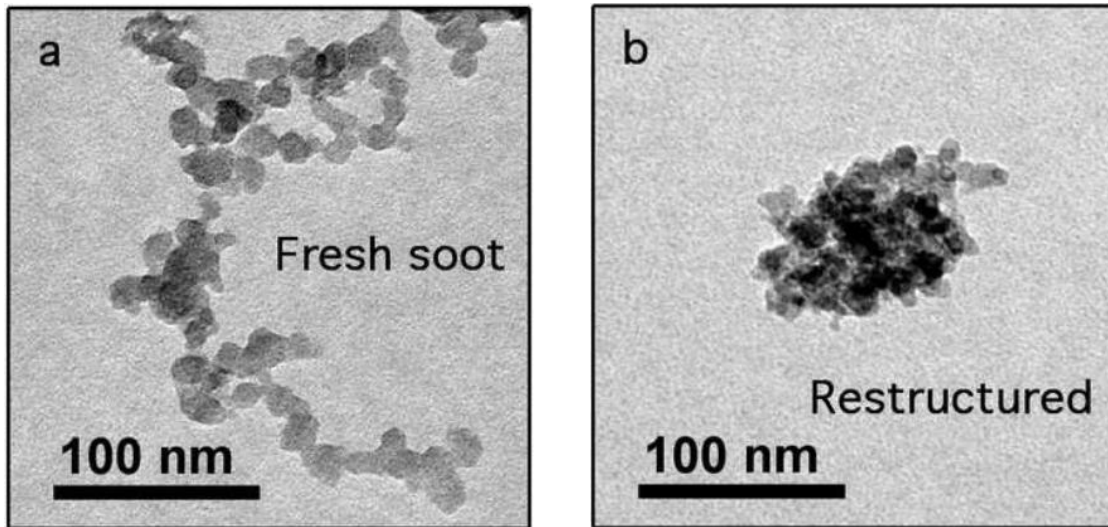


Figure 15 : Observation par clichés MET de la restructuration de particule causée par l'ajout de coating. Dans les deux cas, la particule de base a été sélectionnée en avec un diamètre de mobilité de 150 nm. (a) Particule sans coating (Dimension fractale de 1.88) (b) Particule avec coating (Dimension fractale de 2.32). Clichés issus de Bambha et al. (2013c)

Cependant, même si une restructuration est observée lors du processus de coating, il semblerait qu'elle soit principalement liée à la nature du matériau de coating. En effet, Xue et al. (2009a) ont étudié les effets d'un coating avec des acides dicarboxyliques sur le *mass mobility exponent* des particules de suie issues de flammes de diffusion de propane. Ils ont observé qu'un coating d'acide succinique ne causait pas la compaction de la suie originelle tandis qu'un coating d'acide glutarique entraînait une restructuration. Xue et al. (2009a) suggèrent que la différence dans la restructuration pourrait être due à la différence de point de fusion des acides. De même, Schnitzler et al. (2017) ont étudié l'impact de différents matériaux de coating sur la restructuration. Ils suggèrent que le degré de restructuration soit intimement lié à la tension de surface du matériau de coating. En effet, Schnitzler et al. (2017) reportent qu'un coating avec une tension de surface élevée causera une restructuration plus importante.

D'autre part, beaucoup d'études se sont intéressées à la désorption des particules recouvertes d'un coating. En effet, de nombreux travaux ont porté sur la restructuration de particules recouvertes d'un coating en sortie d'un thermodénudeur (Bambha et al., 2013c, Ghazi and Olfert, 2013, Leung et al., 2017, Pagels et al., 2009, Schnitzler et al., 2014, Soewono, 2013, Xue et al., 2009a). Ces études rapportent que la désorption du coating en passant par un thermodénudeur ne permet pas à la particule de retrouver sa structure originelle. Toutefois, Bambha et al. (2013a) ont étudié l'effet d'un coating et les mécanismes de désorption sur la morphologie de particules de flamme de diffusion éthylène/air. Bambha et al. (2013a) montrent ainsi que lors de la désorption laser, une partie de l'énergie du laser est dédiée à l'évaporation du coating. Ces auteurs ont comparé la désorption avec un thermodénudeur et la désorption en « chauffant » les particules recouvertes de coating avec un laser pulsé à 1064 nm. Ils ont observé que les particules de suie recouvertes d'acide oléique restent restructurées après passage dans le thermodénudeur alors que la désorption laser permet de retrouver une structure moins compacte (sans retrouver pleinement sa morphologie originelle).

2.5.5 Impact du coating sur les propriétés radiatives

Nous reportons dans les sections suivantes l'état de l'art sur l'impact d'un coating de composés organiques sur les propriétés radiative tant sur le plan d'analyse numérique qu'expérimental.

2.5.5.1 Méthodes numériques

Nous avons précédemment listé un certain nombre de méthodes numériques permettant d'évaluer les propriétés radiatives des particules sphériques et non sphériques (Mie, GMM, T-Matrix et DDA). Nous reprenons maintenant les résultats principaux obtenus par ces approches numériques sur l'impact de l'ajout d'un coating sur les propriétés radiatives des particules carbonées.

2.5.5.1.1 Approximation sphérique

Dans la plupart des modèles climatiques, les propriétés radiatives des particules de suie avec coating sont modélisées en s'appuyant sur la théorie de Mie (particules sphériques) appliquée à un modèle de type « core-shell » (Figure 16) ou à une sphère homogène à l'aide d'une loi de mélange telle que l'approximation du milieu effectif Maxwell-Garnet (Figure 17) (Bond et al., 2013, Bond et al., 2006, Moteki and Kondo, 2007, Schnaiter et al., 2005, Cheng et al., 2014, Kahnert et al., 2013, Kahnert et al., 2012).

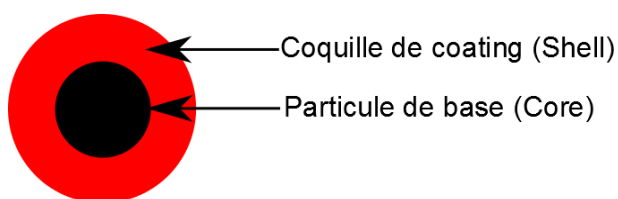


Figure 16 : Approche de type Core-shell

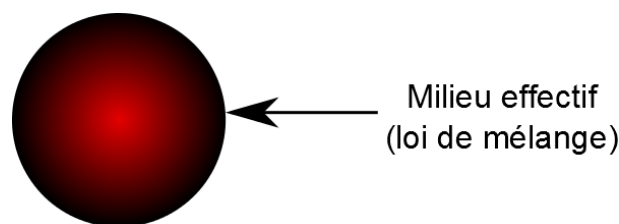


Figure 17 : Approche de type milieu effectif

En général, de telles approches simples dépendent fortement de l'état de mélange des particules de suie recouvertes de coating (Kahnert et al., 2013, Kahnert et al., 2012). Bien que la théorie de Mie fonctionne assez bien lorsque la particule absorbante est une particule sphérique (Abo Riziq et al., 2008) ou des particules de graphite non agrégées (Shiraiwa et al., 2010), il a été constaté qu'elle surestime considérablement l'amplification de l'absorption dans le spectre visible (Adachi et al., 2010).

2.5.5.1.2 T-Matrix et Generalized Mie-solution Method (GMM)

Bien que l'approche de particules équivalentes sphériques permette de constater une amplification de l'absorption et de la diffusion, il s'avère que cette approximation ne permette pas de justifier de manière quantitative les ordres de grandeurs observés expérimentalement. Ainsi, une modélisation morphologique plus fine s'avère nécessaire. L'une des approches est de considérer un certain nombre de particules primaires recouvertes de manière homogène et en contact ponctuel (Liu et al., 2012, Wu et al., 2014, Wu et

al., 2016, Yin and Liu, 2010). De plus, l'état de coating semble un paramètre important dans le calcul des propriétés radiatives. En effet, dans ce genre d'approche, l'état de mélange peut être externe (external mixing) considérant une suie de base et une sphère de matériau de coating séparément, partiellement recouverte (semi embedded) où la particule de base est excentrée par rapport à la sphère de coating et interne (internal mixing) où la particule est au centre de la goutte de coating.

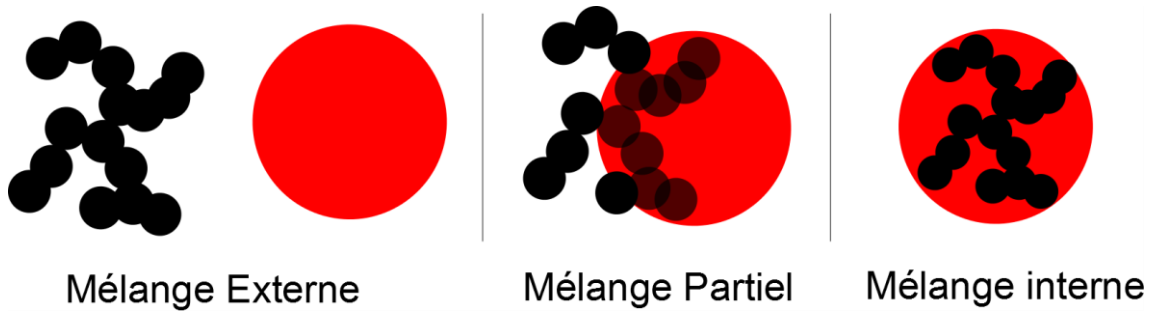


Figure 18 : Exemples d'états de mélange du coating (rouge) avec une particule de base (noire)

Bien que ces études soient utiles pour comprendre les effets d'un coating de matériau non absorbant sur les propriétés radiatives des agrégats de suie, ces études présentent l'inconvénient majeur que l'état de coating considéré est irréaliste. Le coating des agrégats de suie par un matériau non absorbant au cours du vieillissement s'effectue sur toute la surface extérieure des agrégats. Toutefois, Cheng et al. (2014) ont réalisé une étude numérique utilisant la méthode de superposition T-Matrix (MSTS) pour étudier les effets d'un coating d'eau sur les propriétés radiatives d'un système de suie/sulfate de trois états de mélange différents dans la gamme spectrale 400-1020 nm. Bien qu'il y ait encore des limites à la morphologie du système de suie/sulfate dictée par MSTS, la morphologie considérée par Cheng et al. (2014) est beaucoup plus réaliste que le modèle simplifié utilisé par (Liu et al., 2012, Wu et al., 2014, Yin and Liu, 2010). De manière similaire aux études précédentes, Cheng et al. (2014) ont observé un facteur 2 d'augmentation de la section efficace d'absorption des particules pour les coating les plus épais. Zhang et al. (2018) ont utilisé la méthode T-Matrix afin d'étudier l'impact d'un coating non absorbant sur des particules de dimension fractale de 2.8. Ils se sont intéressés à l'impact de l'indice de réfraction de la particule de base et du matériau de coating sur l'amplification de l'absorption. Pour une fraction volumique de coating de 0.99, ils observent une amplification de l'absorption d'un facteur 1.6 et environ 2 pour un indice optique du matériau de coating de 1.35 et 1.55 respectivement avec un indice optique des particules de suie ($m = 1.85 + 0.7i$). De même, ils observent une augmentation de l'absorption d'un facteur 1.8 et 2 pour une fraction volumique de coating de 0.99 pour des particules avec un indice complexe ($m = 1.75 + 0.63i$ et $m = 1.95 + 0.79i$) respectivement et un indice optique du matériau de coating de 1.44.

2.5.5.1.3 Discrete Dipole Approximation (DDA)

Les méthodes telles que T-Matrix et GMM sont habituellement plus rapides tout en fournissant une estimation précise des propriétés radiatives des particules de forme complexe. Cependant, elles ne sont généralement applicables qu'aux agrégats homogènes composés de particules primaires sphériques sans chevauchement les unes par rapport aux autres. Pour le calcul numérique de particules dont la morphologie est plus réaliste (particules primaires avec recouvrement et recouvertes d'un coating) basées sur des clichés MET, des méthodes comme Discrete Dipole Approximation (DDA) (Draine and Flatau, 1994) sont requises. En effet, Adachi et al. (2010) ont effectué des calculs DDA pour estimer les propriétés optiques de suies recouvertes de composés organiques et ont comparé leurs résultats avec un modèle sphérique habituellement utilisé dans les modèles climatiques. Dans cette étude, Adachi et al. (2010) montrent une amplification des propriétés radiatives (notamment une amplification de l'absorption). Toutefois, Ils observent également que les modèles sphériques de type core-shell surestiment largement la section efficace des particules recouvertes de coating de presque 40% dans certains cas sur le spectre visible et proche infrarouge (dans le spectre ultraviolet, les modèles sphériques sous-estime l'absorption). De plus, ils ont observé que

l'état de mélange joue un rôle prépondérant dans l'amplification des propriétés optiques. En effet, ils ont montré que l'absorption est d'autant plus amplifiée si l'agrégat de base est centré par rapport à la couche de coating. Soewono and Rogak (2013) ont étudié numériquement en utilisant l'approximation DDA les propriétés radiatives (absorption et diffusion) à 532 nm d'agrégats fractales contenant de 15 à 600 particules primaires de diamètre ($D_p = 30 \text{ nm}$). Pour chaque agrégat, deux dimension fractales ($D_f = 1.78 \text{ et } 2.1$) avec un préfacteur fractal ($k_f = 2.24 \text{ et } 2.26$ respectivement) ont été sélectionnés. Pour les agrégats sans coating, les propriétés optiques de ces agrégats générés numériquement ont été comparées avec celles obtenues par RDG et ont constaté que les différences dans les sections efficaces optiques obtenues à partir des deux méthodes étaient faibles. En outre, il a également été constaté que les agrégats avec une dimension fractale et un préfacteur fractal similaires présentent de petites variations dans les sections efficaces d'absorption et de diffusion. Pour les agrégats avec un coating transparent, la méthode DDA a prédit une absorption plus importante que le modèle sphérique (Core-shell Mie) pour les particules sphériques équivalentes en volume. L'amplification de l'absorption due au coating augmente avec l'épaisseur du coating de 10% pour une couche de 5 nm. Pour une épaisseur de 20 nm, une amplification de l'absorption d'environ 50%-75% est observée. La présence d'un coating sur les agrégats entraîne également une augmentation de l'écart entre la diffusion prédite par DDA et le modèle Core-shell Mie équivalent en volume, les écarts de diffusion augmentant à mesure que l'épaisseur du coating augmente (les écarts de diffusion augmentent de 65% à 75% et de 20% à 25% pour les agrégats avec $N = 200$ et 15 particules primaires, respectivement). Liu et al. (2016) se sont intéressés à l'impact d'un coating sur les propriétés radiatives de particules de suie de morphologie réaliste (voir Figure 12). Les propriétés radiatives ont été étudiées sur la gamme spectrale 266-1064 nm pour quatre agrégats contenant $N_p = 1, 20, 51 \text{ et } 96$ sphérules primaires recouverts de différentes épaisseurs. Les épaisseurs de coating sont caractérisées par un paramètre p allant de 0 à 100% et qui représente un pourcentage du diamètre d'une sphérule primaire. En comparant leurs résultats obtenus avec l'approximation DDA et les calculs de type Core-shell Mie, Liu et al. (2016) observent que l'amplification de l'absorption obtenu par l'approche Core-shell Mie est surestimée par rapport aux calcul DDA (Figure 19).

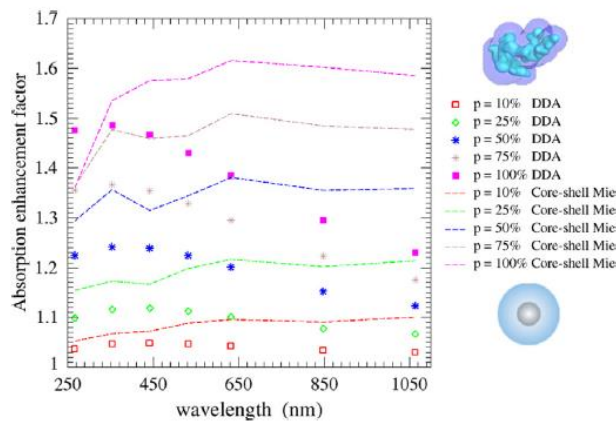


Fig. 9. Comparison of the absorption enhancement factor for coating thickness from 10% to 100% for $N_p=96$ between the core-shell Mie and DDA results.

Figure 19 : Comparaison du facteur d'amplification spectrale de l'absorption en fonction de l'épaisseur de coating obtenu à partir de calcul DDA sur des agrégats numériques réalistes et comparaison avec des calculs Core-shell Mie équivalent. Résultats issus de (Liu et al., 2016)

De même, ils observent aussi une amplification de la diffusion dans des proportions bien plus importantes que pour l'absorption. En effet, pour un paramètre $p = 100\%$ (épaisseur de coating égale au diamètre des sphérules) la diffusion en polarisation verticale-verticale vers l'avant peut atteindre des facteurs supérieurs à 10 suivant la longueur d'onde étudiée tandis qu'en absorption, le facteur d'amplification n'excède pas un facteur 1.5.

2.5.5.1.4 Conclusion sur les méthodes numériques

Il existe de nombreuses approches numériques permettant le calcul des propriétés radiatives de nanoparticules de suie en présence de coating reposant chacune sur des simplifications et des approximations plus ou moins importantes. Toutefois, toutes ces approches s'accordent à dire que l'ajout d'une gangue de matériau non absorbant entraîne inexorablement une amplification de l'absorption et de la diffusion dans des proportions différentes (amplification de la diffusion plus importante que celle de l'absorption). Ces études numériques permettent également de mettre en évidence les différents paramètres qui influencent cette amplification. En effet, de nombreux paramètres entrent en compte dans l'estimation des propriétés optiques comme la morphologie (dimension fractale, nombre et diamètre des particules primaires...), l'indice optique complexe (m), l'état de mélange avec le coating (interne, externe, partiel...), la quantité de composés organiques ajoutés. Tous ces paramètres sont autant de variables qui rendent difficile le calcul des propriétés radiatives des agrégats.

2.5.5.2 Résultats expérimentaux

Dans les modèles climatiques, les propriétés radiatives (notamment l'absorption, l'albédo) sont des paramètres cruciaux. De nombreuses études en laboratoire sont donc activement mises en place depuis quelques années afin de quantifier et comprendre les mécanismes de l'amplification des propriétés radiatives des nanoparticules recouvertes de coating.

2.5.5.2.1 Absorption

La section efficace d'absorption étant un paramètre fondamental dans l'élaboration de modèles climatiques performants, de nombreuses études se sont intéressées à l'évolution de l'absorption avec l'ajout d'un coating. Expérimentalement, l'absorption peut être déduite avec différentes techniques comme les méthodes photo-acoustiques (Bueno et al., 2011, Cross et al., 2010, Lack et al., 2009, Shiraiwa et al., 2010) ou en faisant la différence entre des mesures d'extinction et de diffusion (Abo Rizi et al., 2008, Gangl et al., 2008, Khalizov et al., 2009, Xue et al., 2009b).

Lack et al. (2009) ont constaté par des mesures photo-acoustique (PAS) une augmentation de l'absorption d'un facteur 1.5 pour des nanoparticules sphériques de latex monodispersées de 327 nm de diamètre et recouvertes de 300 nm d'acide oléique. Bueno et al. (2011) ont étudié les propriétés optiques et morphologiques de particules de suie issues d'une flamme de pré mélange éthylène/air avec un coating de dibutyle phthalate (surrogate de l'acide sulfurique). Des mesures photo-acoustiques (PASS) ont été réalisées et ont montré une amplification maximum de l'absorption d'un facteur 1.8 avec un diamètre de mobilité initial de 100 nm et une épaisseur de coating de 100 nm (l'épaisseur est obtenue avec une sélection par diamètre de mobilité avant et après le dispositif de coating). De même, Shiraiwa et al. (2010) ont également observé une amplification de l'absorption pour des nanoparticules de graphite recouvertes de glycérine ou d'acide oléique. Ils ont observé une amplification du coefficient d'absorption à 532 nm par des mesures PAS d'un facteur 1.3 pour une augmentation du diamètre de mobilité des particules de 20% et une augmentation d'un facteur 2 pour une augmentation du diamètre de mobilité de 100%.

Gangl et al. (2008) se sont intéressés au coefficient d'absorption déduit de mesures d'extinction et de diffusion à 530 et 650 nm sur des nanoparticules de PALAS GFG recouvertes de matière non absorbante (carnauba wax). Ils ont observé une amplification maximum d'un facteur 1.8 pour les plus grandes épaisseurs (changement de diamètre de mobilité le plus grand). Xue et al. (2009b) ont également combiné des mesures d'extinction et de diffusion à 532 nm afin d'en déduire une section efficace d'absorption. Pour des particules d'une flamme de diffusion de propane recouvertes d'acide dicarboxylique, ils ont obtenu une amplification de l'absorption d'un facteur 1.2 pour une augmentation de la masse totale des particules monodispersées (diamètre de mobilité de 245 nm) de 40%.

Toutes ces études s'accordent à dire que l'ajout d'un coating autour de nanoparticules amplifie l'absorption d'un facteur deux au maximum. En effet, quelle que soit la nature de la particule de base (PALAS, billes latex, flamme de diffusion propane/air...) ou l'apport de matériau de coating (acide oléique, acide sulfurique...), ces études ne montrent pas une amplification de l'absorption supérieure à un facteur deux, tel que les simulations numériques le prédisent.

2.5.5.2.2 Diffusion

De même que pour l'absorption, l'ajout d'un coating de matériau non absorbant engendre une amplification de la diffusion (Moteki and Kondo, 2007, Soewono, 2013, Xue et al., 2009b, Zhang et al., 2008). Toutefois, contrairement à l'absorption où une amplification supérieure à 2 n'a jamais été observée, la diffusion peut se retrouver amplifiée de manière bien plus substantielle. Zhang et al. (2008) ont noté une amplification de la diffusion à 532 nm par néphélométrie d'un facteur 10 pour des particules de suie fraîches (flamme de diffusion propane/air) recouvertes d'acide sulfurique sous atmosphère contrôlée (humidité relative de 80%). De même, Xue et al. (2009b) se sont intéressés aux propriétés radiatives à 532 nm de nanoparticules issues d'une flamme de diffusion propane/air monodispersées ($D_m = 155, 245, 320 \text{ nm}$) avec un coating d'acide dicarboxylique (fraction massique compris entre 0.1 et 0.4). Ils ont constaté une amplification d'un facteur 3.8 pour les particules de diamètre de mobilité initial de 245 nm avec la plus forte fraction massique de coating. Soewono (2013) a travaillé sur des nanoparticules de suie issues d'un générateur commercial PALAS ($D_m = 118 \text{ nm}$) enrobées d'un coating d'alcool oléique (augmentation de masse d'un facteur 1.8 à 5.5). Des mesures de diffusion par néphélométrie ont montré une amplification croissante de la diffusion à 532 nm d'un facteur 2 à 15 pour une augmentation de masse d'un facteur 1.8 à 5.5 respectivement.

2.5.5.2.3 Extinction

Comme nous l'avons vu précédemment, l'extinction est la somme de l'absorption et de la diffusion totale. Il existe deux principales méthodes permettant la détermination de l'extinction, la méthode Cavity Ring Down Spectrometer (CRDS) (Abo Rizi et al., 2008, Lack et al., 2009, Xue et al., 2009b, Zhang et al., 2008) et la cellule d'extinction (Saathoff et al., 2003b, Schnaiter et al., 2006, Schnaiter et al., 2003). Dans le cas de la méthode CRDS, l'extinction est obtenue à une seule longueur d'onde (en général dans le visible à 532 nm) alors que la cellule d'extinction permet une détermination de l'extinction sur une large gamme spectrale. Tout comme l'absorption et la diffusion sont amplifiées avec l'ajout d'un coating, l'extinction subit naturellement aussi une amplification. La mesure de l'extinction est généralement utilisée pour évaluer de manière indirecte l'absorption en la couplant avec une mesure ou un calcul de diffusion. On note que la mesure de l'absorption s'avère également nécessaire dans la calibration de diagnostics optiques tels que la LII pour la détermination d'une fraction volumique de suie (Axelsson et al., 2001). Par ailleurs, les cellules d'extinction (exploitation de la loi de Beer-Lambert) autorisent la mesure spectrale de l'atténuation lumineuse (méthode également appelée turbidimétrie).

2.5.5.3 Conclusion

Les mesures expérimentales des propriétés radiatives des nanoparticules de suie recouvertes d'une gangue de composés organiques non absorbant confirment (comme pour les calculs numériques) une amplification de l'absorption et de la diffusion. Toutefois, l'amplification de l'absorption est moindre que celle de la diffusion dans les mêmes conditions de particule et de coating. En effet, l'absorption peut atteindre une valeur de l'amplification de l'absorption d'un facteur 2 au maximum tandis que la diffusion peut largement dépasser cette valeur. Ce phénomène d'amplification de l'absorption et de la diffusion avec l'ajout de coating non absorbant est généralement associé à un effet loupe qui focalise plus de photon sur la particule de base.

Que ce soit par des méthodes numériques ou expérimentales, l'étude de l'impact d'un coating sur les propriétés radiatives et morphologiques des nanoparticules de suie avec un coating est généralement limitée à des particules monodispersées. Or, cette configuration, bien qu'elle permette de simplifier l'estimation des propriétés radiatives et morphologiques, est loin d'être représentative de ce qu'il se passe dans une flamme ou dans l'atmosphère. De même, bien que le choix de l'acide oléique comme matériau de coating en tant que substitue à l'acide sulfurique (atmosphérique) semble approuvé, il n'y a pas, à ce jour de consensus général sur le choix de la particule de base. Par ailleurs, nous avons vu que la composition de la particule de base (rapport OC/TC) présente une grande variabilité des propriétés radiatives. Par conséquent, il serait judicieux de mettre en place une étude systématique de la variation des propriétés radiatives des particules en fonction de leur nature.

En ce qui concerne le calcul des propriétés radiatives sans ou avec coating, il existe de nombreuses méthodes numériques rigoureuses capables de les estimer. Toutefois, ces méthodes sont généralement trop restrictives (géométrie trop simple) ou bien trop dispendieuses en temps de calcul pour être implémentées simplement dans des modèles climatiques ou bien une interprétation rapide de données expérimentales. De même, bien que des modèles analytiques comme la RDG-FA existent pour l'estimation des propriétés radiatives des particules, celle-ci n'est pas adaptée pour des particules recouvertes de coating. Ainsi, un besoin appuyé se fait d'élaborer des modèles analytiques (Rayleigh Debye Gans for Coated Fractal Aggregates RDG-CFA) capables de prédire et d'estimer les propriétés radiatives de particules recouvertes d'une gangue organique. De même, il subsiste un manque cruel de comparaison entre des calculs numériques et des données expérimentales. Ce problème est avant tout lié à la difficulté d'estimer une épaisseur caractéristique du manteau organique déposé sur des particules de base fractale.

Afin de palier à toutes ces questions, un modèle analytique simple capable d'estimer une épaisseur caractéristique de coating déposé sur des particules de nature (OC/TC) variable a été développé et appliqué. De même, la théorie analytique RDG-FA a été adaptée afin de tenir compte non seulement de l'ajout d'un coating mais également de la polydispersion ainsi que de la possible restructuration de la particule causée par le phénomène de coating. Cette théorie a été comparée à des données expérimentales et des calculs numériques (DDA) rigoureux pour la première fois.

Au cours de ces travaux de thèse, des mesures de diffusion angulaire monochromatique à 532 nm ont été réalisées. Nous verrons que cette technique de mesure apportera, pour la première fois, une information sur la restructuration de manière optique. De même, des mesures innovantes de diffusion totale spectrale de la lumière seront mises en place et nous permettront d'obtenir, notamment une information sur la fonction de diffusion $F(m)$ en fonction de l'épaisseur de coating (données cruciales du modèle RDG-FA). Le couplage des données de diffusion totales spectrales avec des mesures d'extinction spectrales (turbidimétrie) permettra d'obtenir des informations sur l'extinction mais aussi et surtout sur l'absorption et donc la fonction d'absorption $E(m)$ en fonction de l'épaisseur de coating. Enfin, des mesures d'incandescence induite par laser (LII) ont été réalisées. A l'inverse de normaliser les mesures expérimentales, que ce soit en diffusion ou LII, le soin a été fait de calibrer les mesures afin d'avoir des résultats absolus. Le fait de travailler sur des mesures absolues permettra non seulement de comparer et valider les modèles analytiques cités précédemment mais également de mieux capter certains phénomènes et notamment en LII.

Chapitre 3 Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre est dédié à la description des différents appareils de métrologie et dispositifs mis en place et utilisés pour mener à bien ce travail. Dans ce chapitre, seront présentées les différents appareils de métrologie commerciaux utilisés ainsi que les bancs de mesures optiques. Nous commencerons par présenter les sources de nanoparticules étudiées, le dispositif permettant la génération d'un coating autour de ces particules et la méthode de caractérisation de ce revêtement.

3.1 Les sources de nanoparticules

Au cours de ces travaux de thèse, deux sources de nanoparticules ont été utilisées. Il s'agit de deux générateurs de nanoparticules (le miniCAST et le PALAS GfG 1000). La section suivante décrit succinctement le principe de fonctionnement de ces deux générateurs.

3.1.1 Le miniCAST

Le miniCAST (real SOOT Generator Model 5201 Type C) conçu par Jing AG (Figure 20) permet la génération de nanoparticules de suie via une flamme de diffusion propane-azote assistée par un jet d'air. Le processus de formation des suies est figé par un gaz neutre (dans notre cas l'azote) appelé "quench gaz" (fixé à $7 \text{ nL} \cdot \text{min}^{-1}$). Cet appareil est reconnu comme un générateur de suie très stable et reproductible. Le contrôle des différents débits (propane, air d'oxydation, azote, air de dilution) permet la génération de nanoparticules de suie aux propriétés morphologiques, optiques et chimiques très variées. La Figure 21 représente le schéma de fonctionnement du miniCAST et le quadruplet A/B/C/D représente le choix des débits injectés correspondant à un point de fonctionnement tel que :

- A** : Débit de propane en $\text{nL} \cdot \text{min}^{-1}$
- B** : Débit d'azote en $\text{nL} \cdot \text{min}^{-1}$
- C** : Débit d'air d'oxydation en $\text{nL} \cdot \text{min}^{-1}$
- D** : Débit d'air de dilution en $\text{nL} \cdot \text{min}^{-1}$



Figure 20 : Illustration du générateur de particules miniCAST

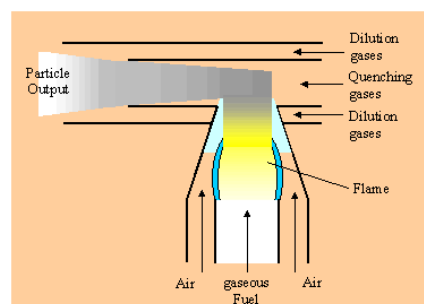


Figure 21 : Principe de fonctionnement du miniCAST

Au cours des travaux de thèse de Bescond (2015), quatre points de fonctionnement de cet appareil ont été caractérisés de façon approfondie (tailles caractéristiques, composition organique, microstructure, densité de la matière, propriétés radiatives...). Ces points de fonctionnement sont présentés dans le Tableau 2 et serviront d'objet d'étude pour ce travail de thèse. On note également que les travaux numériques développés par l'équipe encadrante sur le coating reposent sur la caractérisation du point CAST1 (Liu et al., 2016). Afin de pouvoir confronter ces calculs à l'expérience, il était donc indispensable de considérer cette source de particules pour l'étude expérimentale du coating sur les propriétés morphologiques et radiatives.

Setpoints	Propane (nml/min)	Mixing Nitrogen (nml/min)	Oxydation air (nL/min)	Dilution air (nL/min)	Quench gaz (nL/min)
CAST1	60	0	1.5	20	7
CAST2	60	0	1.15	20	7
CAST3	60	0	1	20	7
CAST4	50	200	1.2	20	7

Tableau 2 : Points de fonctionnement du générateur miniCAST pour la génération de nanoparticules de références.

3.1.2 Le PALAS GfG 1000

Le PALAS GfG 1000 (Figure 22) est un appareil commercial permettant la génération de nanoparticules de carbone amorphe pur. Le principe de fonctionnement du PALAS est basé sur la dégradation de deux électrodes de graphite par décharge électrique entre ces deux électrodes. Les particules de carbone sont ensuite éjectées par un flux d'argon contrôlé pour éviter que les barreaux de graphite ne s'oxydent. Le carbone vaporisé se condense rapidement en de très petites particules primaires qui vont coaguler entre elles pour former des agrégats. La concentration en particules est aussi ajustable sur une large gamme en faisant varier la fréquence des arcs. Le tout peut être ensuite dilué avec de l'air de façon à limiter la coagulation et à diluer la concentration en particules.



Figure 22 : Illustration du générateur PALAS GfG 1000

Le PALAS GfG 1000 ne produit donc pas de nanoparticules de suie à proprement parler mais présente l'avantage de générer des agrégats fractals constitués de très petites sphérules primaires (autour de 7 nm de diamètre) dépourvues de composés organiques.

3.2 Sélection et distribution de taille

Les sections suivantes présentent les différents éléments constituant un Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS). Le SMPS est un appareil commercial permettant d'obtenir les distributions de taille basé sur l'analyse de la mobilité électrique des particules submicroniques (présenté dans la section 2.2.1). Le SMPS

est constitué d'un classificateur électrostatique (DMA) et d'un compteur de de particules à noyau de condensation (CPC).

3.2.1 Differential Mobilty Analyzer (DMA)

L'aérosol submicronique polydispersé entre d'abord dans un chargeur bipolaire à rayon X, établissant un niveau de charges d'équilibre bipolaire.

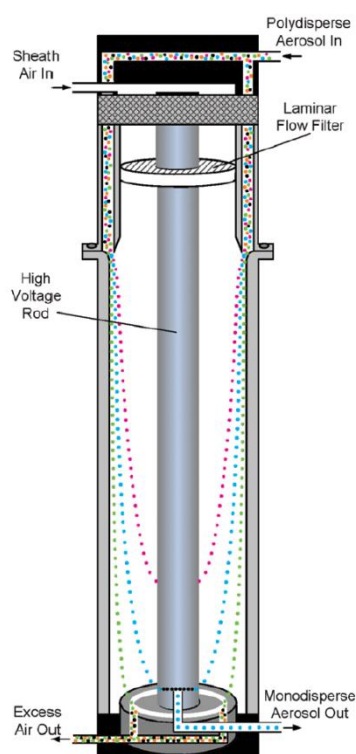


Figure 23 : Principe de fonctionnement d'un DMA

L'aérosol à la sortie du chargeur est globalement neutre et passe dans la colonne DMA, où lui est appliqué un champ électrique E . Ainsi, les particules chargées sont déviées et seules celles ayant un couple force aérodynamique – force électrique donné parviennent à atteindre la sortie de la colonne. En sortie du DMA, on a donc un aérosol monodispersé (aux effets de charges multiples près) dont la taille ajustable par le champ électrique E est associée à un diamètre de mobilité D_m . Ces particules sont ensuite acheminées dans le compteur à noyaux de condensation, afin de mesurer leur concentration en nombre.

3.2.2 Condensation Particle Counter (CPC)

Le compteur à noyaux de condensation utilisé est le CPC 3772, schématisé dans la Figure 24. Le comptage est basé sur la mesure de la lumière diffusée par les particules dans l'appareil. Pour cela, l'aérosol passe au-dessus d'une cuve chauffée, saturée en butanol, que l'on fait ensuite se condenser autour des particules par passage dans un condenseur afin de faire grossir les particules jusqu'à atteindre un diamètre d'une dizaine de μm , qui permet le comptage optique des signaux diffusés par chaque particule passant devant la source laser interne à l'appareil.

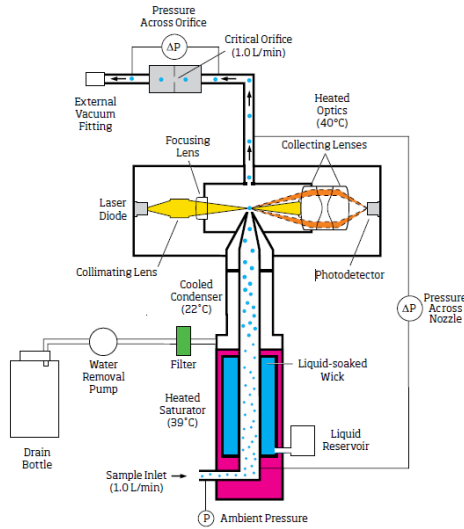


Figure 24 : Schéma de principe du CPC

3.2.3 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Le SMPS est l'association d'un DMA et d'un CPC. Le champ électrique est graduellement varié et le comptage de particules est transmis au logiciel en temps réel permettant l'obtention de distributions de taille exprimées en diamètre de mobilité. La mesure dure 2 minutes pendant lesquels l'aérosol doit être stable.

3.3 Mesures de masse

Comme nous le verrons par la suite, la mesure de masse des aérosols est importante pour aboutir, par exemple, à la détermination de l'épaisseur de coating. Au cours de ces travaux de thèse, deux appareils permettant une caractérisation des aérosols en masse ont été utilisés.

3.3.1 Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM)

La microbalance TEOM (modèle 1105 Rupprecht & Patashnick Co., Inc.) est un dispositif permettant la mesure en temps réel de la masse des particules en suspension dans un flux d'air. L'aérosol est envoyé avec un débit constant sur un filtre en fibre de verre animé d'un mouvement oscillant à haute fréquence. Le dépôt progressif des particules modifie continuellement la masse du filtre qui voit sa fréquence propre varier. Cette fréquence est mesurée et est associée à la masse des particules par la relation :

$$f = \sqrt{\frac{K_0}{M}} \quad \text{Eq 41}$$

Où f est la fréquence d'oscillation du filtre mesurée, M la masse et K_0 une constante d'étalonnage. La variation de masse Δm et la fréquence sont reliées par l'équation :

$$\Delta m = K_0 \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad \text{Eq 42}$$

Où f_0 et f_1 sont les fréquences initiale et finale respectivement (en Hz). Ainsi, la concentration massique C_s (en $g \cdot m^{-3}$) est définie par :

$$C_s = \frac{1}{Q_v} \frac{dm}{dt} \quad \text{Eq 43}$$

Où Q_v est le débit de prélèvement.

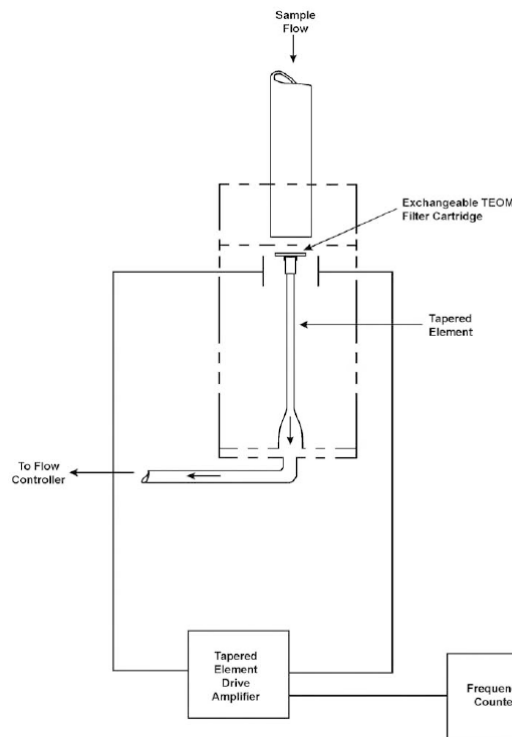


Figure 25 : Principe de fonctionnement de la microbalance TEOM

La température de fonctionnement de l'enceinte contenant le filtre est maintenue à une température de consigne (généralement 50°C) afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau.

3.3.2 Centrifugal Particle Mass Analyzer (CPMA)

Le Centrifugal Particle Mass Analyzer (CPMA) est un appareil qui permet la classification des particules par leur masse. Il reprend le principe du DMA mais cette fois-ci, la sélection des particules résulte de la compétition entre la force électrostatique et la force centrifuge causée par la mise en rotation de l'aérosol. Le CPMA est constitué de deux électrodes cylindriques en rotation coaxiale à différentes vitesses angulaires (rad/s). Les particules sont également soumises à la force de trainée qui permet leur transport au travers de l'appareil. Seules les particules possédant un certain rapport masse-charge passeront de façon rectiligne au travers du CPMA. Ce ratio est contrôlé par la vitesse angulaire de rotation de l'appareil et par la tension appliquée entre les deux électrodes. Si la charge des particules est connue, la masse des particules sélectionnées est connue. Le CPMA permet la mesure de particule de masse jusqu'à 0.01 fg.

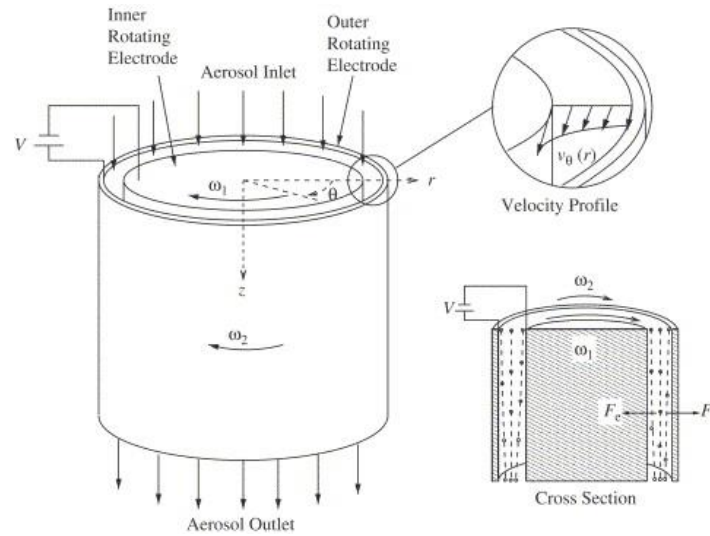


Figure 26 : Principe de fonctionnement du CPMA

3.4 Couplage CPMA-SMPS : La densité effective

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, il est possible, en couplant des mesures de masse et de taille d'associer à chaque diamètre de mobilité une masse. Ceci permet de définir le coefficient *mass mobility exponent* (Dfm) précédemment introduite (Eq 9) ainsi que de déterminer la courbe de densité effective ρ_{eff} de l'aérosol (Eq 10).

Le protocole traditionnel consiste à fixer un diamètre de mobilité avec le DMA puis à scanner avec le CPMA afin de déterminer une distribution de masse. Cependant, cette méthodologie est longue et moins résolue que la méthode que nous avons utilisée et proposée. Cette méthode consiste à placer le CPMA devant le DMA et le CPC, à fixer la masse transmise par le CPMA puis à scanner avec le DMA traditionnellement connecté au CPC (en mode SMPS). Ceci présente l'avantage de produire une distribution de taille parfaitement résolue en un temps limité comparativement au scan en masse (Figure 27). Une fois terminé, l'opération est répétée avec une masse différente.

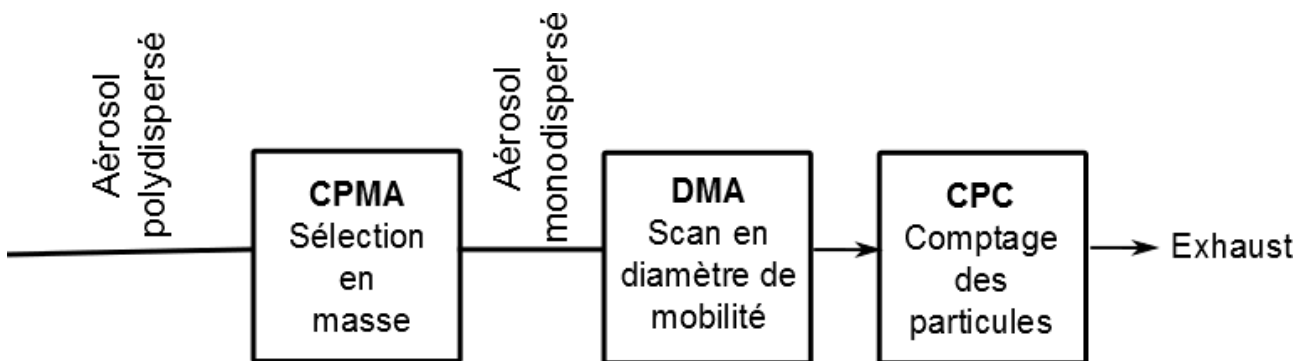


Figure 27 : Schéma de principe pour la détermination de la densité effective

3.5 Sphère intégrante

Tout système de détection optique possède une réponse spectrale et en intensité qui lui est propre, c'est ce que l'on appelle la fonction d'appareil. Afin d'interpréter des mesures absolues (mesures calibrées en

intensité et résolues spectralement), il convient d'étalonner cette fonction d'appareil. Pour cela, on utilise une sphère d'intégration (Labsphere CA-13773-UJF).

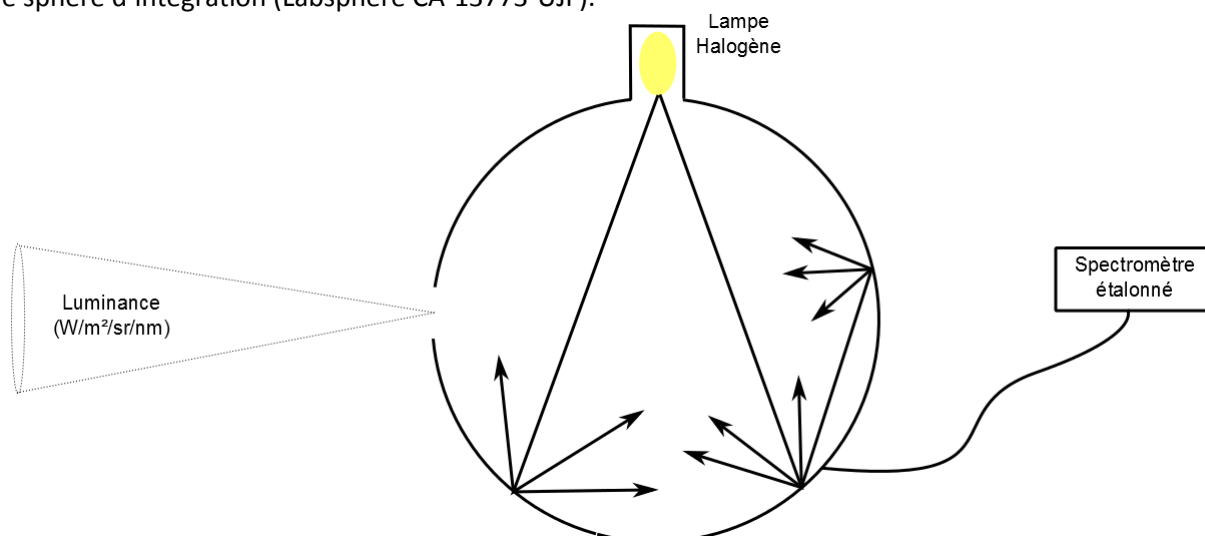


Figure 28 : Schéma de principe de la sphère intégrante

La sphère d'intégration est constituée d'une lampe halogène située à l'intérieur d'une sphère revêtue d'une surface blanche Lambertienne. La sphère émet un rayonnement de type corps noir sur une gamme spectrale étendue avec une température ajustable par un modulateur de courant électrique. Le rayonnement sortant de la sphère est parfaitement homogène et calibré en intensité grâce à un spectromètre relié par une fibre optique, lui-même calibré par le NIST.

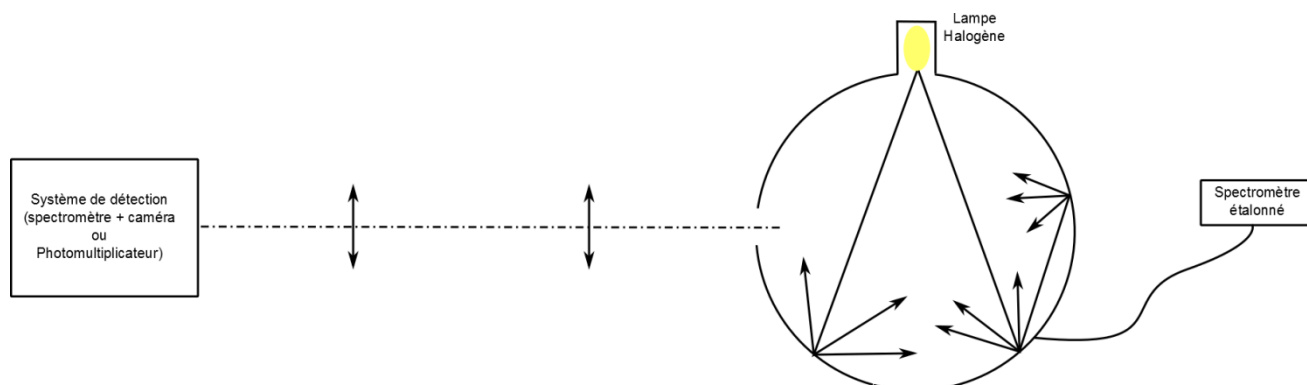


Figure 29 : Etalonnage en intensité de la chaîne de détection

En plaçant la sphère devant le système optique, et en normalisant les spectres mesurés par le système optique par le spectre de référence délivré par la sphère d'étalonnage, on peut caractériser la fonction d'appareil du système optique.

3.6 Banc goniométrique / Mesures de diffusion et d'Incandescence Induite par Laser

Au cours des dernières années, une plateforme de métrologie optique a été développée au CORIA dans le département « Optique et Laser ». Cette plateforme permet d'effectuer des mesures de diffusion élastique de la lumière et d'incandescence induite par laser. Au cours de ce travail, un spectromètre couplé à une caméra CDD a été implémenté et permet désormais d'effectuer des mesures de diffusion élastique et

d'incandescence induite par laser spectrales. Dans les sections suivantes, les différents dispositifs et techniques optiques sont présentés.

3.6.1 Le banc de diffusion élastique angulaire monochromatique

Le banc de diffusion angulaire du CORIA a été initié dans le cadre de la thèse de Chloé Caumont Prim puis amélioré dans le cadre de la thèse d'Alexandre Bescond (Bescond, 2015, Caumont-Prim, 2013). Celui-ci permet d'effectuer des mesures de diffusion élastique de la lumière par des nanoparticules au sein d'une flamme ou en phase aérosol pour différents angles de diffusion. Une source laser continue (LaserCentury GL532H 2W) à 532 nm est pilotée par une alimentation à découpage électronique cadencée à 1kHz via Lab-view. Le faisceau incident polarisé verticalement par rapport au plan de diffusion interagit avec le jet de particules injecté au centre d'un brûleur McKenna hybride de diamètre $D_{jet} = 6\text{ mm}$. Un photomultiplicateur (PM) (Hamamatsu H3378-50) positionné sur un bras mobile motorisé ($\theta = 7 - 161^\circ$) permet la détection de la lumière diffusée.

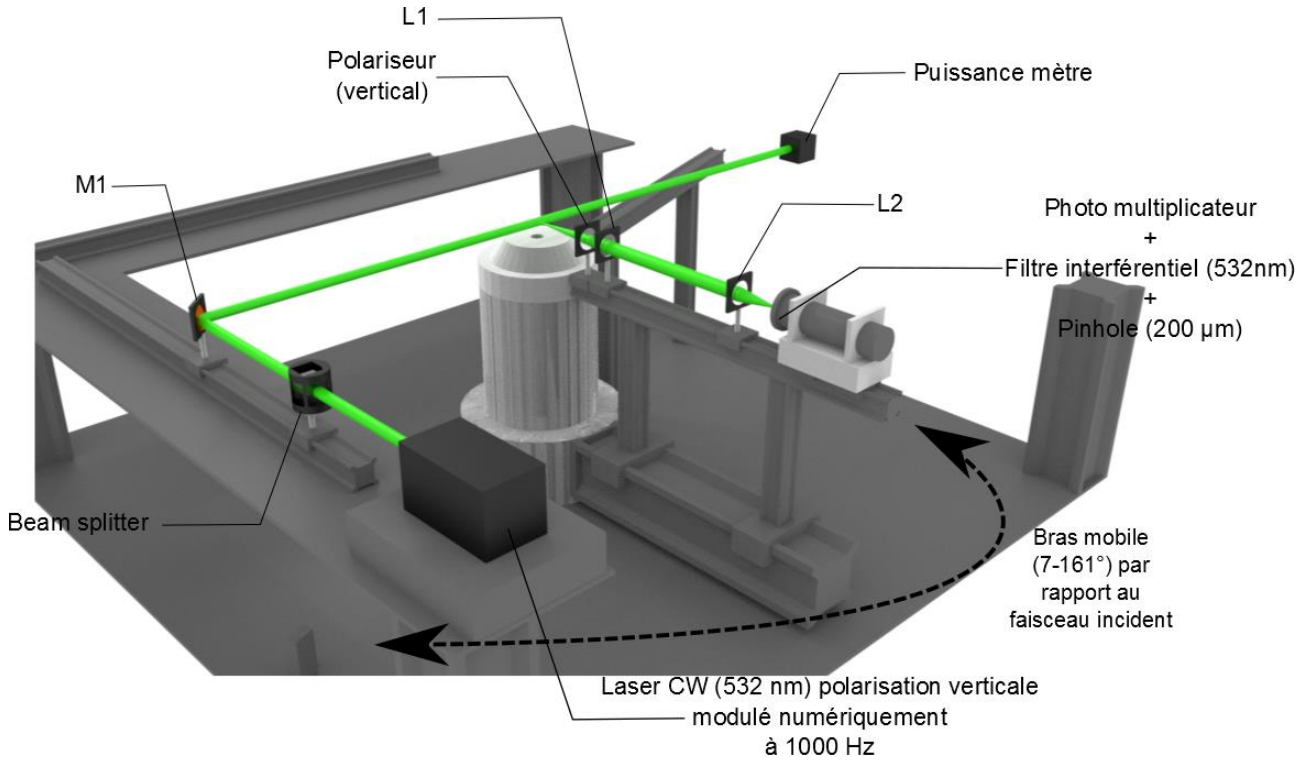


Figure 30 : Schéma de principe de la diffusion élastique angulaire

Devant le système de détection, un polariseur vertical permet de détecter uniquement la lumière diffusée verticalement afin de déterminer la section efficace de diffusion angulaire ($C_{vv}(\theta)$). Le système optique permettant d'imager le volume de mesure sur un pinhole de $200\text{ }\mu\text{m}$ est constitué de deux lentilles (L1 et L2) respectivement de focale 20 et 10 cm. Un filtre interférentiel à 532 nm (FWHM = 10 nm) est placé devant le système de détection afin de ne transmettre que la lumière diffusée à la longueur d'onde du laser. Les signaux captés par le PM sont filtrés par une détection synchrone (SR830 Stanford Research System). Le signal de diffusion collecté par le banc de diffusion est de la forme :

$$I(\theta) = \alpha VM(\theta) I_0 \frac{dK_{vv}(\theta)}{d\Omega} d\Omega \quad \text{Eq 44}$$

Où I_0 représente l'intensité de la source laser (W/m^2), $VM(\theta)$ le volume de mesure du dispositif optique (intersection entre le jet de particules, le faisceau laser et le domaine spatial collecté), $\overline{K_{vv}}$ le coefficient de diffusion du milieu diffusant en polarisation verticale-verticale, $d\Omega$ l'angle solide du système de collection et α un facteur correctif dépendant notamment du PM et de son alimentation.

Le coefficient de diffusion (en $1/\text{m}$) est associé à la section efficace différentielle de diffusion $\frac{dC_{vv}(\theta)}{d\Omega}$ (m^2/srd) par la relation :

$$\frac{dK_{vv}(\theta)}{d\Omega} = N \frac{dC_{vv}(\theta)}{d\Omega} \quad \text{Eq 45}$$

Où N représente la concentration en nombre de particules (part/m^3).

La section efficace de diffusion moyenne se déduit de la densité de probabilité en taille de l'aérosol notée $p(D_m)$ exprimée ici en fonction du diamètre de mobilité (mesure SMPS):

$$\frac{dC_{vv}(\theta)}{d\Omega} = \int \frac{dC_{vv}^{agg}(D_m, \theta)}{d\Omega} p(D_m) dD_m \quad \text{Eq 46}$$

Lorsque les signaux diffusés sont interprétés de façon absolue, un étalonnage du dispositif est nécessaire. L'approche classique consiste à utiliser un gaz diffusant comme l'éthylène pour lesquels les sections efficaces des molécules sont connues (Caumont-Prim, 2013, Köylü and Faeth, 1994). Afin de d'étalonner notre dispositif avec des signaux d'intensités similaires à ceux récoltés sur nos particules de suies, nous avons opté pour un étalonnage avec un aérosol de billes de latex (Duke scientific, 202 nm). En effet, grâce à la théorie de Mie, il est possible d'associer à ces signaux une section efficace de diffusion très précise pour la longueur d'onde considérée (voir Figure 31). Il suffit pour cela de déterminer la concentration en nombre de l'aérosol injecté dans le volume de mesure (mesure optique CPC). Cependant, les solutions de billes de latex peuvent produire des agglomérats et pour s'en affranchir, nous avons fait passer cet aérosol dans le classificateur DMA en imposant une sélection de diamètre de mobilité de 202 nm. Mais, là encore, persiste un risque qu'une proportion de particules plus grosses mais chargées plusieurs fois puissent passer au travers du DMA. Même si la proportion de ces particules est supposée faible, il faut noter que leurs sections efficaces de diffusion peuvent devenir dramatiquement plus élevée et augmenter de façon non négligeable le signal diffusé. Pour s'affranchir de ce risque et s'assurer que l'aérosol est parfaitement monodisperse, en plus de la sélection de mobilité, nous avons ajouté le CPMA en série et imposant la masse d'une sphère de latex de 200 nm. Cette sélection en taille et en masse en série permet de ne sélectionner uniquement que les particules ayant la taille désirée et chargée une seule fois (voir protocole en Section 4.2).

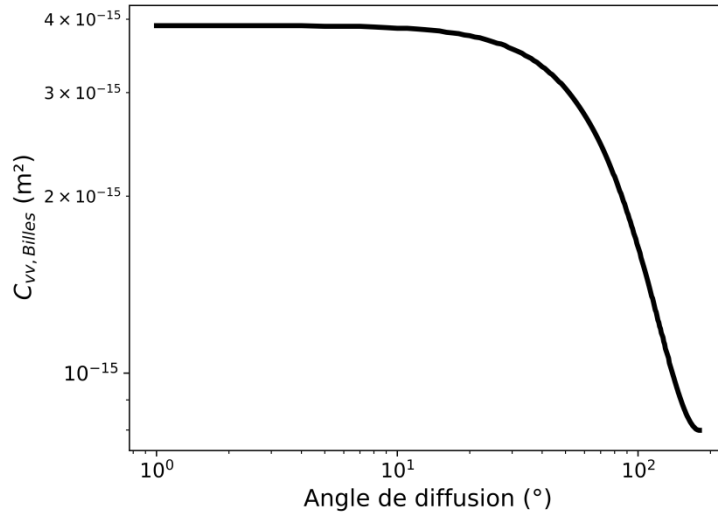


Figure 31 : Calcul de la section efficace de diffusion (verticale-verticale) des billes de latex par la théorie de Mie

Le produit de la concentration en nombre (CPC) et de la section efficace angulaire (Mie) nous permet d'évaluer numériquement le coefficient de diffusion des billes de latex :

$$\frac{dK_{vv}^{billes}(\theta)}{d\Omega} = N^{billes} \frac{dC_{vv}^{billes}(\theta)}{d\Omega} \quad \text{Eq 47}$$

Ainsi, l'ensemble des paramètres à calibrer se déterminent en faisant le rapport suivant:

$$\alpha I_0 d\Omega VM(\theta) = \frac{I^{billes}(\theta)}{N^{billes} \frac{dC_{vv}^{billes}(\theta)}{d\Omega}} \quad \text{Eq 48}$$

Avec $I^{billes}(\theta)$ l'intensité du signal diffusé mesurée expérimentalement sur les billes de latex.

Afin de démontrer la pertinence d'une double sélection en taille et en masse, nous reportons sur la Figure 32 le résultat obtenu pour le protocole DMA-CPMA mais également avec DMA seul (risque de charges multiples). Pour le protocole DMA-CPMA, on observe bien une courbe en cloche associée au fait que le volume de mesure résulte de l'intersection de pièces quasi cylindriques, modélisable par la relation $VM(\theta) = V_{min}/\sin(\theta)$. La courbe noire résulte de la modélisation des données expérimentales par cette approche, conduisant à la détermination du produit $\alpha I_0 d\Omega V_{min} = 0.03 (u.a.)$. On remarque que les charges multiples semblent jouer un rôle important, en particulier aux petits et grands angles.

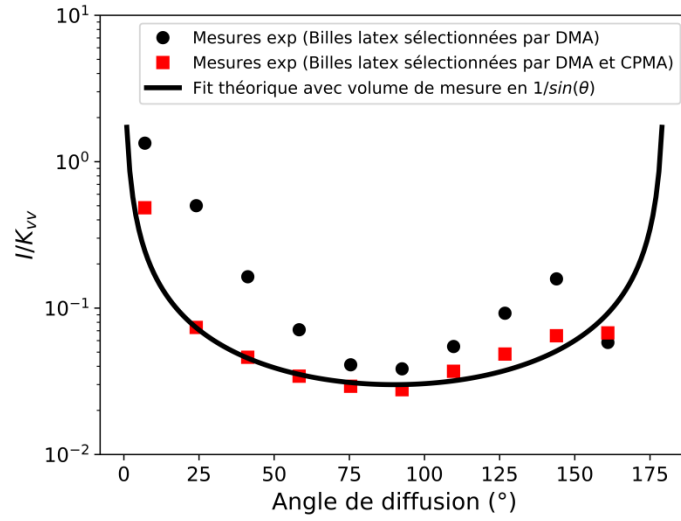
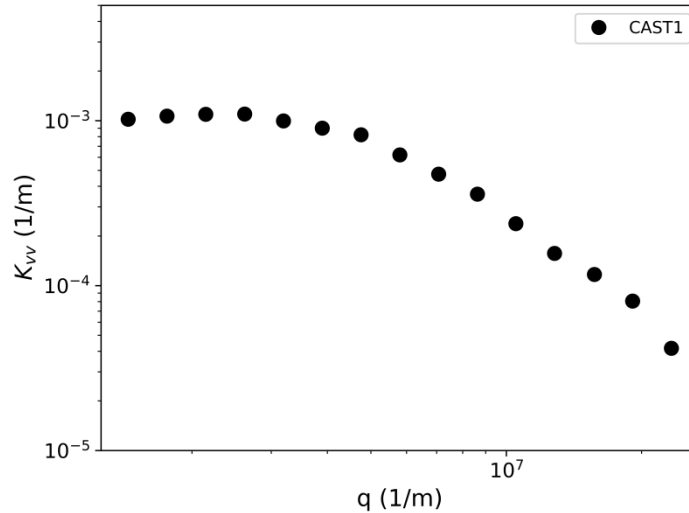


Figure 32 : Estimation du volume de mesure

Maintenant que le produit $\alpha I_0 d\Omega VM(\theta)$ est déterminé ($0.03/\sin(\theta)$), le signal collecté par la détection synchrone peut être exploité en absolu pour les particules de suie :

$$\frac{dK_{vv}^{agg}(\theta)}{d\Omega} = \frac{I^{agg}(\theta)\sin(\theta)}{\alpha V_{min} I_0 d\Omega} = \frac{I^{agg}(\theta)\sin(\theta)}{0.03} \quad \text{Eq 49}$$

La Figure 33 représente le coefficient de diffusion des suies CAST1 obtenu par cette approche. Les résultats sont représentés en fonction du paramètre $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$ (avec $\lambda = 532 \text{ nm}$) afin de faire apparaître la forme de la fonction « structure factor » introduite en Section 2.3.4.

Figure 33 : Exemple de K_{vv} absolu obtenu pour le CAST1 par l'étalonnage avec les billes de latex

3.6.2 Le banc de diffusion élastique angulaire spectrale

Une source laser continu spectralement étendu (350 - 1000 nm, Figure 34) (EQ-99-FC LDLS) positionnée sur le bras angulaire mobile illumine le jet de particules. Contrairement à la diode laser (532 nm), le faisceau incident n'est pas polarisé par rapport au plan de diffusion. La lumière diffusée est captée par un système

optique constitué de deux lentilles L1 et L2 de focales 10 et 20 cm et envoyée sur un spectromètre (SP-2150i Roper Princeton Instrument) et une caméra CCD (PIMAX4-1024-EM Princeton Instrument). Dans cette expérience, la détection (spectromètre + caméra) est fixe mais la source lumineuse peut pivoter autour de l'axe du jet de particule ($\theta = 7 - 160^\circ$). Dans le cas de cette campagne, des mesures selon trois angles ont été effectués ($\theta = 7, 20$ et 90°).

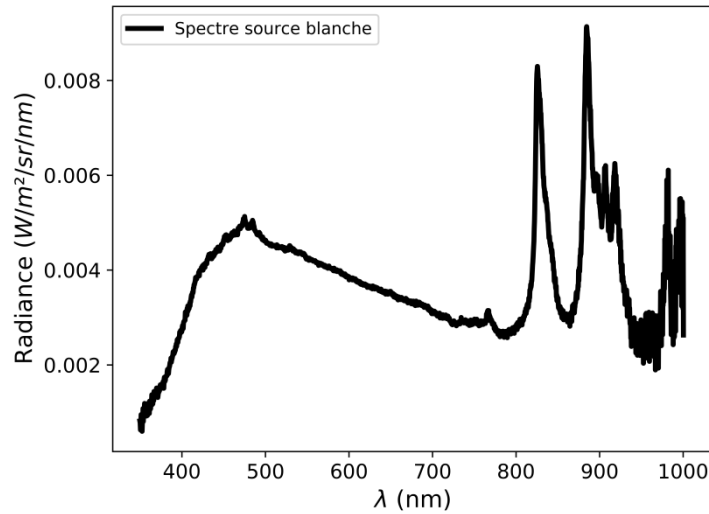


Figure 34 : Spectre émis par la source fibrée spectralement étendue

Le diamètre du faisceau incident au niveau du jet de particules est de dimension supérieure au diamètre du jet de particules.

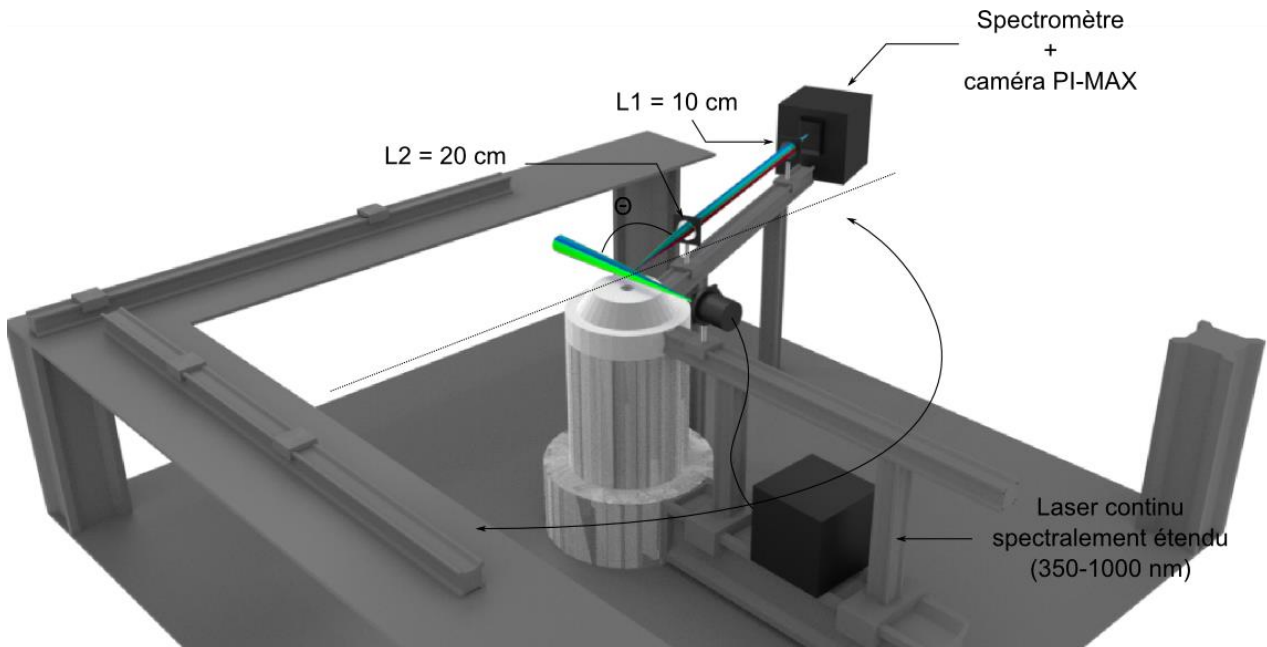


Figure 35: Schéma de principe de la diffusion élastique angulaire et spectrale

Le signal diffusé par les particules de suie perçu par la caméra est lié à l'éclairement de la source tel que :

$$I^{soot}(\lambda, \theta) = N_{agg} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} \frac{dC_{vv}(\lambda, \theta)}{d\Omega} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \Delta\lambda V M \Omega \quad \text{Eq 50}$$

Où $\frac{dE(\lambda)}{d\lambda}$ est l'éclairement spectral de la source, N_{agg} le nombre d'agrégats total (obtenu par mesure SMPS), $\Delta\lambda$ la résolution spectrale du spectromètre-caméra, Ω l'angle solide de détection (fixé par le système de collection) et VM le volume de mesure (fixé par l'ensemble « faisceau incident + système de collection »)

La source lumineuse incidente ainsi que la détection n'étant pas polarisées, un terme $\left(\frac{1+\cos^2\theta}{2}\right)$ apparaît afin d'obtenir la section efficace directionnelle en polarisation verticale-verticale $\frac{dC_{vv}}{d\Omega}$ (voir Bohren and Huffman (2008)).

Le volume de mesure est tel que :

$$VM = S_{em}\Delta x \quad \text{Eq 51}$$

Avec S_{em} la surface émettrice du jet de particule vue par le spectromètre et Δx la profondeur du volume de mesure. Dans notre cas, la dimension du faisceau lumineux et celle du jet sont les mêmes. Ainsi, on peut supposer que $\Delta x = D_{jet}$ et que le volume de mesure ne varie pas avec l'angle (Figure 36).

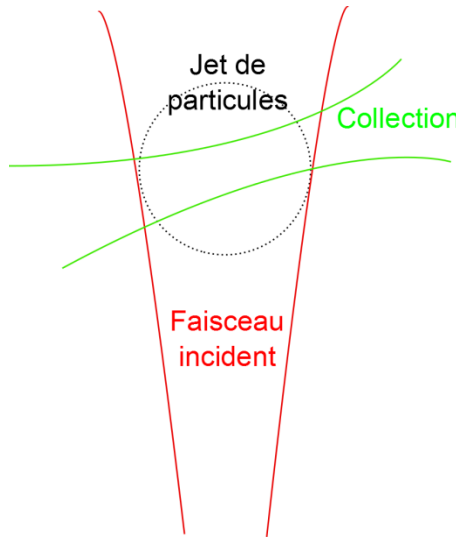


Figure 36 : Invariance du volume de mesure avec l'angle entre le faisceau incident et le système de collection (vue de dessus)

Par ailleurs, l'éclairement peut être associé à la luminance de la source continue. En effet, après introduction de la source continue à l'intérieur de la sphère d'étalonnage, le spectromètre de la sphère d'étalonnage révèle la luminance visible en sortie de sphère L_{λ}^{laser} et le flux radiatif émis par la sphère devient $L_{\lambda}^{laser} S_{sphere}$, avec S_{sphere} le diamètre d'ouverture de la sphère intégrante. Ce flux s'équilibre avec l'éclairement incident de la source (de diamètre S_{laser}) permettant d'aboutir à la relation :

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \pi L_{\lambda}^{laser} \frac{S_{sphere}}{S_{laser}} \quad \text{Eq 52}$$

Dans notre configuration expérimentale, $S_{sphere} = \frac{\pi D_{sphere}^2}{4}$, $S_{laser} = \frac{\pi D_{laser}^2}{4}$ avec $D_{sphere} = 60 \text{ mm}$ et $D_{laser} = 6 \text{ mm}$,

Ainsi, le signal de diffusion du jet de particules perçu par la caméra couplé au spectromètre est tel que :

$$I^{soot}(\lambda, \theta) = N_{agg} \pi L_{\lambda}^{laser} \frac{S_{sphere}}{S_{laser}} \frac{dC_{vv}(\lambda, \theta)}{d\Omega} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \Delta \lambda S_{em} \Delta x \Omega \quad \text{Eq 53}$$

De même, le signal perçu par la camera émis par la sphère d'intégration est tel que :

$$I^{sphere}(\lambda) = L_{\lambda}^{sphere} \Delta \lambda S_{em} \Omega \quad \text{Eq 54}$$

Finalement, on peut déterminer un coefficient de diffusion absolu à l'aide de l'opération suivante:

$$\frac{dC_{vv}}{d\Omega}(\lambda, \theta) = \frac{I^{soot}(\lambda, \theta) L_{\lambda}^{sphere}}{I^{sphere}(\lambda) L_{\lambda}^{laser}} \frac{S_{laser}}{S_{sphere}} \frac{2}{1 + \cos^2 \theta} \frac{1}{\pi D_{jet} N_{agg}} \quad \text{Eq 55}$$

3.6.3 Mesure de l'incandescence induite par laser : Aspect temporel

Le dispositif expérimental représenté sur la Figure 38 a été mis en place afin d'acquérir l'information temporelle du signal d'incandescence induite par laser à deux longueurs d'onde de détection. Une source laser d'excitation à 1064 nm (Quantel Brilliant Nd:YAG 10Hz) avec une largeur temporelle à mi-hauteur de 6 ns est utilisée pour exciter les particules. Une fente de 1 mm de diamètre est positionnée en sortie du laser afin d'obtenir un profil « TopHat ». Le profil, présenté en Figure 37, a été mesuré à l'aide d'un profilomètre (Photon Inc).

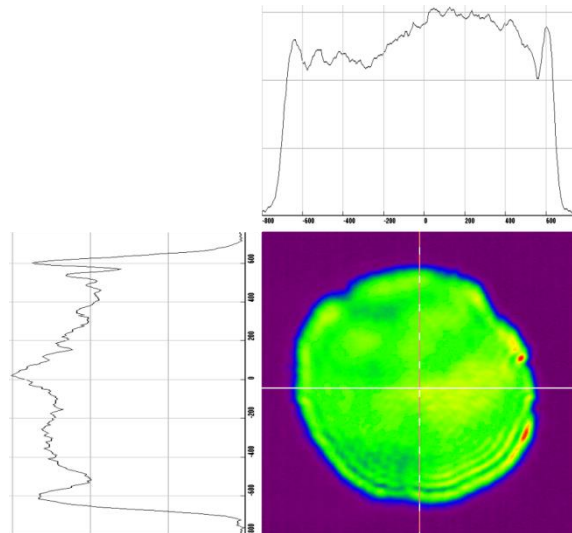


Figure 37 : Profil «TopHat» du faisceau laser à 1064 nm

Deux systèmes de détection rapide sont positionnés à 90° et 26° par rapport au faisceau incident. La lumière induite par l'interaction entre le faisceau laser et le jet de particules est collecté par deux systèmes télescopiques constitués de deux lentilles achromatiques L1 et L2 de focales 20 et 10 cm. Un filtre interférentiel à 532 nm (FWHM = 10nm) sur le PM à 26° et un à 633 nm (FWHM = 10 nm) sur le PM à 90° sont placés devant les PM pour sélectionner uniquement ces deux longueurs d'ondes de détection. La décroissance temporelle est captée par deux photomultiplicateurs (PM) et un oscilloscope (LeCroyWavePro 725Zi

2.5 GHz) synchronisé sur le Q-switch du laser. Un pinhole de 1 mm de diamètre est placé devant chaque PM afin de contrôler et de limiter le volume de mesure.

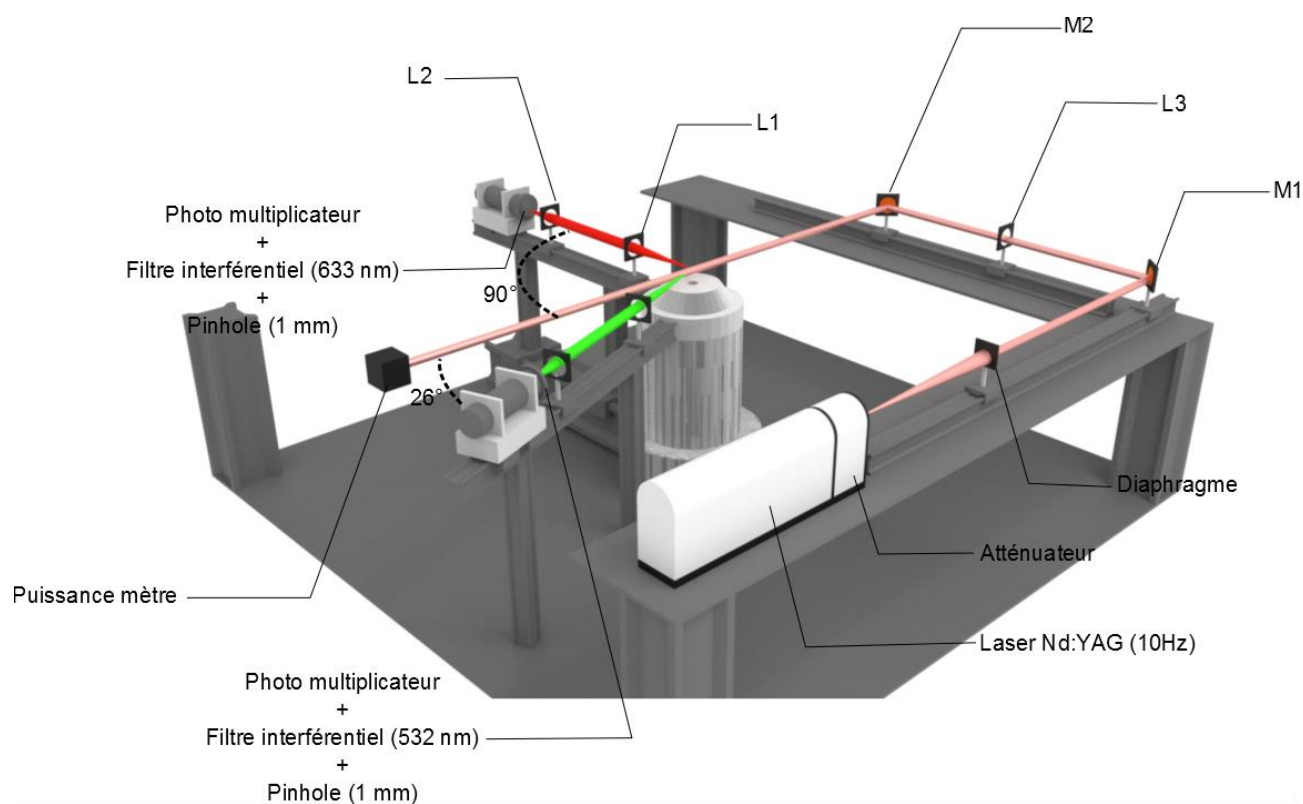


Figure 38 : Schéma de principe de la LII temporelle, détection à deux longueurs d'ondes

Les deux photomultiplicateurs sont calibrés en intensité en fonction des longueurs d'ondes étudiées. Pour cela, on utilise des filtres interférentiels (442, 532 et 633 nm) placés devant le PM pour sélectionner une longueur d'onde et on place la sphère d'intégration devant le système de détection. La sphère d'intégration étant un signal continu, on procède à un « hachage » du signal à l'aide d'un chopper mécanique placé devant le pinhole du PM. Le chopper est relié à l'oscilloscope et fait office de trigger (Figure 39).

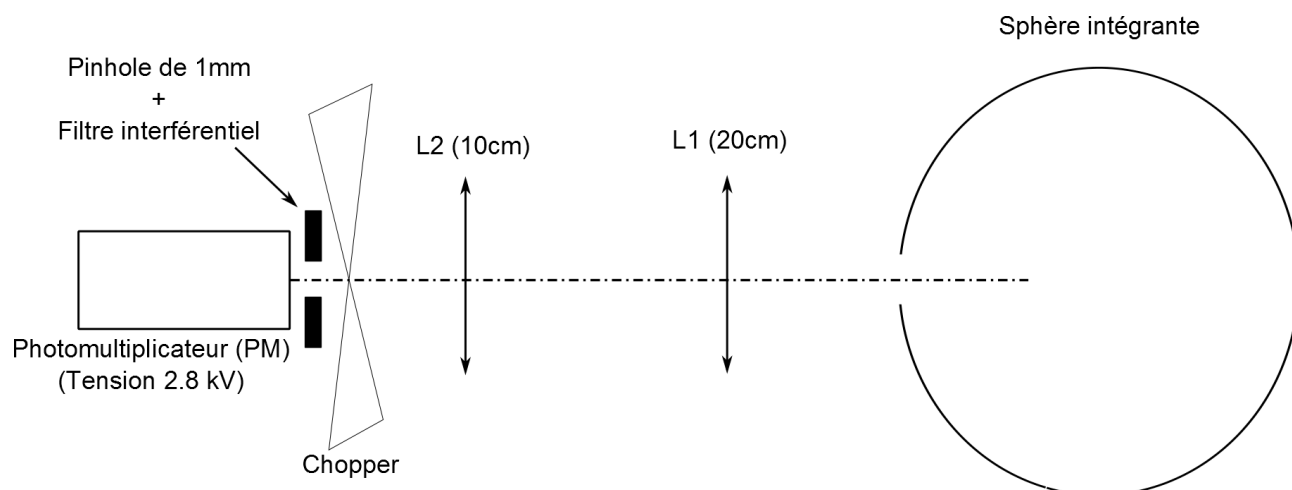


Figure 39 : Schéma de principe de l'étalonnage en intensité des photomultiplicateurs

La sphère intégrante est allumée dans les conditions optimales (T0) (Tension autour de 19 V et courant à 5,94 A). On enregistre le spectre de la lampe d'étalonnage (Figure 40) puis on enregistre à l'oscilloscope les signaux pour chaque filtre interférentiel et ceci pour les deux PM (voir exemple Figure 41).

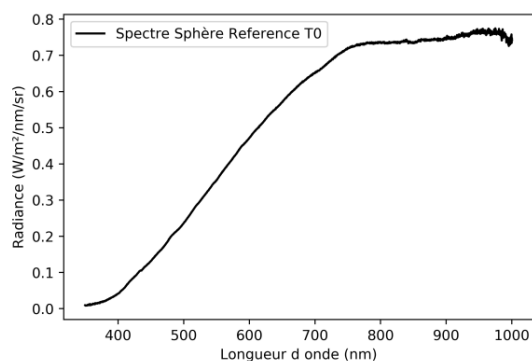


Figure 40 : Spectre d'émission de la sphère d'intégration

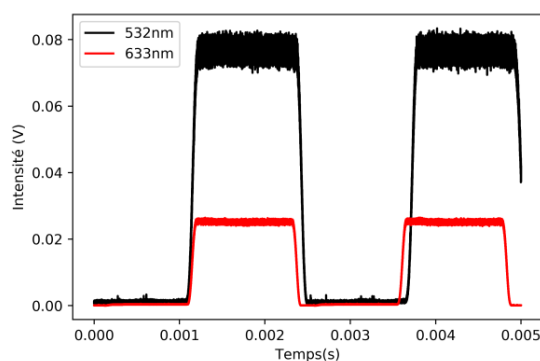


Figure 41 : Exemple de signaux bruts enregistrés à l'oscilloscope

On interpole le spectre de la lampe d'étalonnage sur les longueurs d'ondes associées aux différents filtres interférentiels. Pour chaque longueur d'onde (442, 532 et 633 nm), on divise la radiance (interpolée sur le spectre de référence en $\text{W/m}^2/\text{nm/sr}$) par l'amplitude du signal mesurée à l'oscilloscope (ΔV en V). Ce rapport nous donne une constante de calibration pour chaque PM et pour chaque longueur d'onde (Tableau 3).

Longueur d'onde (nm)	PM1 (mobile)	PM2 (fixe)
442	1.05	1.3
532	1.84	6.3
633	20.4	97.7

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des facteurs correctifs $\alpha_{\text{PMT}\lambda}$ à multiplier aux signaux mesurés sur oscilloscope afin d'obtenir une luminance spectrique.

On observe ainsi que le PM2 est moins sensible que le PM1 même s'ils sont supposés identiques. Afin de s'assurer que les constantes de calibration ainsi déterminées corrigent correctement les tensions mesurées à l'oscilloscope, on applique un courant différent à la sphère d'intégration (T1) de façon à changer spectralement et en intensité l'émission de la sphère d'étalonnage. Dans notre cas, le nouveau spectre est obtenu avec une tension autour de 16 V et un courant de 5.44 A. Cette fois, on relève les signaux à l'oscilloscope pour chaque filtre interférentiel puis on multiplie les différences de tensions ΔV mesurées par la constante de calibration associée (déterminée précédemment). Si les mesures à l'oscilloscope coïncident au nouveau spectre de la lampe d'étalonnage, cela veut dire que les PM sont correctement calibrés, ce qui est globalement vérifié (Figure 42).

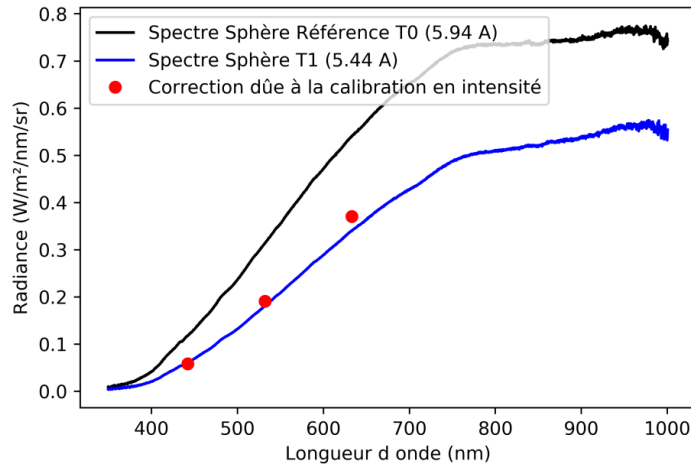


Figure 42 : Vérification du protocole d'étalonnage en intensité des PM pour différentes longueurs d'ondes.

La surface émettrice de la sphère est bien plus grande que celle de l'aérosol exposé au laser pulsé. Pour l'étalonnage avec la sphère, le flux collecté est limité spatialement par l'image du pinhole de diamètre d_A et par le système optique télescopique de grandissement f_1/f_2 . Ainsi, la surface « effective » de la sphère d'étalonnage participant à la mesure sur les PM est de la forme :

$$S_{effective}^{Sphere} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{f_1}{f_2} d_A \right)^2 \quad \text{Eq 56}$$

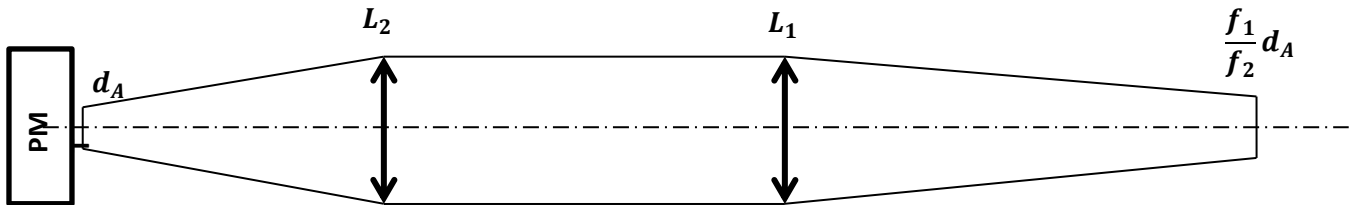


Figure 43 : Détermination de la surface émettrice de la sphère intégrante (surface à prendre en compte)

Par contre, la surface émettrice associée au jet de particules incandescentes, est, quant à elle, limitée par le diamètre du laser (d_L) dans le plan vertical (puisque $d_L < \frac{f_1}{f_2} d_A$) et par l'ouverture du pinhole dans le plan horizontalement (plan du laser). La surface émettrice des particules devient un rectangle tel que :

$$S_{effective}^{aerosol} = \frac{f_1}{f_2} d_A d_L \quad \text{Eq 57}$$

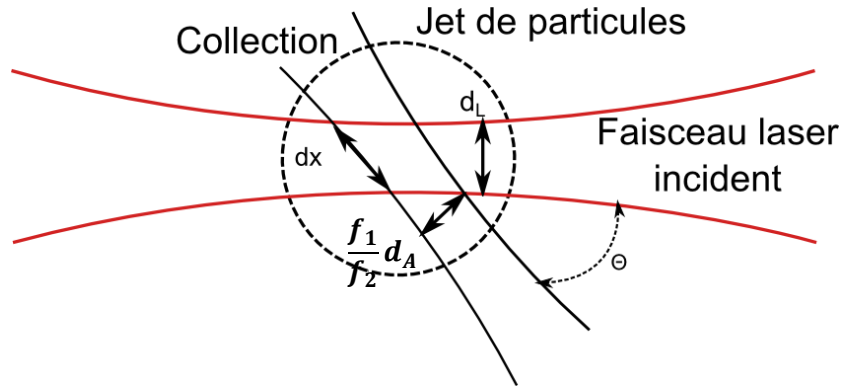


Figure 44 : Détermination de la surface émettrice et de la profondeur du volume de mesure (vue de dessus)

Finalement, les luminances spectriques absolues associées aux deux bras optiques se déduisent des deux tensions mesurées sur l'oscilloscope par les relations :

$$\begin{cases} SLII_{532}(t) = V_{LII,532}(t) \times \alpha_{PMT2,532nm} \times \frac{f_1}{f_2} \frac{\pi d_A}{4 d_L} \\ SLII_{633}(t) = V_{LII,633}(t) \times \alpha_{PMT1,633nm} \times \frac{f_1}{f_2} \frac{\pi d_A}{4 d_L} \end{cases} \quad \text{Eq 58}$$

3.6.4 Mesure de l'incandescence induite par laser : Aspect spectral

Le dispositif expérimental représenté sur la Figure 45 a été mis en place pour acquérir le spectre d'émission des particules excitées à 1064 nm. Les particules sont excitées par la source laser Nd:YAG pulsée à 10 Hz. L'émission induite par l'interaction entre le pulse laser et le jet de particules est collectée par deux lentilles de focales 20 et 10 cm sur à un angle de 26° par rapport au faisceau laser. L'acquisition des spectres est réalisée par un spectromètre qui diffracte la lumière avec un réseau de 150 traits/mm, blazé à 800 nm et centré sur 600 nm. Les spectres LII sont enregistrés sur une caméra PI-MAX4 avec un délai de 50 ns par rapport au Q-switch du laser et accumulés sur une durée de 250 ns. Les spectres sont cumulés sur 200 tirs laser et moyennés sur 20 acquisitions.

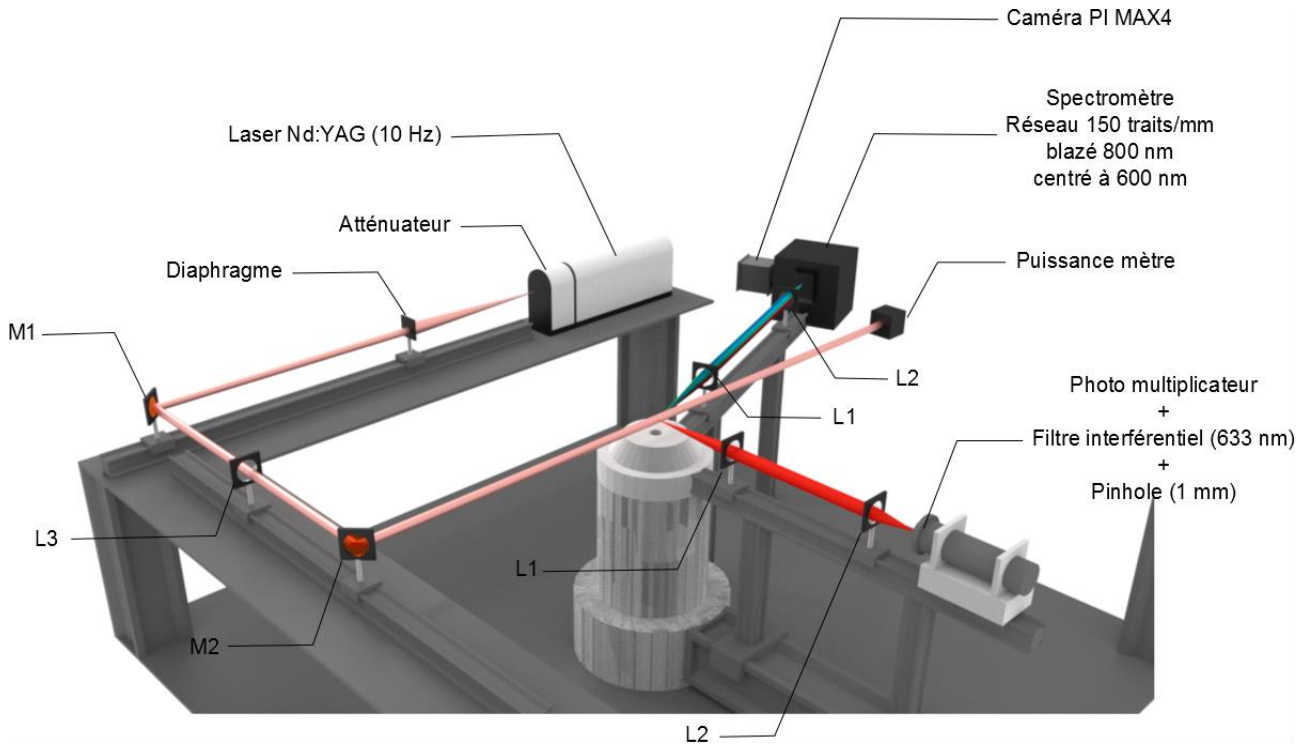


Figure 45 : Schéma de principe de la LII spectrale

Les chaines de détections sont calibrées en intensité grâce à une sphère d'intégration. Une mesure de la décroissance du signal LII temporelle est également réalisée en simultanée à 90°.

Les signaux reçus par la caméra dus à l'émission des particules de suie et de la sphère d'intégration sont tel que :

$$I_{soot}(\lambda, d\lambda) = \int_{\lambda}^{\lambda+d\lambda} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \varepsilon(\lambda) L^{\circ}(\lambda, T(t)) d\lambda dt \Omega \quad \text{Eq 59}$$

$$I_{sphere}(\lambda, d\lambda) = \int_{\lambda}^{\lambda+d\lambda} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} L_{sphere}(\lambda) d\lambda dt \Omega \quad \text{Eq 60}$$

Avec $\int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} d\lambda = \Delta\lambda$ la largeur spectrale intégrée sur un pixel, Ω l'angle solide. $\Delta\lambda$ et Ω sont identiques pour les suies et la sphère.

Ainsi,

$$\frac{I_{soot}(\lambda, d\lambda)}{I_{sphere}(\lambda, d\lambda)} = \frac{\int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \varepsilon(\lambda) L^{\circ}(\lambda, T(t)) dt}{\int_{t_0}^{t_0+\Delta t} L_{sphere}(\lambda) dt} \quad \text{Eq 61}$$

De même, étant donné que lors de l'export des images (caméra), les spectres sont moyennés et intégrés sur une région d'intérêt (ROI) identique que ce soit pour les suies ou pour la sphère. Par conséquent, on a :

$$\frac{I_{soot}(\lambda, d\lambda)}{I_{sphere}(\lambda, d\lambda)} = \frac{\int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \varepsilon(\lambda) L^{\circ}(\lambda, T(t)) dt}{L_{sphere}(\lambda) \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt} \quad \text{Eq 62}$$

Et ainsi :

$$\frac{I_{soot}(\lambda, d\lambda)}{I_{sphere}(\lambda, d\lambda)} L_{sphere}(\lambda) = \frac{\int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \varepsilon(\lambda) L^\circ(\lambda, T(t)) dt}{\Delta t} \quad \text{Eq 63}$$

On pose

$$\frac{I_{soot}(\lambda, d\lambda)}{I_{sphere}(\lambda, d\lambda)} L_{sphere}(\lambda) = L_{raw, cam}(\lambda) \quad \text{Eq 64}$$

$$\frac{\int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \varepsilon(\lambda) L^\circ(\lambda, T(t)) dt}{\Delta t} = S_{LII}(\lambda) \quad \text{Eq 65}$$

Avec $L_{raw, cam}(\lambda)$ la mesure du spectre brut des suies corrigée en intensité par la sphère d'intégration et $S_{LII}(\lambda)$ le signal LII spectrale intégré dans le temps où $\varepsilon(\lambda) = k_{abs}(\lambda)dx$. $k_{abs}(\lambda)$ étant le coefficient d'absorption et dx la profondeur du volume de mesure défini tel que $dx = d_L/\sin(\theta)$ avec d_L la largeur du faisceau incident et θ l'angle de diffusion.

3.7 Banc de turbidimétrie

Le dispositif de turbidimétrie repose sur la mesure de l'intensité lumineuse transmise par une source lumineuse au travers d'un aérosol. Ce dispositif a été développé par Ren et al. (2009) et utilisé pour les particules de suie successivement dans les thèses de Caumont-Prim (2013) et Bescond (2015).

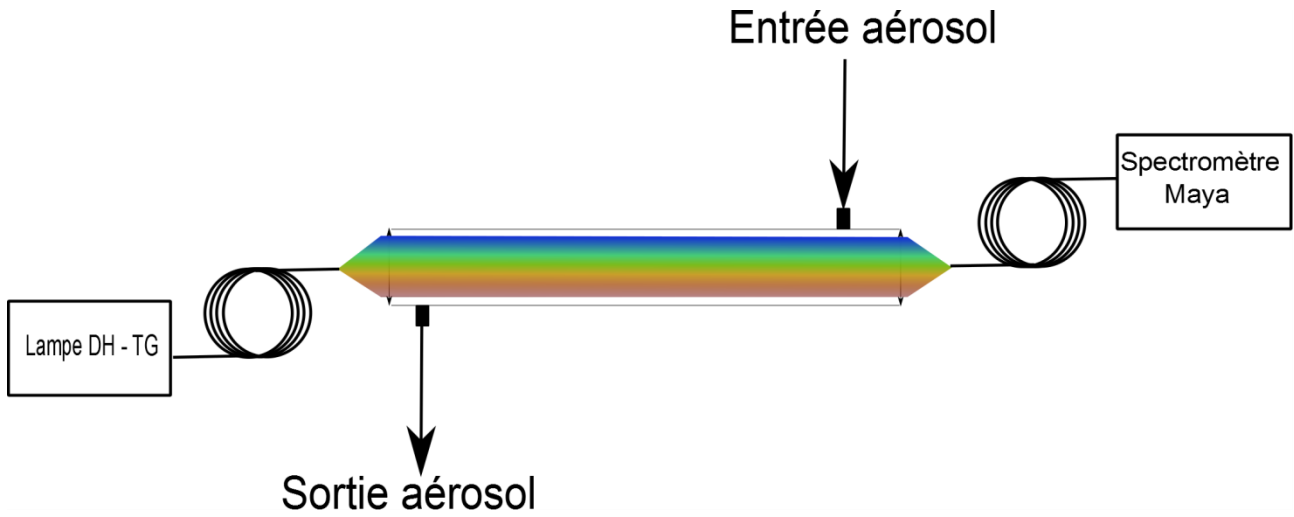


Figure 46 : Schéma du dispositif de turbidimétrie

Le dispositif (Figure 46) est constitué d'un tube de 1.5 m de long et de diamètre intérieur de 3 cm dans lequel circule l'aérosol. À l'une des extrémités, une source lumineuse Deutérium/Tungstène-Halogène (Ocean Optics DH-2000-CAL) couplée à un système optique émet un rayonnement collimaté sur une gamme spectrale étendue (200-1100 nm). À l'autre extrémité, un système de collection relié à un spectromètre (OceanOptics Maya2000Pro) est disposé. Le spectre d'extinction est obtenu en appliquant la loi de Beer-Lambert tel que :

$$K_{ext} = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{I_s(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) \quad \text{Eq 66}$$

Où L est la longueur du tube, $I_0(\lambda)$ et $I_s(\lambda)$ sont respectivement les intensités lumineuses transmises sans et avec l'aérosol.

La Figure 47 représente un exemple de spectres obtenus sans et avec particules dans le tube. Les spectres sont obtenus en moyennant l'intensité lumineuse sur 200 spectres pendant 200 secondes.

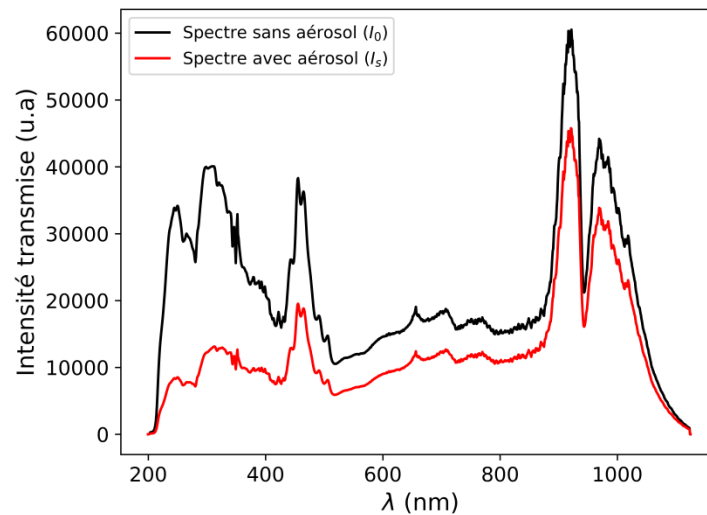


Figure 47 : Exemples de spectres mesurés avec le banc de turbidimétrie

3.8 Le dispositif de coating

Afin d'étudier l'impact d'un coating autour de nanoparticules de suie de référence sur leurs propriétés morphologiques et radiatives, un dispositif a été développé au CORIA. Dans cette section, le dispositif va être décrit et caractérisé.

3.8.1 Schéma de principe

Nous avons vu précédemment (Section 2.5.1) qu'il existe différents principes et dispositifs expérimentaux permettant de générer un coating de manière contrôlée, afin de reproduire de manière simplifiée et rapide les interactions entre les nanoparticules et les composés volatiles atmosphériques. Notre dispositif est basé sur celui de Moteki and Kondo (2007) (Figure 48).

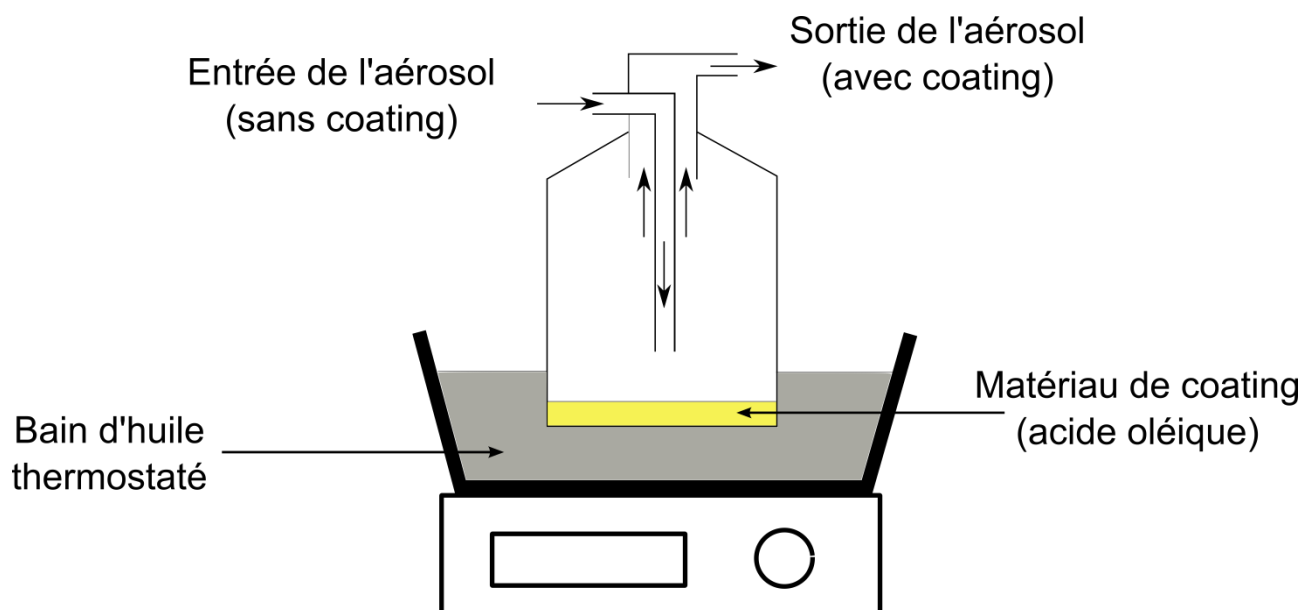


Figure 48 : Dispositif de coating basé sur le design de Moteki and Kondo (2007)

Dans notre cas, le dispositif de coating est un récipient en pyrex de 500 mL contenant 50 mL du matériau de coating en phase liquide. Les nanoparticules de suie fraîchement émises sont envoyées avec un débit volumique constant au travers du récipient chauffé et thermostaté par un bain d'huile afin de vaporiser le matériau de coating.

Tout au long de ces travaux de thèse, le matériau de coating utilisé a été de l'acide oléique. Le choix de l'acide oléique a été adopté comme substitut à l'acide sulfurique du fait de sa toxicité moindre. De même, ce matériau a été largement utilisé comme matériau de coating car il se condense facilement sur les agrégats et limite la nucléation (génération de gouttelettes d'acide oléique pur). De plus, l'acide oléique possède un indice complexe sensiblement identique à celui de l'acide sulfurique. Enfin, comme mentionné plus haut, ce matériau a été souvent considéré pour les simulations numériques.

L'une des premières étapes de ces travaux de thèse a été la caractérisation du dispositif de coating. En effet, il convient d'étudier les paramètres qui vont être impactés par l'ajout d'une gangue d'acide oléique sur des agrégats.

3.8.2 Impact du temps de résidence des particules dans le dispositif

L'un des premiers paramètres qui peut influencer l'apport de coating est le temps de résidence des particules dans le dispositif de coating. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de concentration massique (TEOM) de l'aérosol recouvert ou non d'une gangue d'acide oléique. La Figure 49 représente le schéma de l'expérience. Les particules sont prélevées en sortie du générateur de particule puis pré-diluées par un débit volumique d'air contrôlé. L'aérosol pré-dilué est envoyé dans le dispositif de coating maintenu à température fixe ($T = 110^{\circ}\text{C}$) afin d'avoir toujours la même concentration de vapeur d'acide oléique. De plus, la pompe qui permet le prélèvement des particules est reliée à une vanne permettant de contrôler les pertes de charges induites et donc de contrôler le débit de prélèvement des particules. Par conséquent, en agissant sur les pertes de charges induites sur la pompe, il est possible de faire varier le débit volumique total entrant dans le dispositif de coating. En sortie du dispositif de coating, un dispositif de dilution VKL 10 permet de prélever et de diluer d'un facteur 10 la concentration en nombre de particule pour éviter la saturation des appareils de mesure. Une fois diluées, les particules sont acheminées jusqu'au TEOM pour une mesure de concentration massique.

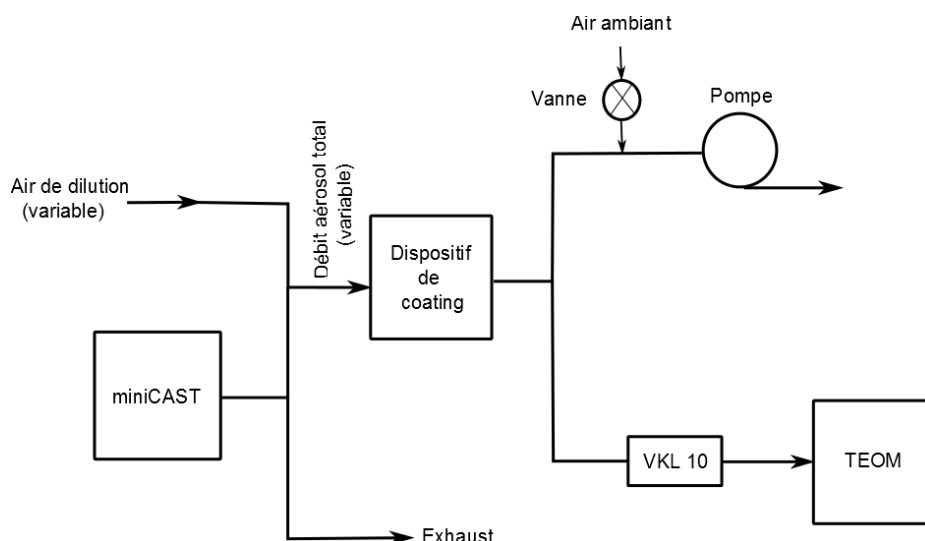


Figure 49 : Schéma expérimental pour l'étude du temps de résidence sur l'apport de masse de coating

La Figure 50 représente l'évolution de la concentration massique en fonction du temps de résidence de l'aérosol dans le dispositif de coating avec et sans ajout de coating ($t = \text{Volume du dispositif} / \text{Débit volumique de l'aérosol}$). Ces mesures ont été réalisées sur des suies fraîches issues du point de fonctionnement CAST1.

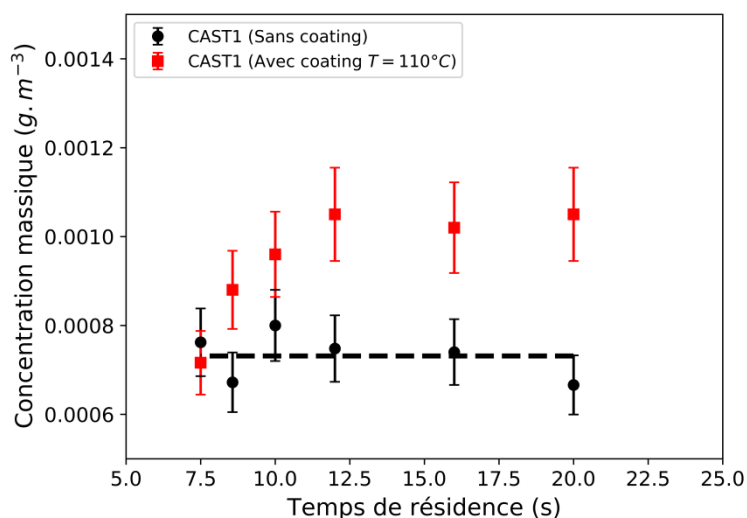


Figure 50 : Impact du temps de résidence sur l'apport de masse de coating

La courbe noire permet de s'assurer que la concentration en particules est globalement bien conservée. La masse totale de l'aérosol déposée sur le filtre oscillant du TEOM au cours du temps est une fonction affine dont le coefficient directeur est proportionnel à la concentration massique (Eq 43) (Figure 51). Les barres d'erreurs sur les concentrations massiques ont été obtenues avec un intervalle de confiance à 95 % par rapport au fit. On remarque que pour un temps de séjour de l'aérosol inférieur à 7.5 secondes, il n'y a pas de variation de la concentration massique traduisant le fait que le temps de résidence dans la bouteille n'est pas suffisant pour former un revêtement autour des particules pour ces conditions de concentrations et de températures. Ensuite, on observe une croissance de la concentration massique avec l'augmentation du temps de séjour des particules dans le dispositif de coating. Au delà d'un temps de résidence de 12.5 secondes, la concentration massique des particules recouvertes de coating ne semble plus varier. Il est probable que dans ce cas, la totalité de la vapeur d'acide oléique se soit condensée sur les particules.

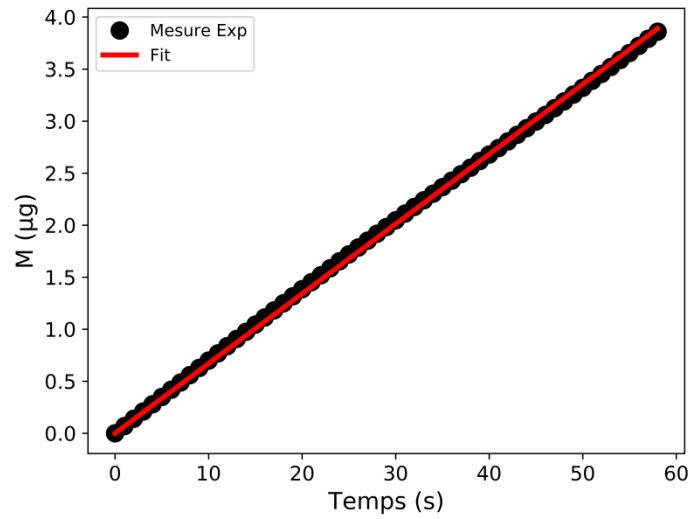


Figure 51 : Masse déposée sur le filtre oscillant du TEOM en fonction du temps

3.8.3 Impact de la dilution

Un autre paramètre qui peut influencer l'apport de masse de coating est la concentration en nombre de particules injectées dans la chambre de coating. Pour étudier l'influence de ce paramètre, on réalise la même expérience que précédemment (Figure 49). Toutefois, pour étudier l'impact de la dilution, le temps de résidence est maintenu constant avec un débit volumique total ($Q_{v,tot} = 2.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ correspondant à un temps de résidence de 16 secondes) mais le débit d'air de pré-dilution est modifié.

Par ailleurs, des mesures de masse (CPMA) ont été réalisées sur des particules de suie monodispersées (sélectionnées en diamètre de mobilité par DMA) et recouvertes d'acide oléique (Figure 52). Cependant, à cause de la sélection en diamètre de mobilité, on constate une forte réduction du nombre de particule en sortie du DMA, ce qui équivaut à une forte dilution de l'aérosol avant le passage des particules dans le dispositif de coating.

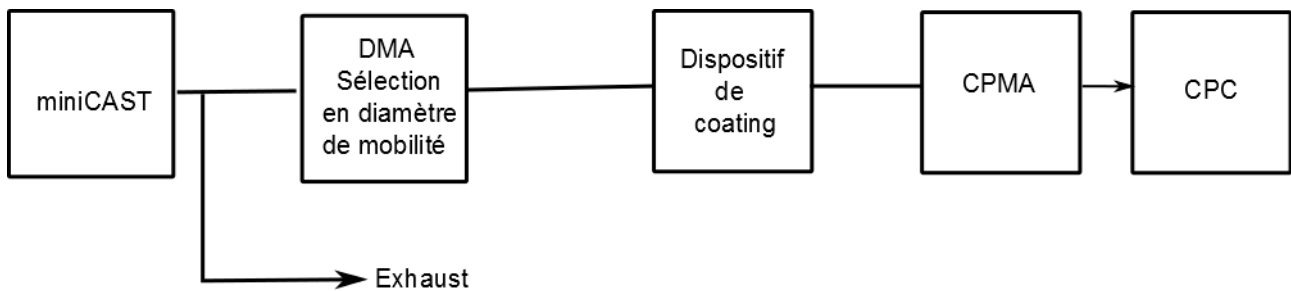


Figure 52 : Schéma expérimental de mesure d'apport de masse sur aérosol monodisperse

La Figure 53 représente l'apport de masse de coating ajouté à des particules de suie issues du point de fonctionnement CAST1 avec une température du dispositif de coating maintenue constante à une température de 110°C. L'apport de masse pour les mesures TEOM est mesuré tel que :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{C_s^t - C_s^s}{C_s^s} \quad \text{Eq 67}$$

Avec C_s^s et C_s^t les concentrations massiques respectives des particules de suie sans et avec coating.

Pour les mesures CPMA :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\overline{m^t} - \overline{m^s}}{\overline{m^s}} \quad \text{Eq 68}$$

Avec $\overline{m^s}$ et $\overline{m^t}$ les masses moyennes issues des mesures CPMA des particules sans et avec coating.

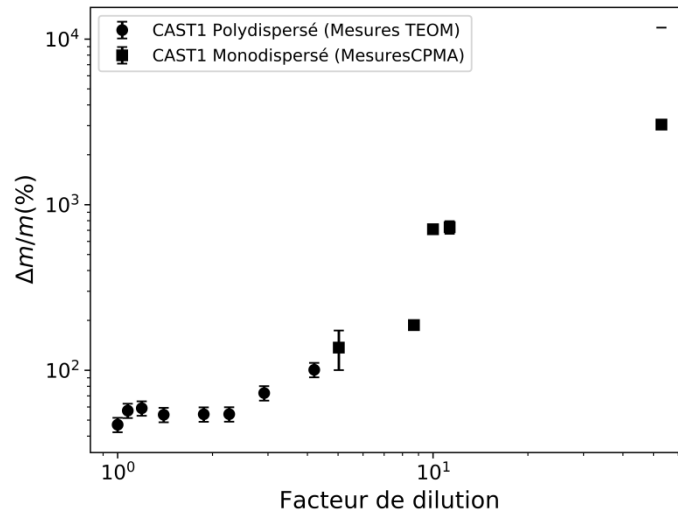


Figure 53 : Impact de la dilution sur l'apport de masse de coating

On remarque que pour un facteur de dilution inférieur à environ 3, l'apport de masse relatif semble être constant traduisant certainement la saturation en particules dans le dispositif de coating. Pour un facteur de dilution supérieur à 3, on remarque une augmentation continue de l'apport de masse. Ainsi, en augmentant fortement la dilution (réduction drastique de la concentration en nombre de particules dans le dispositif), la réserve de vapeur d'acide oléique se répartit totalement sur les particules expliquant l'augmentation croissante de l'apport de masse avec le facteur de dilution. Il est important de noter que les mesures TEOM et CPMA semblent former une courbe continue renforçant la confiance sur l'utilisation de ces deux appareils et sur le protocole mis en place.

3.8.4 Impact de la température

Le dernier paramètre pouvant influencer sur l'apport de masse relatif de coating est la température du dispositif de coating. En effet, l'augmentation de la température du dispositif augmente la concentration de vapeur générée dans le dispositif. Pour étudier l'impact de la température du dispositif de coating sur l'apport de masse, on réalise la même expérience que précédemment (Figure 49) en fixant le débit d'air de pré-dilution à $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ et le débit total de l'aérosol à $2.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ tout en faisant varier la température du dispositif de coating.

La Figure 54 représente l'apport de masse relatif de coating sur des particules issues du CAST1 en fonction de la température du dispositif de coating.

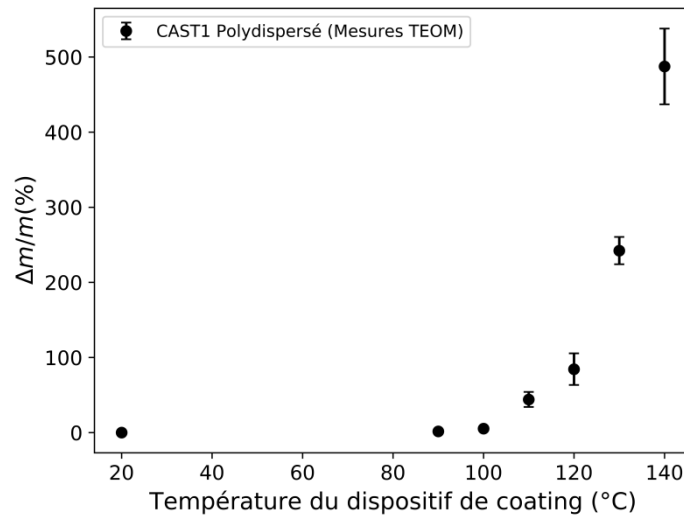


Figure 54 : Impact de la température du dispositif de coating sur l'apport de masse de coating

On remarque une croissance exponentielle de l'apport de masse de coating en fonction de la température du dispositif de coating.

3.8.5 Conclusion

La caractérisation du dispositif de coating a permis de mettre en évidence les différents paramètres permettant de contrôler l'apport de masse de coating sur des particules de suie fraîchement émises. Le premier paramètre est le temps de résidence, un temps de résidence trop faible (inférieur à 7.5 secondes) n'induit pas d'apport de masse tandis qu'un temps de séjour supérieur à 12.5 secondes ne permet pas de dépasser un apport de masse asymptotique fixé par la température du dispositif de coating et la dilution de l'aérosol. Concernant la dilution, l'apport de masse ne semble pas varier de manière significative pour un facteur de dilution faible (inférieur à 3) alors que pour un facteur de dilution plus grand, l'apport de masse augmente drastiquement à température et temps de séjour fixés. Finalement, la température du dispositif de coating semble exponentiellement liée à l'apport de masse de coating pour une dilution et un temps de séjour fixé. Par conséquent, dans le reste de ce manuscrit, l'apport de masse sera piloté par la température du dispositif de coating avec un temps de résidence de l'aérosol fixé à 16 secondes ($Q_{v,tot} = 2.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) et un débit d'air de pré-dilution fixé à $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Chapitre 4 Morphologie et propriétés radiatives : Résultats bruts

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux « bruts » obtenus au cours de ces travaux de thèse en appliquant les différents diagnostics présentés dans le chapitre précédent (excepté l'incandescence induite par laser). L'exploitation avancée de l'ensemble de ces résultats sera développée dans le chapitre suivant. Les différents diagnostics appliqués incluent des mesures non-optiques (SMPS, CPMA, couplage CPMA-DMA) mais aussi des diagnostics optiques comme la turbidimétrie, la diffusion élastique angulaire et spectrale et l'incandescence induite par laser temporelle et spectrale. Ces techniques de mesure ont été appliquées sur des nanoparticules carbonées de références (miniCAST 5201C et PALAS GfG 1000) et recouvertes d'un coating d'acide oléique variable.

Ainsi cinq types de nanoparticules ont été étudiés (quatre points de fonctionnement miniCAST et un PALAS). Ces cinq nanoparticules carbonées ont été choisies car elles ont été intensivement caractérisées au cours des thèses successives de Caumont-Prim (2013) et Bescond (2015). Par conséquent, des informations cruciales à l'interprétation de ces résultats comme le diamètre des sphérules primaires, la densité de la matière, le taux de composé organique (rapport OC/TC) sont connus et reportés dans le Tableau 4.

	CAST1	CAST2	CAST3	CAST4	PALAS
$D_{p,geo}(nm)$	26.6	36.3	29.9	14.9	6.7
$N_{p,modal}$	66	44	38	135	430
$\rho_p (kg/m^3)$	1543	1235	1321	1227	2150
OC/TC (%)	4.1	40	87	22.1	4

Tableau 4 : Propriétés morphologique et chimique des nanoparticules de références. $D_{p,geo}$ représente le diamètre médian des particules primaires, $N_{p,modal}$ est le nombre modal de particule primaire d'une distribution log-normale, ρ_p est la densité du matériau et OC/TC est le taux de composé organique de la particule. $N_{p,modal}$ est issu de la conversion des distribution granulométrique SMPS, $D_{p,geo}$, ρ_p et OC/TC sont issus de Bescond (2015)

Ces différents points de fonctionnement permettent ainsi l'étude de l'impact d'un coating d'acide oléique sur les propriétés morphologique et radiative (CAST1 uniquement) pour des nanoparticules de nature très différentes. En général, les études sur l'effet d'un coating sur les propriétés optiques des nanoparticules sont réalisées sur des aérosols monodispersés (sélectionnés en taille par DMA ou en masse par CPMA). Cependant, l'un des principaux inconvénients de cette approche est la réduction drastique de la concentration en nombre des particules et donc une forte diminution des signaux optiques mesurés. Pour contourner cette limitation mais aussi et surtout pour être plus représentatif des conditions rencontrées dans l'atmosphère ou dans des flammes, les mesures réalisées au cours de cette thèse ont été effectuées sur des aérosols polydispersés.

4.1 Mesures de masse, de taille et de nombre

Cette section reporte les résultats bruts obtenus par les diagnostics non optiques. Tout d'abord, les mesures de masses issues du TEOM sont présentées ainsi que des mesures granulométriques SMPS sur les différentes nanoparticules recouvertes ou non d'un coating d'acide oléique.

La Figure 55 représente le schéma de l'expérience permettant les mesures de masses (TEOM) et granulométrique (SMPS) sur les différents points de fonctionnements étudiés. Tout d'abord, les nanoparticules sont générées dans les conditions décrites dans le Tableau 2 pour le miniCAST ou par le PALAS GfG 1000. Les nanoparticules sont ensuite diluées grâce à un apport d'air (0.8 lpm) en sortie du générateur. Les particules ainsi diluées sont envoyées avec un débit constant de 2.1 lpm dans le dispositif de coating (présenté et caractérisé dans la Section 3.8). Le débit de prélèvement des particules est maintenu constant avec une pompe reliée à une vanne permettant de contrôler les pertes de charges. L'apport d'air de dilution reste constant afin de fixer le facteur de dilution quel que soit le point de fonctionnement. Ceci permet l'obtention d'un débit volumique de l'aérosol de 2.1 lpm dans le dispositif de coating correspondant à un temps de résidence des particules de l'ordre de 16 secondes quel que soit le matériau de base considéré. Comme décrit dans la Section 3.8.4, le taux de croissance de masse causé par l'ajout du coating est contrôlé par la température du dispositif de coating (20 – 140°C).

Une fois les nanoparticules générées et revêtues d'acide oléique, les particules sont diluées avec un dispositif de dilution (VKL 10, facteur de dilution de 10) puis envoyées sur les différents appareils de mesures.

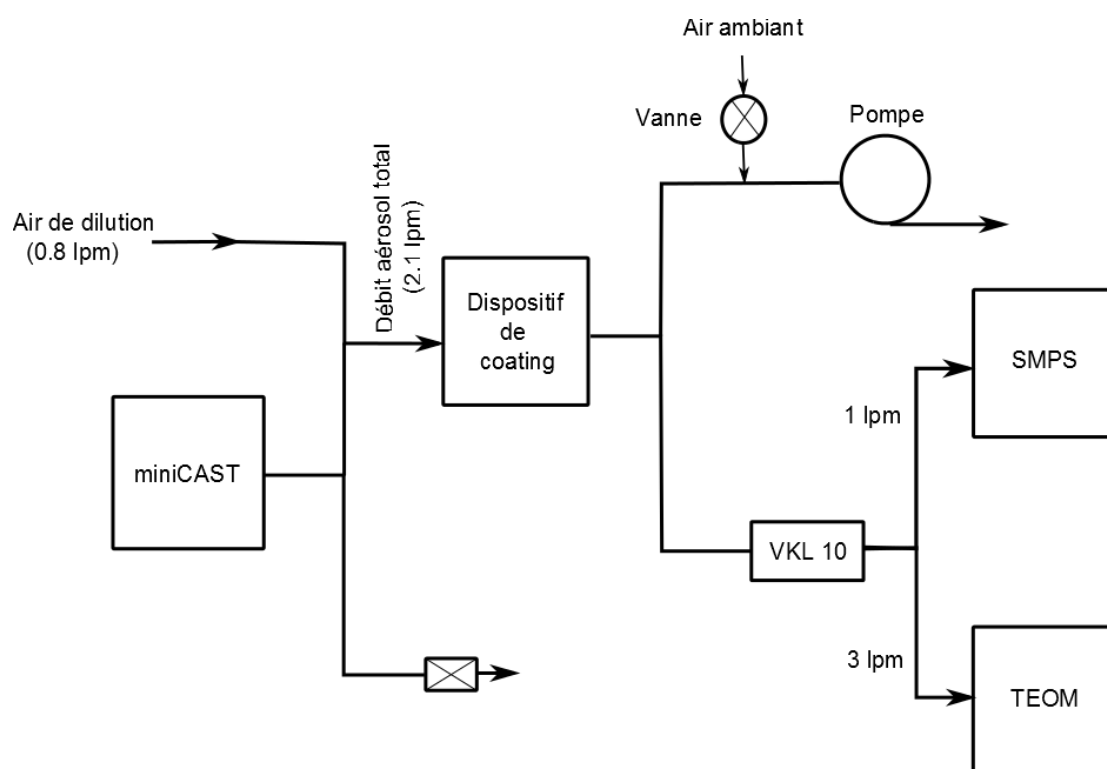


Figure 55 : Schéma de principe pour les mesures SMPS et TEOM sur des nanoparticules de nature différentes recouvertes d'acide oléique

La Figure 56 reporte les apports relatifs de masses ajoutées aux particules de base (Eq 67).

De manière générale, on remarque que l'augmentation de la température du dispositif de coating entraîne une augmentation de nature exponentielle de la masse relative de coating ajoutée.

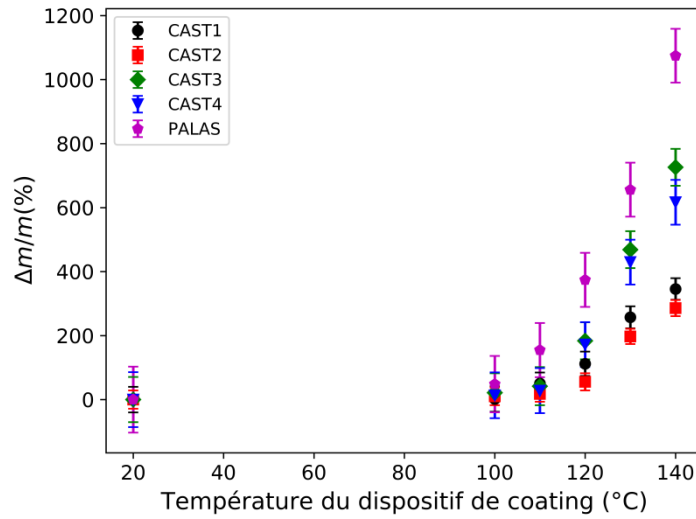


Figure 56 : Evolution de la masse ajoutée de coating pour les différentes nanoparticules étudiées. Les barres d'erreurs résultent d'une propagation des incertitudes obtenues sur les concentrations massiques avec le protocole défini dans la Section 3.8.2

On constate également qu'à température du dispositif de coating fixée, l'apport de masse relatif dépend fortement de la particule d'origine. En effet, l'apport de masse pour le PALAS à 140°C passe d'environ 1100% à environ 200% pour le CAST2 par exemple. Toutefois, il est difficile de trouver une corrélation entre ces différents points. En effet, à titre d'exemple, le PALAS et le CAST3 qui sont radicalement différents d'un point de vue chimique (OC/TC) et morphologique (Tableau 4) (le Palas produit des agrégats contenant un grand nombre de petites sphérules et le CAST3 est constitué d'un faible nombre de grosses sphérules) sont les deux points de fonctionnement pour lesquels l'apport de masse augmente le plus rapidement.

Chaque mesure SMPS a donné lieu à une modélisation par une loi lognormale permettant l'extraction d'un diamètre de mobilité modal ($D_{m,geo}$), d'un écart-type géométrique et d'une concentration en nombre de particules (corrigée de la dilution du VKL10) (présentée dans la Section 2.2.1). La Figure 57 montre l'évolution du diamètre modal et de la concentration en nombre.

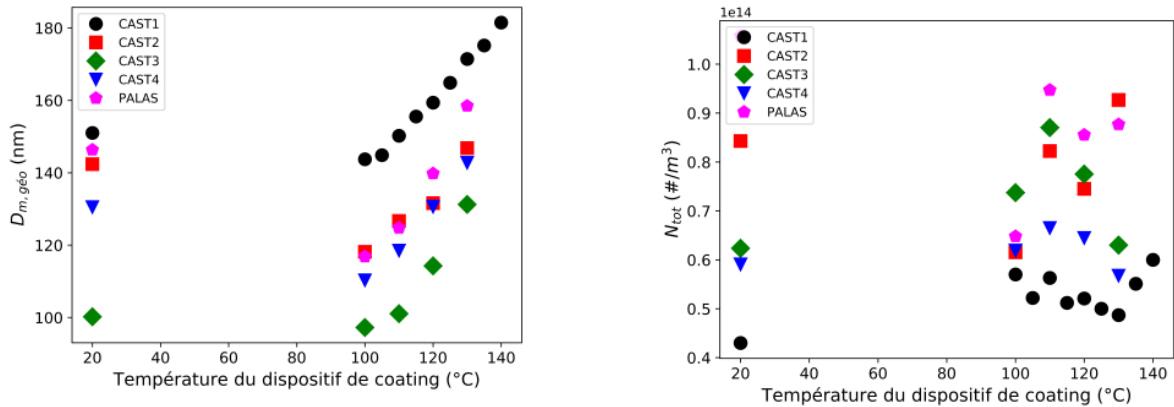


Figure 57 : Evolution du diamètre de mobilité géométrique et de la concentration en nombre des différentes nanoparticules étudiées avec différents apports de coating

L'évolution du diamètre de mobilité montre que pour de faibles apports de masse (pour des températures du dispositif de coating de 100-110°C), le diamètre de mobilité diminue. Cependant, la décroissance du diamètre de mobilité semble dépendre de la nature de la particule. En effet, la diminution du diamètre de mobilité semble plus importante pour le PALAS ou le CAST4 qui sont constitués d'un grand nombre de petites sphérules primaires que pour le CAST3 qui ne possède que quelques dizaines de sphérules de gros diamètres. Pour des apports de masse plus conséquents (température du dispositif supérieur à 110°C), on

remarque une augmentation quasi-linéaire du diamètre de mobilité. La chute du diamètre de mobilité peut s'expliquer en partie par une possible restructuration des nanoparticules causée par l'ajout d'une gangue. Toutefois, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le diamètre de mobilité électrique est difficile à interpréter. Ainsi, même si la décroissance du diamètre de mobilité peut être considérée comme une première observation d'un phénomène de restructuration dû au coating, il est difficile de quantifier la restructuration par ce paramètre. La Figure 57 montre également l'évolution de la concentration en nombre totale des aérosols. On remarque sur cette figure que la concentration en nombre de particule peut être une source importante d'incertitudes. En effet, pour chaque source de particules, on peut noter qu'il n'y a pas de changements drastiques de la concentration en nombre mais que celle-ci est relativement bruitée. Toutefois, ce paramètre est important pour l'estimation des sections efficaces d'extinction, de diffusion ou d'absorption. Le Tableau 5 rapporte les valeurs moyennes des concentrations en nombre qui seront utilisées au cours de ces travaux de thèse.

	CAST1	CAST2	CAST3	CAST4	PALAS
$N_{tot} \times 10^{13} (\#/m^3)$	5	8.5	7	6	9

Tableau 5 : Valeurs moyennes des concentrations en nombre des nanoparticules passant dans le dispositif de coating (Données corrigées de la dilution du VKL10)

On observe également qu'il n'y a pas de corrélation évidente entre la dépendance du taux de croissance de masse à la température de la chambre de coating et la concentration en nombre alors même que l'effet de dilution a été mis en évidence dans la Section 3.8.3. Cela suggère que le taux de croissance de masse est affecté par d'autres paramètres physico-chimiques des aérosols (diamètre des sphérules, nombre de sphérules, composition...).

4.2 Densité effective

Le schéma de principe du couplage CPMA-SMPS permettant de déterminer la densité effective des nanoparticules de références recouvertes d'une gangue d'acide oléique variable est présenté sur la Figure 58. Pour des raisons de durée des mesures, ces mesures n'ont été effectuées que pour les particules correspondantes au point de fonctionnement CAST1 avec différents apports de coating.

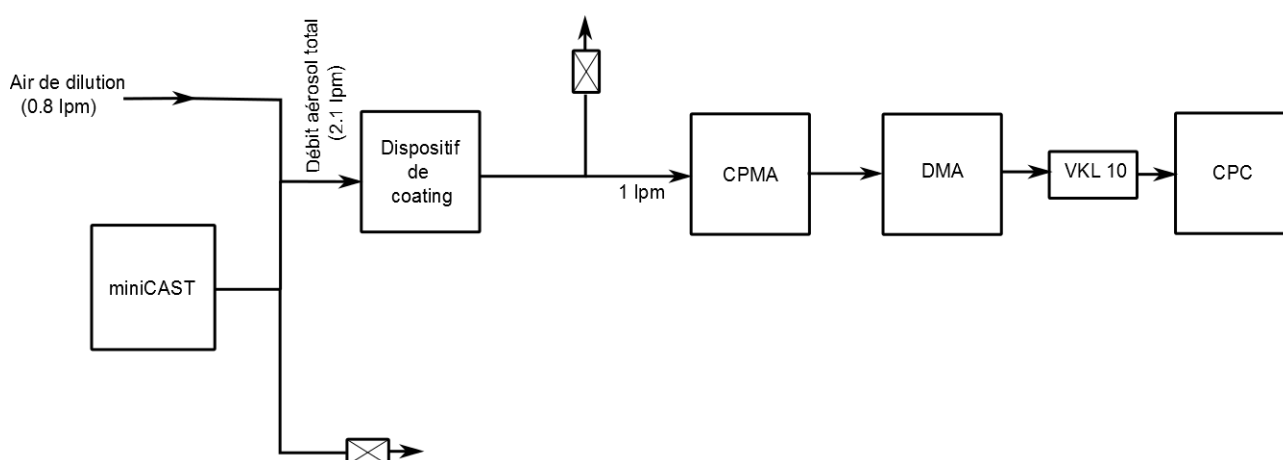


Figure 58 : Schéma de principe du couplage CPMA-SMPS pour les mesures de densité effective

La génération des particules ainsi que l'ajout de la gangue d'acide oléique ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (air de dilution à 0.8 lpm et débit volumique de l'aérosol dans le

dispositif de coating maintenu constant à 2.1 lpm). Une fois les particules générées et recouvertes d'acide oléique, l'aérosol est sélectionné en masse par le biais du CPMA. L'aérosol monodispersé est ensuite scanné en diamètre de mobilité par SMPS (DMA-CPC) afin de déterminer le diamètre modal qui correspond à la masse sélectionnée par le CPMA (voir Figure 59).

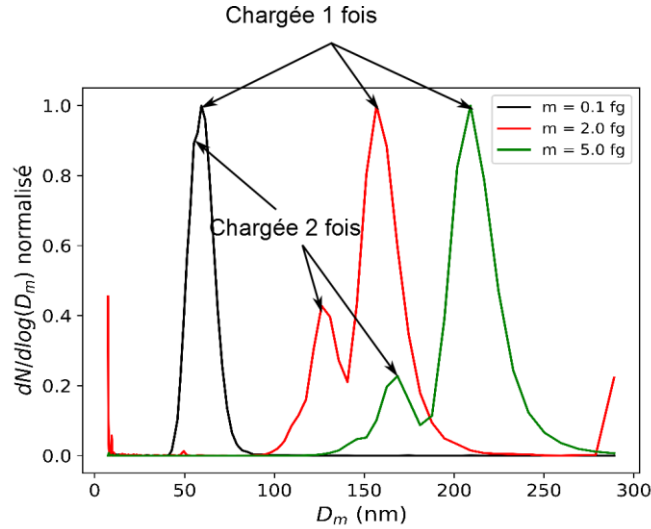


Figure 59 : Exemples de distributions SMPS obtenues pour un aérosol classifié en masse. L'exemple ci-dessus représente des distributions de taille en diamètre de mobilité pour des nanoparticules issues du point de fonctionnement CAST1 avec coating ($T = 130^{\circ}\text{C}$) et pour des masses de 0.1, 2 et 5 fg.

On remarque sur la Figure 59 que, pour une masse sélectionnée, la distribution en diamètre de mobilité fait apparaître, la plupart du temps, une bimodalité. En effet, on observe un mode principal et un secondaire plus petit. Cette bimodalité est liée au fait que certaines particules parvenant à traverser le CPMA sont chargées deux fois. Or, le CPMA ne peut laisser passer uniquement les particules qui ont un rapport masse/charge constant. Par conséquent, les particules portant deux charges détectées par le SMPS sont plus massives que celle n'ayant qu'une seule charge. Cependant, même si les particules chargées deux fois sont deux fois plus massives, celles-ci ne sont pas nécessairement de diamètre de mobilité électrique deux fois supérieur. Au contraire, on montre qu'en fonction du nombre de charges +1 ou +2, les diamètres équivalents respectivement D_m^{+1} et D_m^{+2} sont associés par la relation :

$$\frac{D_m^{+1}}{C_c(D_m^{+1})} = \frac{D_m^{+2}}{2C_c(D_m^{+2})} \quad \text{Eq 69}$$

Où C_c représente le facteur correctif de Cunningham (voir Section 2.2.2). Ainsi, on observe que D_m^{+2} est plus petit que D_m^{+1} (deux fois plus petit en régime continu, $C_c \rightarrow 1$). De plus, on remarque que plus la masse sélectionnée est faible, plus les deux modes (en diamètre de mobilité) peuvent se chevaucher, ce qui devient problématique pour l'estimation précise du mode principal. Pour cette raison, un protocole a été mis en place afin de déconvoluer ce chevauchement pour les plus petites masses sélectionnées. Ce protocole consiste à modéliser manuellement par deux distributions log-normales les deux modes observés, lorsque ceux-ci sont suffisamment distinguables. On obtient ainsi une relation reliant le diamètre de mobilité du mode secondaire (chargé 2 fois) au principal (chargé 1 fois), de même que pour les écarts types géométriques et les concentrations en nombre pour les deux modes. Une fois ces relations déterminées, elles sont extrapolées afin de permettre la déconvolution susmentionnée (plus de détail en Annexe A).

Cette analyse permet d'associer à chaque masse de particules leur diamètre de mobilité électrique (chargée une fois). La représentation de la masse en fonction du diamètre de mobilité électrique met bien en évidence une loi de puissance, sa modélisation permet l'obtention du paramètre appelé mass-mobility ex-

ponent D_{fm} ainsi que de son préfacteur a (voir Section 2.2.2, Eq 9). Cette modélisation en loi de puissance donne de bons résultats que ce soit pour les particules sans ou avec coating (Figure 60).

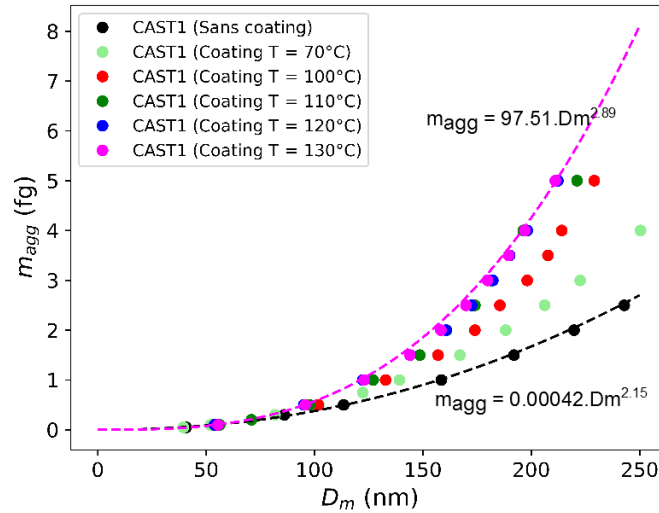


Figure 60 : Evolution du mass-mobility exponent du CAST1 avec l'ajout de différents apports d'acide oléique

La Figure 61 représente l'évolution des paramètres a et D_{fm} en fonction de la température dans la chambre de coating et donc pour un ajout croissant de revêtement organique. Dans un premier temps, on remarque que le facteur a croît de manière exponentielle avec la température du dispositif de coating. Le facteur de puissance D_{fm} , quant à lui, augmente linéairement avec l'ajout de coating passant de 2.15 pour le CAST1 sans coating à 2.89 pour le CAST1 avec l'apport de coating le plus important (T = 130°C).

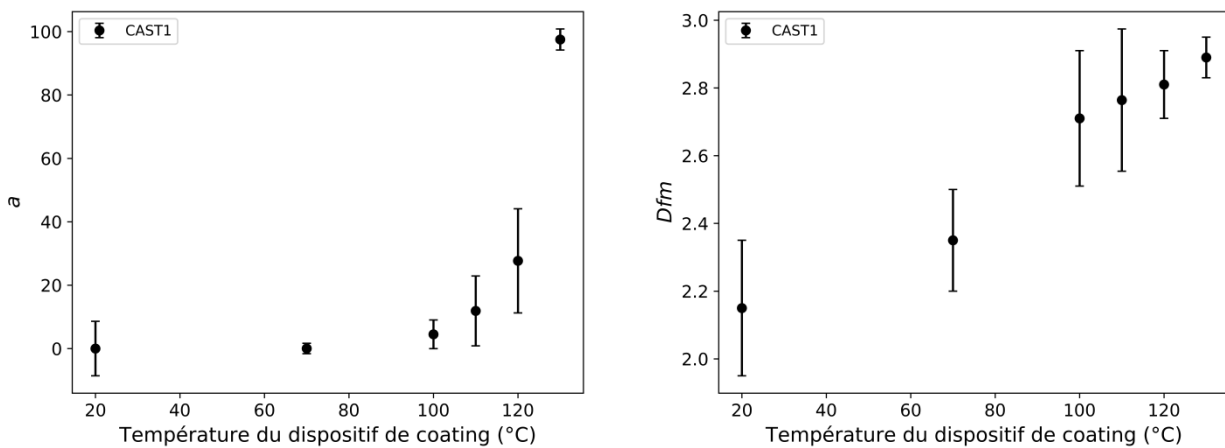


Figure 61 : Evolution des paramètres a et D_{fm} de la loi de puissance permettant la modélisation de la masse en fonction du diamètre de mobilité pour le CAST1 avec différents apports de coating. Les incertitudes sur les paramètres a et D_{fm} sont obtenues avec un intervalle de confiance à 95% sur le fit.

Sans ajout de coating, l'augmentation du facteur D_{fm} serait un indicateur irréfutable d'une restructuration des agrégats. Cependant, sans restructuration, l'accroissement de ce paramètre peut aussi s'expliquer par l'ajout du coating puisque le revêtement comble petit à petit les interstices pouvant, à terme, lorsque qu'une goutte se forme autour de l'agrégat, former une sphère théoriquement associée à $D_{fm} = 3$. Comme indiqué dans la Section 2.2.2, une autre façon de représenter la relation masse-diamètre de mobilité consiste à évaluer la masse volumique effective (Eq 10) et appelée ci-dessous :

$$\rho_{eff} = \frac{6m_{agg}}{\pi D_m^3}$$

Où m_{agg} est la masse sélectionnée par le CPMA et D_m le diamètre de mobilité (chargé une fois) correspondant à la masse sélectionnée.

La Figure 62 présente l'évolution de la masse volumique effective des nanoparticules issues du point de fonctionnement CAST1 recouvertes d'une gangue d'acide oléique variable. Tout d'abord, il est à noter que la méthode d'extraction de la relation $m_{agg} - D_m$ est très robuste. En effet, les mesures de masses volumiques effectives réalisées sur des nanoparticules issues du point de fonctionnement CAST1 sans coating montrent une très bonne reproductibilité avec les mesures effectuées quelques années auparavant (Yon et al., 2015b). Sans coating, on observe une décroissance monotone de la masse volumique effective avec la taille des particules. Si, en présence de coating, cette décroissance n'est pas trop affectée pour les plus petites particules, on observe en revanche, pour les plus grandes (supérieures à 100 nm), une augmentation de la masse volumique effective, d'autant plus marquée que l'ajout de coating est important. Cependant, cette croissance s'achève lorsque la masse volumique s'approche de la masse volumique du matériau de coating (895 kg/m^3).

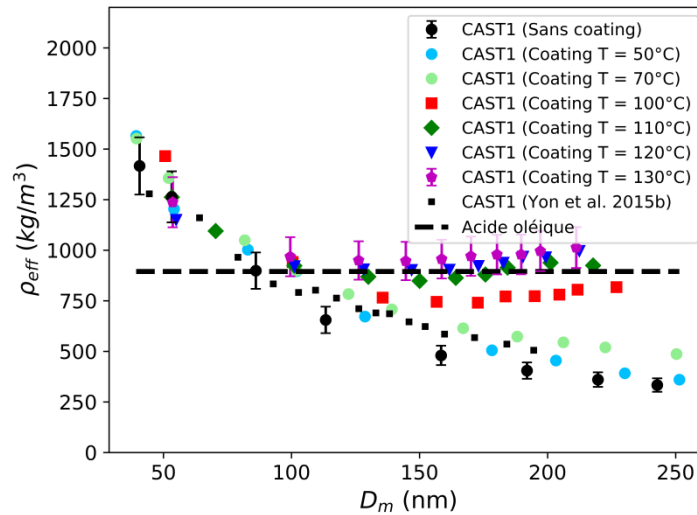


Figure 62 : Evolution de la densité effective des particules de suie CAST1 avec l'ajout de coating

4.3 Extinction spectrale

4.3.1 Montage et protocole de mesure

Une représentation schématique de l'installation expérimentale permettant des mesures de turbidimétrie est présentée sur la Figure 63. Les particules carbonées de références (miniCAST (Tableau 2) et PALAS) sont générées et recouvertes d'un coating d'acide oléique exactement dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (air de dilution amont à 0.8 lpm et débit volumique total de l'aérosol dans le dispositif de coating à 2.1 lpm). Les aérosols sont ensuite acheminés dans la cellule d'extinction (décrite dans la Section 3.7).

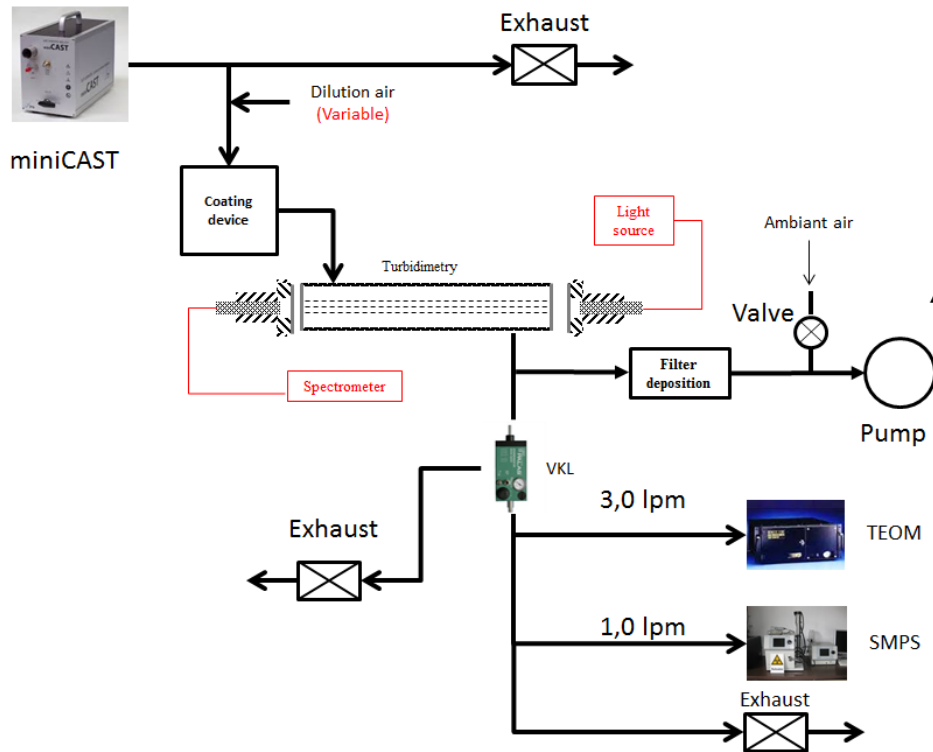


Figure 63 : Schéma de principe des mesures d'extinction spectrale

La mesure de l'intensité lumineuse transmise dans la cellule avec et sans particules à l'intérieur permet de déterminer le coefficient d'extinction spectrale via la loi de Beer-Lambert comme expliqué dans la Section 3.7.

On rappelle que chaque spectre est obtenu en moyennant l'intensité lumineuse transmise sur 200 mesures effectuées sur un intervalle de temps de 200 secondes, permettant l'évaluation d'un intervalle de confiance à 95%.

4.3.2 Résultats sur les mesures par extinction

Comme mentionné dans la Section 2.5.5, de nombreuses études portant sur l'effet d'un coating de matière organique sur des nanoparticules ont observés une amplification des propriétés optiques (extinction, absorption, diffusion) avec l'ajout du coating. Le facteur d'amplification de l'extinction spectrale $EEF(\lambda)$ (pour *Extinction Enhancement Factor*) est défini comme le rapport entre le spectre d'extinction des particules avec et sans coating.

$$EEF(\lambda) = \frac{K_{ext}^t(\lambda)}{K_{ext}^s(\lambda)} \quad \text{Eq 70}$$

Certaines études invoquent un « effet loupe » afin d'expliquer cette augmentation de l'extinction ou de l'absorption. La Figure 64 présente un exemple de facteur d'amplification spectrale de l'extinction pour le CAST1 avec différents apports de coating. Comme il a déjà été observé dans la littérature, on remarque une forte augmentation de l'extinction spectrale en augmentant l'apport de coating. Pour le CAST1, le maximum du facteur de l'amplification de l'extinction ($EEF \approx 3.7$) est observé dans la gamme visible du spectre (approximativement à 550 nm). Une fois que le maximum est atteint, on note une décroissance monotone de l'amplitude pour de plus grandes longueurs d'onde. Dans le proche infrarouge, où la contribution de la

diffusion décroît significativement et où l'extinction est certainement dominée par l'absorption, le facteur d'amplification de l'extinction n'excède pas un facteur 2 pour le plus gros apport de coating ($T = 130^{\circ}\text{C}$), ce qui est cohérent avec les valeurs observées dans la littérature (Bueno et al., 2011, Cross et al., 2010, Khalizov et al., 2009, Schnaiter et al., 2005). Le facteur d'amplification de l'extinction dans la gamme visible est plus élevé dû à la contribution croissante de la diffusion. Cette observation a aussi été mise en évidence par Liu et al. (2016). Dans leur approche numérique, ils ont constaté une amplification de la diffusion à 632 nm plus importante qu'à 266 et 1064 nm, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux.

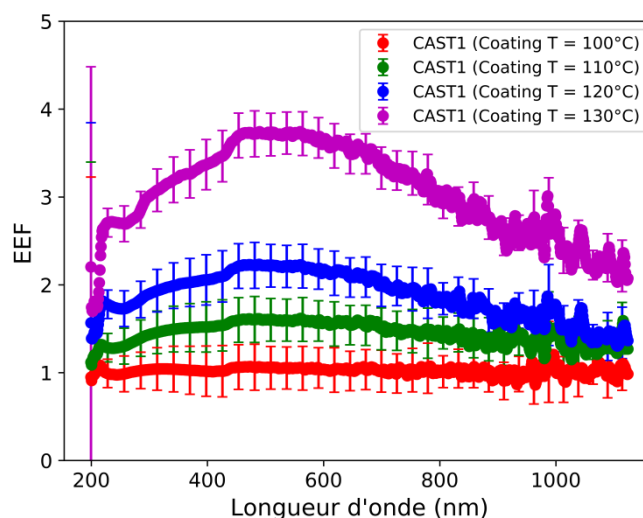


Figure 64 : Exemple de l'évolution du facteur d'amplification spectral de l'extinction.

La Figure 65 présente les facteurs de l'amplification de l'extinction maximum relevés sur la gamme spectrale 200-1100 nm en fonction de la température du dispositif de coating et pour les différentes sources de nanoparticules. Quelle que soit la nature de la particule, on observe une augmentation croissante du facteur d'amplification liée à la température du dispositif. La longueur d'onde pour laquelle le maximum de l'amplification de l'extinction est atteinte est reportée sur la Figure 66 pour les cinq points de fonctionnement. On constate que cette longueur d'onde ne dépend pas de l'épaisseur de coating. En revanche elle dépend de la source d'aérosol. En considérant les incertitudes liées à la détermination de la longueur d'onde pour laquelle le maximum de l'amplification est atteint, on peut en déduire que la position du maximum d'amplification est corrélée à la taille des sphérules primaires. En effet, pour le PALAS et le CAST4 dont le diamètre des particules primaires sont les plus petits, le maximum de l'amplification de l'extinction est obtenu pour les plus faibles longueurs d'ondes. Par contre, pour le CAST2 et CAST3 qui possèdent de grands diamètres de particules primaires, le maximum est atteint pour de grandes longueurs d'ondes. Ainsi, il semble que le paramètre pilotant la localisation du maximum d'extinction dans le spectre visible est piloté par le diamètre des sphérules primaires.

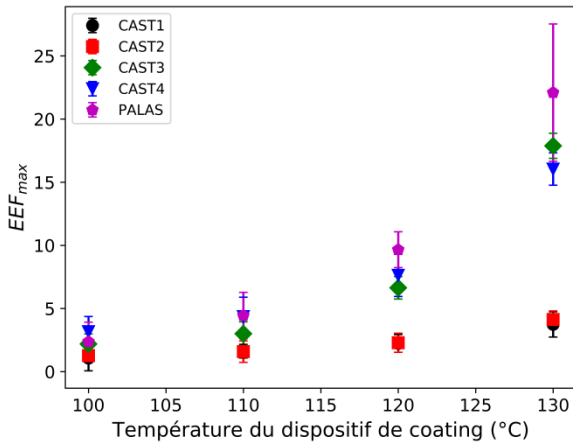


Figure 65 : Evolution du maximum du facteur d'amplification de l'extinction avec l'ajout de coating pour des nanoparticules de nature différente

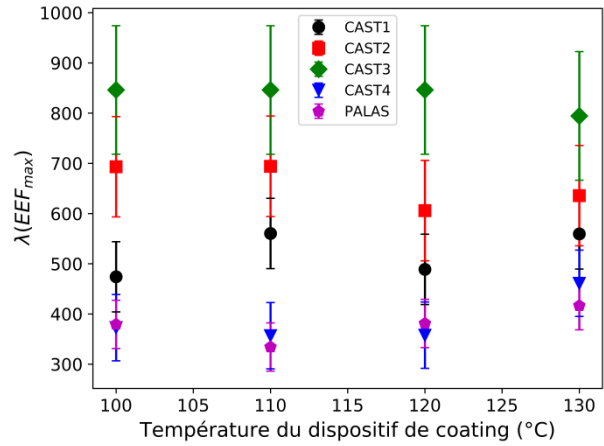


Figure 66 : Evolution de la longueur d'onde à laquelle de maximum de l'amplification de l'extinction est atteint avec l'ajout de coating pour des nanoparticules de nature différente

4.3.3 Extinction spécifique

La mesure optique de la fraction massique ou volumique d'aérosols carbonés est fréquemment assurée par l'exploitation du coefficient d'extinction de la lumière (mesure de transmittance, loi de Beer-Lambert). C'est d'ailleurs la méthode généralement utilisée pour étalonner les mesures d'incandescence induite par laser (Axelsson et al., 2001, Vander Wal, 2009). La justification de cette approche réside dans le fait que, pour des particules petites devant la longueur d'onde (régime de Rayleigh), l'absorption (qui est souvent considérée prépondérante dans l'extinction lumineuse) est proportionnelle à la fraction volumique d'aérosol. Le coefficient de proportionnalité dépend de la longueur d'onde et du coefficient $K_e = 6\pi E(m)$ traduisant la dépendance à l'indice optique (Williams et al., 2007, Wu et al., 1997, Zhu et al., 2002).

$$K_{ext} = \frac{K_e f_v}{\lambda} \quad \text{Eq 71}$$

Il est possible de déterminer ce coefficient en mesurant la concentration massique C_s de l'aérosol. Ceci peut se faire par pesée gravimétrique ou par microbalance (TEOM dans notre cas). Dans ce cas, la relation devient :

$$K_{ext} = \frac{K_e C_s}{\rho_p \lambda} \quad \text{Eq 72}$$

avec ρ_p la masse volumique du matériau. On définit généralement l'extinction spécifique de l'aérosol comme sa capacité à éteindre la lumière par unité de masse :

$$\sigma_s(\lambda) = \frac{K_{ext}(\lambda)}{C_s} = \frac{K_e}{\rho_p \lambda} \quad \text{Eq 73}$$

Ainsi, la mesure d'extinction spécifique traduit de la variabilité de l'indice optique (K_e) et nous souhaitons ici déterminer l'impact du coating sur ce paramètre. Ceci afin de savoir si la mesure de l'extinction reste pertinente pour l'étalonnage de la LII ou pour la mesure de fraction volumique en conditions atmosphériques (lorsque les particules sont recouvertes de coating dans l'atmosphère).

La Figure 67 reporte les spectres d'extinction spécifique pour le CAST1 sans et avec coating pour différentes températures du dispositif de coating. La dépendance spectrale de l'extinction spécifique présentée sur la

Figure 67 est typique de nanoparticules de suie avec un maximum dans la gamme UV et une décroissance spectrale en loi de puissance. Les valeurs d'extinctions spécifiques sont en bon accord avec les valeurs obtenues pour des particules de suie Diesel (Schnaiter et al., 2006, Schnaiter et al., 2003). On remarque également sur ce graphe que l'ajout d'un coating a un impact relativement faible sur l'extinction spécifique en particulier dans la gamme visible (400-800 nm pour le CAST1). Il semble que le fort impact du coating sur l'amplification de l'extinction soit compensé par l'augmentation de la masse ajoutée. Parallèlement, cela indique que, sur cette gamme spectrale, la variation de la masse volumique des particules enrobées soit compensée par une diminution similaire de la fonction d'absorption $E(m)$. Cependant, l'effet de compensation semble moins efficace dans la gamme spectrale UV et dans une moindre mesure dans le proche infra-rouge.

Ces résultats sont d'un intérêt certain en ce qui concerne la métrologie des aérosols atmosphériques, que ce soit pour l'interprétation de la mesure d'extinction ou pour l'exploitation de la technique LII en conditions atmosphériques.

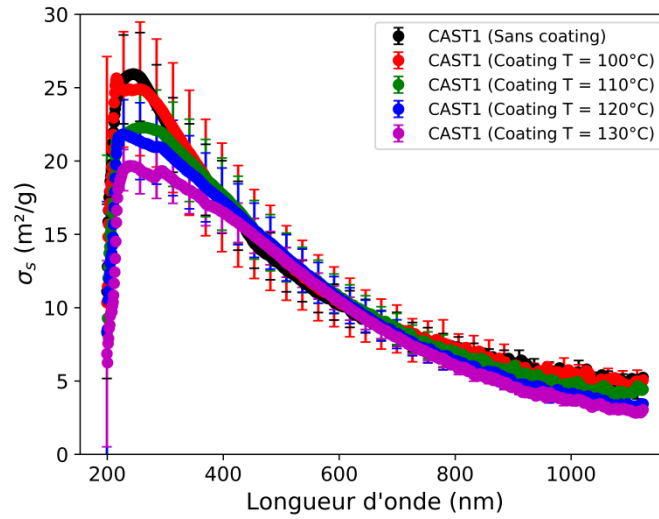


Figure 67 : Exemple de mesures d'extinction spécifique pour le CAST1 avec différents apports de coating.

Il est désormais reconnu que la décroissance spectrale de l'absorption sur la gamme spectrale 400-1100 nm est un indicateur du taux de composés organiques présent dans la particule (OC/TC) (Bescond et al., 2016, Kirchstetter et al., 2004, Schnaiter et al., 2006, Smith et al., 2015, Widmann et al., 2005). Cette décroissance est généralement caractérisée par l'utilisation du paramètre appelé Angström exponent (ξ) obtenu par la modélisation de la section efficace d'absorption par une loi de puissance telle que :

$$C_{abs}(\lambda) \propto \lambda^{-\xi} \quad \text{Eq 74}$$

Puisque dans notre cas il s'agit de mesures d'extinction, généralisons le concept à la définition d'un *Extinction Angström exponent* (ξ_{ext}) :

$$\sigma_s(\lambda) = \sigma_{s,ref} \times \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \right)^{-\xi_{ext}} \quad \text{Eq 75}$$

Où λ_{ref} est une longueur d'onde choisie arbitrairement (ici, $\lambda_{ref} = 600 \text{ nm}$) et $\sigma_{s,ref}$ est l'extinction spécifique correspondant à la longueur d'onde de référence. La longueur d'onde minimum pour laquelle on peut considérer cette modélisation valide est adaptée suivant le point de fonctionnement (par exemple, 600 nm).

pour le CAST1). Il faut aussi noter que pour cette gamme spectrale, et d'autant plus dans le proche infra-rouge, la contribution de la diffusion peut devenir faible suggérant que ξ_{ext} tend vers ξ .

La Figure 68 montre la dépendance de l'extinction Angström exponent à l'apport de coating et ceci pour les différents matériaux de base. En premier lieu, en observant ξ_{ext} pour les différents points de fonctionnement sans coating ($T = 20^\circ\text{C}$), on remarque une hiérarchisation de ξ_{ext} liée au taux de composés organique initialement présent dans les particules fraîches (OC/TC). En effet, pour le CAST3, le point de fonctionnement le plus organique initialement (OC/TC = 87%), la valeur de ξ_{ext} est proche de 3 (forte dépendance spectrale de l'extinction) tandis que le point de fonctionnement le moins organique, PALAS (OC/TC = 4%) montre une valeur de ξ_{ext} de 1 (décroissance en $1/\lambda$). Ainsi, l'évolution de ξ_{ext} pour les particules sans coating est bien corrélée avec le rapport OC/TC des particules. L'ajout d'un coating de matériau organique entraîne une augmentation globale du rapport OC/TC. Par conséquent, on s'attend à une augmentation de ξ_{ext} avec l'ajout de coating. Ce phénomène est bien observé pour les particules initialement faiblement organiques comme le PALAS ou le CAST1. Ce constat est en accord avec les résultats obtenus par Saathoff et al. (2003b) sur des particules de PALAS. En effet, ils observent un Angström exponent passant de 1 à 2.3 pour une épaisseur de coating de 10 nm. Par contre, pour des particules avec un fort rapport OC/TC (comme le CAST3 par exemple), on observe une décroissance de ξ_{ext} .

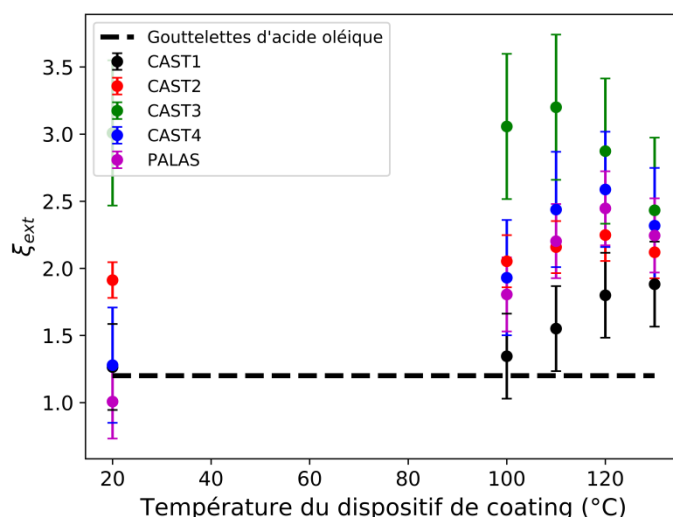


Figure 68 : Evolution de l'Extinction Angström exponent en fonction de l'apport de coating pour des nanoparticules de natures différentes

Enfin, il apparaît sur la Figure 68 que l'augmentation de l'apport de coating tend à produire une dépendance spectrale similaire quelle que soit la nature de la particule d'origine (convergence de ξ_{ext} vers une même valeur), ce qui est associé à une coloration visuelle similaire pour les forts ajouts de coating, ce qui n'est pas le cas pour les particules fraîchement générées (Figure 69).

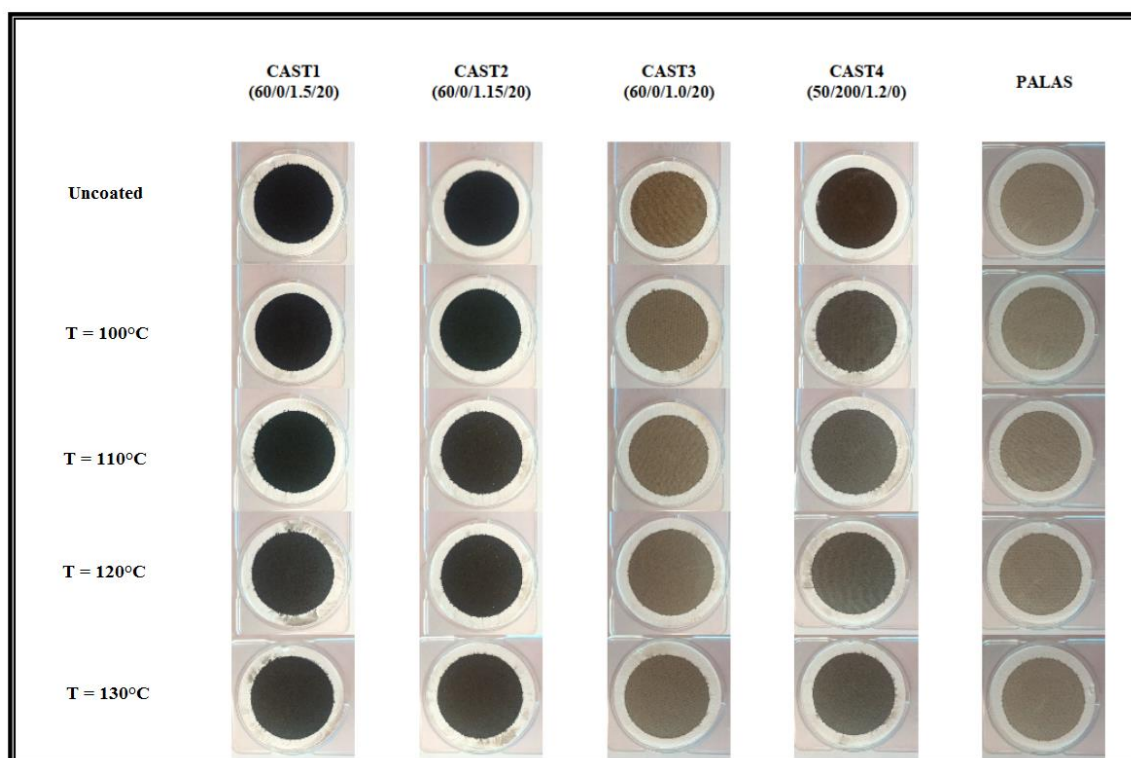


Figure 69 : Dépôt sur filtres de quartz des nanoparticules de suie de références avec différents apports de coating.

4.4 Diffusion statique monochromatique de la lumière à 532 nm

4.4.1 Montage et protocole

Une représentation schématique de l'installation expérimentale permettant des mesures de diffusion statique monochromatique de la lumière est présentée sur la Figure 70.

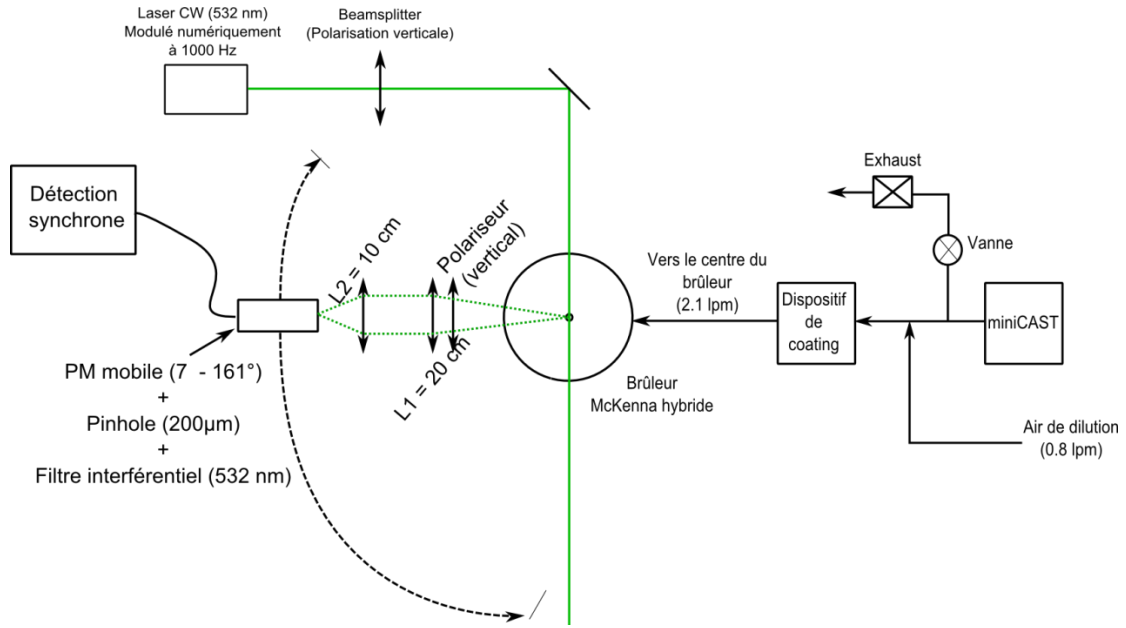


Figure 70 : Schéma de l'expérience de diffusion élastique monochromatique angulaire

Les mesures ont été réalisées sur le point de fonctionnement CAST1 sans ou avec coating uniquement. Les mesures ont été calibrées en intensité suivant le protocole décrit en Section 3.6.1.

4.4.2 Dépendance angulaire des sections efficaces de diffusion

Les sections efficaces de diffusion absolues sont obtenues en normalisant le coefficient de diffusion absolu par la concentration en nombre totale déduite des mesures SMPS.

$$C_{vv}(\theta) = \frac{K_{vv}(\theta)}{N_{tot}} \quad \text{Eq 76}$$

D'après la RDG-FA, la section de diffusion (verticale-verticale) pour un aérosol monodisperse peut se modéliser ainsi :

$$\frac{dC_{vv}^{agg}(\theta)}{d\Omega} = C_{vv,0} f(qR_g^*, D_f) \quad \text{Eq 77}$$

Avec $C_{vv,0}$ la section efficace de diffusion vers l'avant ($\theta = 0^\circ$) (globalement proportionnelle au volume au carré de la particule) et $f(qR_g^*, D_f)$ le « structure factor » défini par Dobbins and Megaridis (1991) tel que :

$$f = \begin{cases} \exp\left(\frac{-(qR_g^*)^2}{3}\right) \text{si}(qR_g^*)^2 \leq \frac{3}{2}D_f & \text{(Régime de Guinier)} \\ \left(\frac{3}{2e} \frac{D_f}{(qR_g^*)^2}\right)^{\frac{D_f}{2}} \text{si}(qR_g^*)^2 > \frac{3}{2}D_f & \text{(Régime de Puissance)} \end{cases} \quad \text{Eq 78}$$

En modélisant les sections efficaces de diffusion absolues par une loi du type $C_{vv,0} f(qR_g^*, D_f)$, il est possible d'estimer la dimension fractale (D_f), un rayon de giration équivalent monodisperse (R_g^*) et la section efficace de diffusion vers l'avant ($C_{vv,0}$).

La Figure 71 présente quelques exemples de cette modélisation des sections efficaces de diffusion (verticale-verticale) des particules de suie CAST1 avec différents apports de coating. On remarque tout d'abord que même avec l'ajout d'un coating de matière organique non-absorbant, les sections efficaces de diffusion restent modélisables par une loi de type $C_{vv,0} f(qR_g^*, D_f)$.

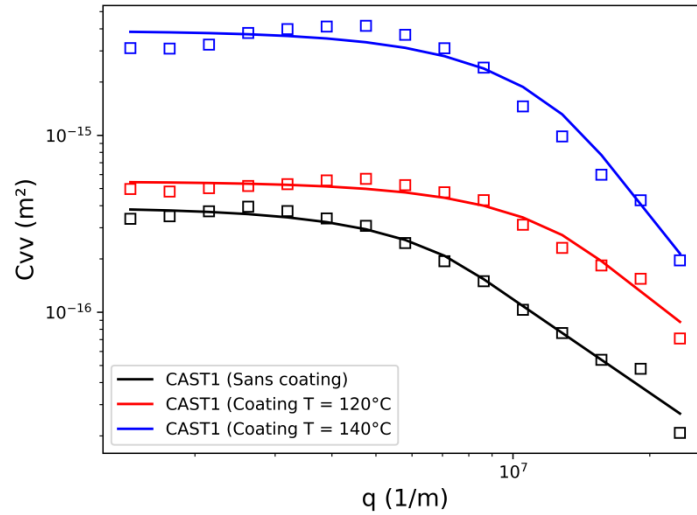


Figure 71 : Exemples de sections efficaces de diffusion modélisées par une loi du type $C_{vv,0} f(qR_g^*, D_f)$. Evolution des sections efficaces de diffusion de nanoparticules de CAST1 avec l'ajout de coating.

La Figure 72 représente l'évolution du paramètre $C_{vv,0}$ pour les particules CAST1 en fonction de l'apport de coating obtenu à partir de la modélisation des sections efficaces de diffusion (VV) angulaire à 532 nm. On remarque une importante amplification de la diffusion avant en polarisation verticale-verticale avec l'ajout de coating. En effet, pour l'apport de coating le plus important ($T = 140^\circ\text{C}$), on atteint une amplification de la diffusion (VV) vers l'avant d'un facteur supérieur à 15 par rapport aux particules de suie CAST1 sans coating. Ce phénomène de forte amplification de la diffusion avec de tels facteurs a déjà été observé expérimentalement en diffusion totale (Soewono, 2013, Zhang et al., 2008). En effet, contrairement à l'absorption, dont le facteur d'amplification ne dépasse pas 2, on observe pour la diffusion des amplifications plus importantes et a priori sans phénomène de saturation comme pour l'absorption.

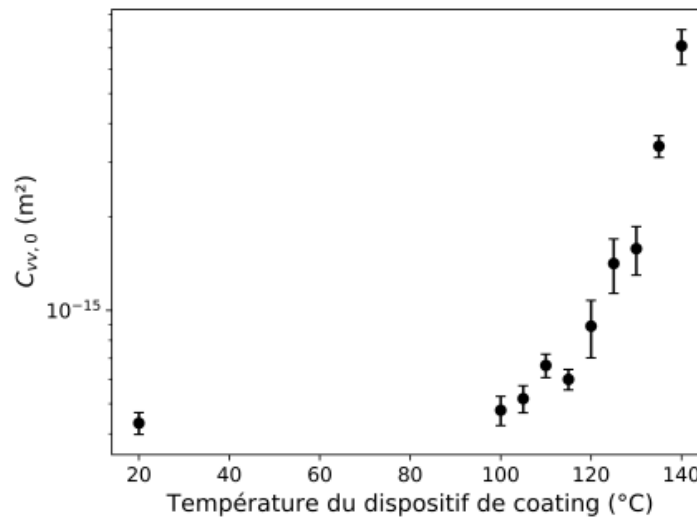


Figure 72 : Evolution de la section efficace de diffusion (VV) vers l'avant à 532 nm du CAST1 avec l'ajout de coating

La Figure 73 représente l'évolution du rayon de giration équivalent monodisperse des particules de suie CAST1 avec différents apports de coating. Contrairement au diamètre de mobilité électrique, le rayon de giration est un paramètre purement géométrique et donc son interprétation est plus directe.

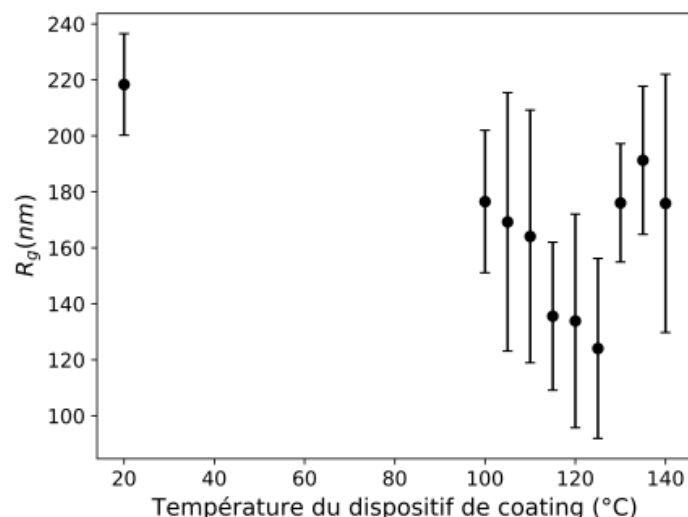


Figure 73 : Evolution du rayon de giration équivalent monodisperse du CAST1 avec l'ajout de coating

On observe, dans un premier temps, qu'avec de faibles ajouts de coating ($T < 125^\circ\text{C}$), le diamètre de giration diminue. Cette chute du diamètre de giration confirme donc bien un phénomène de restructuration des particules malgré l'apport de masse associé à l'ajout d'un coating et renforce les observations déjà effectuées sur l'évolution du diamètre de mobilité électrique et de la densité effective. A partir d'un certain apport de coating ($T > 125^\circ\text{C}$), le diamètre de giration augmente suggérant que le coating a terminé de combler les interstices et commence à former un sphéroïde de diamètre croissant.

Le dernier paramètre issu de la modélisation des sections efficaces de diffusion (VV) est la dimension fractale (Figure 74). A noter qu'en absence de multidiffusion, ce paramètre est également un indicateur de la structure morphologique des particules. En effet, une pente du signal diffusé en représentation log-log pouvant atteindre la valeur de -4 peut être observée dans le cas d'une sphère (régime de porod). Pour un agrégat très compact (régime de puissance) formant une sorte de boule, la pente (opposée de la dimension fractale) peut atteindre -3 (Sorensen, 2001). Dans le cas des particules de suie du CAST1, la dimension fractale passe de 1.76, caractéristique de ce point de fonctionnement sans coating, à presque 2.5 pour les particules avec le plus fort taux de coating. Cette augmentation de la dimension fractale obtenue optiquement révèle de la restructuration et de l'ajout du coating formant quasiment une gouttelette nanométrique.

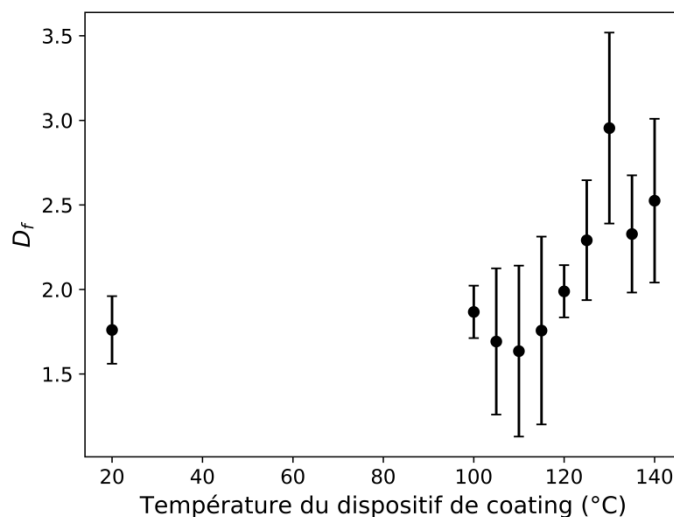


Figure 74 : Evolution de la dimension fractale du CAST1 avec l'ajout de coating

4.5 Diffusion spectrale

4.5.1 Montage et protocole

Une représentation schématisée de l'installation expérimentale permettant des mesures de diffusion statique spectrale de la lumière est montrée sur la Figure 75. Les mesures sont obtenues sur la gamme spectrale (500-700 nm) et réalisées pour trois angles de diffusion (7-20 et 90°).

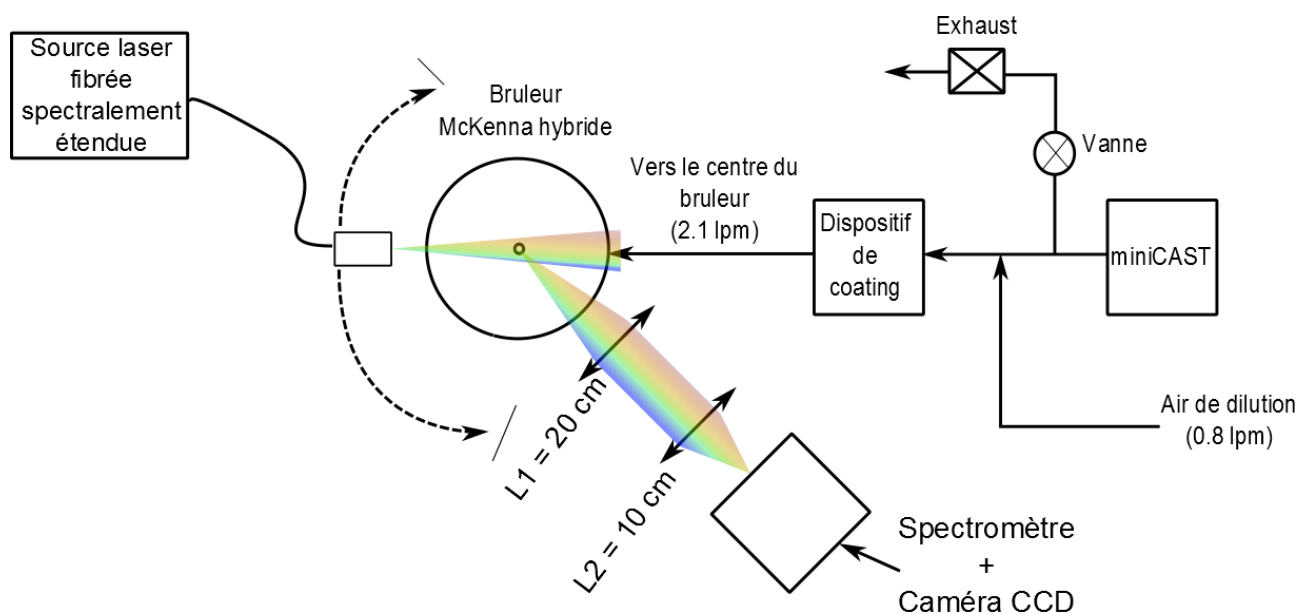


Figure 75 : Schéma de l'expérience de diffusion élastique spectrale et angulaire (en vue de dessus)

Les mesures ont été réalisées sur les particules CAST1 sans et avec coating et ont été calibrées en intensités par le protocole décrit en Section 3.6.2.

4.5.2 Sections efficaces de diffusion spectrale

La Figure 76 montre une comparaison de la section efficace de diffusion (VV) obtenue en diffusion angulaire statique de la lumière (532 nm, avec étalonnage sur billes de latex, Section 3.6.1) et celles obtenues spectralement (500-700 nm, étalonnage avec sphère intégrante, Section 3.6.2) à 3 angles de diffusion (7 – 20 – 90°) avec les deux protocoles associés à ces diagnostics. On remarque que les ordres de grandeurs ainsi que la dépendance angulaire sont bien retrouvés. Cependant, il semble qu'il y ait une erreur systématique entre ces deux mesures. En effet on observe un facteur 1.8 entre la section efficace angulaire à 532 nm obtenue en diffusion monochromatique et celle obtenue spectralement. En considérant que le protocole d'étalonnage réalisé sur la diffusion angulaire monochromatique (532 nm) est plus fiable (faisant appel à moins de grandeurs mesurées telles que des surfaces), nous avons décidé de recalcr les mesures spectrales sur les mesures à 532 nm (Figure 77).

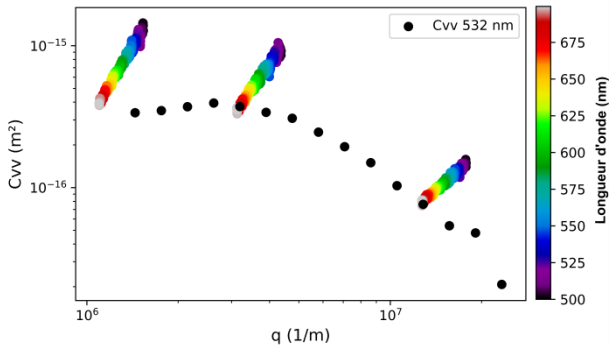


Figure 76 : Comparaison des sections efficaces de diffusion (vertical-vertical) angulaires spectrales et à 532 nm sur le CAST1 sans coating.

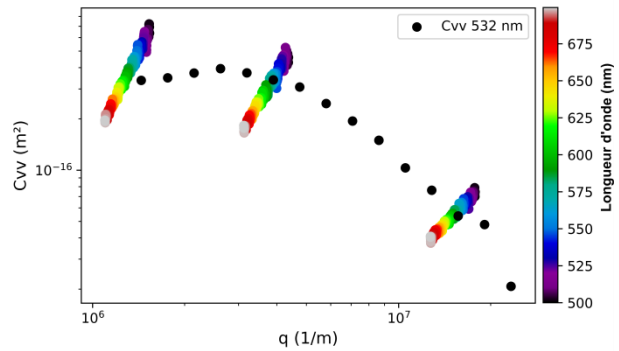


Figure 77 : Comparaison des sections efficaces de diffusion (verticale-verticale) angulaires spectrales et à 532 nm sur le CAST1 sans coating. La mesure spectrale est recalée sur la mesure à 532 nm (division d'un facteur 1.8).

Comme pour les mesures angulaires réalisées à 532 nm, il est possible de modéliser les sections efficaces (VV) spectrales avec une loi de type :

$$C_{vv}(\lambda) = C_{vv,0}(\lambda)f(qR_g^*, D_f) \quad \text{Eq 79}$$

Cependant, contrairement aux mesures de diffusion angulaire effectuées pour un certain nombre d'angles, pour la mesure spectrale, seuls 3 angles ont été considérés limitant le nombre de paramètres pouvant être recherchés pour chaque longueur d'onde. Sachant que la dimension fractale ne dépend pas de la longueur d'onde (en tout cas en l'absence de multidiffusion), on impose la dimension fractale obtenue en diffusion angulaire monochromatique à 532 nm ($D_{f,532}$) pour la modélisation:

$$C_{vv}(\lambda) = C_{vv,0}(\lambda)f(qR_g^*, D_{f,532}) \quad \text{Eq 80}$$

La Figure 78 représente l'évolution de la section efficace de diffusion (VV) avant (angle 0°) sur la gamme spectrale (500-700 nm) en fonction de l'apport de coating sur les nanoparticules CAST1. Dans un premier temps, on remarque une amplification de façon similaire aux observations faites à 532 nm. Par ailleurs, on remarque les sections efficaces de diffusion sont importantes pour les petites longueurs d'ondes, ce qui est typique des nanoparticules de suie (diffusion Rayleigh en $1/\lambda^4$). Ainsi, ce phénomène est conservé avec l'ajout de coating mais la dépendance spectrale semble changer (pentes différentes sur la Figure 78). Ceci

peut, s'expliquer en partie par un changement de la fonction de diffusion $F(m)$ mais aussi par une augmentation de la diffusion multiple due à l'ajout de coating.

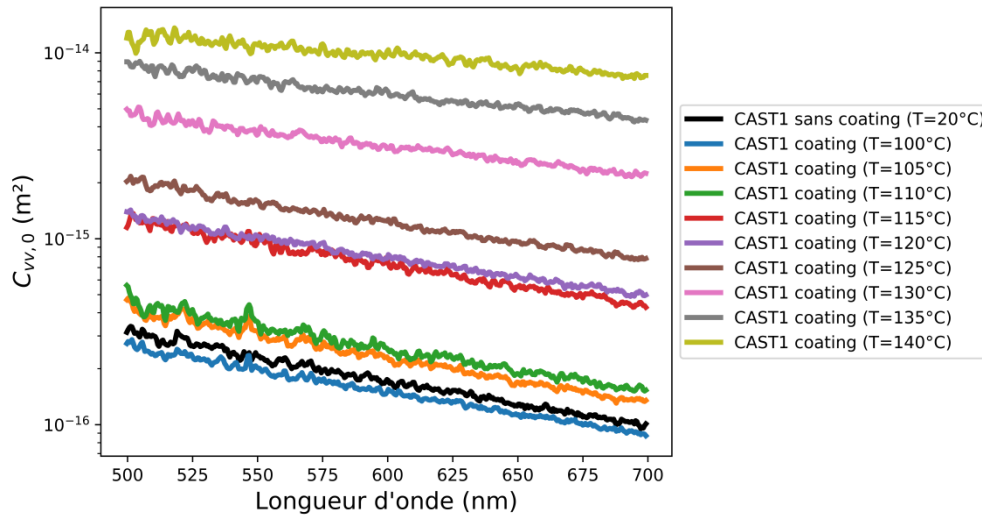


Figure 78 : Evolution de la section efficace de diffusion (vertical-vertical) spectrale vers l'avant du point de fonctionnement CAST1 avec différents apports de coating.

La Figure 79 montre l'amplification spectrale de la diffusion (VV) vers l'avant pour le CAST1 avec différents apports de coating. On observe tout d'abord que le facteur d'amplification peut dépasser un facteur de 10 pour les apports de coating les plus importants (températures de coating élevées). De plus, on remarque que, à ajout de coating égal et relativement conséquent ($T > 110^\circ\text{C}$), le facteur d'amplification est d'autant plus grand que la longueur d'onde augmente. Ceci n'est pas vérifié pour les plus faibles épaisseurs de coating.

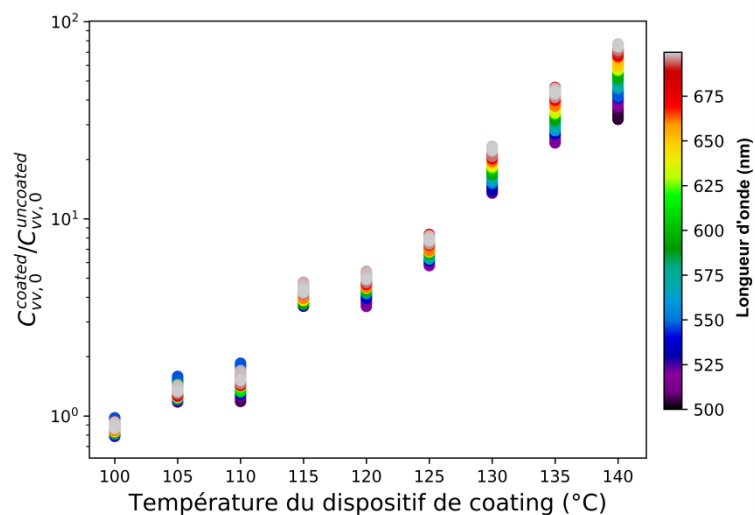


Figure 79 : Evolution de l'amplification de la diffusion (VV) avant pour le CAST1 avec l'ajout de coating

4.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, des mesures non optiques (masse, diamètre de mobilité, densité effective) et optiques (turbidimétrie, diffusion angulaire monochromatique ou spectrale) ont été réalisées sur des particules de référence de nature très différentes recouvertes ou non d'un coating d'acide oléique variable. Ces mesures ont mis en évidence divers phénomènes liés à l'ajout d'une gangue de composés organiques comme par exemple la restructuration. Ce phénomène a été observé par différentes méthodes (diminution du diamètre de mobilité par SMPS, augmentation du mass-mobility exponent par couplage CPMA-DMA). Pour la première fois, ce phénomène a été confirmé par une méthode purement optique, la diffusion angulaire. Ce diagnostic optique fait apparaître trois paramètres, la section efficace de diffusion (VV) avant, la dimension fractale et le rayon de giration. Ces deux derniers sont directement reliés à la compacité et à la taille de la particule. En effet, une augmentation de la dimension fractale de la particule de suie avec l'ajout de coating (augmentation de la température du dispositif de coating) traduit d'une compacité croissante qui peut être causée par le phénomène de restructuration ou bien la formation d'une gouttelette de composés organiques. Le deuxième paramètre (le rayon de giration équivalent monodisperse R_g^*) quant à lui est un paramètre purement géométrique et confirme de manière certaine ce phénomène de restructuration. En effet, R_g^* diminue pour de faible ajout de coating pour ensuite augmenter pour des ajouts de matière plus conséquents.

D'un point de vue propriétés radiatives, plusieurs phénomènes marquants sont à retenir. Le premier concerne les mesures d'extinction spectrale et le second la diffusion angulaire-spectrale. Tout d'abord, les mesures de turbidimétrie ont mis en évidence une augmentation de l'extinction (augmentation des sections efficaces d'extinctions) avec l'ajout de coating. Ces mesures ont mis en évidence une amplification de l'extinction qui dépend de la longueur d'onde. L'amplification spectrale de l'extinction se caractérise par un maximum d'amplification à une longueur d'onde variable selon la nature de la particule de base étudiée et semblant être corrélée au diamètre de la particule primaire (D_p) de la suie. Plus D_p est grand, plus le maximum de l'amplification de l'extinction est atteint pour de grandes longueurs d'onde. A contrario, même si une amplification de l'extinction est observée, l'extinction spécifique quant à elle, ne semble pas être modifiée de manière significative, suggérant que l'extinction est amplifiée dans les mêmes proportions que l'ajout de masse. Enfin, la modélisation de l'extinction spécifique sur la gamme spectrale VIS-NIR par une loi de puissance fait apparaître le terme ξ_{ext} qui rend compte de la dépendance spectrale de l'extinction (absorption en considérant la diffusion négligeable). Ce paramètre est connu pour être corrélé au taux de composé organique (OC/TC) présent au sein de la particule, ce qui s'est confirmé dans ce chapitre. Par contre, l'évolution de ce paramètre a montré, de manière surprenante, que l'ajout de coating entraîne une dépendance spectrale asymptotique identique quelle que soit la nature de la particule de base.

En ce qui concerne la diffusion, des mesures angulaires et spectrales étalonnées en intensité ont permis de déterminer pour la première fois, des sections efficaces de diffusion (VV) spectrale sur la gamme 500-700 nm. Ces mesures ont confirmé, comme attendu, une amplification de la diffusion (VV) vers l'avant qui peut attendre des facteurs supérieurs à 15 pour des ajouts de coating les plus importants. Cependant, l'approche spectrale a montré que cette amplification peut dépendre de la longueur d'onde. Cette dépendance spectrale peut être expliquée par une variation de la fonction de diffusion $F(m)$ ou bien par le phénomène de multidiffusion qui serait influencé par la longueur d'onde.

Dans ce chapitre, l'impact d'un coating d'acide sur les propriétés morphologiques et radiatives de particules de suie a été mis en avant. Cependant, l'ajout de coating, piloté par la température du dispositif de coating, se limite à une quantification par l'augmentation de la masse relative. Cette quantification ne permet pas de lier l'évolution de ces phénomènes à une épaisseur caractéristique de coating. Un paramètre caractérisant une épaisseur de coating permettrait une analyse plus fine et une mise en comparaison avec des résultats numériques. De même, l'utilisation d'un modèle analytique prenant en compte les différentes tendances observées expérimentalement (polydispersion, restructuration, variations spectrales...) permettrait d'obtenir des informations supplémentaires comme les fonctions d'absorption $E(m)$ et de diffusion $F(m)$.

Chapitre 5 Morphologie et propriétés radiatives : Analyse détaillée

Dans le chapitre précédent, il a été montré que l'ajout d'un coating d'acide oléique pouvait provoquer une modification des distributions en taille (SMPS), une restructuration morphologique (SMPS, densité effective, diffusion angulaire), un accroissement de l'extinction et de la diffusion de la lumière par ces particules. Cependant, ces résultats n'ont pu être reliés quantitativement à l'évolution des propriétés radiatives des particules recouvertes d'un coating, ce qui est l'objectif principal de la présente étude. L'objectif du présent chapitre est donc, dans un premier temps, de comparer/valider par l'expérience les résultats simulés numériquement par l'équipe encadrante puis, dans un second temps, d'aboutir, si cela est possible, à une formulation analytique la plus simple possible de l'impact de l'ajout d'un coating organique sur les propriétés radiatives des particules de suie. Ce second objectif vise à permettre une caractérisation du coating ajouté via des diagnostics optiques et d'alimenter les modèles climatiques actuels.

Pour atteindre ces objectifs, il convient, tout d'abord, de quantifier l'apport de coating en termes d'épaisseur. A ce jour, l'évaluation de l'apport de coating se limite à la quantification du changement de diamètre ou de masse de la particule en ayant recours à une hypothèse de diamètre équivalent sphérique. Ainsi, la détermination d'une épaisseur de coating n'est valable que dans le cas où le volume de coating est bien supérieur au volume de la particule de base. Cette approche est difficilement applicable à de petits apports de coating qui représentent pourtant une étape intermédiaire à la formation de gouttes de matériau de coating.

En ce qui concerne l'évaluation des propriétés radiative des particules contenant des composés organiques ou recouvertes d'un coating, des méthodes numériques rigoureuses peuvent être utilisées. Le coût de calcul de ces méthodes est souvent en relation avec le réalisme recherché. Du plus simple au plus sophistiqué, on peut citer Mie, Core-shell Mie (rapide mais utilisant l'équivalence sphérique), GMM / T-matrix (limités à des agrégats de particules sphériques ou de géométries simples) et DDA (qui autorise la prise en compte de morphologies complexes). En premier lieu, on constate qu'aucune validation n'a jusqu'ici été menée entre l'expérience et ces simulations pour des matériaux recouverts de coating. Enfin, sachant qu'il n'est pas envisageable d'intégrer des calculs complexes et coûteux dans les codes climatiques, nous souhaitons envisager la possibilité de généraliser l'emploi de la RDG-FA à des particules recouvertes de coating. Cette méthode possède l'avantage d'être analytique et donc facilement intégrable dans des modèles climatiques. Néanmoins, à ce jour, aucune étude, que ce soit expérimentale ou numérique, ne permet de savoir si la RDG-FA est toujours valable lorsque l'on ajoute une épaisseur de coating.

5.1 Présentation et validation numérique du modèle d'épaisseur de coating

Dans cette section, nous proposons un modèle simplifié permettant l'estimation d'une épaisseur de coating. Dans ce modèle simplifié, on considère que les agrégats sont formés par des particules primaires en contacts ponctuels (voir Figure 80).

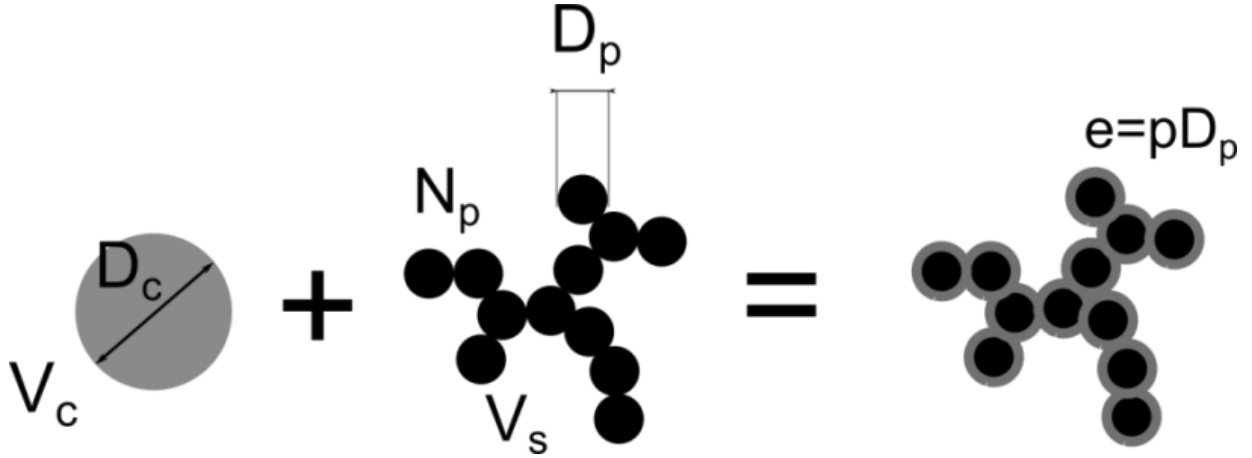


Figure 80 : Schéma de principe d'agrégats fractals recouverts de coating

Par conséquent, il est possible de déterminer un volume de la particule de base (sans coating) par la relation :

$$V^s = \frac{\pi D_p^3}{6} \overline{N_p} \quad \text{Eq 81}$$

Où D_p est le diamètre des particules primaires et $\overline{N_p}$ le nombre moyen de particules primaires constituant l'agrégat. Du fait de la polydispersion des particules primaires, nous considérons le diamètre géométrique ($D_{p,geo}$) et le nombre modal de particules primaires ($N_{p,modal}$) (voir Tableau 4). Les valeurs de $D_{p,geo}$ reportés dans le Tableau 4 ont été déterminés par analyse de clichés MET en utilisant une méthode automatique décrite par Bescond et al. (2014).

De même, la surface de la particule de base peut être approximée par :

$$S^c = \pi D_p^2 \overline{N_p} \quad \text{Eq 82}$$

En considérant un recouvrement uniforme des particules primaires par une fine couche de coating, on peut évaluer le volume de coating pour un agrégat donné par approche linéarisée :

$$V^c = S^c \times e \quad \text{Eq 83}$$

Avec e étant l'épaisseur de coating.

Cette approximation est valable pour $e/D_p < 1$, la limite de validité de cette approche sera discutée plus tard dans ce manuscrit.

Dans une précédente étude réalisée par notre groupe (Liu et al., 2016), la quantification de l'épaisseur de coating a été menée via l'introduction d'un paramètre sans dimension ($p = e/D_p$). Le cas $p = 100\%$ correspond à une épaisseur de coating égale au diamètre des particules primaires. Ainsi, le volume de coating peut être exprimé tel que :

$$V^c = \pi p D_p^3 \overline{N_p} \quad \text{Eq 84}$$

Finalement, il peut être montré aisément que le rapport entre le volume de coating et le volume de la particule de base est tel que :

$$\frac{V^c}{V^s} = 6p \quad \text{Eq 85}$$

Il apparaît que ce rapport ne dépend théoriquement que de l'épaisseur de coating.

De même, en définissant un diamètre équivalent en volume de coating (diamètre d'une sphère pour lequel le volume correspond au volume de coating ($V^c = \frac{\pi D_c^3}{6}$)) et en la combinant avec l'équation du volume de coating (Eq 84), on peut montrer facilement que :

$$\frac{D^c}{D_p} = (6p\overline{N_p})^{(1/3)} \quad \text{Eq 86}$$

Contrairement au rapport des volumes (V^c/V^s), ce rapport dépend de l'épaisseur de coating mais aussi du nombre de sphérules de base.

La Figure 81 reporte l'évolution de D^c/D_p en fonction de V^c/V^s . Les résultats du modèle simplifié sont représentés en traits continus et sont obtenus en faisant varier l'épaisseur de coating pour des agrégats ayant un nombre modal de particules primaires $N_{p,modal}$ égal à 1, 30, 70 et 130.

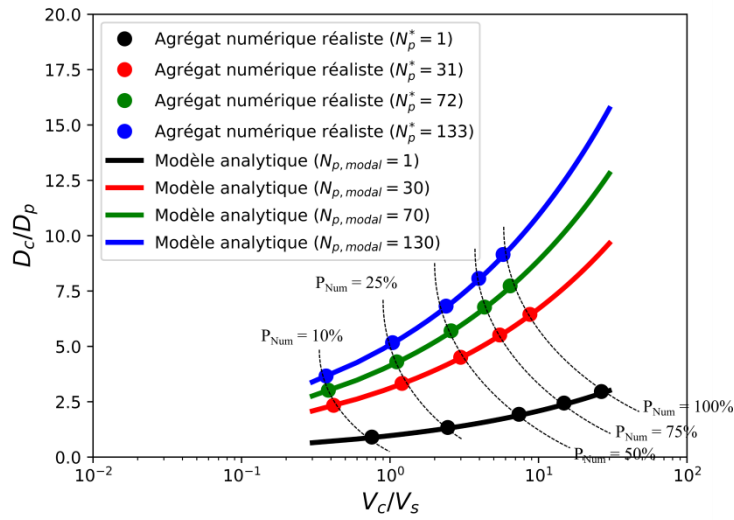


Figure 81 : Comparaison du modèle analytique simplifié et des calculs numériques sur des agrégats réalistes

Afin de valider les relations précédentes, les résultats pour des agrégats numériques aux morphologies réalistes sont également reportés sur la Figure 81. Ces agrégats ont été générés numériquement dans une étude antérieure pour différentes tailles de particules de base (exprimés en N_p^* , représentant le nombre de particules primaires en équivalent massique de l'agrégat, voir (Yon et al., 2015a) pour plus de détails) et avec différentes épaisseurs de coating ($p_{num} = 0, 10, 25, 50, 75, 100\%$, voir (Liu et al., 2016) et la Figure 82). Notons que la morphologie des agrégats numériques est basée sur celle produite par le miniCAST dans les conditions du point de fonctionnement CAST1. De même, le modèle analytique est tracé afin de correspondre au CAST1 ($D_{p,geo} = 26.6 \text{ nm}$).

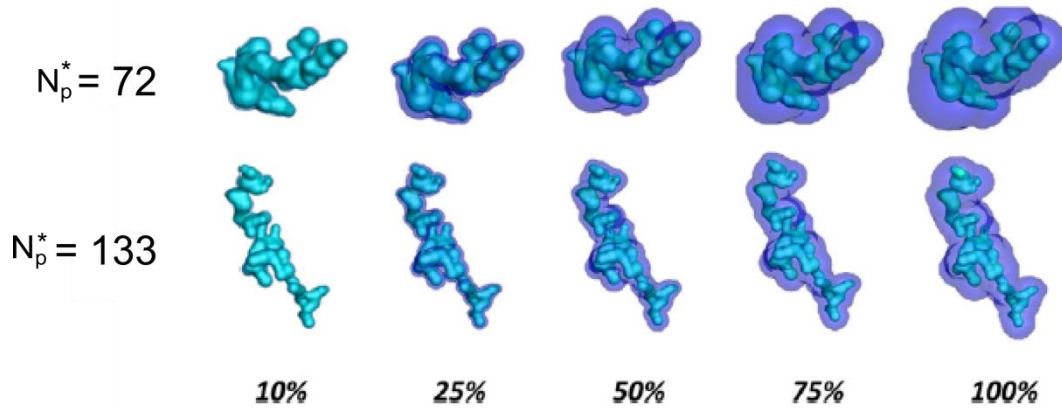


Figure 82 : Agrégats numériques réalistes issus de Liu et al. (2016)

On remarque que le modèle analytique simple proposé ici et les données issues des agrégats numériques réalistes sont en très bons accords alors même que le modèle simplifié ne considère pas le recouvrement partiel des sphérules (necking et overlapping). D'après le modèle, l'épaisseur de coating peut être déterminée en interprétant l'abscisse de chaque point de la figure comme égale à $6p$. Cependant, il faut noter que pour les agrégats numériques, le rapport des volumes V^c/V^s varie avec la taille de l'agrégat pour une épaisseur donnée, surtout pour les agrégats constitués d'un faible nombre de sphérules (p_{num} représenté en traits discontinus noirs). Par conséquent, une erreur entre le modèle analytique et les données numériques apparaît surtout pour les petits agrégats (N_p faibles).

Afin d'évaluer l'erreur sur l'évaluation du paramètre p , on se propose de comparer la valeur de p évaluée par le modèle analytique simple et la valeur réelle du paramètre pour les agrégats numériques réalistes (p_{num}). Par exemple, pour l'agrégat numérique correspondant à $N_p^* = 72$, les erreurs relatives $\left(\frac{|p-p_{num}|}{p_{num}}\right)$ obtenues sont respectivement 30, 32, 18, 1, 2% pour $p_{num} = 10, 25, 50, 75$ et 100%. L'erreur relative semble acceptable compte tenu des hypothèses émises (particules primaires uniformément recouvertes et en point de contact). Néanmoins, il semble que l'erreur relative augmente substantiellement pour des petits agrégats. En effet, pour un paramètre $p_{num} = 75\%$, les erreurs relatives par rapport au modèle analytique simple sont respectivement 223, 24, 1, 2% pour $N_p^* = 1, 31, 72$ et 133.

Notre explication réside dans le fait que notre modèle a tendance à sous-estimer le volume de coating ajouté autour d'une sphère isolée (faible N_p , effet de la linéarisation) mais que le recouvrement des sphérules observé pour les agrégats a tendance à compenser cette erreur, expliquant le bon accord observé pour les plus gros agrégats.

5.2 Application du modèle : détermination de l'épaisseur de coating

5.2.1 Principe

Expérimentalement, les mesures de masse des particules (TEOM ou CPMA) ainsi que la connaissance du diamètre des particules primaires permettent d'évaluer les rapports V^c/V^s et D^c/D_p :

$$\frac{V^c}{V^s} = \frac{\rho^s \Delta m}{\rho^c m^s} \quad \text{Eq 87}$$

$$\frac{D^c}{D_p} = \frac{1}{D_p} \left(\frac{6\Delta m}{\pi \rho^c} \right)^{(1/3)} \quad \text{Eq 88}$$

Avec $\rho^s = 1543 \text{ kg/m}^3$ la masse volumique de la particule de base, $\rho^c = 895 \text{ kg/m}^3$ la masse volumique du matériau de coating, m^s la masse de la particule de base (mesure TEOM ou CPMA sans coating) et Δm la

masse de coating ajoutée (soustraction de la mesure avec et sans coating). Ainsi, pour chaque température de la chambre de coating (affectant l'apport de coating), on représente le rapport D^c/D_p en fonction de V^c/V^s (voir cercles noirs sur la Figure 83 pour le point de fonctionnement CAST1 polydispersé). Sur cette figure, on reporte également la courbe issue de notre modèle pour $N_{p,modal} = 70$ ainsi que le résultat obtenu pour l'agrégat numérique réaliste $N_p^* = 72$.

Les résultats expérimentaux semblent en bon accord avec le modèle analytique ($N_{p,modal} = 70$) et l'agrégat numérique réaliste ($N_p^* = 72$). De même, la conversion de la distribution de taille SMPS du point de fonctionnement CAST1 en nombre de particules révèle une taille modale $N_{p,modal}(CAST1) = 66$ (voir Annexe B), ce qui est en très bonne concordance avec le modèle analytique.

Une fois cette figure tracée, on détermine le paramètre de coating p en projetant les points sur l'axe des abscisses grâce à la relation $V^c/V^s = 6p$ dont l'étude de sensibilité précédente a montré un bon accord pour les particules agrégées.

Compte tenu de l'accord entre les données expérimentales et de l'étude de sensibilité réalisée avec les agrégats numériques réalistes, on peut en conclure que le modèle analytique permet l'estimation d'une épaisseur de coating pour une population de particules donnée.

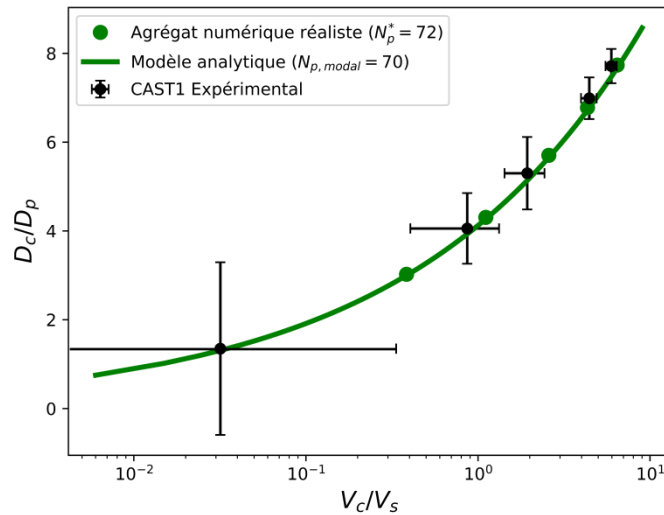


Figure 83 : Exemple d'application du modèle analytique pour la détermination de l'épaisseur de coating sur le CAST1.

5.2.2 Application aux nanoparticules CAST et PALAS

Dans cette section, le modèle analytique présenté en Section 5.1 est appliqué afin d'évaluer une épaisseur de coating pour les différents points de fonctionnement (CAST1, CAST2, CAST3, CAST4 et PALAS GfG1000) avec différentes températures du dispositif de coating.

La Figure 84 présente l'évolution de l'épaisseur de coating ainsi déduite du modèle analytique ($e = pD_p$) pour les différents points de fonctionnement. On remarque que, hormis le point de fonctionnement CAST3 (OC/TC = 87%), l'épaisseur de coating semble uniquement dépendre de la température du dispositif de coating et donc de la concentration de vapeur. Or, on note que l'étude de sensibilité réalisée dans la section 5.1 a montré que la détermination du paramètre p n'était pas valide pour de petits agrégats ($N_{p,modal}$ faibles) ce qui est précisément le cas du point de fonctionnement CAST3 ($N_{p,modal}(CAST3) = 38$). Ainsi, il semble que l'épaisseur de coating ne dépend pas significativement de la composition, de la taille et de la morphologie du matériau de base.

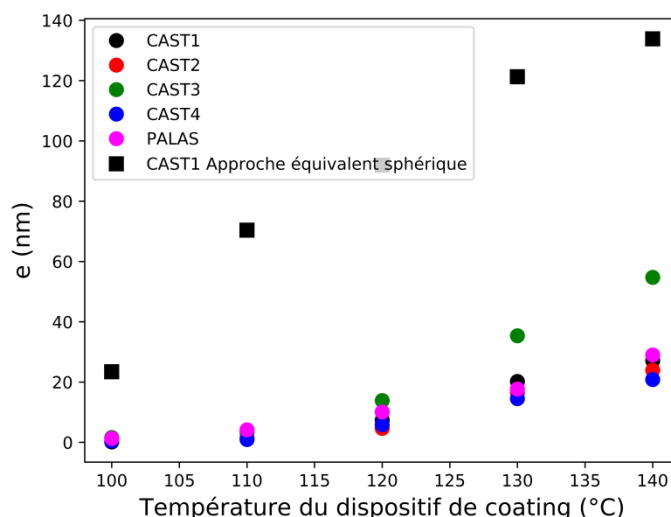


Figure 84 : Evolution de l'épaisseur de coating en fonction de la température du dispositif de coating en appliquant le modèle analytique pour différents points de fonctionnement et avec des propriétés morphologiques différentes

La nature de la particule de base (rapport OC/TC) ne semble pas influencer l'épaisseur de coating et cette observation peut être expliquée par le fait qu'une fois que la première couche de coating est déposée, la particule de base n'est plus en contact avec la vapeur de coating et donc n'a plus d'importance pour l'ajout de matière postérieure.

On observe enfin que l'augmentation de la température de la chambre de coating produit un apport de coating variable pouvant atteindre 30 nm (pour le CAST 1). Sur cette figure, les carrés noirs représentent l'épaisseur de coating obtenue en considérant une approche sphérique (Cœur-Coquille) proposée par Slowik et al. (2007). On voit que cette approche produit des épaisseurs bien plus importantes, ce qui s'explique par le fait que de considérer une particule sphérique réduit considérablement la surface de contact de la suie de base avec la vapeur de coating.

L'élaboration d'un tel modèle de coating permettant l'estimation d'une épaisseur de coating est une étape clé dans ce manuscrit. En effet, la connaissance d'une épaisseur caractéristique du coating rend possible la comparaison de données expérimentales avec des approches numériques. Nous verrons dans les sections suivantes que ce modèle d'épaisseur est à la base de l'élaboration d'une théorie analytique de calcul des propriétés optiques de particules avec coating (RDG-FA étendue).

Nous avons vu également que l'ajout de coating tend à modifier la structure de la particule passant d'un agrégat fractal à un objet de plus en plus compact pour tendre jusqu'à une particule quasi-sphérique. En général, cette restructuration est associée à un taux d'accroissement de masse des particules. Cependant, il est judicieux de se demander si pour une épaisseur de coating donnée, la restructuration dépend de la taille de la particule.

5.3 Quantification de la restructuration

Dans le chapitre précédent, les mesures de masse volumiques effectives ont mis en évidence une restructuration morphologique des particules. Nous voulons ici tirer parti du modèle d'épaisseur de coating afin d'évaluer une évolution quantitative de la dimension fractale avec ajout de composés organiques. Le protocole est le suivant :

- Evaluer le nombre de sphérules présentes dans l'agrégat équivalent de l'ensemble polydispersé
- En déduire un diamètre équivalent volumique des particules
- Interpréter les mesures de masse volumiques effectives sous forme de facteurs de formes à l'aide du diamètre équivalent volumique
- Analyser les courbes de facteurs de formes en termes de variations des dimensions fractales.

En reprenant le modèle d'épaisseur de coating développé en Section 5.1, à savoir un volume de particule de suie fixé par N_p , D_p , un volume de coating fixé par N_p , D_p , p et les mesures de masses volumiques (couplage CPMA-SMPS), il est possible de quantifier la restructuration en fonction de l'épaisseur de coating et de la taille de la particule.

Pour un diamètre de mobilité (D_m) donné, le CPMA mesure une masse (m_{CPMA}). En tenant compte des masses volumiques de la suie de base ($\rho^s = 1543 \text{ kg.m}^{-3}$ pour le CAST1) et du matériau de coating ($\rho^c = 895 \text{ kg.m}^{-3}$ pour l'acide oléique), on a :

$$m_{CPMA} = \rho^s V^s + \rho^c V^c = \rho^s \frac{N_p \pi D_p^3}{6} + \rho^c N_p \pi p D_p^3 \quad \text{Eq 89}$$

Ainsi, pour un diamètre de mobilité donné, une épaisseur de coating p fixée (déterminée par le protocole développé dans la section précédente) et moyennant la connaissance du diamètre initial des sphérules primaires (D_p), on peut estimer un nombre de particule primaire (N_p) permettant de conduire à la masse mesurée. On peut noter que ce nombre de particule primaire constituant l'agglomérat est ainsi obtenu sans présupposer d'une dimension fractale (D_f).

Une fois le nombre de sphérules ainsi déterminé, il est possible de calculer le volume occupé par une particule ainsi sélectionnée par le CPMA :

$$V_{CPMA} = V^s + V^c = \frac{N_p \pi D_p^3}{6} (1 + 6p) \quad \text{Eq 90}$$

On en déduit naturellement un diamètre de volume équivalent de la particule :

$$D_{ev} = D_p N_p^{1/3} (1 + 6p)^{1/3} \quad \text{Eq 91}$$

Enfin, nous avons vu en section 2.2.2 que le facteur de forme (shape factor) se définissait à partir d'un diamètre de mobilité et du diamètre de volume équivalent sphérique :

$$\chi_{exp} = \frac{D_m}{C_c(D_m)} \frac{C_c(D_{ev})}{D_{ev}} \quad \text{Eq 92}$$

Ainsi, en combinant les équations Eq 91 et Eq 92, on peut déterminer pour chaque épaisseur de coating un facteur de forme χ . Les évolutions de ce *dynamic shape factor* en fonction de la taille de la particule CAST1 pour différentes épaisseurs de coating (p variable) sont reportées dans la Figure 85.

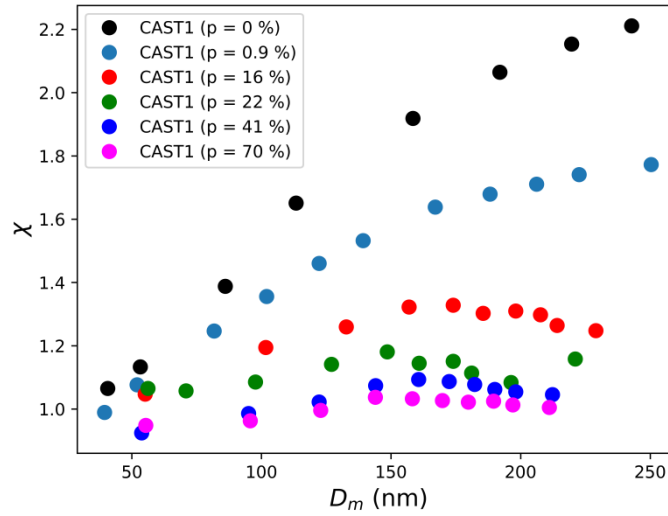


Figure 85 : Évolution du shape factor en fonction de la taille des particules de CAST1 pour différents apports de coating

Tout d'abord, on observe pour toutes les épaisseurs de coating un shape factor proche de 1, c'est-à-dire un comportement quasi-sphérique. Ceci est attendu puisqu'il faut un certain nombre de sphérules pour consolider la nature fractale des agrégats. Ensuite, on observe une croissance importante de ce paramètre avec le diamètre des particules pour le cas sans coating. Les valeurs ainsi obtenues sont en bon accord avec la littérature (Slowik et al., 2007), renforçant l'idée que la méthodologie mise au point pour déterminer ce paramètre est consistante. Ensuite, on observe que, pour un diamètre de mobilité donnée, plus l'épaisseur de coating augmente, plus le shape factor diminue, tendant vers 1, attestant que la restructuration tend à compacter les particules et que l'ajout de coating tend à produire un objet proche d'une sphère.

L'observation du shape factor tendant vers 1 est similaire à l'observation des courbes de *mass-mobility exponent* D_{fm} tendant vers 3 (Section 4.2). Il est intéressant d'observer pour une épaisseur de coating donnée une croissance puis une décroissance du paramètre χ . Cela atteste que la restructuration semble plus aisée pour les particules les plus grandes, ce qui peut s'expliquer par le plus grand volume de « vide » accessible pour les grosses particules fractales, offrant plus d'espace à la restructuration.

Ainsi, l'évolution du paramètre χ révèle une restructuration globale de la suie (y compris de son ensemble de base, sans coating). Nous nous proposons maintenant de quantifier cette restructuration de base à l'aide d'une dimension fractale. Ceci présentant l'intérêt, comme expliqué en Chapitre 2, de n'être lié qu'aux propriétés morphologique et non thermodynamiques comme le *shape factor* ou le *mass-mobility exponent*.

Pour ce faire, nous nous reposons sur les résultats d'interprétation de mesures de masse volumiques effectives par Yon et al. (2015b) décrit en Section 2.2.2 adapté pour exprimer un shape factor (Chapitre 1, Section 2.2.2, Eq 12). Cela conduit à la relation suivante, valable pour un agrégat fractal, sans coating :

$$\chi = \frac{C_c(D_{ev})}{C_c(D_p)} N_p^{\frac{\Gamma}{D_f} - \frac{1}{3}} \quad \text{Eq 93}$$

En considérant notre modèle de coating défini précédemment, on peut supposer que l'agrégat recouvert de coating contient toujours le même nombre de sphérules mais que le diamètre de ces dernières est augmenté de $2p$ par la présence du coating (soit $2pD_p$). Ainsi, pour les objets recouverts d'un coating, on peut considérer la formulation suivante :

$$\chi = \frac{C_c(D_{ev})}{C_c(D_p(1 + 2p))} N_p^{\frac{\Gamma}{D_f} - \frac{1}{3}} \quad \text{Eq 94}$$

A partir de cette formulation et des courbes de *dynamic shape factor* (Figure 85), sachant que le nombre de sphérules est déterminé à partir du protocole décrit en Annexe B, il devient possible de déterminer, pour chaque épaisseur de coating, une dimension fractale. Les résultats ainsi obtenus sont présentés en Figure 86.

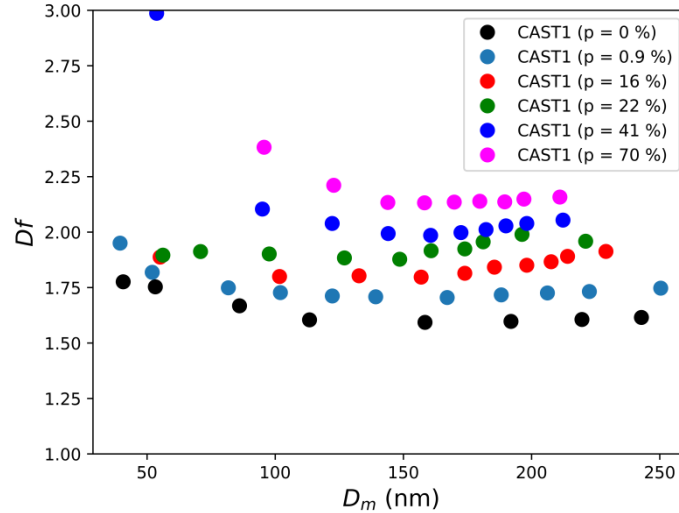


Figure 86: Évolution de la dimension fractale en fonction de la taille des particules de CAST1 pour différents apports de coating

On note sur la Figure 86 que pour de faibles diamètres de mobilité, la dimension fractale augmente. Ceci s'explique par le fait que lorsque le diamètre de mobilité diminue, la forme globale de la particule tend vers une sphère et donc une dimension fractal de 3. On remarque également que pour un diamètre de mobilité plus élevé (> 100 nm), la dimension fractale ne semble plus dépendre de la taille de la particule.

La Figure 87 reporte les valeurs des dimensions fractales du CAST1 en fonction de l'épaisseur de coating déterminées par les différentes méthodes, à savoir la méthode liée au shape factor (Figure 86), la méthode de diffusion angulaire à 532 nm (optique) (Figure 74) et le paramètre D_{fm} (CPMA-DMA) (Figure 61).

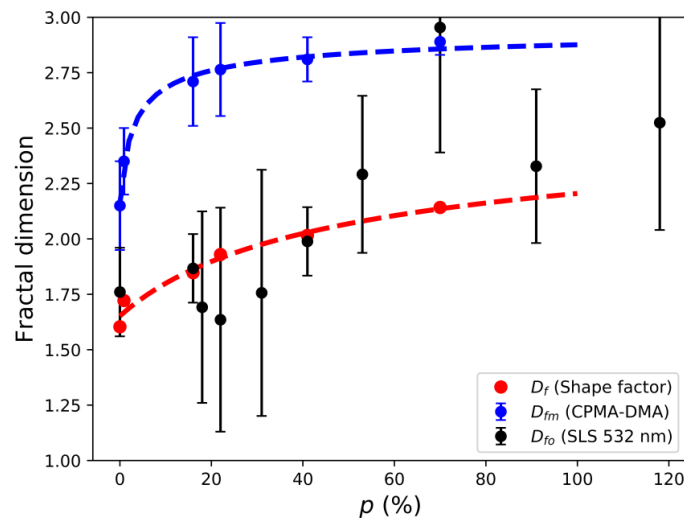


Figure 87 : Comparaison des dimensions fractales des particules CAST1 en fonction de l'épaisseur de coating obtenues par différentes méthodes. On notera que la dimension fractale obtenue par le Shape factor est une moyenne de D_f sur $D_m > 100$ nm.

On note sur la Figure 87 que les méthodes de détermination de la dimension fractale reposant sur le shape factor et la diffusion angulaire donnent des résultats relativement similaires tandis que la méthode basée sur le couplage CPMA-DMA fournit une dimension fractale bien supérieure. Cette différence entre D_f et

D_{fm} était attendu et est causée par la non proportionnalité entre le diamètre de mobilité et le diamètre de giration (Section 2.2.2)

5.4 Détermination d'une masse volumique, d'une fraction de volume

L'élaboration de modèles asymptotiques comme la RDG-FA dans notre cas, nécessite la connaissance de la masse volumique des particules. Il faut donc évaluer ce paramètre ainsi que sa dépendance au paramètre p (ajout de coating). En se basant sur une approche simplifiée de particules primaires recouvertes uniformément d'un coating et en contact ponctuel décrite dans la Section 5.1, on peut évaluer la masse volumique moyenne de la particule avec coating telle que :

$$\rho_{theo}^t = \frac{m^t}{V^t} = \frac{\rho^s V^s + \rho^c V^c}{V^s + V^c} = \frac{\rho^s + \rho^c 6p}{1 + 6p} \quad \text{Eq 95}$$

L'exposant « t » représente la particule de suie avec coating (totale), « s » représente la particule de suie sans coating et « c » représente le matériau de coating seul. ρ correspond à la masse volumique, V au volume et p l'épaisseur de coating exprimé en pourcentage du diamètre de la particule primaire sans coating. On peut noter que l'évaluation de la masse volumique ne dépend pas du nombre de particules primaires constituant l'agrégat puisque l'apport de coating est relatif à chaque sphérule. Cette expression théorique de la masse volumique moyenne en fonction de p est comparée avec la masse volumique moyenne déterminée expérimentalement sur la base des mesures CPMA-SMPS (Section 4.2). En effet, des mesures de masses volumiques effectives sur des particules sans coating (« s ») et avec coating (« t ») ont été réalisées et ont montré que :

$$m^s = a^s D_m^{D_{fm}^s} \quad \text{Eq 96}$$

$$m^t = a^t D_m^{D_{fm}^t} \quad \text{Eq 97}$$

Et donc, la masse volumique moyenne de la particule avec coating peut être déterminée par l'expression suivante :

$$\overline{\rho_{exp}^t} = \frac{\overline{m^t}}{\overline{V^t}} = \frac{\overline{a^t D_m^{D_{fm}^t}}}{\overline{V^s} + \overline{V^c}} = \frac{\overline{a^t D_m^{D_{fm}^t}}}{\frac{\overline{a^s D_m^{D_{fm}^s}}}{\rho^s} + \frac{\left(\overline{a^t D_m^{D_{fm}^t}} - \overline{a^s D_m^{D_{fm}^s}} \right)}{\rho^c}} \quad \text{Eq 98}$$

Les barres représentent des grandeurs moyennées, c'est-à-dire pondérées par la distribution de taille SMPS. Le dénominateur permet d'exprimer le volume de suie de base à partir de la mesure de masse sans coating et de la densité de la suie de base ($\overline{V^s}$) puis le volume de coating ajouté déduit de la différence des masses avec et sans coating divisé par la masse volumique du revêtement.

La Figure 88 reporte la comparaison de la masse volumique moyenne des particules avec coating déterminée expérimentalement (Eq 98) et théoriquement (Eq 95) avec les hypothèses du modèle de coating simplifié. On remarque que les hypothèses du modèle simplifié semblent permettre de modéliser correctement l'évolution de la masse volumique moyenne avec l'ajout de coating. On remarque également que la masse volumique moyenne passe de 1543 kg.m^{-3} pour les particules CAST1 sans coating ($p = 0\%$) et décroît avec l'augmentation de l'épaisseur de coating jusqu'à une valeur asymptotique qui vaut théoriquement 895 kg.m^{-3} et qui correspond à la masse volumique du matériau de coating. Enfin, la bonne corrélation entre le modèle simple et les mesures expérimentales renforce le fait que la détermination du paramètre p et donc de l'épaisseur de coating est valide.

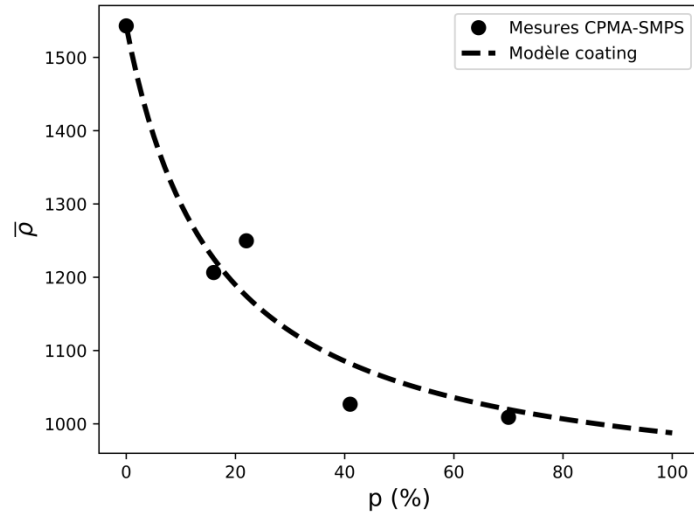


Figure 88 : Comparaison de la masse volumique moyenne obtenue expérimentalement avec celle déterminée à partir du modèle de coating pour le point de fonctionnement CAST1

En se basant sur les mêmes hypothèses, il est possible d'évaluer la fraction de volume de la particule de suie de base présente dans la particule avec coating telle que :

$$f_v^s = \frac{V^s}{V^s + V^c} = \frac{1}{1 + 6p} \quad \text{Eq 99}$$

Dans ce cas, on peut aussi observer que la fraction de volume de suie de base ne dépend pas du nombre de particules primaires (taille de la particule). Expérimentalement, on peut déterminer la fraction de volume de suie en se basant sur les mesures de densité effective telle que :

$$f_{v,exp}^s = \frac{\overline{V^s}}{\overline{V^s} + \overline{V^c}} = \frac{\frac{a^s}{\rho^s} \overline{D_{fm}^s}}{\frac{a^s}{\rho^s} \overline{D_{fm}^s} + \frac{\left(a^t \overline{D_{fm}^t} - a^s \overline{D_{fm}^s} \right)}{\rho^c}} \quad \text{Eq 100}$$

La Figure 89 présente l'évolution de la fraction de volume de suie présente dans l'agrégat en fonction de l'épaisseur de coating en se basant sur le modèle de coating présenté précédemment et les mesures expérimentales. Tout comme la Figure 88, on observe une bonne corrélation entre le modèle et les données expérimentales traduisant le fait que les hypothèses du modèle simplifiée semblent valables et que la détermination de l'épaisseur de coating valide.

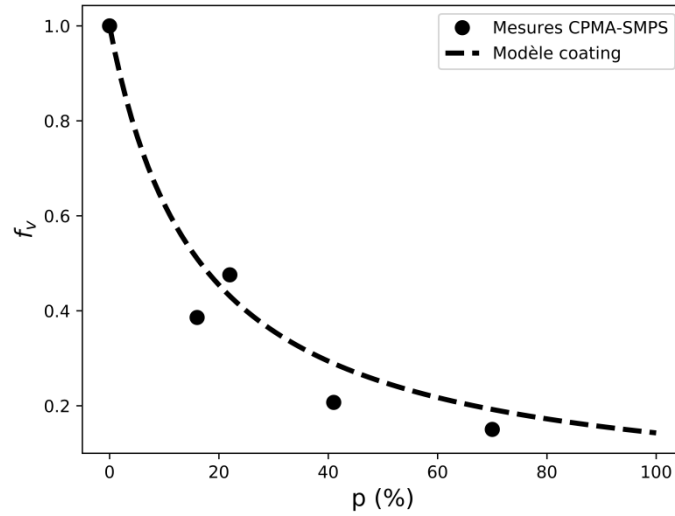


Figure 89 : Comparaison de la fraction de volume de suie fraîche dans l'agrégat recouvert de coating expérimentale avec celle déterminée à partir du modèle de coating pour le point de fonctionnement CAST1

5.5 Conversion $D_m - D_g$

La connaissance de la masse volumique de la suie recouverte et des courbes de densité effective ouvrent la possibilité de l'évaluation d'un volume moyen des particules recouvertes (ou non) d'un revêtement organique. La fraction volumique de suie de base permet en outre d'évaluer le volume de suie de base et de coating ajouté. Ceci sera utile en vue d'une interprétation des mesures optiques reposant sur une théorie de type Rayleigh pour laquelle l'élément clef est le volume de la particule. Cependant, nous avons vu en Section 4.4 que la distribution spatiale de la lumière dépend du rayon de giration des particules alors que les mesures de tailles ont été réalisées à l'aide du SMPS (diamètre de mobilité). Dès lors, il est important d'entrevoir une conversion entre ces deux diamètres. Cette tâche n'est déjà pas aisée pour des agrégats fractals, nous aspirons ici à parvenir à une relation également valable pour les objets recouverts d'un coating. Deux approches sont proposées dans les sections suivantes.

5.5.1 Approche 1 : Analyse d'agrégats virtuels réalistes

La loi fractale usuellement rencontrée est valable pour les agrégats sans coating. Elle exprime le nombre de particules primaires en fonction du rayon de giration normalisé par le rayon des particules primaires (R_g/R_p). Dans notre modèle de coating simplifié, on modélise le coating par une croissance du diamètre des particules primaires. Dans ce cas de figure, le nombre de particules primaires (ou de noyaux de condensations) est considéré inchangé avec l'ajout de coating et peut être déterminé en faisant le rapport de la masse totale de la particule par la masse d'une particule primaire avec coating :

$$N_n = \frac{6m^t}{\pi D_p^3 (\rho^s + 6p\rho^c)} \quad \text{Eq 101}$$

où N_n représente le nombre de noyaux (ou nombre équivalent de sphérules primaires N_p^* dans le cas sans coating). Afin de déterminer une loi fractale pour les objets recouverts de coating, une fois de plus, nous allons avoir recours aux agrégats réalistes utilisés pour l'étude numérique de coating (Liu et al., 2016). En effet, pour ces particules, nous disposons des volumes de suie de base, de coating ajouté et du rayon de giration (calculé à l'aide de la matrice d'inertie) et ceci pour différentes tailles d'agrégats ($N_p^*=1, 30, 72, 133, 220, 313$). Ainsi, nous reportons dans la Figure 90 le nombre de noyaux N_n en fonction du rayon de giration des particules normalisé par le rayon d'une particule primaire (non recouverte de coating). Sur cette figure, on observe qu'une loi fractale reste inchangée malgré l'ajout de coating. Cette loi fractale

$N_n = k_f \left(\frac{D_g}{D_p} \right)^{D_f}$ unifiée a pour paramètres $k_f \approx 2.2$ et $D_f = 1.85$. A noter que cela correspond à peu près aux paramètres fractals initialement utilisés pour générer ces particules ($k_f \approx 1.36$ et $D_f = 1.76$). Cette différence est certainement causée par le fait que les agrégats virtuels réalistes tiennent compte de l'overlapping et du necking entre les particules primaires. Il avait d'ailleurs été observé que même si l'ajout de coating modifiait la structure fractale individuelle (fonction d'autocorrélation de pair, facteur de structure en diffusion angulaire) cela n'affectait pas la structure fractale de la population (reposant sur la loi fractale) qui est en fait imposée par la génération initiale des agrégats (code DLCA). Ce résultat est cohérent avec l'unification trouvée dans la Figure 90.

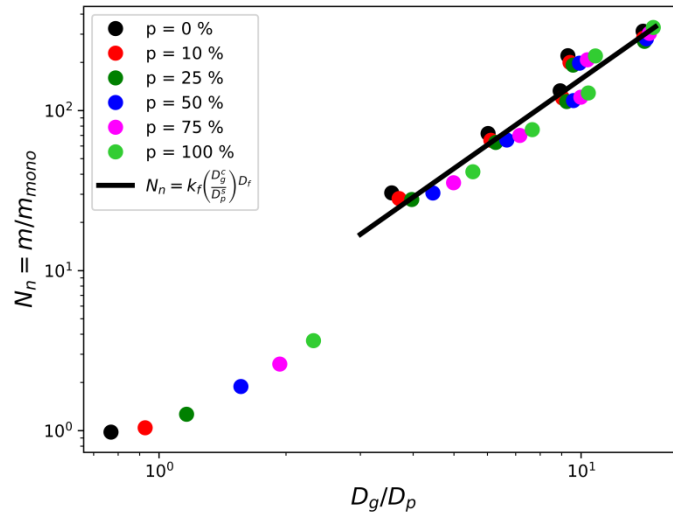


Figure 90 : Estimation d'une loi fractale étendue aux agrégats avec coating basée sur l'étude des agrégats numériques réalistes de Liu et al. (2016)

Finalement, en utilisant la loi fractale ainsi déterminée en se basant sur les agrégats numériques réalistes (caractéristique du CAST1 sans restructuration), on peut considérer que le rayon de giration des particules avec coating peut être déterminé à partir de la masse totale de la particule par l'équation suivante :

$$R_g = \frac{(D_p^s)^{1-3/D_f}}{2} \left(\frac{6a^t D_m^{D_f^t}}{k_f \pi (\rho^s + 6p\rho^c)} \right)^{1/D_f} \quad \text{Eq 102}$$

Cette relation peut donc être utilisée mais il faut considérer que le couple k_f, D_f peut être amené à varier au cours de la restructuration morphologique des particules.

5.5.2 Approche 2 : Utilisation d'un modèle de conversion $D_m - D_g$ adapté pour des agrégats avec coating

Comme expliqué dans la Section 5.3, la dimension fractale a été déduite des mesures de masse volumiques effectives en adaptant le modèle développé par Yon et al. (2015b) pour des particules avec coating. Par cette approche, en considérant la dimension fractale connue, le nombre de particules primaires (ou nombre de noyaux N_n) peut être déduit de la connaissance du diamètre de mobilité, du diamètre des sphères primaires augmentées de l'épaisseur de coating. Ce nombre de particules primaires obtenu est supposé inchangé avec l'ajout de coating $N_n = N_p$. Ainsi, l'application de la loi fractale à l'aide du diamètre des sphères dépourvues de coating nous informe du rayon de giration des particules sans revêtement :

$$R_g^s = \frac{D_p^s}{2} \left(\frac{N_p}{k_f} \right)^{1/D_f} \quad \text{Eq 103}$$

A noter que D_f et k_f ainsi obtenu représente les propriétés fractales de la particule sans coating mais qui a subi la restructuration induite par le coating.

La seconde étape consiste à évaluer le rayon de giration de la suie recouverte d'un coating à partir de celui de la particule nue précédemment obtenue. Pour ce faire, on rappelle, dans un premier temps, l'expression générique du rayon de giration :

$$R_g^2 = \bar{l}^2 + \frac{3}{5} R_p^2 \quad \text{Eq 104}$$

Dans cette expression, l est la distance au centre de masse de l'agrégat des différentes sphérules. Etant donné que la restructuration est déjà prise en compte (D_f et k_f), on peut admettre que le terme $\bar{l}^2$ n'est pas affecté par l'ajout de coating. Par conséquent, seul le deuxième terme de l'équation précédente est modifié. Ainsi, le rayon de giration de la particule avec coating peut être déterminé par :

$$R_g^{t^2} = R_g^{s^2} + \frac{3}{5} (R_p^{c^2} - R_p^{s^2}) \quad \text{Eq 105}$$

Finalement, en implémentant l'expression du diamètre de la particule primaire avec coating basée sur les hypothèses du modèle ($D_{pt} = D_{pb}(1 + 2p)$), l'expression du rayon de giration de la particule avec coating devient :

$$R_g^t = \frac{D_p^s}{2} \sqrt{\left(\frac{N_p}{k_f} \right)^{2/D_f} + \frac{3}{5} ((1 + 2p)^2 - 1)} \quad \text{Eq 106}$$

On peut remarquer que si $p = 0$ (pas de coating), on retrouve bien la loi fractale classique. Comme pour la première approche, le couple k_f, D_f doit être connu pour appliquer ce modèle.

5.5.3 Comparaison des deux approches

Nous avons vu dans la Section 4.4.2 qu'un rayon de giration équivalent monodispersé (R_g^*) a été déterminé à partir de mesures expérimentales de sections efficace de diffusion (vv) à 532 nm pour les particules de suie CAST1 avec différents taux de coating. La Figure 91 représente à nouveau ce résultat (valable pour le CAST1) mais cette fois-ci en fonction du paramètre p . Sur cette figure, la restructuration est bien observée pour un paramètre $p < 50\%$ environs (T=120°C) suivi d'une augmentation du rayon de giration pour des épaisseurs plus importantes.

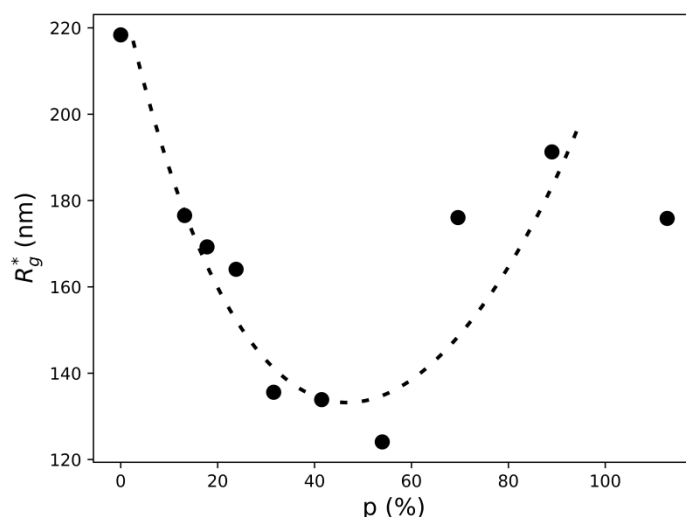


Figure 91 : Évolution du rayon de giration issu de la modélisation des mesures de C_{vv} à 532 nm en fonction du paramètre p obtenu en appliquant le modèle de coating aux particules de suie CAST1 avec coating.

Quelle que soit l'approche utilisée pour la détermination du rayon de giration à partir des mesures de masses et de distributions de taille, la dimension et le préfacteur fractal jouent un rôle important. L'évolution de la dimension fractale a été déterminée en début de ce chapitre (Section 5.3). Le préfacteur après restructuration morphologique demeure quant à lui inconnu. Nous nous proposons donc, à l'aide des deux approches présentées ci-avant, de déterminer le préfacteur fractal permettant de retrouver l'évolution du rayon de giration obtenu optiquement et présenté en Figure 91.

La Figure 92 présente les valeurs du préfacteur fractal obtenu à partir des deux approches pour le CAST1 avec différents apports de coating de façon à ce que les lois d'évaluations du rayon de giration Eq 102 et Eq 106 permettent de retrouver les rayons de giration équivalent monodispersé présentés en Figure 91.

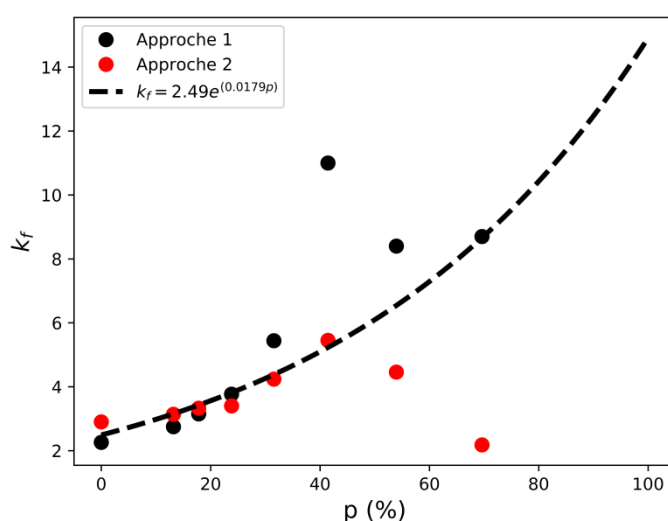


Figure 92 : Évolution du préfacteur fractal en fonction de l'épaisseur de coating sur le CAST1 en appliquant les deux approches de détermination du rayon de giration des particules recouvertes d'un coating.

Malgré des incertitudes croissantes avec l'ajout du coating, il semble que les deux approches de détermination d'un rayon de giration soient en bons accords puisqu'ils conduisent à des préfacteurs similaires, en particulier pour de faibles épaisseurs de coating. Ainsi, il semble que lors de la restructuration causée par le coating, la dimension fractale et le préfacteur augmentent de pair. Ceci peut être interprété par le fait que

le coating comble les interstices à l'échelle des sphérules. Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons l'évolution du préfacteur fractale issu de la modélisation des résultats produits par les deux approches correspondant à la courbe discontinue dans la Figure 92 ($k_f = 2,49e^{0,0179p}$ avec p exprimé en %). Nous exploiterons ainsi les variations de la dimension fractale et du préfacteur et utiliserons la relation déduite de l'approche 1 (Eq 102) pour déterminer un rayon de giration des particules recouvertes et restructurées morphologiquement.

5.6 RDG-FA appliquée aux particules recouvertes de coating : RDG-CFA

La modélisation précédemment proposée des particules recouvertes correspond à la formation d'un agglomérat de noyaux de condensation (cœur correspondant à une sphérule primaire de particules de suie recouverte d'une coquille de composés organiques). Nous avons vu précédemment qu'il était possible de quantifier la restructuration morphologique induite par le coating et de convertir des diamètres de mobilité en rayon de girations. Les diamètres de mobilités peuvent également être convertis en masse et en volume de suie et de coating ajoutés moyennant l'exploitation de la masse volumique effective et de la modélisation de la masse volumique des particules ainsi formées. Nous allons maintenant voir que nous disposons de tous les éléments nécessaires à l'interprétation des mesures de diffusion et d'extinction à l'aide d'une théorie asymptotique correspondant à la généralisation de la théorie Rayleigh Debye Gans for Fractal Aggregates (RDG-FA).

5.6.1 Réexpression de la RDG-FA en volume

Nous avons vu dans la Section 2.3.4 que la théorie de la RDG-FA permet la détermination des sections efficaces d'absorption et de diffusion lors de l'interaction élastique de la lumière avec des agrégats fractals :

$$C_{abs}^a = hN_p \frac{4\pi x_p^3}{k^2} E(m) \quad \text{Eq 107}$$

$$\frac{dC_{vv}^a}{d\Omega} = AN_p^2 \frac{x_p^6}{k^2} F(m) f(qR_g, D_f) \quad \text{Eq 108}$$

$$C_{sca}^a = AN_p^2 \frac{8\pi x_p^6}{3k^2} F(m) g \quad \text{Eq 109}$$

Avec h et A des facteurs correctifs du phénomène de diffusion multiple, non pris en compte dans la théorie RDG-FA. Ces paramètres ont notamment été introduit par Sorensen et al. (2018), Yon et al. (2014). Cette théorie est généralement exprimée en fonction de N_p et R_p , le nombre et le rayon des particules primaires constituant l'agrégat. La RDG-FA, repose intrinsèquement sur le fait que l'absorption est proportionnelle au volume de la particule et la diffusion au carré du volume:

$$C_{abs}^a = hV_{agg} \frac{6\pi E(m)}{\lambda} \quad \text{Eq 110}$$

$$\frac{dC_{vv}^a}{d\Omega} = AV_{agg}^2 \frac{9\pi^2 F(m)}{\lambda^4} f(qR_g, D_f) \quad \text{Eq 111}$$

$$C_{sca}^a = AV_{agg}^2 \frac{24\pi^3}{\lambda^4} F(m) g \quad \text{Eq 112}$$

Les mesures de masses volumiques permettent d'évaluer le volume de l'agrégat à partir d'un diamètre de mobilité avec :

$$V_{agg} = \frac{m}{\rho} = \frac{aD_m^{D_{fm}}}{\rho} \quad \text{Eq 113}$$

Par conséquent, les sections efficaces d'absorption et de diffusion deviennent :

$$C_{abs}^a = \frac{aD_m^{D_{fm}}}{\rho} \frac{6\pi hE(m)}{\lambda} \quad \text{Eq 114}$$

$$\frac{dC_{vv}^a}{d\Omega} = \frac{a^2 D_m^{2D_{fm}}}{\rho^2} \frac{9\pi^2 AF(m)}{\lambda^4} f(qR_g, D_f) \quad \text{Eq 115}$$

$$C_{sca}^a = \frac{a^2 D_m^{2D_{fm}}}{\rho^2} \frac{24\pi^3}{\lambda^4} AF(m)g \quad \text{Eq 116}$$

Dans le cas de particules polydispersées définies par leur densité de probabilité en diamètre de mobilité ($p(D_m)$), les sections efficaces deviennent finalement :

$$\overline{C_{abs}^a} = \frac{a}{\rho} \frac{6\pi hE(m)}{\lambda} \int D_m^{D_{fm}} p(D_m) dD_m = \frac{a}{\rho} \frac{6\pi hE(m)}{\lambda} \overline{D_m^{D_{fm}}} \quad \text{Eq 117}$$

$$\frac{\overline{dC_{vv}^a}}{d\Omega} = \frac{9\pi^2 a^2 AF(m)}{\rho^2} \int D_m^{2D_{fm}} f(qR_g, D_f) p(D_m) dD_m = \frac{9\pi^2 a^2 AF(m)}{\rho^2 \lambda^4} \overline{D_m^{2D_{fm}}} f \quad \text{Eq 118}$$

$$\overline{C_{sca}^a} = \frac{24\pi^3 a^2}{\rho^2 \lambda^4} AF(m) \overline{D_m^{2D_{fm}}} g \quad \text{Eq 119}$$

Les barres représentent des moments d'ordres différents des distributions de tailles. Les grandeurs a et D_{fm} résultent du couplage CPMA-SMPS (Figure 61), $f(qR_g, D_f)$ représente le facteur de forme présenté en Chapitre 4 (Eq 78). La dimension fractale et le rayon de giration utilisés pour l'évaluation de cette fonction ont été discutés ci avant dans ce chapitre. Enfin, la masse volumique des particules résultent de la modélisation (Eq 95) précédemment validée sur la base des mesures de masses volumiques effectives. Étant donné que les distributions sont de nature log-normale, la connaissance du diamètre modal $D_{m,geo}$ et de l'écart type géométrique σ_{geo} suffisent à déterminer ces moments. Par exemple, pour le moment lié à l'absorption $\overline{D_m^{D_{fm}}}$, l'équation de Hatch-Choate Eq 120 peut être utilisée afin de tenir compte de la polydispersion de l'aérosol:

$$\overline{X^n} = X_{geo}^n e^{\left(n^2 \frac{\log(\sigma_{geo})^2}{2} \right)} \quad \text{Eq 120}$$

Où X est une grandeur, X_{geo} la valeur médiane géométrique de cette grandeur et σ_{geo} l'écart type géométrique et n l'ordre du moment. Pour les moments faisant intervenir la fonction f ou g , une intégration numérique est nécessaire (Annexe C).

Dans ce qui suit, l'évaluation numérique des différents moments $\overline{D_m^{D_{fm}}}$, $\overline{D_m^{2D_{fm}}}$ et $\overline{D_m^{2D_{fm}}}$ pour différentes épaisseurs de coating p appliquées sur les suies générées par le CAST1, reposera sur l'interpolation des dépendances des paramètres $D_{m,geo}$, σ_{geo} , a , D_{fm} , D_f et k_f :

$$D_{m,geo} = \frac{151.09 + 19.96p + 0.743p^2}{1 + 0.165p + 0.0036p^2} \quad \text{Eq 121}$$

$$\sigma_{geo} = \frac{1.5476 - 0.4959p^{0.5} + 0.04376}{1 - 0.31768p^{0.5} + 0.02786} \quad \text{Eq 122}$$

$$a = \exp\left(\frac{-7.849 + 2.747p^{0.5}}{1 + 0.277p^{0.5}}\right) \quad \text{Eq 123}$$

$$D_{fm} = 2.1588 + 0.816(1 - (1 + 0.67p)^{-0.5}) \quad \text{Eq 124}$$

$$D_f = 1.65 + 1.037(1 - (1 + 0.36p)^{-0.5}) \quad \text{Eq 125}$$

$$k_f = 2.49e^{0.0179p} \quad \text{Eq 126}$$

avec p exprimé en %

La Figure 93 à Figure 97 représentent la qualité des modèles ainsi proposés.

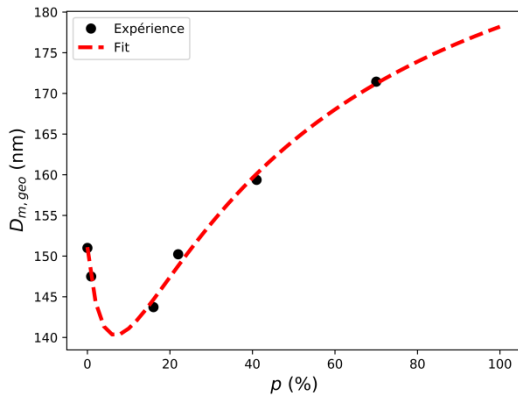


Figure 93 : Evolution du diamètre modal géométrique (SMPS) du CAST1 en fonction de l'épaisseur de coating

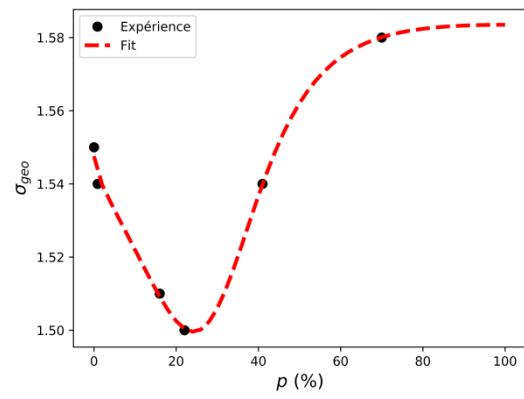


Figure 94 : Evolution de l'écart type géométrique (SMPS) du CAST1 en fonction de l'épaisseur de coating

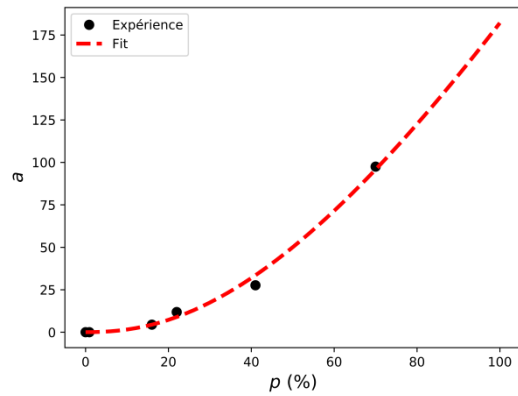


Figure 95 : Evolution du paramètre a (CPMA-DMA) du CAST1 en fonction de l'épaisseur de coating

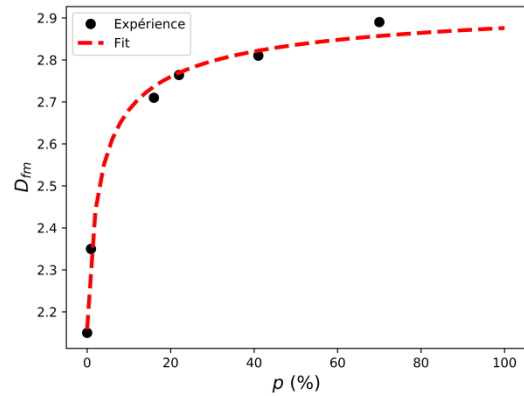


Figure 96 : Evolution du paramètre D_{fm} (CPMA-DMA) du CAST1 en fonction de l'épaisseur de coating

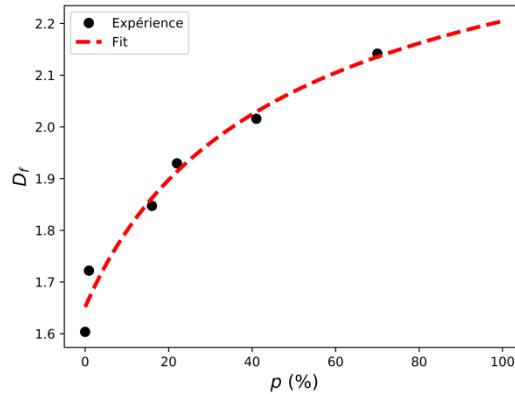


Figure 97 : Evolution de la dimension fractale (Shape factor) du CAST1 en fonction de l'épaisseur de coating

Finalement, on observe que dans l'expression proposée de la RDG-FA (Eq 117, Eq 118 et Eq 119) pour les objets recouverts de coating, seules les fonctions d'absorption et de diffusion ($E(m)$ et $F(m)$) ainsi que les facteurs correctifs de la diffusion multiple (h et A) restent inconnues. Dans ce qui suit, nous allons tenter de déterminer ces fonctions.

5.6.2 Loi de mélange pour $E(m)$ et $F(m)$

Dans la théorie RDG-FA, les fonctions $E(m)$ et $F(m)$ représentent l'efficacité d'absorption et de diffusion de la particule primaire. Nous devons ainsi élargir ce concept à des particules primaires recouvertes d'un coating organique. Nous allons, dans cette section, comparer plusieurs approches de détermination.

Détermination numérique de E(m) et F(m) :

La méthode à priori la plus rigoureuse pour déterminer les fonctions d'absorption et de diffusion des sphérules recouvertes en accord avec notre modèle de coating est la méthode Core-Shell Mie. En effet, ce modèle permet la détermination des propriétés radiatives des particules sphériques enrobées moyennant la connaissance du diamètre de la sphérule de base, l'épaisseur de coating et leurs indices optiques. Il convient donc d'interpréter ces propriétés radiatives à l'aide de la théorie de Rayleigh afin d'exprimer les fonctions E(m) et F(m) effectives du matériau bi-composant. Les fonctions E(m) et F(m) ainsi obtenues résultent d'une loi de mélange qui tient compte de la répartition géométrique cœur-coquille des matériaux mis en jeux.

Une seconde approche, plus simple, consiste à utiliser une loi de mélange de type Bruggeman. Par cette approche, on tient compte de la fraction de volume occupée par la suie de base et par le coating, mais les matériaux sont supposés mélangés uniformément. Cette loi repose sur la détermination de la permittivité effective d'un matériau constitué de N phase de permittivité ϵ_i et de fractions volumiques $f_{v,i}$ (Belyamoun, 2010).

$$\sum_{i=1}^N f_{v,i} \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad \text{Eq 127}$$

Cette approche peut être utilisée pour des objets dont la taille est faible devant la longueur d'onde, ce qui reste vrai pour les sphérules primaires, mêmes recouvertes. Elle a notamment été utilisée par Bescond et al. (2016) afin de déterminer les propriétés radiatives (E(m) et F(m)) des différents points de fonctionnements (CAST1, 2, 3, 4 et PALAS) en fonction de leur constitutions (taux d'organique, taux de composés graphitiques et amorphes). Afin de déterminer les propriétés radiatives de particule avec coating avec cette approche, on considère pour chaque longueur d'onde l'indice optique des particules de bases (dédit de (Bescond et al., 2016)), l'indice optique du matériau de l'acide oléique ($m = 1.4582 + 0i$) considéré indépendant de la longueur d'onde et la fraction de volume de la particule présent dans la particule recouverte de coating (défini en Section 5.4, voir Eq 99).

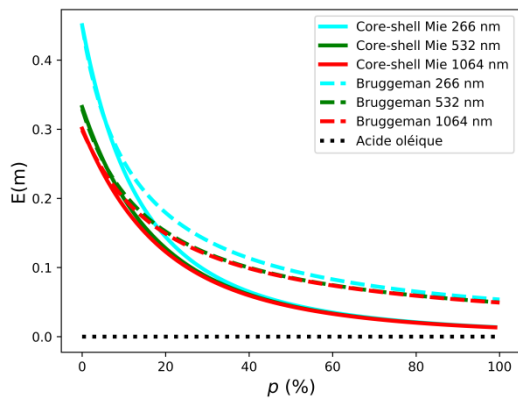


Figure 98: Détermination de la fonction d'absorption E(m) par la loi de mélange de Bruggeman et par l'approche core-shell Mie pour le CAST1 avec un coating variable d'acide oléique

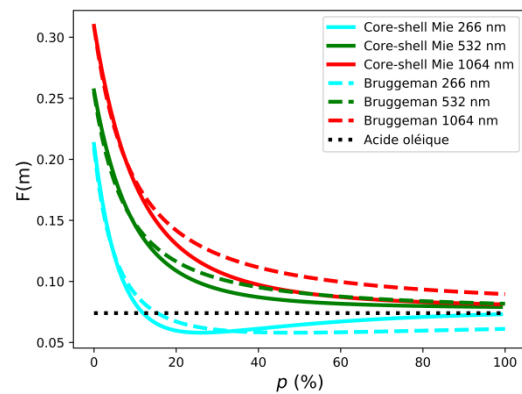


Figure 99 : Détermination de la fonction de diffusion F(m) par la loi de mélange de Bruggeman et par l'approche core-shell Mie basée sur la diffusion avant, pour le CAST1 avec un coating variable d'acide oléique

Les Figure 98 et Figure 99 présentent l'évolution attendue des fonctions de diffusion et d'absorption des particules de suie CAST1 avec un apport de coating variable d'acide oléique déterminées numériquement

par l'approche core-shell Mie et par l'approche Bruggeman. Tout d'abord, on remarque que les deux approches produisent les mêmes tendances. En effet, que ce soit pour la fonction d'absorption $E(m)$ (Figure 98) ou de diffusion $F(m)$ (Figure 99), on observe que l'ajout d'une épaisseur de coating croissante induit une forte décroissance de $F(m)$ et $E(m)$ vers des valeurs asymptotiques proches des valeurs de $F(m)$ et $E(m)$ de l'acide oléique (courbes en pointillés noirs). D'un point de vu spectral, pour une épaisseur de coating donnée, on observe que le $F(m)$ est plus faible aux petites longueurs d'onde avec les deux approches. Toutefois, pour une longueur d'onde de 266 nm, l'approche core-shell Mie prédit une décroissance rapide du $F(m)$ pour atteindre un minimum pour p proche de 20% suivie d'une légère augmentation pour des épaisseurs plus grandes. Alors que, pour cette même longueur d'onde, l'approche de Bruggeman ne produit pas une décroissance aussi marquée et ne prédit pas non plus d'augmentation pour de plus grandes épaisseurs observées avec core-shell Mie. Ces différences relèvent donc de la prise en compte ou non de la structure morphologique de l'enrobé. En ce qui concerne la fonction d'absorption $E(m)$, les deux modèles prédisent de façon similaire une forte décroissance de la fonction d'absorption avec l'ajout de coating. L'absorption est plus forte à 266 nm pour de faibles épaisseurs de coating. Pour des épaisseurs importantes, les fonctions d'absorptions convergent vers une même valeur indépendante de la longueur d'onde, ce qui est normal puisque l'indice de l'acide oléique est considéré indépendant de cette variable. Par contre la valeur asymptotique diffère selon l'approche considérée : Le modèle core-shell Mie à priori plus adapté, converge vers des valeurs inférieures.

Détermination de $F(m)$ sur la base des mesures diffusion angulaire spectrale :

Des mesures spectrales et angulaires de sections efficaces de diffusion ont été déterminées expérimentalement pour les particules de suie CAST1 avec différentes épaisseurs de coating (p variable). Ces mesures ont été réalisées sur une gamme spectrale comprise entre 500 et 700 nm et obtenues pour trois angles de diffusion (7, 20 et 90°). Nous avons vu précédemment que le seul paramètre inconnu de la RDG-FA ré-exprimée en volume (Section 5.6.1) pour l'évaluation du $C_{vv}(\lambda)$ est la fonction de diffusion corrigée des effets de diffusion multiple $A \times F(m)$. Nous nous proposons donc de déterminer $A \times F(m)$ de façon à ce que la modélisation de la RDG-FA se cale sur les mesures expérimentales de diffusion. Sur la gamme spectrale étudiée, on considère que $A \times F(m)$ suit la tendance suivante :

$$A \times F(m, \lambda) = \underbrace{A(\lambda_{ref}) \times F^{CSM}(\lambda_{ref})}_{AF_{ref}} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \right)^{\beta} \quad \text{Eq 128}$$

Avec $\lambda_{ref} = 532 \text{ nm}$, une longueur d'onde de référence. Ainsi, AF_{ref} représente la fonction de diffusion $F^{CSM}(m)$ à 532 nm (obtenue par le modèle Core-shell Mie) modulée par le facteur de correction de diffusion multiple $A(\lambda_{ref})$. Si β est positif, $A \times F^{CSM}(m)$ augmente avec la longueur d'onde; s'il est négatif, il diminue avec l'augmentation de λ .

Ainsi, pour chaque épaisseur de coating, nous recherchons les paramètres AF_{ref} et β qui permettent une bonne modélisation des résultats expérimentaux de diffusion sur la gamme spectrale et pour les différents angles considérés. Les Figure 100 et Figure 101 montrent des exemples d'applications de la RDG-CFA sur les mesures de section efficaces de diffusion (vv) pour la détermination des fonctions de diffusion corrigées de la diffusion multiple $A \times F(m, \lambda)$ associées.

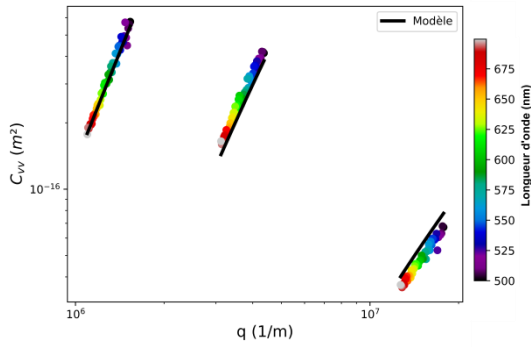


Figure 100 : Application de la RDG-FA étendue afin de déterminer une fonction de diffusion $F(m)$ pour le CAST1 sans coating ($p = 0\%$)

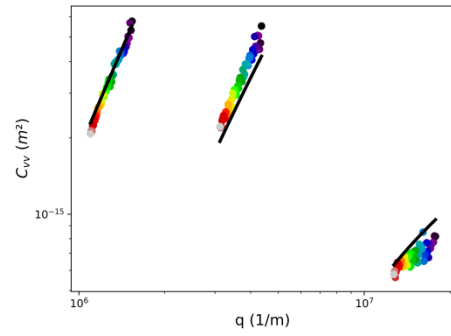


Figure 101 : Application de la RDG-FA étendue afin de déterminer une fonction de diffusion $F(m)$ pour le CAST1 avec coating ($p = 41\%$)

Les Figure 102 et Figure 103 reportent l'évolution du paramètre AF_{ref} et β ainsi obtenus pour différentes épaisseurs de coating. Le paramètre AF_{ref} correspond à la valeur de $A \times F^{CSM}$ à 532 nm (longueur d'onde de référence) et le paramètre β traduit la dépendance spectrale de $A \times F^{CSM}$. Sans la diffusion multiple causée par les interactions entre différentes sphérules primaires enrobées au sein d'un agrégat ($A = 1$), l'image simplifiée adoptée pour les agrégats enrobés implique que $F(m)$ dans la théorie proposée de la RDG-CFA devrait correspondre à la section efficace de Rayleigh équivalente, évaluée par Core-shell Mie ($F^{CSM}(m)$). Le principe consiste à calculer la section efficace de diffusion d'une sphérule primaire revêtue avec la théorie Core-shell Mie (à 0°) et en divisant le résultat par $(\pi^4 D_p^6 (1 + 2p)^6 / 4\lambda^4)$ (théorie de Rayleigh). Les résultats sont reportés sur la Figure 102 sous forme de courbe continue en trait plein. Pour l'évaluation numérique, la dépendance spectrale de l'indice de réfraction de la suie de base est tirée de Bescond et al. (2016) et l'indice de réfraction de l'acide oléique est considéré comme constant ($m_{AO} = 1.4582$). Nous observons que la courbe continue ($F^{CSM}(m)$) diminue rapidement avec l'épaisseur du revêtement, en particulier lorsque l'épaisseur du revêtement est relativement faible (jusqu'à environ 20%) puis tend vers la valeur $F(m)$ de l'acide oléique pur (ligne pointillée horizontale) pour les plus grandes épaisseurs de revêtement considérées. Ces résultats indiquent que, pour des épaisseurs de revêtement suffisamment importantes, la présence de la particule au centre d'une gouttelette d'acide oléique devient négligeable en ce qui concerne son influence sur le $F(m)$ effectif. La diminution de la valeur effective $F(m)$ semble contre intuitive car elle révèle que la fonction de diffusion de la sphérule primaire revêtue ($F(m)$) est réduite lorsque l'épaisseur de la couche augmente, alors qu'une amplification globale de la diffusion est observée (même pour une sphère revêtue isolée) et est généralement associée à un «effet de loupe». Cela met en évidence le fait que l'amplification de la diffusion est principalement causée par l'addition d'un matériau de revêtement (augmentation du volume) plutôt que par la composition elle-même. Ce comportement est vrai pour les sphérules primaires isolées indépendantes; cependant, les interactions entre elles dans un agrégat rendent la diffusion totale par l'agrégat beaucoup plus faible ($A \times F_{ref} < F^{CSM}$), ce qui peut s'expliquer par l'apparition d'interférences destructives. Ceci est illustré par les cercles pleins représentés à la Figure 102 correspondant aux résultats expérimentaux obtenus dans la présente étude. En effet, il a été démontré que $A \times F^{CSM}$ ainsi déterminé à 532 nm décroît vers de très petites valeurs par rapport à celles de l'approche Core-shell Mie évoquée ci-dessus. Les très petites valeurs des résultats expérimentaux sont renforcées par une évaluation numérique. Lorsque les sections efficaces de diffusion déterminées numériquement pour les agrégats recouverts (résultats obtenus par (Liu et al., 2016), en notant que le paramètre A de cet article ne correspond pas à l'actuel A) sont interprétées par la RDG-CFA, le résultat $A \times F^{CSM}$ à 532 nm (présenté en triangles pleins sur la Figure 102) montre la même tendance que les données expérimentales et affiche

une bonne concordance. Cela met en évidence le très bon accord entre une évaluation numérique basée sur une morphologie réaliste des agrégats enrobés et les résultats expérimentaux correspondants. Enfin, le facteur correctif A peut être isolé en divisant le produit ainsi déterminé $A \times F^{CSM}(m)$ à 532 nm par la fonction équivalente Core-Shell Mie $F^{CSM}(m)$ à 532 nm. Les valeurs de A déduites expérimentalement et numériquement sont représentées sur la Figure 103 sous forme de cercles et de triangles pleins, respectivement. La forte diminution de A(532 nm) avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement met en évidence la forte influence de l'addition du revêtement sur les effets de diffusion multiple (en supposant que le modèle proposé de RDG-CFA soit approprié). Pour la suie non enrobée ($p = 0\%$), on peut voir que le facteur de correction de diffusion multiple à 532 nm peut être supérieur à 1 (environ 1,25) conformément à la littérature pour les particules de suie (Sorensen et al., 2018, Yon et al., 2014). Il convient de souligner que c'est la première fois qu'un facteur de correction de diffusion multiple est déterminé expérimentalement.

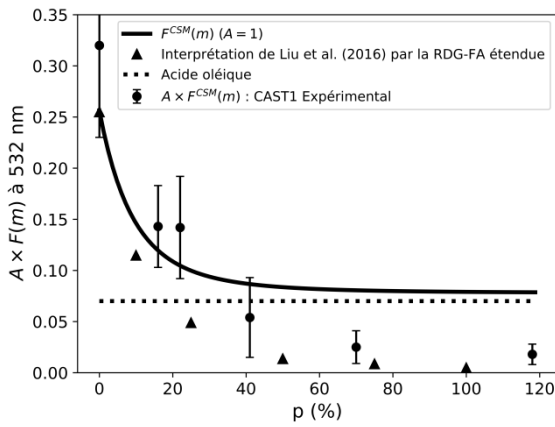


Figure 102 : Évolution du paramètre $A \times F^{CSM}(m)$ à 532 nm déterminé en appliquant la RDG-FA étendue sur le CAST1 avec différents apports de coating

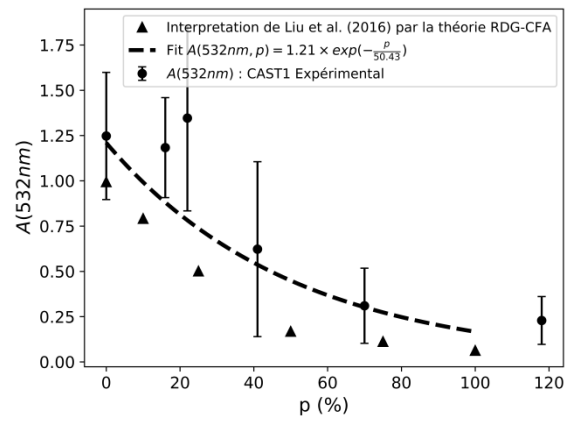


Figure 103 : Évolution du facteur correctif de la diffusion multiple à 532 nm $A(532 \text{ nm})$ en fonction de l'épaisseur de revêtement sur le CAST1

La ligne en traits discontinus de la Figure 103 est un ajustement exponentiel de A déterminé de manière empirique sur les résultats expérimentaux à 532 nm. La fonction correspondante est indiquée dans l'Eq 129 avec p exprimé en %.

$$A(p, \lambda_{ref} = 532 \text{ nm}) = 1.21 \times \exp\left(-\frac{p}{50.43}\right) \quad \text{Eq 129}$$

La Figure 104 présente le résultat de la dépendance spectrale du produit $A \times F^{CSM}(m)$ par rapport à l'épaisseur du revêtement. Sans prendre en compte les corrections de diffusion multiples ($A = 1$), l'approche Core-shell Mie indique une augmentation modérée de la dépendance spectrale de $F^{CSM}(m)$ pour une couche mince (la courbe continue atteint un maximum pour environ $p = 15\%$) suivie d'une décroissance monotone jusqu'à une valeur asymptotique proche de $\beta = 0$. Cette dernière valeur est attendue car, pour des épaisseurs de revêtement suffisamment grandes, la fonction de diffusion $F(m)$ tend vers celle du matériau de revêtement (considérée comme indépendante de la longueur d'onde). Une augmentation plus significative et monotone est observée pour le β déduit de l'étude numérique de (Liu et al., 2016) en considérant $A \neq 1$ (triangles pleins). Les résultats expérimentaux (cercles pleins) semblent indiquer une dépendance spectrale beaucoup plus prononcée que celle de la simulation numérique. La différence entre β déduit de l'étude numérique et celui obtenu expérimentalement peut s'expliquer par le fait que la variation

spectrale considérée pour $F(m)$ de la suie de base dans l'étude numérique de (Liu et al., 2016) pourrait sous-estimer la véritable variation de l'indice optique de la particule (confirmée par leur différence pour $p = 0$). La forte augmentation de β avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement révèle une dépendance spectrale de plus en plus prononcée du signal diffusé avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement.

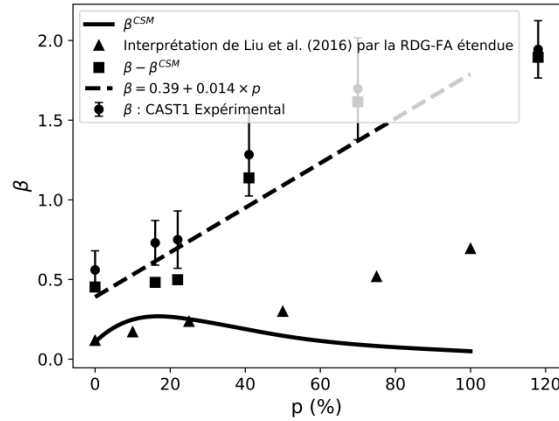


Figure 104 : Variations de la dépendance spectrale du produit $A \times F^{CSM}(m)$ par rapport à l'épaisseur de revêtement basé sur les mesures expérimentales, la théorie de Core-shell Mie et la simulation numérique

Il résulte de cette analyse une proposition de la variation spectrale et en amplitude du facteur correctif de la RDG-FA étendue au coating:

$$A(p, \lambda) = A(p, \lambda_{ref}) \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \right)^{\beta^A(p)} \text{ avec } \beta^A(p) = 0.39 + 0.014 \times p \quad \text{Eq 130}$$

Avec p est en % et $\lambda_{ref} = 532 \text{ nm}$. Le terme $\beta^A(p)$ introduit dans l'Eq 130 correspond à la différence $\beta(p) - \beta^{CSM}(p)$, résultat du processus d'ajustement des mesures expérimentales et de la dépendance spectrale du modèle Core-shell Mie. Néanmoins, cette évaluation empirique est a priori valable pour les suies générées par CAST1 avec un revêtement d'acide oléique. Des études numériques supplémentaires doivent être menées pour évaluer plus en détails la robustesse de cette expression empirique pour d'autres configurations.

5.7 Comparaison / Validation du modèle pour les sections efficaces de diffusion totale spectrale

Evaluation des sections efficaces de diffusion totale spectrale par la RDG-FA étendue aux particules avec coating :

D'après la RDG-FA, la section efficace de diffusion totale s'écrit :

$$\overline{C_{sca}} = \frac{24\pi^3 a^2}{\rho^2 \lambda^4} AF(m) \overline{D_m^{2D_{fm}} g} \quad \text{Eq 131}$$

Avec g , le facteur de forme introduit par Dobbins and Megaridis (1991):

$$g_{Dobbins} = \left(1 + \frac{4}{3D_f}(kR_g)^2\right)^{-D_f/2} \text{ avec } k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Eq 132}$$

Moyennant la connaissance du rayon de giration et de la dimension fractale, on peut évaluer la fonction $g_{Dobbins}$ pour chaque longueur d'onde. A noter que l'on suppose que la fonction $g_{Dobbins}$ est valable avec l'ajout de coating. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée au cours de ces travaux de thèse.

En ce qui concerne la fonction de diffusion $F(m)$, on considère qu'une loi de mélange de type Core-Shell Mie ou Bruggeman est valable.

Détermination expérimentale des sections efficaces de diffusion totale spectrale :

La section efficace de diffusion totale $C_{sca}(\lambda)$ pour une lumière incidente non polarisée peut être calculée telle que (Bohren and Huffman, 2008) :

$$C_{sca}(\lambda) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} C_{vv}(\lambda, \theta) \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \sin \theta d\theta d\varphi \quad \text{Eq 133}$$

Or, nous avons modélisé précédemment les sections efficaces de diffusion (vv) ($C_{vv}(\lambda, \theta)$) par une loi de la forme :

$$C_{vv}(\lambda, \theta) = C_{vv,0}(\lambda) f(qR_g, D_f) \quad \text{Eq 134}$$

Donc :

$$C_{sca}(\lambda) = 2\pi C_{vv,0}(\lambda) \int_{\theta=0}^{\pi} f(qR_g, D_f) \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \sin \theta d\theta \quad \text{Eq 135}$$

Comparaison des mesures expérimentales et du modèle RDG-FA étendu aux particules avec coating :

La Figure 105 reporte les sections efficaces de diffusion totale résolues spectralement des particules CAST1 avec différentes épaisseurs de coating. En traits discontinus, sont reportées les données expérimentales. Celles-ci sont obtenues en intégrant dans toutes les directions les sections efficaces de diffusion (vv) obtenues par diffusion angulaire et spectrale (Eq 135). A noter que ces données sont déterminées sans présupposer de la fonction de diffusion $F(m)$, de la masse volumique ou de la polydispersion des particules. Les traits continus représentent les sections efficaces de diffusion totale spectrales obtenues grâce au modèle RDG-FA. Ces données sont obtenues en se basant sur le modèle de l'épaisseur de coating ainsi que des mesures granulométriques (SMPS) et massique (couplage CPMA-SMPS) afin d'estimer une masse volumique moyenne des agrégats et la fonction de diffusion $F(m)$ grâce à une loi de mélange de type Bruggeman. Dans ce modèle, la polydispersion et la restructuration sont également prises en compte grâce à l'estimation du terme $\overline{D_m^{2D_f m} g}$ obtenu via le protocole décrit en Annexe C. Enfin, la détermination du facteur de forme g , qui traduit la restructuration, est obtenue en considérant que l'expression de Dobbins and Megaridis (1991) est valide même avec ajout de coating. Ce facteur de forme dépend notamment du rayon de giration et de la dimension fractale. Dans ce modèle, le rayon de giration est obtenu grâce à un modèle

de conversion $D_m - D_g$ adapté à des particules avec coating (Section 5.5.2) et la dimension fractale est issue de l'interprétation du shape factor.

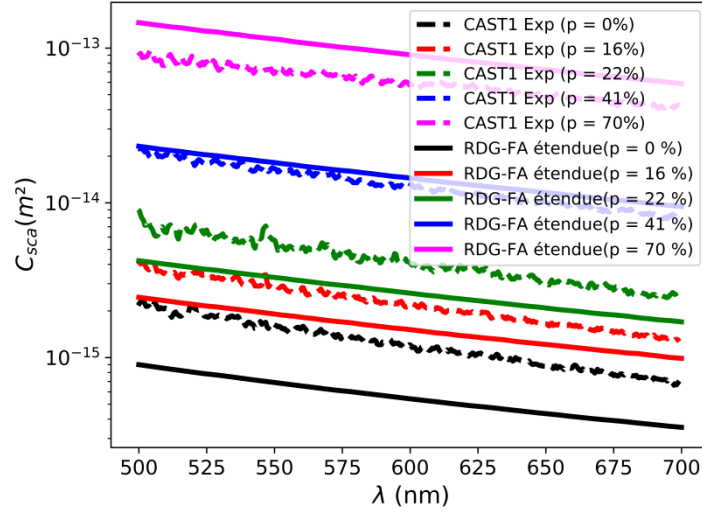


Figure 105 : Évolution de la section efficace de diffusion totale du CAST1 avec coating. Comparaison des mesures expérimentales avec la RDG-FA étendue aux particules avec coating

Compte tenu des incertitudes portant sur les différents paramètres d'entrées du modèle, notamment sur la conversion du rayon de giration, de la dimension fractale mais également de l'estimation du paramètre p du modèle, il est remarquable d'observer un tel accord. Il semble ainsi que la loi de mélange dite de Bruggeman suffise à évaluer de façon satisfaisante la fonction de diffusion totale des suies enrobées. Étant donné que la loi de Bruggeman ne tient pas compte de la répartition concentrique des matériaux, cette modélisation satisfaisante de l'accroissement de la diffusion montre bien que l'explication de ce phénomène ne peut pas se réduire à un « effet de lentille » comme souvent mentionné dans la littérature.

La croissance de la section efficace de diffusion avec l'épaisseur de coating traduit de la forte amplification du pouvoir diffusif de l'enrobé organique. Il est intéressant d'observer que cette amplification survient malgré la forte diminution de la fonction $F(m)$ prédite par la loi de mélange. Il apparaît donc que l'accroissement du volume de la particule avec l'ajout de coating (porté au carré pour la diffusion) croît plus rapidement que ne décroît la fonction $F(m)$.

Dans la section suivante, nous allons tenter de procéder de façon similaire pour la détermination de la fonction d'absorption $E(m)$.

5.8 Détermination expérimentale de la fonction d'absorption $E(m)$

La fonction d'absorption $E(m)$ peut être déterminée grâce aux mesures d'extinctions spécifiques. En effet, l'extinction étant la somme de la diffusion et de l'absorption, on a :

$$\sigma_s = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad \text{Eq 136}$$

Avec σ_s l'extinction spécifique, $\sigma_{sca} = \frac{C_{sca}}{m_{agg}} = \frac{C_{sca}}{a D_m^3 f m}$ la diffusion spécifique et $\sigma_{abs} = \frac{C_{abs}}{a D_m^3 f m} = \frac{6\pi h E(m)}{\rho \lambda}$

l'absorption spécifique.

Ainsi, on peut aisément montrer que :

$$hE(m) = \left(\sigma_s - \frac{C_{sca}}{aD_m^{D_{fm}}} \right) \frac{\rho\lambda}{6\pi} \quad \text{Eq 137}$$

Où l'on rappelle que h correspond au facteur correctif à apporter à la RDG-FA. Nous avons vu précédemment (Section 4.3.3) que l'extinction spécifique peut se modéliser sur la gamme spectrale 400-1100 nm par une loi du type :

$$\sigma_s = \sigma_{s,ref} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \right)^{-\xi_{ext}} \quad \text{Eq 138}$$

Avec $\sigma_{s,ref} = 10.2 \text{ m}^2/\text{g}$, $\lambda_{ref} = 600 \text{ nm}$, et ξ_{ext} passant de 1,3 à 1,8 avec l'ajout de coating.

Nous avons également vu dans la section précédente que les sections efficaces de diffusion totale (C_{sca}) peuvent être déterminées par la théorie RDG-FA étendue aux particules revêtues, en considérant les évolutions de $aD_m^{D_{fm}}$ et de ρ avec le coating, précédemment interpolés ou modélisés, notamment avec la loi de mélange de Bruggeman.

La Figure 106 illustre l'évolution spectrale de la fonction $E(m)$ prédite par l'approche Core-shell Mie. Pour l'obtention de cette courbe, seule la modélisation de la fraction de suie de base dans la particule (Eq 99) est nécessaire. Comme pour $F(m)$, la fonction d'absorption $E(m)$ décroît fortement avec l'ajout de revêtement organique. Cette décroissance est même plus marquée puisque $E(m)$ tend vers 0.

La Figure 107 quant à elle montre l'estimation de la fonction d'absorption $E(m)$ pondérée par le facteur correctif de la diffusion multiple h (équation 137) pour le CAST1 avec différentes épaisseurs de coating.

On remarque que les fonctions $h \times E(m)$ déduites des mesures expérimentales (extinction, concentration massique, diffusion spectrale, densité effective) sont, pour chaque épaisseur de coating, du même ordre de grandeurs que l'évaluation numérique du $E(m)$ par la l'approche Core-shell Mie (Figure 106). Ceci indique que, contrairement à la correction à apporter à l'évaluation des sections efficaces de diffusion A , la fonction h reste de l'ordre de l'unité. De plus, les valeurs ainsi déterminées du produit $h \times E(m)$ pour $p=0$ sont proches de la valeur de $E(m)$ rapportée par Bescond et al. (2016), c'est-à-dire proche de 0.3, ce qui est satisfaisant au regard du cumul de mesures nécessaires à l'obtention de ce résultat.

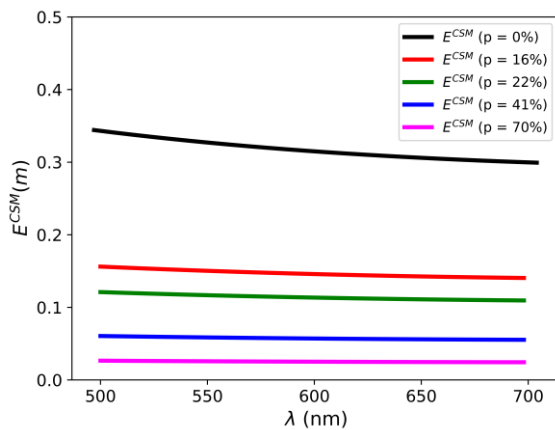


Figure 106 : Détermination de la fonction d'absorption du CAST1 avec différentes épaisseurs de coating par l'approche Core-shell Mie.

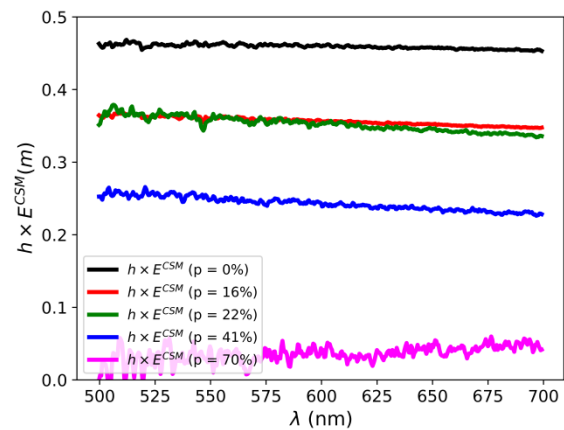


Figure 107 : Détermination de la fonction d'absorption du CAST1 avec différentes épaisseurs de coating sur la base des mesures d'extinction spécifiques corrigées de la diffusion.

En ce qui concerne la dépendance spectrale, on remarque que les deux approches prédisent une légère diminution de $E(m)$ avec l'augmentation de la longueur d'onde sur la gamme 500-700 nm.

Tout comme pour le facteur correctif de la diffusion multiple pour la diffusion (facteur A), il est possible de déterminer expérimentalement le facteur correctif de la diffusion multiple sur l'absorption (facteur h). Pour ce faire, on divise le produit $h \times E^{CSM}(m)$ obtenu expérimentalement (Figure 107) par la fonction d'absorption équivalente prédite par Core-shell Mie ($h = 1$, Figure 106). L'évolution du facteur correctif h à 532 nm est reportée sur la Figure 108. A l'inverse du facteur correctif sur la fonction de diffusion (facteur A), on remarque que le facteur correctif à appliquer sur l'absorption (facteur h) augmente avec l'ajout de coating. Cette tendance semble confirmée par l'interprétation des données de Liu et al., (2016) même si les valeurs issues des agrégats virtuels semblent plus faibles que celles obtenues expérimentalement.

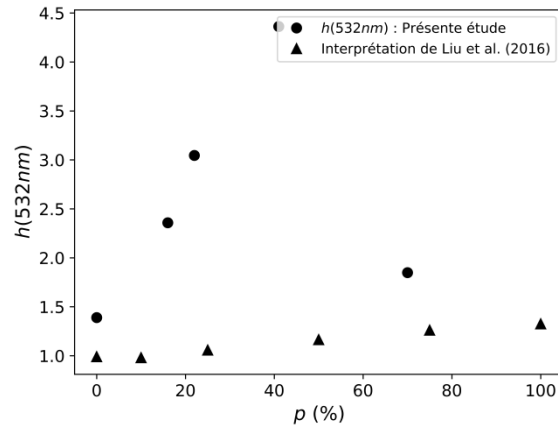


Figure 108 : Evolution du facteur correctif de la diffusion multiple sur l'absorption (h) à 532 nm pour le CAST1 avec différentes épaisseurs de coating

Nous avons proposé dans les sections précédentes un modèle analytique (RDG-FA) adapté pour les particules avec coating afin d'estimer les propriétés radiatives de celles-ci. Nous avons ensuite comparé les résultats de ce modèle, qui a l'avantage d'être analytique et donc très rapide et peu coûteux en temps de calcul, avec des mesures expérimentales. Cette comparaison a permis de constater que les fonctions de diffusion $F(m)$ et d'absorption $E(m)$ diminuent fortement avec l'ajout d'un matériau non absorbant. Cette analyse a également permis l'obtention, de manière expérimentale, de facteurs correctifs de la multidiffusion à appliquer à la RDG-CFA.

5.9 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle simple et innovant basé sur une approche de particules primaires uniformément recouvertes et permettant la détermination d'une épaisseur de coating a été présenté et validé. Ce modèle consiste à considérer le rapport entre le volume de matière ajoutée et le volume de la particule de base égale à $6p$ avec p un paramètre quantifiant l'épaisseur de coating. L'application de ce modèle analytique à des particules de natures différentes a permis de montrer que l'épaisseur de coating ne semble pas dépendre de la composition, de la taille ou de la morphologie de la particule de base mais uniquement de la concentration de vapeur du matériau de coating (pilotée par la température du dispositif de coating).

Une interprétation plus fine des résultats bruts présentés dans le chapitre précédent couplée avec le modèle d'épaisseur de coating a permis l'estimation de grandeurs essentielles. En effet, le couplage des granulométries SMPS et des mesures de masse volumiques effectives ont permis la détermination d'une masse volumique de la particule revêtue, d'un taux volumique de suie de base et, au travers de l'emploi d'un modèle développé par Yon et al. (2015b) adapté aux objets revêtus d'une gangue organique, il a été possible de déterminer une dimension fractale permettant de quantifier la restructuration. Ces mesures non optiques traduisant une compaction de la particule lorsque qu'un coating est ajouté ont également été confirmées pour la première fois par des mesures optiques de diffusion angulaire de la lumière. A noter que cette restructuration implique une augmentation de la dimension fractale et de son préfacteur.

Au cours de ce chapitre, la théorie analytique RDG-FA a été adaptée et généralisée pour des particules revêtues. Cette adaptation correspond à la considération d'un diamètre de noyaux égal à celui des sphérules primaires de base augmenté de l'épaisseur de coating. Cette théorie a été confrontée aux mesures de diffusion angulaire et spectrale et d'extinction spécifique à l'aide de l'ensemble des mesures non optiques et des différents modèles précités.

En se reposant sur une modélisation de type Core-shell Mie, on observe une diminution des fonctions d'absorption $E(m)$ et de diffusion $F(m)$ des noyaux à l'augmentation de l'épaisseur de coating.

Le couplage des mesures de diffusion, d'extinction et des mesures non optiques a permis d'évaluer des facteurs correctifs à apporter à la RDG-CFA. Ces facteurs, résultants de phénomènes de multidiffusion internes aux agrégats sont, en l'absence de coating, semblables à ceux issus d'études numériques antérieures. Il apparaît cependant que ces facteurs correctifs varient fortement avec l'augmentation de l'épaisseur de revêtement. La correction à apporter à la diffusion (A) décroît fortement alors que la correction à apporter à l'absorption croît modérément. Ces tendances sont bien retrouvées par l'interprétation des calculs numériques menés par Liu et al.

Outre l'obtention de corrections quantitatives, cette analyse a eu le mérite de mieux appréhender de façon phénoménologique l'impact de l'addition d'un coating organique sur des suies fraîches. De même, cette théorie de la RDG-CFA, associée à un modèle de type core-shell Mie permet une détermination somme toute assez fine des sections efficaces d'absorption et de diffusion, ce qui peut représenter une réelle avancée pour les modèles radiatifs et pour l'emploi de diagnostics optiques pour la métrologie des aérosols carbonés atmosphériques.

Chapitre 6 Peut-on utiliser la LII pour des suies froides, organiques et revêtues

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux « bruts » obtenus au cours de ces travaux de thèse par incandescence induite par laser spectrale et temporelle. Cette technique de mesure a été appliquée sur des nanoparticules carbonées de référence (miniCAST 5201C) et recouvertes (pour le CAST1 uniquement) d'un coating d'acide oléique variable. Une deuxième partie de ce chapitre présentera les résultats issus du filtrage des données expérimentales par une méthode reposant sur un modèle physique LII simple. Ces résultats permettront de discuter à propos de l'applicabilité la LII sur des particules en présence de composés organiques.

6.1 Mesure expérimentale de l'incandescence induite par laser

6.1.1 Aspect spectral

On rappelle ici (Figure 109) le schéma de l'installation expérimentale permettant des mesures d'incandescence induite par laser spectrale présentée en détail dans la Section 3.6.4. Ainsi, des mesures de spectres d'émission ont été obtenues pour des particules de référence (CAST1) recouvertes d'une épaisseur variable d'acide oléique.

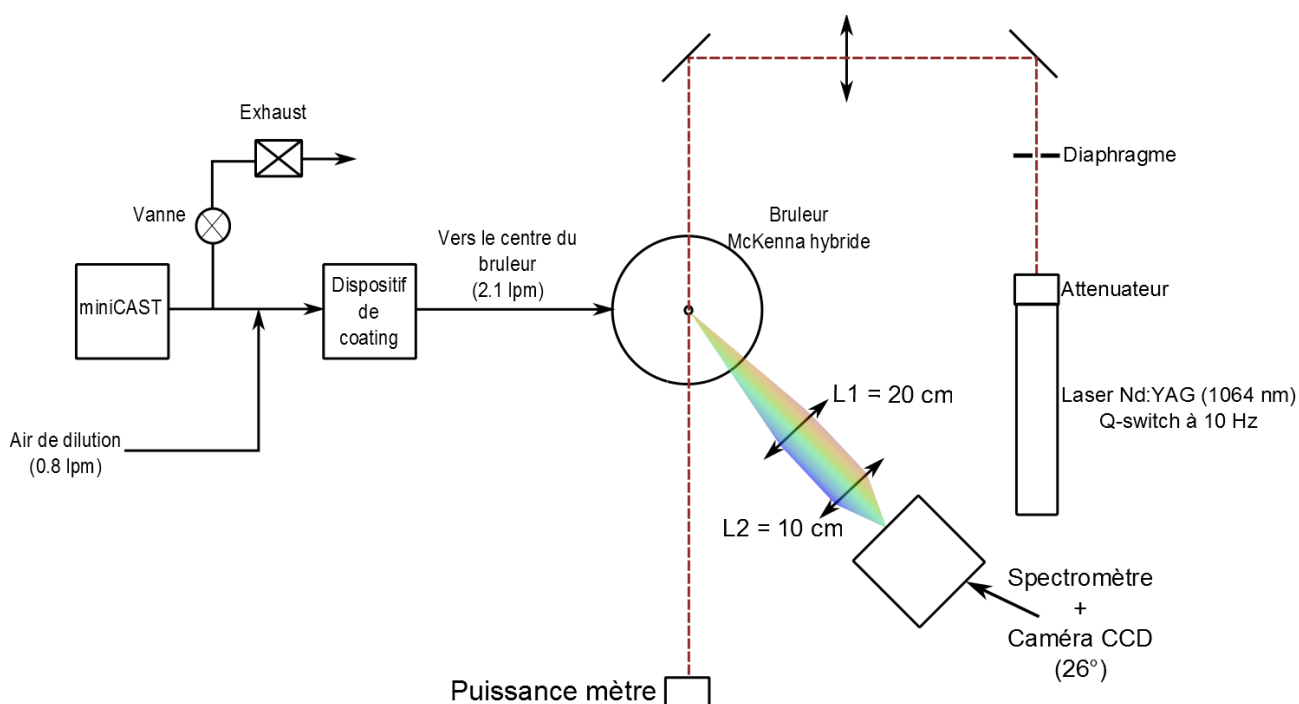


Figure 109 : Schéma de l'expérience de LII spectrale (Vue de dessus)

Les spectres d'émissions des particules étalonnés en luminance (voir Eq 59) sont modélisés par une loi de Planck pondérée par une émissivité en A/λ , avec A une constante ($E(m)$ est considéré constant) tels que :

$$S_{LII}(\lambda) = \varepsilon(\lambda)L^0(\lambda) = \frac{A}{\lambda^6} \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_b T}\right) - 1 \right)^{-1} \quad \text{Eq 139}$$

A est dépendant de la fraction de volume de particules et de leurs propriétés d'absorption. T est une température effective du corps noir associée au spectre d'émission moyen (intégré sur le temps de la caméra de 250 ns).

La Figure 110 présente en traits continus les spectres d'émission LII obtenus pour le point de fonctionnement CAST1 pour différentes fluences. Les modèles obtenus par moindre carré sur la base de l'Eq 139 sont représentés en traits discontinus colorés. On remarque tout d'abord qu'il est possible de modéliser le signal LII spectral par une loi de Planck pondérée par une émissivité quelle que soit la fluence du laser. Ensuite, on observe que l'amplitude du signal augmente jusqu'à un maximum puis diminue avec la fluence. Ce phénomène s'explique par l'apparition de la sublimation pour les fluences élevées.

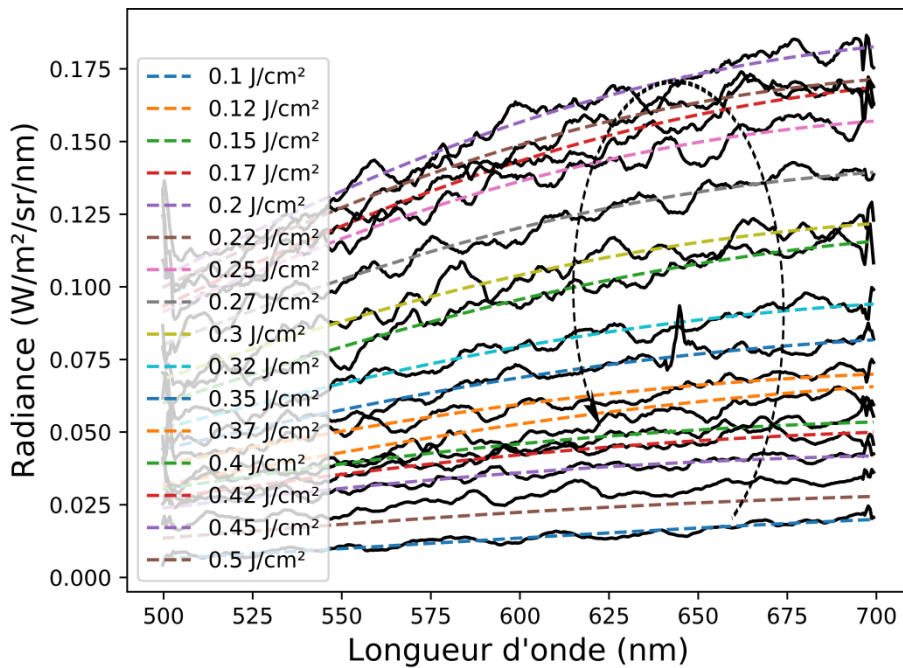


Figure 110 : Exemples de spectres d'émission LII modélisés en fonction de la fluence laser pour le CAST1 sans coating

La Figure 111 présente l'évolution de la température effective d'incandescence obtenue en fonction de l'apport de coating sur le CAST1 pour différentes fluences laser. Pour une fluence donnée, l'ajout de coating ne semble pas modifier de manière importante la température d'incandescence des particules. Cependant, la température ainsi obtenue à faible fluence ($<0.2 \text{ J/cm}^2$) est plus faible que celle observée pour les fluences supérieures (plateau à 3100 K). Cette valeur plateau est bien inférieure à la température d'incandescence du carbone graphite ($\sim 4000 \text{ K}$) attendue. Ces faibles températures effectives s'expliquent par le fait que le signal d'incandescence mesuré est obtenu en intégrant l'émission sur des temps longs (250 ns) au cours desquels les particules se sont refroidies. Ainsi, l'invariance de la température une fois la fluence suffisamment élevée indique que la sublimation s'opère, avec ou sans coating, confortant l'hypothèse que le pulse laser a volatilisé l'intégralité du revêtement (Bambha et al., 2013b).

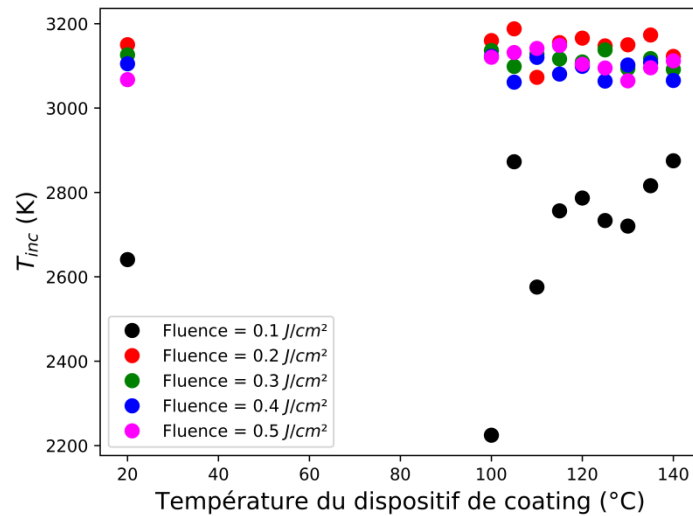


Figure 111 : Evolution de la température d'incandescence des particules CAST1 en fonction de l'apport de coating pour différentes fluences laser

Cette rapide interprétation des spectres d'émission indique qu'il est difficile, du fait de l'intégration dans le temps, de déterminer la température réelle des particules et d'ainsi en déduire des fractions de volume ou toute autre information. Pour que cette technique puisse être utilisée, des temps d'intégration plus courts doivent être utilisés. Cependant, les signaux LII étaient relativement faibles. Cette faiblesse s'explique par le fait que les suies sont initialement froides. Un effort devrait être apporté à la sensibilité de collection des signaux (ouvertures des lentilles, volume de mesure, sensibilité des caméras...). Nous avons préféré avoir recours à une mesure résolue dans le temps pour deux longueurs d'onde de collection.

6.1.2 Aspect temporel: 2C-LII

La Figure 112 propose une vue schématique de l'expérience d'incandescence induite par laser à deux couleurs de détection 2CLII. Les particules carbonées de référence (CAST1, CAST2 et CAST3) sont générées dans les mêmes conditions que précédemment afin d'étudier l'impact du taux de composés organiques (OC/TC) sur ce diagnostic. De même, des mesures 2CLII ont également été réalisées sur les particules de référence CAST1 recouvertes d'une épaisseur variable d'acide oléique (comme dans les chapitres précédents) afin d'observer l'impact d'une gangue organique sur le signal LII. Pour réaliser ces mesures d'incandescence induite par laser, les signaux de luminance absolue sont détectés temporellement et simultanément à deux longueurs d'ondes sur deux bras distincts (Section 3.6.3) : $SLII_{532}(t)$ et $SLII_{633}(t)$.

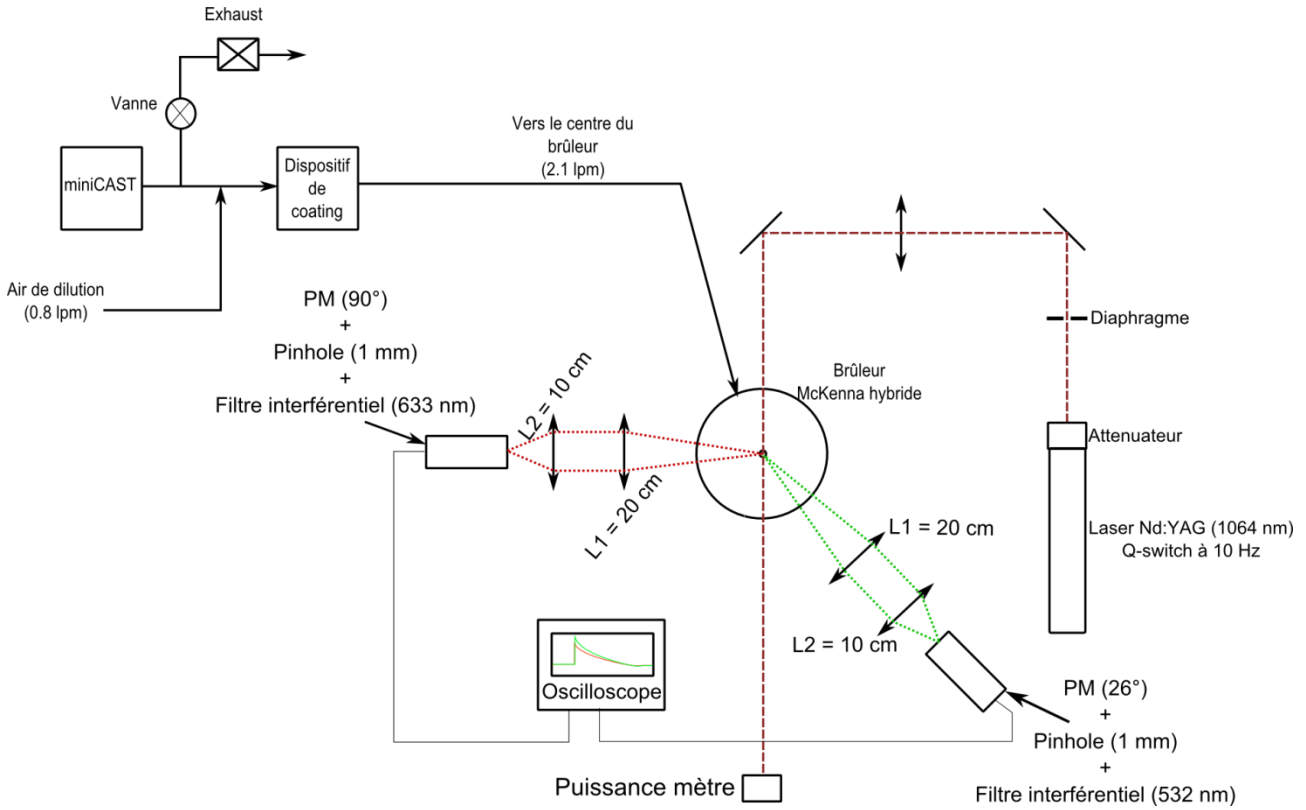


Figure 112 : Schéma de l'expérience d'Incandescence Induite par laser à deux couleurs (vue de dessus)

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules de références (CAST1, CAST2 et CAST3) sans ajout de coating organique. Ces trois points de fonctionnement permettent d'évaluer l'impact de l'ajout de composés organiques sur la technique d'incandescence induite par laser.

Le maximum temporel du signal LII (prompt LII) est usuellement utilisé pour déterminer la fraction volumique des suies. La Figure 113 représente donc, en fonction de la fluence laser (1064 nm), l'évolution des maximums des signaux $SLII_{532}(t)$ et $SLII_{633}(t)$ normalisés par la fraction volumique des nanoparticules (f_v). Dans ce cas, le calcul de la fraction volumique repose sur les mesures de concentration massique (C_s) TEOM et la masse volumique des particules ρ_p (voir Tableau 4) tel que :

$$f_v = \frac{C_s}{\rho_p} \quad \text{Eq 140}$$

Tout d'abord, on remarque que, quel que soit le point de fonctionnement du miniCAST étudié, le signal LII augmente avec la fluence laser jusqu'à atteindre un plateau. Cette augmentation du signal rayonné révèle de l'augmentation de la température atteinte par les particules avec l'apport énergétique du laser. Puis, une légère décroissance est observée. Cette dernière est causée par la sublimation des particules à haute fluence. Ce type de courbes dites de fluence, est bien connu des utilisateurs de la LII pour une source profilée top-hat.

On observe que les amplitudes des signaux LII normalisés par la fraction volumique sont très différentes en fonction du point de fonctionnement étudié. De même, les fluences nécessaires à l'obtention du plateau sont très différentes en fonction du taux d'organique. Ces variations s'expliquent principalement par la dépendance de la fonction d'absorption $E(m)$ pour ces particules. On rappelle que $E(m)$ décroît pour des longueurs d'onde supérieures à 532 nm avec l'ajout de composés organiques (Figure 10). A fluence égale (absorption à 1064 nm), la température atteinte par les particules organiques est plus faibles que pour les

particules non organiques. Ceci explique le décalage vers la droite des courbes de fluence dans l'ordre CAST 1, 2 et 3.

Cela explique également qu'en émission (à 532 et 633 nm) les signaux sont plus faibles pour les particules organiques (plus faibles températures). Cependant, pour les fluences permettant d'atteindre le plateau de sublimation, on peut s'attendre à ce que les particules aient atteint une température similaire (sublimation du graphite). Ainsi, puisque les signaux sont normalisés par les fractions volumiques, les rapports des valeurs maximales sont supposés être en relation avec les fonctions d'absorption associées (intervenant dans l'évaluation des émissivités). Pour vérifier cela, la Figure 114 présente les mêmes courbes en multipliant la fluence par la fonction $E(m)$ à 1064nm (impact des propriétés optiques sur l'absorption lumineuse) et en divisant les ordonnées par les fonctions $E(m)$ respectivement à 532 et 633 nm (impact des propriétés optiques sur l'émissivité).

	E(m) à 532 nm	E(m) à 633 nm	E(m) à 1064 nm
CAST1	0.33	0.31	0.33
CAST2	0.25	0.22	0.225
CAST3	0.19	0.15	0.1

Tableau 6 : Valeurs des fonctions d'absorption ($E(m)$) à différentes longueurs d'onde pour le CAST1, 2 et 3. Résultats issus de Bescond et al. (2016)

L'accord entre les différents points de fonctionnement apparaît être meilleur. Cependant, il n'est pas encore parfait. Le décalage horizontal persistant pour le point le plus organique suggère que la capacité thermique varie avec le taux d'organiques ou qu'une part de l'énergie laser sert à désorber certains composés volatiles présents dans la masse de ces particules. Le décalage vertical observé pour le CAST1 et 2 n'apparaît qu'aux plus fortes fluences suggérant que la technique LII n'est pas adaptée pour les objets organiques. Ceci est renforcé par l'important écart observé avec le point CAST 3. Cependant, cela suppose que la température des particules au niveau du plateau (proche sublimation) ne varie pas avec le taux OC/TC. Nous verrons plus loin que ce n'est pas le cas. Quoiqu'il en soit, cette figure nous montre qu'à fraction volumique égale, en corrigeant des propriétés optiques, l'intensité du signal des suies organiques est bien plus faible que celui des suies absorbantes, considérées matures. La technique SP2 exploitant l'incandescence induite par laser est souvent considérée comme un outil de mesure du carbone « noir » (Schwarz et al., 2006, Stephens et al., 2003).

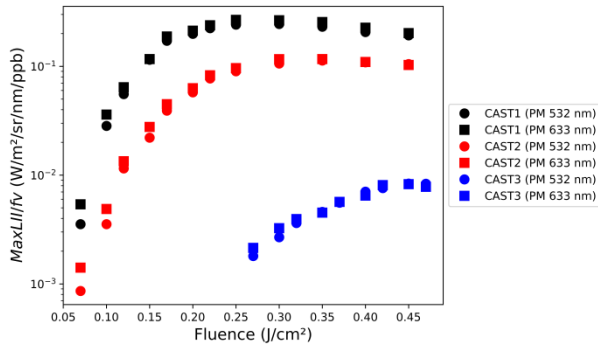


Figure 113 : Evolution du maximum du signal LII (à 532nm et 633 nm) divisé par la fraction de volume de suie (f_v) en fonction de la fluence pour différents points de fonctionnement du CAST

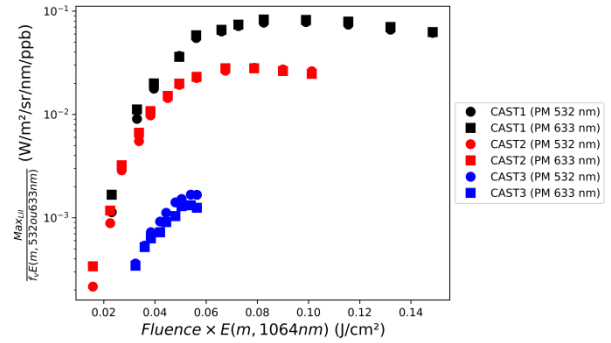


Figure 114 : Evolution du maximum du signal LII (à 532nm et 633 nm) divisé par la fraction de volume de suie et le $E(m)$ ($f_v E(m, 532 \text{ ou } 633 \text{ nm})$) en fonction de la fluence multipliée par la fonction d'absorption d'excitation ($\text{Fluence} \times E(m, 1064 \text{ nm})$) pour différents points de fonctionnement du miniCAST. Les fonctions d'absorption sont issues de (Bescond et al., 2016)

La Figure 115 représente l'évolution de l'instant auquel le maximum des signaux LII est détecté en fonction de la fluence laser pour les différents points de fonctionnement de référence. On observe que, quel que soit le point de fonctionnement, pour des fluences inférieures à la fluence de sublimation, le maximum LII est atteint au même instant. Toutefois, une fois que la fluence laser est suffisante pour sublimer les particules, on remarque que le maximum LII est atteint plus tôt.

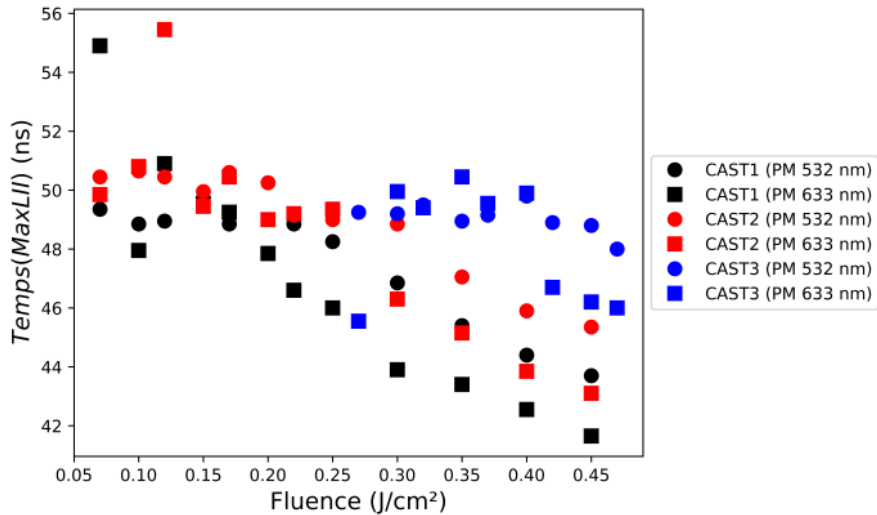


Figure 115 : Evolution de la position du maximum de signal LII (après le Q-switch du laser) en fonction de la fluence pour différents point de fonctionnement du CAST

Une fois le maximum du signal LII atteint, la décroissance temporelle du signal LII peut être relativement bien modélisée par une loi du type :

$$S_{LII}(t) \propto e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Eq 141}$$

Où τ représente un temps caractéristique de la décroissance temporelle du signal LII. Pour une fluence donnée, la décroissance temporelle est généralement considérée comme un marqueur du diamètre des particules primaires (échanges conductifs différents) (Boïarciuc et al., 2006, Crosland et al., 2015, Sun et al., 2015). Sur la Figure 116 qui reporte τ en fonction de la fluence laser pour les différents points de fonctionnement de référence, on observe des temps caractéristiques plus élevés pour le CAST2 que pour le CAST1 lui-même supérieur à celui du CAST3. Cette tendance ne suit pas directement l'ordre des Dp. Cependant, il faut noter que les températures atteintes par ces particules peuvent être différentes à même fluence.

Par ailleurs, on remarque que, quel que soit le point de fonctionnement, le temps caractéristique de la décroissance (τ) diminue avec l'augmentation de la fluence laser traduisant une décroissance temporelle de plus en plus rapide causée par la sublimation (qui semble apparaître ici pour des fluences plus faibles que sur la base de l'analyse des courbes de fluence, voir Figure 113).

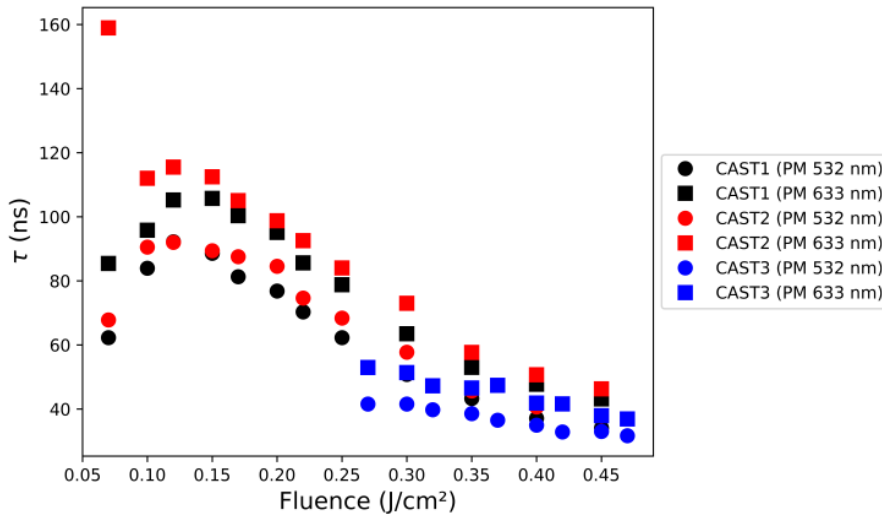


Figure 116 : Evolution du temps de décroissance temporelle du signal LII en fonction de la fluence pour différents points de fonctionnement du CAST

A présent, la même analyse est réalisée sur les particules CAST1 recouvertes avec différents apports de coating. Etant donné que les comportements sont les mêmes quelles que soient les longueurs d'onde de détection (532 ou 633 nm), nous ne présenterons ici, pour plus de lisibilité, que les mesures à 532 nm.

La Figure 117 présente l'évolution du maximum LII mesuré normalisé par la fraction volumique en fonction de la fluence laser. La fraction volumique est obtenue comme dans le cas des particules de référence (Eq 140) mais la masse volumique tient compte de la présence du coating (Section 5.4). Tout d'abord, on n'observe pas de décalage horizontal significatif des courbes avec ajout de coating. Ceci tient au fait que les amplifications d'absorption à 1064 nm sont réduites (inférieures à 1.2). Ensuite, on remarque que le plateau caractéristique de la sublimation est atteint pour une fluence laser comprise entre 0.2 et 0.25 J/cm². Il est difficile de distinguer un décalage associé à l'ajout du coating. Par contre, il apparaît que les amplitudes des signaux LII normalisés diminuent fortement avec l'ajout de coating. Dans l'hypothèse où le coating subsiste à l'irradiation laser, le signal LII devient proportionnel au produit $E(m)f_v^t$ or, nous avons vu que ce produit reste quasiment constant quelle que soit l'épaisseur de coating. Ainsi, la normalisation par la fraction volumique croissante peut expliquer la diminution du signal normalisé observée. Dans l'hypothèse de la disparition totale du coating durant l'exposition au pulse laser (et en supposant que le $E(m)$ de la particule désorbée est similaire à la suie de base), le signal LII devient proportionnel au produit $E^s(m)f_v^s$ qui est également constant. Ainsi, la normalisation par la fraction de volume explique également la décroissance. Il

résulte de cette analyse, que l'impact du coating semble ne pas être important sur les courbes des fluences (fluence nécessaire à l'obtention du plateau de sublimation) et qu'il n'est pas possible, à ce stade, de savoir si le pulse laser a désorbé ou non l'intégralité du coating tel que suggéré par Bambha et al. (2013c).

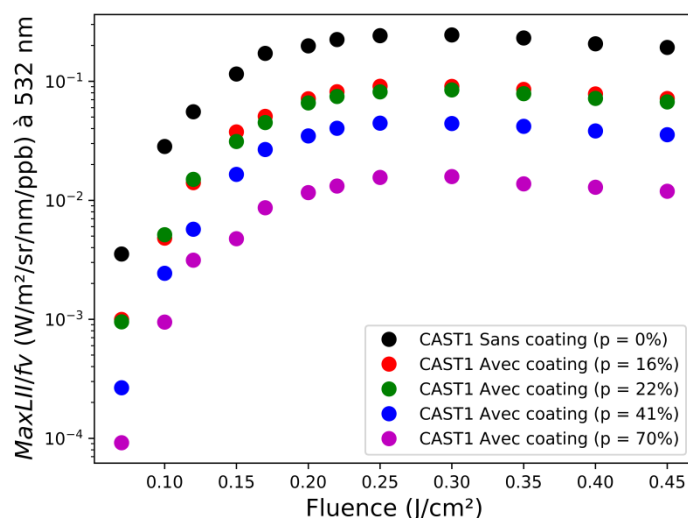


Figure 117 : Evolution du maximum du signal LII à 532nm normalisé par la fraction de volume de suie (f_v) en fonction de la fluence pour le point de fonctionnement CAST1 avec différents apports de coating

La Figure 118 montre l'évolution de la position du maximum LII à 532 nm en fonction de la fluence laser pour les particules CAST1 avec différents apports de coating. Pour des fluences faibles (inférieures à la fluence de sublimation), l'ajout de coating semble « retarder » le maximum LII. Ceci semble être cohérent avec une durée nécessaire à la vaporisation des composés organiques avant de permettre à la particule de base de s'échauffer. Cependant, pour des fluences supérieures à la fluence de sublimation, la position du maximum des signaux LII semble être identique quel que soit l'apport de coating ajouté.

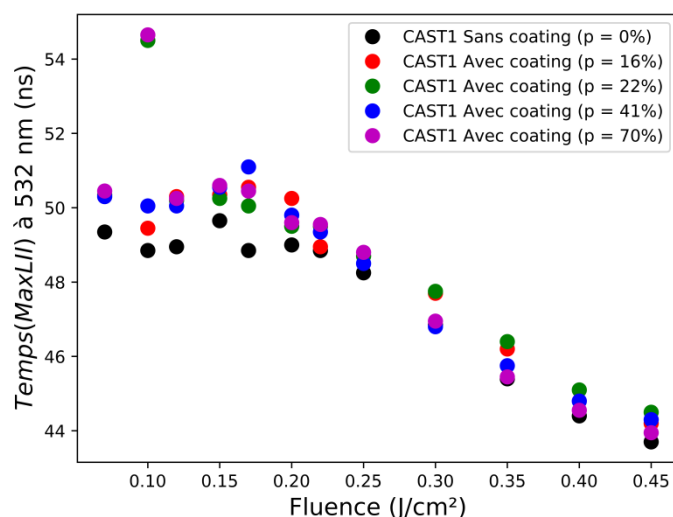


Figure 118 : Evolution de la position du maximum de signal LII à 532 nm (après le Q-switch du laser) en fonction de la fluence pour le point de fonctionnement CAST1 avec différents apports de coating

La Figure 119 reporte l'évolution du temps caractéristique de la décroissance temporelle du signal LII à 532 nm en fonction de la fluence laser pour les particules CAST1 avec différents apports de coating. Aux plus faibles fluences, on remarque que le temps caractéristique de la décroissance du signal LII augmente avec l'ajout de coating. Cette dépendance à l'épaisseur du revêtement semble s'effacer à plus fortes fluences. Il

est donc possible que pour les plus faibles fluences, une couche résiduelle de coating persiste et affecte les échanges thermiques. Quoi qu'il en soit, l'impact du coating sur ce paramètre semble plus faible que celui du taux de composés organiques présent dans la suie de base.

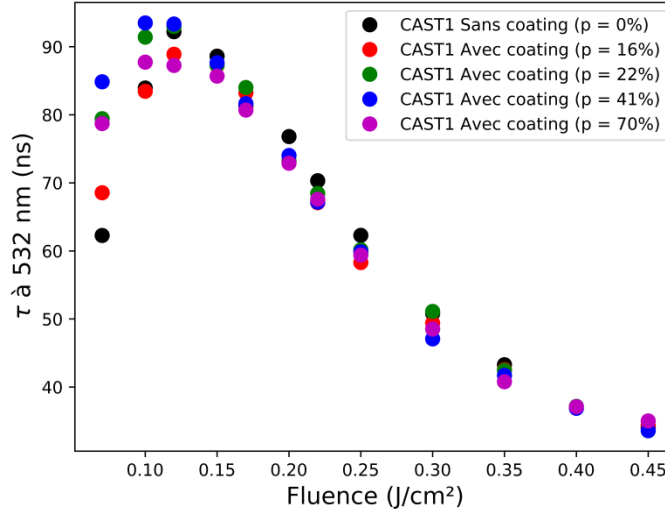


Figure 119 : Evolution du temps de décroissance temporelle du signal LII à 532 nm en fonction de la fluence pour le point de fonctionnement CAST1 avec différents apports de coating

L'un des intérêts majeurs de la 2CLII est de pouvoir déduire de ces mesures une température des particules (pyrométrie 2 couleurs). La température est déduite du rapport des signaux temporels (expliqué dans la section suivante). Ce rapport est donc sensible au rapport signal bruit des deux mesures temporelles. Dans notre cas (signaux faibles, en particulier aux faibles fluences), les températures ainsi obtenues ne sont pas satisfaisantes. Pour cette raison, nous proposons dans la section suivante une méthode de filtrage basée sur les signaux temporels. Nous verrons, que cette méthodologie apportera, en plus de courbes de température, des informations intéressantes relatives à l'impact des composés organiques et de l'ajout d'un coating sur la technique d'incandescence induite par laser.

6.2 Proposition d'une méthode de filtrage physique

Dans cette section, nous proposons une méthode originale d'analyse des résultats expérimentaux LII basée sur l'application d'un filtrage des signaux reposant sur un modèle LII. Nous rapportons également les résultats de l'application de la technique LII sur des particules de suie dites « froides » (CAST1, 2 et 3) avec différentes teneurs en matière organique et lorsqu'un coating d'acide oléique est ajouté (uniquement pour le CAST1).

6.2.1 Interprétation des signaux temporels LII à 2 couleurs

Dans la Section 6.1.2, deux PM placés sur deux bras différents mesurent simultanément le rayonnement provenant du volume de mesure. Sur la base de mesures calibrées (sphère d'intégration), nous pouvons déterminer la luminance absolue à deux longueurs d'onde spécifiques $\lambda_1 = 532 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 633 \text{ nm}$. Le rapport des deux luminances correspond à :

$$R(t) = \frac{\epsilon_1 L^\circ(\lambda_1, T)}{\epsilon_2 L^\circ(\lambda_2, T)} \quad \text{Eq 142}$$

Avec :

$$\epsilon_i L^\circ(\lambda_i, T) = k_{abs} dx_i L^\circ(\lambda_i, T(t)) \quad \text{Eq 143}$$

k_{abs} le coefficient d'absorption, dx_i représente la profondeur du volume de mesure et peut être approximé par :

$$dx_i = \frac{d_L}{\sin \theta_i} \quad \text{Eq 144}$$

Avec d_L le diamètre du faisceau laser et θ_i l'angle de diffusion des deux bras ($\theta_1 = 26^\circ$ et $\theta_2 = 90^\circ$).

L'approche classique pour déterminer la température $T(t)$ de la suie au cours du temps consiste à rechercher la température qui permet de retrouver l'égalité précédente (Eq 142). Généralement, lorsque les longueurs d'onde de détection ne sont pas trop éloignées, le rapport des émissivités est considéré égal à 1. Comme $R(t)$ est déterminé en divisant deux signaux mesurés, la température obtenue peut souffrir d'un aspect bruité. Ceci est particulièrement le cas avec notre dispositif expérimental puisque nous avons utilisé des filtres interférentiels de largeurs spectrales de transmission très faibles (adaptés à la mesure de diffusion).

Par conséquent, et parce que les signaux LII ont été étalonnés en termes de luminance, nous proposons d'ajuster un modèle LII pour les deux luminances déterminées.

Le modèle LII choisi est volontairement simple. De façon à pouvoir modéliser les signaux mesurés, un certain nombre de paramètres de ce modèle sont rendus ajustables (ces paramètres forment le vecteur $\vec{X}$). Pour un vecteur $\vec{X}$ donné, le modèle LII produit une évolution temporelle de la température $\hat{T}(t, \vec{X})$ et du diamètre de la particule primaire $\widehat{D}_p(t, \vec{X})$. Ces derniers paramètres permettent donc, au travers de la loi de Planck de simuler un signal d'incandescence induite par laser.

Dans le cas présent, les paramètres du modèle $\vec{X}$ sont ajustés afin que les deux luminances absolues modélisées temporellement correspondent aux résultats expérimentaux :

$$\min \left[L^{exp}(\lambda_i, T(t)) - \frac{k_{abs}(\lambda_i, \widehat{D}_p(t, \vec{X})) d_L L^\circ(\lambda_i, \hat{T}(t, \vec{X}))}{\sin(\theta_i)} \right] \quad \text{Eq 145}$$

Le premier intérêt de cette approche est de permettre un filtrage physique des deux signaux mesurés. Si le processus d'ajustement est réussi, alors, l'évolution temporelle modélisée de la température respecte le résultat de l'interprétation directe de l'Eq 142 mais le comportement temporel ainsi obtenu de la température est lissé. Ceci répond à l'objectif de filtrage annoncé. Le deuxième intérêt est que l'ajustage du modèle LII fournit des informations intéressantes concernant l'impact de la fluence et du coating sur les principaux termes apparaissant dans le modèle LII (stockage d'énergie, conduction, rayonnement, sublimation). Le troisième intérêt de cette approche est que l'ajustage par un modèle LII des deux signaux de luminances absolues ouvre la voie à la détermination d'une dépendance spectrale de la fonction $E(m)$.

Les modèles LII reposent généralement sur la résolution de l'équation bilan de la température de la suie. Le modèle LII présenté ici s'appuie sur un modèle classique et est adapté afin de modéliser correctement les signaux temporels quel que soit la nature de la particule (OC/TC) ou l'épaisseur de coating.

La première équation (Eq 146) permet de modéliser la sublimation (variation du diamètre des particules primaires).

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{\pi D_p^2 W_v \alpha_M p_v}{R_p T} \sqrt{\frac{RT}{2\pi W_v}} \quad \text{Eq 146}$$

Nous verrons qu'il est nécessaire d'adapter cette équation pour ajuster le modèle sur les mesures. Les valeurs retenues sont reportées dans le Tableau 7.

Le bilan thermique conduit à l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & \underbrace{\rho^s C_p^s \frac{\pi}{6} D_p^3(t) \frac{dT^s}{dt}}_{\text{stockage suie}} + \underbrace{\rho^c C_p^c V^c \frac{dT^c}{dt}}_{\text{stockage coating}} \\ &= \underbrace{\frac{AEF(\lambda_{laser}) \pi^2 D_p^3 E(m, \lambda_{laser})}{\lambda_{laser}} \frac{dF(t)}{dt}}_{\text{absorption}} - \underbrace{\frac{2 K_a \pi D_p^2}{D_p(t) + Glpm} (T - T_0)}_{\text{conduction}} \\ & - \underbrace{\frac{199 \pi^3 D_p^3(t) k_b^5 E(m, \lambda_{laser})}{h(hc)^3} (T^5 - T_0^5)}_{\text{Radiation}} + \underbrace{\frac{\Delta H_v^s}{W_v^s} \frac{dM^s}{dt}}_{\text{Sublimation de la suie}} \\ & + \underbrace{\frac{\Delta H_v^c}{W_v^c} \frac{dM^c}{dt}}_{\text{evaporation du coating}} \end{aligned} \quad \text{Eq 147}$$

Sa résolution permet de modéliser la variation temporelle de la température des particules. Le premier terme est le terme de stockage de l'énergie au sein de la suie de base. Pour ce terme, on reprend la masse volumique des suies CAST (Tableau 4), et l'on considère une dépendance thermique de la capacité calorifique proposée par Michelsen et al. (2007b):

$$\begin{aligned} C_p = & \frac{R}{12.01} \left(1.115 \left(\frac{597}{T} \right)^2 \exp\left(\frac{597}{T}\right) \left(\exp\left(\frac{597}{T}\right) - 1 \right)^{-2} \right. \\ & \left. + 1.789 \left(\frac{1789}{T} \right)^2 \exp\left(\frac{1789}{T}\right) \left(\exp\left(\frac{1789}{T}\right) - 1 \right)^{-2} + \frac{T}{8620} \right) \times 1000 \end{aligned} \quad \text{Eq 148}$$

Le diamètre des sphérules est issue de la résolution numérique des équations (Eq 146 et Eq 147) avec pour conditions initiales le diamètre équivalent massique des suies du CAST ($D_{p, \text{massique}} = 29.6, 39.1 \text{ et } 32 \text{ nm}$ respectivement pour le CAST1, 2 et 3). Ce terme est ajusté dans la présente étude au travers du premier élément du vecteur $\vec{X}$. En effet, le produit ρC_p est généralement inconnu notamment à basse température et en présence de revêtement.

Le second terme est équivalent au premier mais associé à la couche de matière organique.

Le troisième terme représente l'absorption de l'énergie laser. Celui-ci repose sur une répartition gaussienne dans le temps de la fluence laser $F(t)$. Le $E(m)$ à la longueur d'onde d'excitation provient de l'étude de Bescond et al. (2016) (les valeurs de $E(m, 1064 \text{ nm})$ sont 0.33, 0.225 et 0.1 respectivement pour le CAST1, 2 et 3). Dans le cas d'un revêtement organique, le facteur d'amplification de l'absorption AEF doit être considéré à la longueur d'onde d'excitation laser ($\lambda_{ex} = 1064 \text{ nm}$).

Le quatrième terme représente les échanges thermiques dit de « conduction » représentant en fait des échanges par convection avec le gaz (froid dans notre cas, $T_0=300K$). Les valeurs des coefficients de K_a , lpm sont reportées dans le Tableau 7. Le coefficient G est considéré tel que :

$$G = \frac{8f}{\alpha_T X(2)(\Gamma + 1)} \quad \text{Eq 149}$$

L'accommodation thermique est le paramètre le moins bien connu (Michelsen et al., 2007b). On se propose donc d'ajuster ce paramètre via le second élément du vecteur $\vec{X}$.

Le cinquième terme représente les échanges radiatifs. Ce terme dépend de la taille des sphérules primaires, de la fonction d'absorption à la longueur d'onde d'excitation et d'autres constante reportées dans le Tableau 7. Une analyse de sensibilité montre que ce dernier est négligeable par rapport aux autres voies d'échanges thermiques.

Le sixième terme modélise l'énergie nécessaire à la sublimation de la matière suie. Il dépend de ΔH_v^s , W_v^s et de la variation de masse de la suie de base.

Enfin, le dernier terme est équivalent mais pour l'énergie d'évaporation de la couche de coating.

Les termes en vert (associés au stockage et à l'évaporation du coating) se produisent en fait sur les tous premiers instants de l'exposition à la source lumineuse (Bambha et al., 2013b). Ils n'interfèrent donc pas sur les autres voies d'échanges thermiques. Basé sur les valeurs des paramètres physiques reportés dans la publication de Bambha et al. (2013b) l'énergie d'évaporation du coating à $p=100\%$ peut atteindre 38% de l'énergie lumineuse absorbée à la fluence de 0.2 J/cm^2 . De même, l'énergie stockée par le coating représente 21% de l'ensemble de l'énergie stockée par l'ensemble des matériaux. Cependant, les observations brutes reportées en Figure 117 et Figure 118 montrent que les courbes de fluence et le temps d'apparition du maximum du signal LII ne sont pas affectés par la quantité de coating ajouté (pour des fluences supérieures à 0.2 J/cm^2). Ceci n'est pas le cas pour les suies CAST1, 2 et 3 qui montrent un impact non négligeable de la composition de la suie de base. Il semble donc, que les termes liés à l'énergie stockée et évaporée par le coating soient de moindre influence que précédemment évalués. Dans la suite de ce travail, ces termes (apparaissant en vert dans l'équation Eq 147) seront donc ignorés.

Dans cette équation bilan (Eq 147), seuls deux paramètres d'ajustage sont finalement utilisés.

Le coefficient d'absorption utilisé dans l'expression de l'émissivité dans l'équation Eq 145 peut être évalué pour les particules sans coating en se basant sur la théorie RDG-FA :

$$k_{abs}(\lambda, t) = N_{agg} N_p \frac{\pi^2 \left(\widehat{D}_p(t, \vec{X}) \right)^3 E(m, \lambda)}{\lambda} = \frac{6\pi E(m, \lambda)}{\lambda} f_v \quad \text{Eq 150}$$

Dans la présente étude, nous proposons l'expression suivante :

$$k_{abs}(\lambda, t) = X(3) \times \frac{6\pi}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \right)^{X(4)} \quad \text{Eq 151}$$

Où $X(3)$ est le troisième paramètre ajustable du vecteur $\vec{X}$. Ce dernier dépend de la taille des particules primaires et de celle des agrégats, de la concentration en nombre des agrégats et de l'indice optique. Nous avons introduit le terme $\left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^{X(4)}$ dans l'équation (Eq 151) afin de pouvoir tenir compte d'une variation spectrale de la fonction d'absorption $E(m)$. Lorsque $X(4) = 0$, $E(m)$ est constant. Lorsque $X(4) > 0$, $E(m)$

croît avec la longueur d'onde. λ_{ref} est une longueur d'onde de référence correspondant à la détection du premier bras optique, dans notre cas $\lambda_{\text{ref}} = \lambda_1 = 532 \text{ nm}$. Les équations Eq 150 et Eq 151 permettent de montrer pour $\lambda = \lambda_{\text{ref}}$ que :

$$k_{\text{abs}}(\lambda_{\text{ref}}) = X(3) \times \frac{6\pi}{\lambda_{\text{ref}}} = \frac{6\pi E(m, \lambda_{\text{ref}}) f_v}{\lambda_{\text{ref}}} \quad \text{Eq 152}$$

Et donc, il apparaît que le troisième paramètre d'ajustage représente le produit de la fonction d'absorption à la longueur d'onde de référence par la fraction volumique de suie :

$$X(3) = E(m, \lambda_{\text{ref}}) f_v \quad \text{Eq 153}$$

Paramètre	Valeur	Unité
W_v^s	0.012	kg mol^{-1}
α_M	0.2	
ΔH_v^s	$2.05 \times 10^5 + 7.366 \times 10^2 T - 0.40713 T^2 + 1.1992 \times 10^{-4} T^3 - 1.7946 \times 10^{-8} T^4 + 1.071 \times 10^{-12} T^5$	J mol^{-1}
p_v	$\exp\left(-\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right)$	bar
R_p	83.14×10^{-6}	$\text{bar m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R	8.3145	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Γ	$1.4221 - 1.863 \times 10^{-4} T + 8.078 \times 10^{-8} T^2 - 1.6425 \times 10^{-11} T^3 + 1.275 \times 10^{-15} T^4$	
f	$\frac{9\Gamma - 5}{4}$	
K_a	$(1.0811 \times 10^{-4} + 5.1519 \times 10^{-7} T) \times 100$	$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$
lpm	7.065×10^{-8}	m

Tableau 7 : Paramètres utilisés pour le modèle LII

6.2.2 Influence et sensibilité des différents paramètres d'ajustement

Afin d'identifier et de comprendre le rôle de chaque paramètre précédemment introduit, il convient de réaliser une petite étude de sensibilité sur un signal de référence. Pour ce faire, deux signaux temporels de référence (à 532 et 633 nm) sont obtenus en fixant les quatre paramètres d'ajustage ($\vec{X}$) à des valeurs fixées de référence. Une fois ces signaux temporels de référence générés, nous faisons varier chaque paramètre tour à tour d'une valeur min (X_x^-) et max (X_x^+) tout en maintenant les autres paramètres aux valeurs de référence. Le Tableau 8 reporte les différentes configurations étudiées.

	Ref	X1-	X1+	X2-	X2+	X3-	X3+	X4-	X4+
X(1)	10	5	23	10	10	10	10	10	10
X(2)	0.25	0.25	0.25	0.1	0.4	0.25	0.25	0.25	0.25
X(3) × 10 ⁻⁸	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.2	1	0.6	0.6
X(4)	1	1	1	1	1	1	1	0	2

 Tableau 8 : Variations des paramètres $\vec{X}$ pour l'étude de sensibilité de ces différents paramètres sur les signaux temporels

La Figure 120 présente l'impact de la variation des différents paramètres en se basant sur les configurations reportées dans le Tableau 8. Sur cette figure, les traits continus représentent les signaux obtenus avec la valeur de référence tandis que les traits discontinus représentent les signaux obtenus avec la valeur inférieure et les symboles (+) ceux avec la valeur supérieure.

Tout d'abord, on remarque que le terme $X(1)$ impacte sans conteste l'amplitude du signal temporel. Cette observation est attendue étant donné que le paramètre $X(1)$ agit sur le terme de stockage dans l'équation (Eq 147). Cela induit, à fluence égale, une température maximale différente. Ceci conduit également des échanges conductifs différents, plus intenses à températures plus élevées (pentes différentes).

Le paramètre $X(2)$ est relié au terme de conduction dans l'équation (Eq 147) et agit sur le facteur d'accommodation thermique (α_T). Ce paramètre joue donc un rôle sur l'efficacité de refroidissement temporel des particules. En revanche, il n'affecte pas l'amplitude du signal.

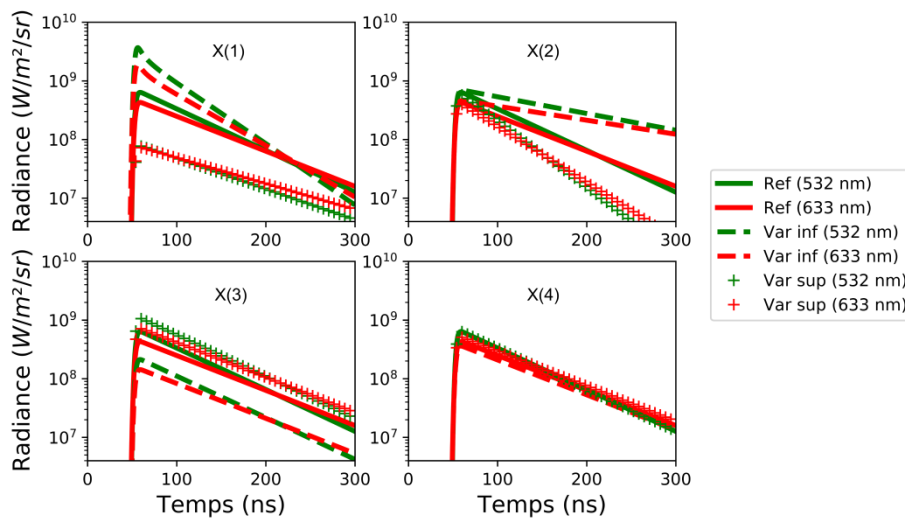


Figure 120 : Etude de sensibilité et impact des différents paramètres d'ajustement

Le paramètre $X(3)$ quant lui, tend à modifier l'amplitude du signal puisque celui-ci affecte l'émissivité à la longueur d'onde de référence ($k_{abs}(\lambda_{ref}=532 \text{ nm})$). Cependant, bien que l'amplitude des signaux temporels soit impactée, la température ou la décroissance temporelle ne le sont pas. En effet, la température n'est pas modifiée par ce paramètre puisque le rapport entre les signaux temporels n'est pas modifié.

Enfin, le paramètre $X(4)$ permet la prise en compte d'une dépendance spectrale de l'indice optique. En général, dans le cas de longueurs d'onde relativement proches, la fonction $E(m)$ est considérée constante ($X(4) = 0$). Mais, si l'on admet une possible variation spectrale de $E(m)$, alors il convient de modifier le paramètre $X(4)$. Sur la Figure 120, cela se traduit par un léger décalage des signaux collectés à 633 nm (en effet, le signal à 532 nm est considéré comme le signal de référence, voir équations Eq 151 et Eq 153). Cependant, la Figure 120 montre que la variation du paramètre $X(4)$ n'affecte que faiblement l'amplitude du signal collecté à 633 nm. Toutefois, au cours de l'ajustage du modèle sur les données mesurées, la variation de $X(4)$ est susceptible d'affecter la température déduite du ratio de la luminance. Et, à fluence donnée, cela peut conduire à une variation de l'amplitude des signaux. On peut ainsi s'attendre à un phénomène de compensation par le facteur correctif du terme de chauffage $X(1)$. Néanmoins, la Figure 121, correspondant

au CAST1 sans coating à fluence élevée, montre que ce degré de liberté additionnel améliore dans certains cas la qualité de la régression. On notera également que l'ajustage du modèle permette de retrouver le même ratio et donc la même température que le ratio expérimental mais de manière « lissée » (voir Figure 122).

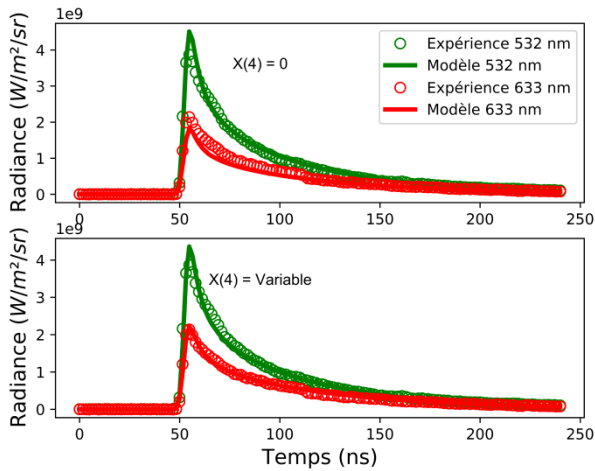


Figure 121 : Qualité du fit sans ou avec dépendance spectrale de la fonction $E(m)$. Les données expérimentales correspondent aux signaux temporels obtenus pour les particules de référence CAST1 sans coating ($p = 0\%$) et une fluence laser de 0.35 J/cm^2

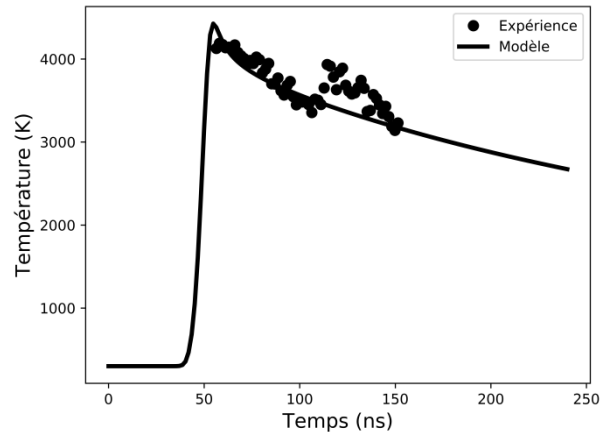


Figure 122 : Evolution temporelle de la température des suies CAST1 sans coating pour une fluence laser de 0.35 J/cm^2 déduite du rapport des signaux expérimentaux et du modèle

On voit ainsi que les paramètres $X(1)$ et $X(3)$ agissent sur l'amplitude des signaux mais si le premier affecte la température des suies, le second ne la modifie pas. $X(2)$ ne permet que d'agir sur la décroissance temporelle. Le paramètre $X(4)$ n'a, à lui seul, qu'un faible impact sur les signaux théoriques, il permet cependant d'améliorer dans certains cas la qualité des régressions. Mais, ce dernier est susceptible de provoquer des effets de compensations avec les paramètres $X(1)$ voire $X(3)$. Par la suite, nous évaluerons systématiquement l'impact de ce dernier paramètre (libre ou non) sur les résultats des analyses.

6.2.3 Méthodologie

Le modèle précédemment défini s'ajuste aux données expérimentales moyennant trois ou quatre degrés de liberté. Dès lors que le modèle s'ajuste correctement aux mesures, cela permet de retrouver une évolution lissée mais physique de la température des suies dans le temps. En outre, ce dernier permet d'observer des variations des paramètres d'ajustement avec la fluence, la nature de la suie de base ou l'épaisseur de coating. Nous avons vu que ces paramètres permettent une évaluation de paramètres physiques tels que les produits ρC_p et $E(m, 532 \text{ nm}) f_v$, α_T et la dépendance spectrale de la fonction d'absorption.

Bien entendu, il faut garder à l'esprit les faiblesses du modèle LII simplifié :

- Pas de prise en compte de la polydispersion des sphérules primaires
- Pas de prise en compte des paramètres « d'ombrage » (shielding) associés à la nature agrégée des particules.

Ainsi, il est possible que les paramètres ρC_p et α_T ainsi obtenus puissent présenter des valeurs absolues non exactes.

Afin d'obtenir la meilleure qualité de fit possible, un protocole a été mis en place. Dans un premier temps, les signaux bruts sont modélisés en imposant le paramètre $X(4) = 0$ étant donné que celui-ci permet,

bien qu'imposé, une modélisation acceptable des signaux bruts LII. Ainsi, la modélisation des signaux temporels se fait en recherchant uniquement les paramètres $X(1)$, $X(2)$ et $X(3)$. Une fois le triplet $X(1)$, $X(2)$ et $X(3)$ déterminé, on ajuste une nouvelle fois les données brutes en partant de ce triplet comme paramètres de départ et en laissant libre le paramètre $X(4)$.

Pour les cas CAST1 avec une épaisseur de coating variable, un terme d'amplification de l'absorption doit être pris en compte ($AEF(\lambda_{ex} = 1064 \text{ nm})$) dans le terme d'absorption de l'équation (Eq 147). Pour ce faire, on utilisera les valeurs de Liu et al. (2016) obtenues pour des agrégats numériques et interpolées sur les épaisseurs de coating déterminées dans le chapitre précédent.

p(%)	0	16	22	41	70	118
AEF	1	1,04	1,07	1,1	1,16	1,24

Tableau 9 : Facteurs d'amplification de l'absorption à 1064 nm utilisés pour la modélisation des données expérimentales pour le CAST1 avec des épaisseurs de revêtement variable. Les données d'AEF sont déduites de l'interpolation de l'étude numérique de Liu et al. (2016)

6.3 Résultats

Dans cette section, nous reportons les évolutions des différents paramètres modélisés en appliquant le modèle de filtrage physique défini dans les sections précédentes. Cette méthodologie a été appliquée aux particules de référence (CAST1, 2 et 3) ayant des taux de composés organiques (OC/TC) variables ainsi que sur les particules de suie CAST1 recouvertes d'une gangue d'acide oléique variable.

6.3.1 Températures maximales

La Figure 123 reporte la température maximale déduite de la méthode précédemment présentée en fonction de la fluence du laser pour différentes particules de référence (CAST 1, 2 et 3). Les résultats de l'analyse avec $X(4)$ fixé à 0 ou variable sont reportés avec des symboles pleins et vides respectivement. On observe une augmentation de la température des particules avec la fluence. Cette dernière atteint pour le CAST1 et 2 des températures élevées au regard des températures de sublimation le plus souvent considérées ($\approx 4100\text{K}$) et, même si la variation avec la fluence diminue, il n'apparaît pas de plateau de sublimation. Il semble donc que toutes les particules n'aient pas atteint la température de sublimation. On remarque qu'aux plus fortes fluences, la température ainsi déterminée n'est pas affectée par le degré de liberté $X(4)$ associé à la dépendance spectrale du $E(m)$. Cela indique que le paramètre $X(4)$ améliore l'ajustement du modèle sans affecter la température ainsi déterminée. Ainsi, il semble que la modification du rapport des signaux LII induite par l'ajout du degré de liberté $X(4)$ (terme de droite dans Eq 154) se compense par la prise en compte de ce même paramètre dans le calcul de température (terme de gauche dans Eq 154) :

$$\frac{L^\circ(\lambda_2, \hat{T}(t, \vec{X}))}{L^\circ(\lambda_1, \hat{T}(t, \vec{X}))} = R(t)^{-1} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{X(4)-1} \frac{\sin(\theta_2)}{\sin(\theta_1)} \quad \text{Eq 154}$$

La température des particules à fluence fixée dépend fortement de leur nature. En effet, on note une corrélation entre la température maximale atteinte à une fluence fixée avec le taux de composés organiques (OC/TC) présents dans la particule. Ainsi, les particules CAST1 dont le rapport OC/TC est de 4 % atteignent des températures bien supérieures aux particules CAST3 qui sont caractérisées par un rapport OC/TC de 87 %. Les particules du CAST3 ($E(m, 1064 \text{ nm})=0.1$), n'absorbent qu'un tiers de l'énergie absorbée par le CAST1 ($E(m, 1064 \text{ nm})=0.33$), expliquant les faibles températures obtenues. Ceci a déjà été mentionné lors de l'analyse des signaux bruts (Section 6.1.2), les particules voient leur capacité d'absorption diminuées avec le taux de composés organiques (Bescond et al., 2016). Il est également possible que le produit ρC_p change avec la composition des particules.

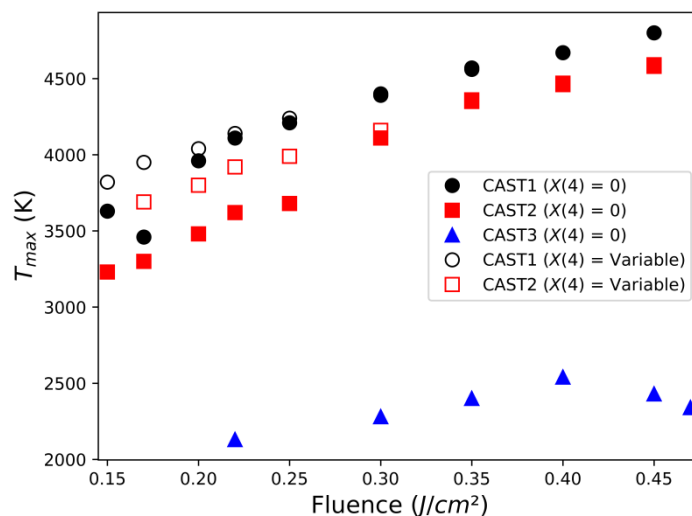


Figure 123 : Evolution de la température maximum d'incandescence des nanoparticules de suie en fonction de la fluence laser pour différentes particules de référence avec un taux de composé organique (OC/TC) variable. CAST1 ($\frac{OC}{TC} = 4.1\%$), CAST2 ($\frac{OC}{TC} = 40\%$) et CAST3 ($\frac{OC}{TC} = 87\%$).

La même analyse a été réalisée sur les particules de référence CAST1 avec une épaisseur variable de coating d'acide oléique (Figure 124). L'impact de la recherche ou non de X(4) sur la température obtenue est important aux plus faibles fluences. Les calculs à X(4)=0 produisent des températures plus élevées à faibles fluences que lorsque ce paramètre est libre. Comme pour les particules CAST 1, 2 et 3, les températures convergent à fortes fluences.

On remarque aux plus faibles fluences que, par rapport au cas CAST1 sans coating ($p = 0\%$), l'ajout d'une petite couche d'acide oléique a un impact fort sur la température maximale qui se réduit avec l'épaississement de la couche organique. En effet, à faibles épaisseurs de coating, le facteur d'amplification de l'absorption reste proche de AEF=1 mais une part de l'énergie sert à désorber le matériau de revêtement, expliquant la diminution de température observée (avec X(4)=0 ou non fixée). Pour de plus grandes épaisseurs, l'énergie nécessaire à l'évaporation du coating croît mais AEF augmente également, accroissant l'apport énergétique de la source lumineuse (effet loupe). Ceci conduit à une diminution moins marquée de la température. A forte fluence, cet effet disparaît car la part de l'énergie associée à la volatilisation devient négligeable devant les énergies mises en jeux. Il semble donc que l'énergie nécessaire à la désorption du coating reste faible par rapport aux énergies utilisées classiquement en LII.

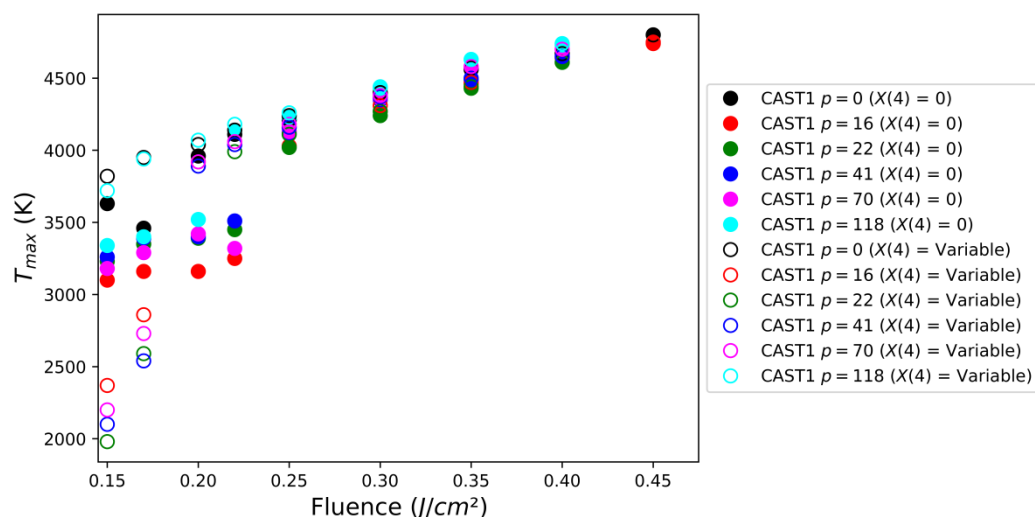


Figure 124 : Evolution de la température maximum d'incandescence des nanoparticules de suie en fonction de la fluence laser pour les particules de suie CAST1 avec une épaisseur de coating variable ($0 < p < 118\%$).

6.3.2 Produit ρC_p

La Figure 125 représente l'interprétation sous forme du produit ρC_p de la correction $X(1)$ du terme de chauffage du modèle LII. Le produit ρC_p reporté dans cette figure correspond à celui déterminé à l'instant où la température des suies est maximale. Là encore, aux plus fortes fluences, le degré de liberté apporté par le paramètre $X(4)$ ne semble pas affecter la détermination de ce produit. On observe une forte augmentation linéaire de ce produit avec l'augmentation de la température pour les trois points de fonctionnement du miniCAST. Ceci n'est pas un résultat attendu. En effet, dans la plupart des modèles LII, le produit est globalement considéré constant. Cette question demeure cependant d'actualité et a fait l'objet d'une discussion lors du dernier workshop LII (2018, Tuzing, Allemagne). Le fait de travailler avec des particules fraîches, et non en *in-situ* dans les flammes, fait qu'un taux, même faible, d'organiques, peut décroître de façon dramatique les masses volumiques ($\rho = 1543 \text{ kg/m}^3$ pour le CAST1 et décroît à 1235 pour le CAST2). Les valeurs généralement admises pour la LII en flamme sont bien plus grandes ($1700 - 1900 \text{ kg/m}^3$). Il est possible que sous l'effet de la croissance de la température, une part de plus en plus importante des composés organiques présents dans le matériel vienne à se désorber, augmentant la masse volumique. Par ailleurs, une restructuration atomique du carbone sous l'effet de l'augmentation de la température est possible (Ishiguro et al., 1991), expliquant également une augmentation de ce paramètre. Cependant, une élévation seule de la masse volumique n'explique pas l'augmentation observée du produit ρC_p . Il est donc probable que la capacité thermique augmente également.

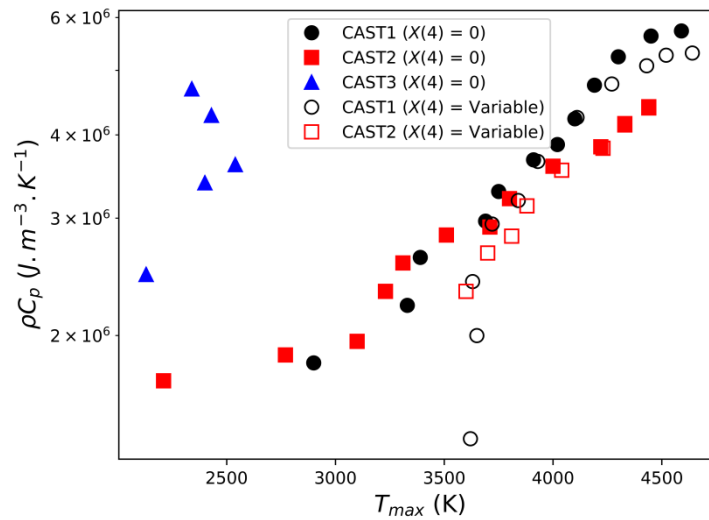
Enfin, on observe, à températures égales, de fortes variations des valeurs absolues du produit ρC_p en fonction de la composition des matériaux et donc de son taux de composés organiques.

Discutons de la valeur approximativement attendue de ce produit à froid (plus faibles fluences). Considérons les masses volumiques déterminées pour les points CAST 1, 2 et 3. En ce qui concerne la capacité calorifique, nous ferons la simplification suivante. Nous affectons à la part organique de ces matériaux la capacité thermique du benzène (1700 J/K/kg) qui représente un composé organique intervenant dans la formation de la suie. Pour la part non organique, considérons la capacité thermique du graphite (720 J/K/kg). Pour déterminer la capacité calorifique du matériau résultant, nous procédons simplement par une pondération de ces deux capacités par le taux d'organique OC/TC et d'inorganiques EC/TC ($= 1 - \text{OC/TC}$) obtenus par thermogravimétrie. Par cette approche, on aboutit au produit ρC_p suivant :

	CAST1	CAST2	CAST3
OC/TC (%)	4.1	40	87
ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1543	1235	1321
C_p ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	760	1179	1573
ρC_p ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$) $\times 10^7$	0.12	0.15	0.21

 Tableau 10 : Estimation de l'évolution du produit ρC_p en fonction du taux d'organique

Cette approximation produit des valeurs assez proches des valeurs obtenues par notre modèle à faibles fluences et confirme que le produit ρC_p doit être supérieur pour les composés organiques, ce que tend à montrer la Figure 125.


 Figure 125 : Evolution du paramètre ρC_p en fonction de la température maximum des particules de suie pour différentes particules de référence avec un taux de composé organique (OC/TC) variable.

La Figure 126, présente le même résultat pour le CAST 1 avec addition de revêtement d'acide oléique. Là encore, on observe une croissance du produit ρC_p avec la fluence (et donc avec la température). Un écart apparaît dès lors que le coating est ajouté. Mais cet écart ne semble pas s'amplifier avec l'épaisseur de la couche de coating. Ceci tend à conforter l'idée que le coating est facilement désorbé quelle que soit son épaisseur. Dans cette hypothèse, le matériau sondé est identique à celui de base (CAST1 sans coating) et le produit ρC_p inhérent au matériau devrait être le même. Il est donc possible que l'écart observé provienne de la restructuration qui s'opère dès faible épaisseur de coating, affectant le coefficient d'absorption des particules via un effet d'ombrage tel que celui provoqué par la prise en compte de la forme agrégée (Yon et al., 2015c). Il est également possible que ce décalage du produit ρC_p corresponde à un effet de compensation des termes de stockage et d'évaporation du coating négligés dans l'équation bilan (Eq 147, Termes en vert). En effet, plus l'énergie laser augmente, plus ces termes deviennent faibles au regard des autres termes, expliquant la diminution relative du produit ρC_p avec et sans coating, avec l'augmentation de la température. Cependant, cet effet potentiellement lié à la non prise en compte des termes d'évaporation et de stockage du coating, n'expliquent pas l'augmentation observée du produit ρC_p avec la température, observée par ailleurs en absence de coating.

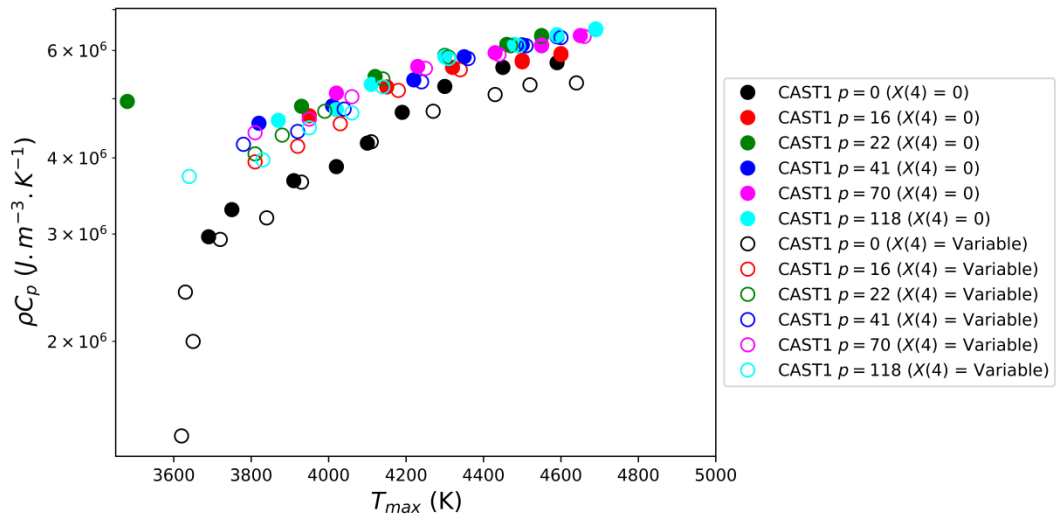


Figure 126 : Evolution du paramètre ρC_p en fonction de la température maximum des particules de suie pour les particules de suie CAST1 avec une épaisseur de coating variable.

On sait que le terme ρC_p est déterminant dans l'évaluation de l'échauffement des particules. Cependant, il est légitime de s'interroger sur un possible effet de compensation de ce paramètre avec les autres paramètres ajustés. Cependant, on sait également que le terme de stockage n'agit que pendant l'exposition au pulse laser, faisant que ce dernier n'est que faiblement affecté par les autres voies d'échanges thermiques (sublimation, conduction, rayonnement...). Ceci est d'autant plus vrai que les fluences sont faibles. Ainsi, on peut simplifier l'équation bilan (Eq 147) :

$$\rho C_p \frac{1}{6} \frac{dT}{dt} = \frac{\pi AEF(\lambda_{laser})E(m, \lambda_{laser})}{\lambda_{laser}} \frac{dF(t)}{dt} \quad \text{Eq 155}$$

Après intégration sur la durée du pulse laser, on aboutit à

$$\Delta T = \frac{6\pi AEF(\lambda_{laser})E(m, \lambda_{laser})F}{\rho C_p \lambda_{laser}} \quad \text{Eq 156}$$

Sachant que la température initiale des particules est de 300K, en reprenant les valeurs de AEF, E(m) utilisées dans le modèle LII ainsi que les valeurs de ρC_p obtenues par l'ajustage des mesures expérimentales, on parvient à tracer la correspondance linéaire théoriquement prédite par l'Eq 156 (voir Figure 127 sans coating et Figure 128 en présence de coating).

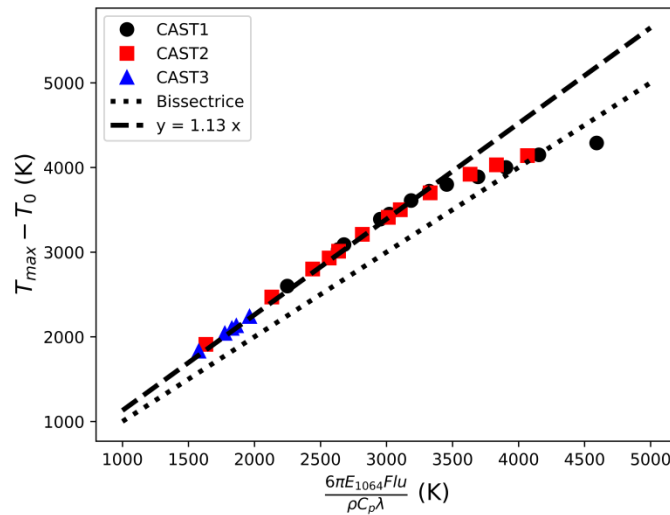


Figure 127 : Corrélation entre la différence de température ($T_{max} - T_0$) et le terme $\frac{6\pi E(m, 1064 \text{ nm}) \text{Fluence}}{\rho C_p \lambda_{ex}}$ pour différentes particules de référence avec un taux de composé organique (OC/TC) variable.

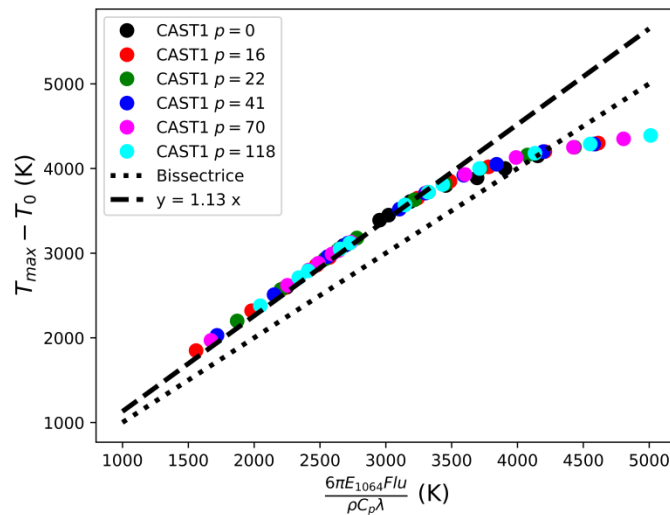


Figure 128 : Corrélation entre la différence de température ($T_{max} - T_0$) et le terme $\frac{6\pi E(m, 1064 \text{ nm}) \text{Fluence}}{\rho C_p \lambda_{ex}}$ pour les particules de suie CAST1 avec une épaisseur de coating variable.

On observe que l'ensemble des points s'aligne parfaitement que ce soit avec coating ou non. Ceci est attendu puisque c'est le modèle LII présentement utilisé de façon simplifié, qui permet l'obtention du produit ρC_p . A noter que l'on ne retrouve pas une bissectrice parfaite, une erreur de 13% sur la pente est observée, certainement dû à la non prise en compte de certains termes considérés négligeables. A partir d'une certaine fluence, la linéarité est perdue du fait des contributions devenant non négligeables d'autres voies d'échanges thermiques que le stockage. Mais, l'intérêt de cette représentation réside dans le parfait alignement et la linéarité de l'ensemble des points à faibles fluences. En effet, cet alignement confirme que la détermination du produit ρC_p est principalement pilotée par le rapport entre stockage et absorption lumineuse, en d'autres termes :

$$\rho C_p = \frac{6\pi AEF E(m) F}{\Delta T \lambda_{laser}}$$

Ainsi, l'incertitude relative à la détermination de ρC_p ne repose que sur les incertitudes relatives à $E(m)$, AEF , F et ΔT . En évaluant les incertitudes de ces paramètres respectivement égales à 17%, 8%, 5% et 11%, on aboutit à une incertitude relative du produit ρC_p de l'ordre de 40%. Alors que les croissances observées ρC_p avec la température sont de l'ordre de 167%. Il semble donc que la croissance observée du produit ρC_p ne soit pas liée à un effet de compensation des paramètres d'ajustement et que cette dernière est supérieure aux incertitudes de mesures.

6.3.3 Coefficient d'accommodation

Comme indiqué plus haut, le coefficient d'accommodation thermique participe aux échanges convectif/conductifs avec le gaz environnant lors du refroidissement des particules. Ce paramètre influence donc le temps de déclin du signal LII (discuté en Section 6.1.2). Il était ressorti de cette analyse brute des signaux que le temps caractéristique de déclin du signal LII diminuait avec l'augmentation de la fluence. C'est-à-dire que les échanges convectifs étaient plus efficaces. Ceci se traduit ici par une augmentation du coefficient d'accommodation tel que reporté dans la Figure 129 (pour les suies sans coating) et Figure 130 (avec coating). Par contre, l'analyse brute ne permettait pas de déterminer une hiérarchisation des temps de déclin ni par rapport à l'évolution du diamètre des sphérules ni par rapport à la composition organique. En revanche, la Figure 129, montre à températures égales, une croissance du coefficient d'accommodation avec le taux de composés organiques. A priori, ce paramètre reflète de phénomènes se produisant à l'échelle de l'interface de la particule et ne doit donc pas dépendre du diamètre de ces dernières. Cela tend donc à penser que la composition de surface des suies affecte les échanges avec le gaz environnant. L'accroissement de la quantité de mouvement des molécules de gaz après collision avec les particules est plus élevé pour les suies organiques. A notre connaissance, ce phénomène n'avait pas été reporté.

Cependant, il faut noter que, même pour la suie CAST1 relativement « sèche », les coefficients d'accommodation obtenus sont faibles au regard des grandeurs usuellement utilisées en modélisation LII. En effet, des valeurs comprises entre 0.275 et 0.9 sont reportées dans la littérature (Kock et al., 2006, Melton, 1984). A noter que ces grandeurs sont usuellement utilisées pour la modélisation de la LII in-situ en flamme. Néanmoins, Filippov et al. (2000) reporte dans son étude sur le « shielding effect » se produisant dans les suies, des valeurs de coefficients d'accommodation de 0.1, proches de celles déterminées dans la présente étude. Il faut rappeler que la décroissance temporelle, ici exprimée par le coefficient α_T est dépendante de phénomènes d'ombrages eux-mêmes dépendants de la distribution de taille des sphérules et des agrégats. Ces phénomènes n'ont pas été considérés dans le modèle LII présentement utilisés. Il est donc certain que la valeur absolue du coefficient ainsi déterminé soit associée à une incertitude non négligeable. Cependant, pour chaque point de fonctionnement du miniCAST, l'aérosol exposé au pulse laser présente toujours les mêmes caractéristiques morphologiques et de taille. Il semble donc que la croissance observée de α_T représente bien un phénomène physique et ne résulte pas de phénomènes de compensation.

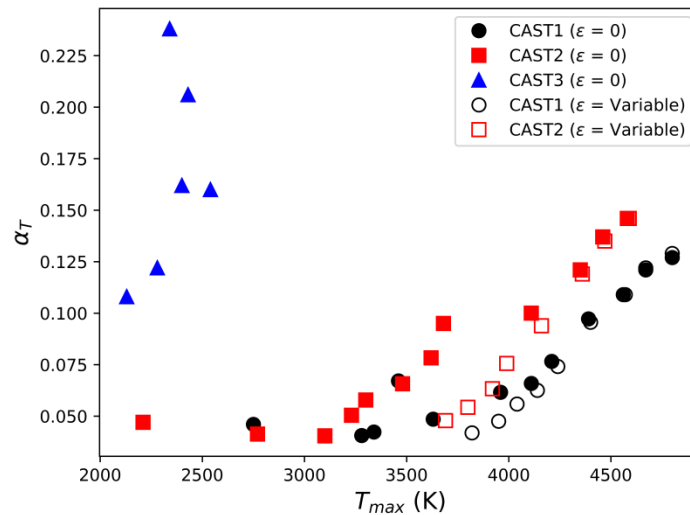


Figure 129 : Evolution du paramètre α_T en fonction de la température maximum des particules de suie pour différentes particules de référence avec un taux de composé organique (OC/TC) variable.

En reprenant l'hypothèse précédente d'un coating totalement désorbé lors de l'exposition laser et que les propriétés d'émission après désorption correspondent de nouveau au matériau initial de la suie de base (CAST1 dans la présente étude), on s'attend à retrouver le même coefficient d'accommodation pour les suies avec ou sans coating. La Figure 130 indique tout autre chose. En effet, comme pour le ρC_p , il apparaît un décalage du coefficient α_T pour les particules avec coating par rapport à celles qui en sont initialement dépourvues. Et, le coefficient ainsi obtenu ne varie pas avec l'épaisseur de coating. Notre explication relève là encore de la restructuration. En effet, Filippov et al. (2000) a étudié l'effet d'écrantage associé à la morphologie fractale des agrégats pour différentes dimensions et préfacteurs fractals et nombre de sphérules primaires. Il montre, dans le régime moléculaire, que le taux d'énergie thermique échangée de façon convective des suies compactes ($D_f=2.3$) est supérieur à celui des suies « standard » ($D_f = 1.78$). Le rapport entre les deux croît avec la taille des agrégats (voir Figure 131). En considérant le nombre moyen de sphérules dans les agrégats CAST1 (considéré égal à 120, Voir Annexe B), ce taux, pour des suies compactes, est 1.22 fois supérieur à celui des suies non compactées. Dans l'approche moléculaire, Filipov indique que le taux d'énergie est proportionnel au coefficient d'accommodation. Ainsi, on s'attend, d'après cette étude numérique, à ce que les suies compactées atteignant une dimension fractale de 2.3 voient leur coefficient d'accommodation s'amplifier du même rapport. Nous avons reporté sur la Figure 130, les courbes issues du CAST1 sans coating, multipliée par ce rapport (1.22). On vérifie que le décalage ainsi observé coïncide exactement avec le décalage issu de l'analyse de nos données expérimentales.

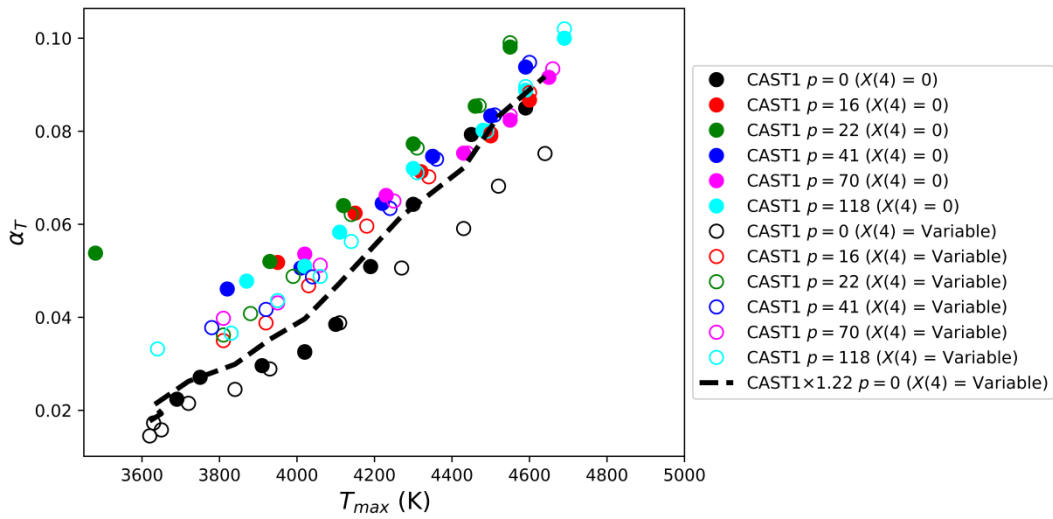


Figure 130 : Evolution du paramètre α_T en fonction de la température maximum des particules de suie pour les particules de suie CAST1 avec une épaisseur de coating variable.

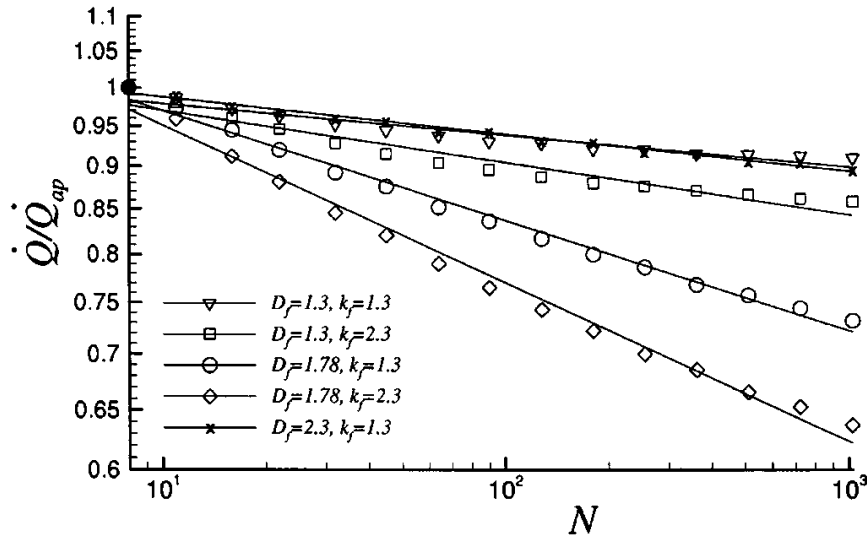


Figure 131 : Evolution du taux d'énergie thermique échangée de façon convective en fonction de la morphologie de l'agrégat. Résultats issus de Filippov et al. (2000)

6.3.4 Produit $E(m, 532nm)f_v$

Intéressons-nous maintenant au résultat de la recherche du paramètre $X(3)$ associé, nous l'avons vu dans l'Eq 153, au produit $E(m, 532nm)f_v$. Etant donné que la source de nanoparticule est constante, reproductible et stable, le produit $E(m, 532nm)f_v$ est supposé constant pour chaque point de fonctionnement du miniCAST et ce quelle que soit la fluence utilisée. Cependant, la valeur absolue est a priori différente d'un point à l'autre du fait de la variabilité de l'indice optique et de la fraction volumique pour les différents points de fonctionnement du miniCAST. Ainsi, nous nous proposons de normaliser le résultat de l'ajustement des données expérimentales par la valeur attendue du produit $E(m, 532nm)f_v$. On considère comme valeurs attendues pour $E(m)$ à 532 nm les résultats des travaux de Bescond et al. (2016) (0.33,

0.225 et 0.1 respectivement pour le CAST 1, 2 et 3) et pour f_v , l'interprétation de la concentration massique mesurée par le TEOM divisée par la masse volumique (Eq 140). On reporte dans la Figure 132, pour les suies dépourvues de coating, le rapport du produit $E(m, 532nm)f_v$ issu du modèle par celui issu de la mesure indépendante en fonction de la température maximale atteinte par les particules.

On observe une sorte de plateau pour les températures intermédiaires suivi d'une décroissance marquée pour les points CAST1 et 2. Le plateau est attendu et devrait donner lieu à un rapport égal à 1 au lieu du rapport légèrement supérieur à 3 observé. Cela indique qu'il y a un facteur 3 entre le produit $E(m, 532nm)f_v$ issu de la modélisation LII par la présente méthode et le même produit déduit de mesures indépendantes. En l'occurrence, la technique LII étalonnée par sphère intégrante conduit à des fractions volumiques 3 fois plus élevées que celles déduites de mesures gravimétriques. Ce rapport peut paraître élevé mais il faut noter que les deux techniques apportent leurs incertitudes cumulées et ceci pour les deux paramètres $E(m)$ et f_v présentement multipliés.

La décroissance observée pour les plus hautes températures est due à la sublimation qui réduit significativement la fraction volumique des particules. Il est intéressant d'observer que la perte de masse par degrés d'élévation de température dans le régime de sublimation est plus important pour le CAST1 que pour le CAST2 (pentes des courbes hachurées). Ainsi, à températures égales, la sublimation semble être retardée pour des objets plus organiques. Le CAST3 ne parvient quant à lui-même pas au régime de sublimation.

Comme observé précédemment, les résultats sont en bons accords entre les mesures à X(4) variables (symboles vides) ou imposé à 0 (symboles pleins) pour les fortes températures. Par contre, à faibles températures, l'écart devient important. Nous suspectons qu'aux faibles fluences, mesures pour lesquelles le rapport signal bruit devient important, la variabilité du paramètre X(4) puisse compenser l'interprétation du paramètre X(3) présentement étudié. On observe en effet qu'aucun plateau n'est observé lorsque X(4) est libre aux faibles fluences.

Quoi qu'il en soit, pour les faibles températures, l'extraction du produit $E(m, 532nm)f_v$ semble très mauvaise et renforce la pratique couramment utilisée consistant à travailler à des températures proches de la sublimation. Enfin, on note que, même si le CAST3 conduit à un nuage de points assez diffus, l'accord entre les deux techniques de détermination du produit $E(m, 532nm)f_v$ soit meilleur (plus proche de 1) que pour les deux autres points. Ceci montre que la technique LII peut parfaitement être utilisée pour des particules organiques mais qu'il faut considérer que la température atteinte à même fluence est bien plus faible expliquant la faiblesse des signaux récoltés (voir analyse brute des signaux, Figure 114).

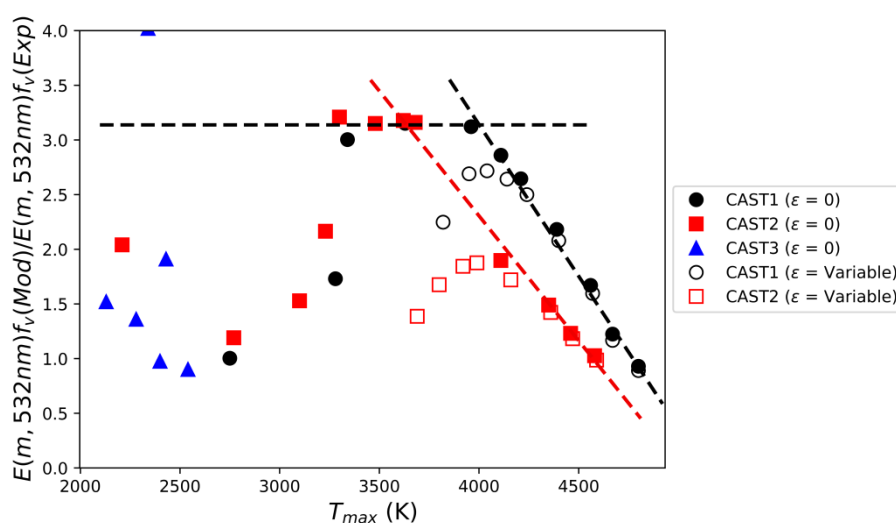


Figure 132 : Evolution du paramètre $E(m, 532 \text{ nm})f_v$ normalisé par la valeur attendue déduite du $E(m, 532nm)$ de Bescond et al. (2016) et de la fraction volumique dérivée des mesures TEOM en fonction de la température maximum des particules de suie pour différentes particules de référence avec un taux de composé organique (OC/TC) variable.

La Figure 133 présente la même analyse pour les suies revêtues d'acide oléique. Excepté pour la plus fine couche de coating, on n'observe pas de variation significative des résultats. Les valeurs du rapport des $E(m, 532nm)f_v$ restent incertaines à plus faibles fluences, culminant à 3 puis décroissant de façon similaire aux plus hautes fluences. Une fois de plus, on observe que l'influence du coating est de moindre importance que celle de la composition de base. Ceci est dû à sa rapide et complète désorption. Une fois le coating désorbé, l'efficacité de sublimation n'est pas affectée (pente de la courbe hachurée), ce qui n'était pas le cas entre le CAST1 et 2 (différence de pente dans la Figure 132).

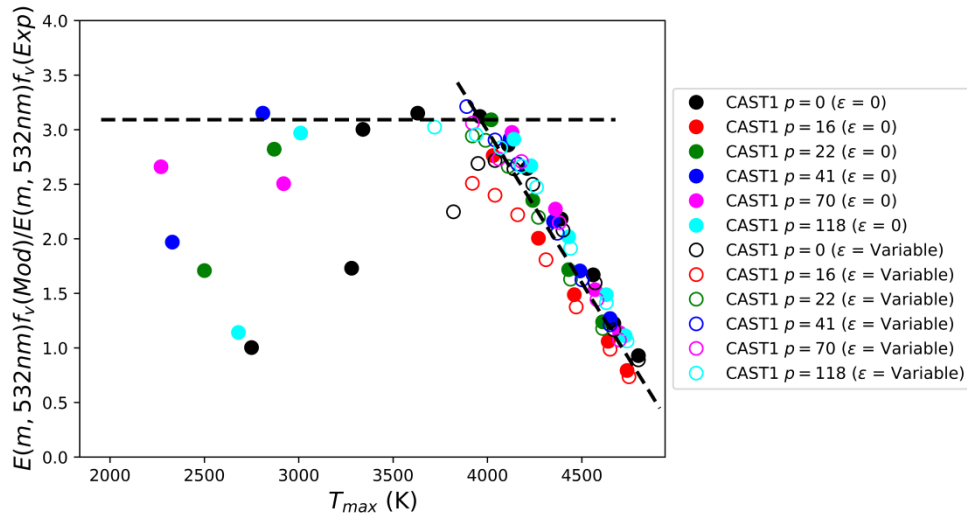


Figure 133 : Evolution du paramètre $E(m, 532 \text{ nm})f_v$ normalisé par la valeur attendue déduite du $E(m, 532nm)$ de Bescond et al. (2016) et de la fraction volumique dérivée des mesures TEOM en fonction de la température maximum des particules de suie pour les particules de suie CAST1 avec une épaisseur de coating variable.

6.3.5 Dépendance spectrale de la fonction d'absorption : X(4)

L'équation Eq 157 introduisait la variabilité accordée au modèle pour exprimer le coefficient d'absorption. Dans cette équation, le paramètre X(4) rend possible la variation spectrale de la fonction d'absorption $E(m)$:

$$E(m, \lambda) = E(m, \lambda_{ref}) \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \right)^{X(4)} \quad \text{Eq 157}$$

Dans la Section 6.2.2, nous avons suspecté que ce paramètre puisse être susceptible d'affecter la température des suies et de se compenser avec d'autres paramètres tels que X(1) (ρC_p) ou X(3) ($E(m, 532nm)f_v$). Pour cette raison, dans les sections précédentes, nous avons systématiquement reporté les résultats obtenus en fixant X(4) à 0 (sans dépendance spectrale, hypothèse fréquemment utilisée) ou en le laissant libre lors de l'ajustage. Nous avons observé que l'ajustage était de meilleure qualité lorsque ce dernier était rendu libre (Figure 121), et que l'ensemble des résultats obtenus n'était pas affecté par l'activation ou non de ce degrés de liberté (Température maximale – Figure 123 et Figure 124, ρC_p – Figure 125 et Figure 126, α_T – Figure 129 et Figure 130 et $E(m, 532nm)f_v$ – Figure 132 et Figure 133). Ainsi, pour les fortes fluences présentant un bon rapport signal-bruit, la prise en compte d'une dépendance spectrale du $E(m)$ a permis d'améliorer sensiblement l'ajustement des mesures expérimentales sans pour autant affecter les résultats obtenus par les autres paramètres. Ceci n'était en revanche pas systématiquement vérifié aux plus faibles températures, en particulier pour la détermination du produit $E(m, 532nm)f_v$. On peut donc raisonnablement considérer que ce paramètre a un intérêt physique non redondant avec les autres paramètres, tout du moins lorsque les signaux présentent un bon rapport signal bruit.

Le paramètre $X(4)$ est reporté dans la Figure 134 et Figure 135 pour le CAST 1, 2 et CAST1 recouvert respectivement et en fonction de la température (le rapport signal-bruit n'était pas favorable pour les faibles luminances générées par le CAST 3).

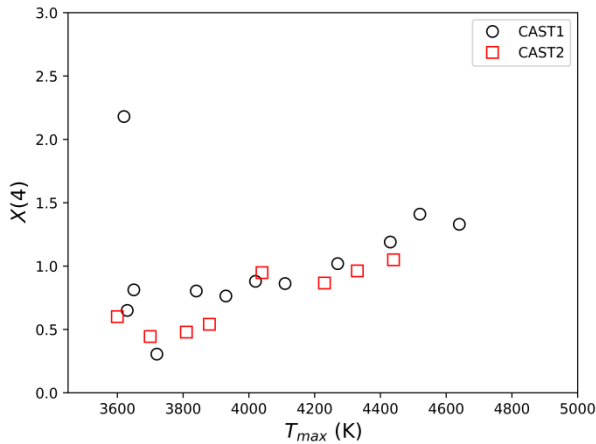


Figure 134 : Evolution du paramètre $X(4)$ en fonction de la température maximale des particules de suie pour différentes particules de références (CAST 1 et 2 OC/TC variable)

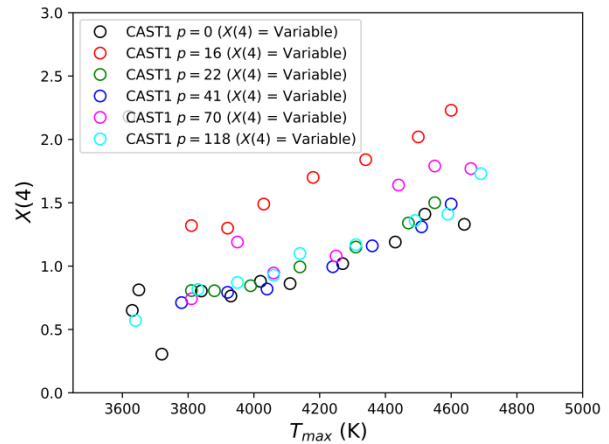


Figure 135 : Evolution du paramètre $X(4)$ en fonction de la température maximale des particules de suie CAST1 avec une épaisseur de revêtement variable

On observe une augmentation significative de ce paramètre avec la température. Ceci suggère que la fonction $E(m)$ varie entre les deux longueurs d'onde de détection (532 et 633 nm) avec l'augmentation de la température. Ceci indique une modification de la structure et/ou de la composition des particules sous l'effet de l'augmentation soudaine de leur température. La LII aurait donc un caractère intrusif, ce qui n'est pas à rejeter quand on sait que l'on travaille à des températures proches de celle de sublimation.

La discussion précédente a permis d'indiquer que les valeurs de $X(4)$ pouvaient ne pas être physiques aux plus petites températures (effet de compensation probable). En conséquence, nous ne reportons que la portion faisant apparaître un comportement robuste et bien établi. Il s'agit d'une croissance partant d'une valeur proche de 0 (pas de dépendance spectrale) jusqu'à l'obtention d'une valeur proche de 2. Et ceci que ce soit pour le CAST1, 2 ou Cast 1 recouvert.

Afin de quantifier l'impact de ce paramètre sur une variation spectrale de $E(m)$, nous avons reporté en Figure 136 le $E(m)$ attendu à 633 nm en supposant celui obtenu à 532 nm fixé égal à 0.3, pour différentes valeurs du paramètre $X(4)$. Il apparaît que cela puisse engendrer une augmentation de $E(m)$ de l'ordre de 40% (0.3->0.42). Cette augmentation est significative pour une aussi faible largeur spectrale (100 nm). Cependant, dans l'hypothèse où cette croissance serait un artéfact, nous ne voyons pas ce qui peut expliquer une telle dérive des signaux avec la fluence. Tout d'abord parce que le dispositif expérimental est inchangé. L'emploi du diaphragme assure un faisceau top-hat de diamètre constant et les bras de détection sont fixes. Ensuite parce que l'électronique de collection est calibrée et la saturation des photomultiplicateurs est évitée en ayant recours à des densités (calibrés par la sphère d'étalonnage à chaque fois).

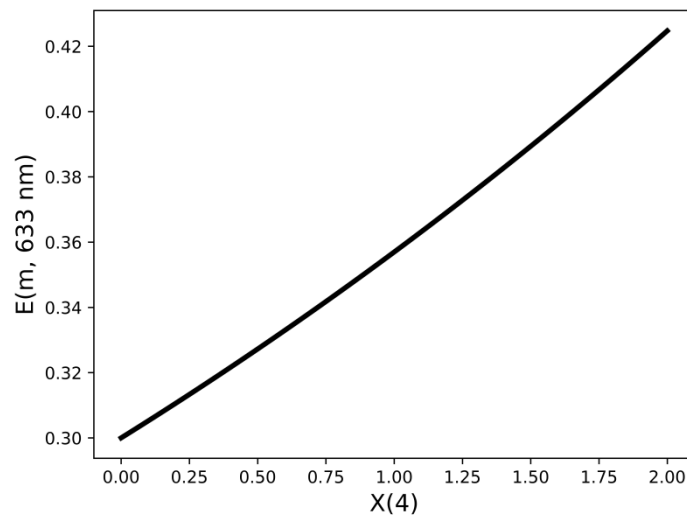


Figure 136 : Impact de l'évolution du paramètre $X(4)$ sur le $E(m, 633nm)$ en se basant sur $E(m, 532nm)=0.3$.

6.4 Conclusion

Une campagne de mesures LII a été menée sur les suies CAST présentant des compositions organiques variables et pour des suies recouverte d'un coating d'acide oléique. La détection a été menée à deux longueurs d'ondes et à chaque fois calibrée en luminances.

L'analyse brute des signaux a révélé que des courbes de fluences étaient très différentes en fonction du point de fonctionnement considéré du CAST. Les signaux devenant de plus en plus faibles avec l'augmentation du taux d'organiques, à fractions volumiques égales. Il n'a pas été possible, à ce stade, d'associer ce phénomène à une limite de l'applicabilité de la techniques LII à des particules « quasi transparentes », car la température des particules n'était pas déterminée.

De même, le temps de déclin du signal LII s'est montré très variable, associé au fait que les diamètres de sphérules diffèrent. L'impact du coating s'est avéré, quant à lui, être faible, suggérant (seulement à ce stade) que le coating devait être rapidement, totalement désorbé.

Afin d'analyser plus finement les résultats, une méthode d'analyse originale a été proposée. Elle repose sur l'ajustement d'un modèle LII sur les mesures de luminances à deux couleurs. Pour chaque mesure, les deux signaux temporels collectés sont ajustés par un modèle LII simple pour lequel 3 à 4 degrés de libertés sont ajoutés.

Le premier objectif de cette approche consiste à filtrer par le modèle les signaux expérimentaux, permettant une détermination lissée de la température (principe du pyromètre à 2 couleurs). Le second intérêt de la méthode consiste à observer l'évolution des paramètres d'ajustage. Le premier concerne le terme de stockage et permet d'évaluer le produit ρC_p . Ce dernier a montré des ordres de grandeurs attendus à froid ainsi qu'une variation avec l'ajout de composés organiques. Il est également apparu que ce paramètre croît avec la température des particules de suies, suggérant une modification structurale des particules à hautes températures. Il a clairement été mis en évidence que cette variation n'est pas un effet de compensation d'une lacune du modèle vis-à-vis de la simulation des autres voies d'échanges que stockage et l'absorption. Le second paramètre nous a permis d'évaluer le coefficient d'accommodation thermique. Ce dernier varie significativement avec la composition des particules. Il apparaît qu'il croît avec l'augmentation de composés organiques et linéairement avec la température. Ceci n'est pas expliqué ici et souligne certainement que le modèle LII présentement utilisé ne modélise pas parfaitement les échanges convectifs. Cependant, un décalage net de ce paramètre apparaît pour les suies recouvertes. Ce dernier est expliqué par la sensibilité des échanges thermiques à la morphologie des particules et a parfaitement été corrélé au phénomène de restructuration causé par l'ajout d'un coating.

Le troisième paramètre est directement révélateur du produit $E(m, 532nm)f_v$. Ce dernier a été comparé à des mesures indépendantes et un très bon accord a été obtenu pour le CAST1, puis moins bon avec le CAST 2 et 3. Cela souligne la difficulté d'utiliser la technique LII (calibrée par auto compensation – sphère inté-

grante) pour la détermination de la fraction volumique des suies organiques, même en tenant compte de leurs plus faibles températures et de leurs fonctions d'absorption inférieures. Cependant, ce bon accord n'a été obtenu que pour des fluences proches de celles de la sublimation. Pour des fluences supérieures, le phénomène de sublimation a parfaitement été mis en évidence. Il apparaît ainsi que les suies organiques, à températures égales, se subliment plus difficilement. En revanche, aucune contre-indication ne semble associée aux particules recouvertes d'un coating organique, ce dernier s'évaporant rapidement et facilement.

Enfin, le dernier paramètre a mis en évidence une augmentation de la pente de la fonction d'absorption en fonction de la longueur d'onde et ce avec l'augmentation de la température des suies, dans le domaine spectral considéré (532-633 nm). Ce résultat met en évidence le caractère intrusif de la technique LII tel que précédemment indiqué par la variation du produit ρC_p .

En conclusion, de nombreuses informations innovantes ont été tirées de la méthode d'analyse proposée. Ces informations ont permis de quantifier la capacité de la LII à être appliquée à des suies organiques. Il apparaît que cette technique demeure applicable mais des précautions doivent être prises concernant la prise en compte du fait que les températures atteintes sont bien plus faibles. Il apparaît également que les propriétés microphysiques à prendre en compte dans les modèles LII sont dépendantes de cette composition organique. Alors qu'aucunes contre-indications ne semblent émerger quant à l'application de la LII aux suies enrobées, si ce n'est la prise en compte d'une restructuration morphologique.

Enfin, des variations des paramètres ρC_p , et de la dépendance spectrale de la fonction d'absorption avec la température sont des informations nouvelles et controversables. Ces variations devront être confirmées par d'autres techniques.

Chapitre 7 Conclusion générale & Perspectives

7.1 Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de caractériser les propriétés radiatives de nanoparticules de suie en présence de composés organiques. Cette présence de composés organiques peut se manifester de deux manières. Dans la première, les composés organiques sont présents dans les particules du fait de leurs conditions particulières de formation et leur teneur se quantifie par le taux OC/TC. Dans la deuxième, les composés sont ajoutés par adsorption en post-combustion du fait de l'interaction des particules avec des composés volatiles organiques atmosphériques.

Une étude bibliographique a tout d'abord mis en évidence que l'ajout de composés organiques, que ce soit dans la matière (OC/TC) ou en surface (couche organique), modifie de manière certaine les propriétés radiatives des particules. En outre, les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont amplifiées lors de l'ajout d'un coating, s'accompagne d'un phénomène de restructuration. Bien que ces phénomènes aient déjà été observés expérimentalement et étudiés numériquement, à notre connaissance, aucune étude avant celle-ci n'avait entrepris une comparaison (validation) directe des simulations avec l'expérience pour ces objets. De même, l'analyse bibliographique montre que les nombreuses études sur ce thème n'ont pas permis de faire émerger de lois ou de modèles radiatifs simples, accessibles et utilisables par la communauté scientifique concernée par les aérosols de combustion ou atmosphériques, que ce soit pour la métrologie optique ou pour les modèles.

Afin d'étudier l'impact des composés organiques sur les propriétés morphologiques et radiatives des nanoparticules, un effort important d'analyse de données couplées issues de mesures non optiques (masse, diamètre de mobilité, densité effective) et optiques (turbidimétrie, diffusion angulaire monochromatique ou spectrale, incandescence induite par laser) a été réalisé au cours de ce travail de thèse.

Parmi les résultats issus de ces mesures, un modèle d'épaisseur de la couche organique ajoutée sur ces objets fractals a été élaboré. Ce modèle présente une avancée majeure et une étape clé dans la caractérisation de particules recouvertes d'une couche de matériaux étant donné que celui-ci tient compte de la structure fractale des particules.

Des analyses approfondies, reposant sur des mesures de diffusion angulaire et spectrale calibrées en intensité, des mesures granulométriques (SMPS) et morphologiques (densité effective) ont permis la généralisation de la théorie Rayleigh Debye Gans for Fractal Aggregates RDG-FA à des particules polydispersées recouvertes d'une gangue et possiblement restructurées. Cette théorie étendue (RDG-CFA) repose principalement sur une augmentation du diamètre des sphérules primaires due à l'ajout du coating et de l'estimation des fonctions d'absorption et de diffusion issues de modèles de type Core shell Mie. Cette avancée présente un intérêt certain pour l'amélioration de modèles climatiques ou l'interprétation plus fine de mesures expérimentales.

Une méthode originale d'analyse reposant sur le filtrage de signaux bruts LII calibrés en intensité a été proposée. Cette méthode de filtrage basée sur un modèle LII ajusté a mis en avant que certains paramètres tels que le produit ρC_p , le facteur d'accommodation α_T , le produit $E(m, 532 \text{ nm}) f_v$ présentent une dépendance au taux d'organiques contenus dans la suie et à la température des particules. En outre, une dépendance spectrale de la fonction d'absorption $E(m)$ à la montée en température des particules a été observée.

En revenant sur les objectifs initiaux de ces travaux de thèse, à savoir :

- Elaboration d'une RDG-CFA
- Etude de l'applicabilité des différents diagnostics optiques sur des particules avec des composés organiques

Nous pouvons à présent dire que des avancées ont été réalisées. En effet, en ce qui concerne la RDG-CFA, la comparaison des résultats expérimentaux avec cette théorie ont montré des tendances et des valeurs conformes aux simulations numériques. Ceci ouvre la voie à une compréhension phénoménologique et paramétrique de l'ajout de coating organique.

En ce qui concerne l'évaluation des diagnostics optiques pour la caractérisation des particules, il a clairement été montré que chacun a apporté son lot d'informations. En effet, la diffusion angulaire s'est avérée être une méthode efficace pour la quantification de la restructuration, via l'observation d'une modification de la dimension fractale et du rayon de giration. L'extinction spectrale, dont il est reconnu que la dépendance spectrale (l'exposant d'Angström pour l'extinction) est liée au taux de composés organique (OC/TC), s'est vue converger vers une valeur asymptotique avec l'ajout de coating, quelle que soit la particule de base. Il apparaît que cette mesure est plus sensible au taux de composés organiques intrinsèques à la particule de base qu'à l'ajout du manteau organique. Par contre, l'amplification de l'extinction et de la diffusion, sont spectralement dépendantes, ce qui est une piste pour distinguer les particules recouvertes d'une gangue ou non.

Enfin, il est souvent reconnu que la LII ne détecte que le carbone noir. Nous avons vu que la technique demeure sensible et permet la quantification des particules organiques (carbone brun) mais que des précautions sur les températures atteintes par les particules (plus faible lorsque le taux d'organique augmente) sont à prendre en compte (emploi systématique de la LII à deux couleurs). En effet, les courbes de fluences obtenues en LII à une couleur de détection ne permettront pas de s'assurer qu'en se positionnant à proximité du plateau (adaptation de la fluence), une température identique et proche de celle de sublimation soit atteinte. Au contraire, la LII semble parfaitement applicable sur des particules revêtues. Ceci est dû à la très rapide désorption de cette couche de matériaux qui se volatilise avec un apport d'énergie faible comparativement aux énergies mises en jeu. Seule la restructuration causée par la formation du revêtement peut être à considérer, par exemple pour l'exploitation du temps de déclin du signal. En outre, pour l'étalonnage de cette technique, pour les objets revêtus, il est recommandé de procéder à un étalonnage par sphère homogène tel qu'effectué dans la présente étude. En effet, un étalonnage reposant sur une mesure préalable d'extinction sera faussé. En effet, l'extinction révèle de la masse complète des particules, celle du manteau organique compris alors que la LII n'est relative qu'à la fraction massique du matériau de base.

7.2 Perspectives

La comparaison entre la méthode RDG-CFA et des calculs rigoureux DDA appliqués à des agrégats fractals de morphologie réaliste a montré des résultats très prometteurs. Cependant, cette comparaison s'est arrêtée à des particules monodispersées et sans restructuration (sur la base des données numériques précédemment publiées par le groupe). Ainsi, des calculs numériques supplémentaires sur des agrégats réalistes

polydispersés et tenant compte d'une restructuration causée par le phénomène de coating pourrait être judicieuse pour encore mieux appréhender l'impact d'un coating sur les propriétés radiatives des particules et d'autres améliorations ou correctifs à cette nouvelle théorie RDG-CFA.

La présente étude n'a considéré qu'un seul matériau de coating. Il serait donc intéressant de reproduire ces mesures avec un matériau de coating différent (propriétés optiques différentes) afin de confirmer la généralisation de l'emploi de la RDG-CFA à d'autre type de revêtements.

La méthode d'analyse des signaux LII a mis en évidence des dépendances en températures du produit ρC_p et du facteur d'accommodation α_T . Afin de conforter ces observations, il convient de répéter cette méthode d'analyse à des signaux LII provenant de matériaux plus nobles tels que le graphite, à froid et en flamme ou dans des flammes déjà bien documentées (McKenna, Gulder...).

De la même façon, la variation de la dépendance spectrale de la fonction d'absorption semble indiquer une forte intrusivité de la technique LII. Cet effet devrait être approfondi par exemple en couplant à la mesure de LII une mesure de diffusion spectrale.

Enfin, cette étude a montré la faisabilité de l'exploitation d'une mesure de diffusion spectrale. Le couplage de cette mesure à l'extinction spectrale devra être répétée pour différents types de suies afin d'accéder plus directement aux indices optiques des suies. En effet, sans la mesure de diffusion spectrale, un modèle de dispersion doit être utilisé.

Annexe A : Protocole de correction des charges multiples pour le couplage CPMA-DMA

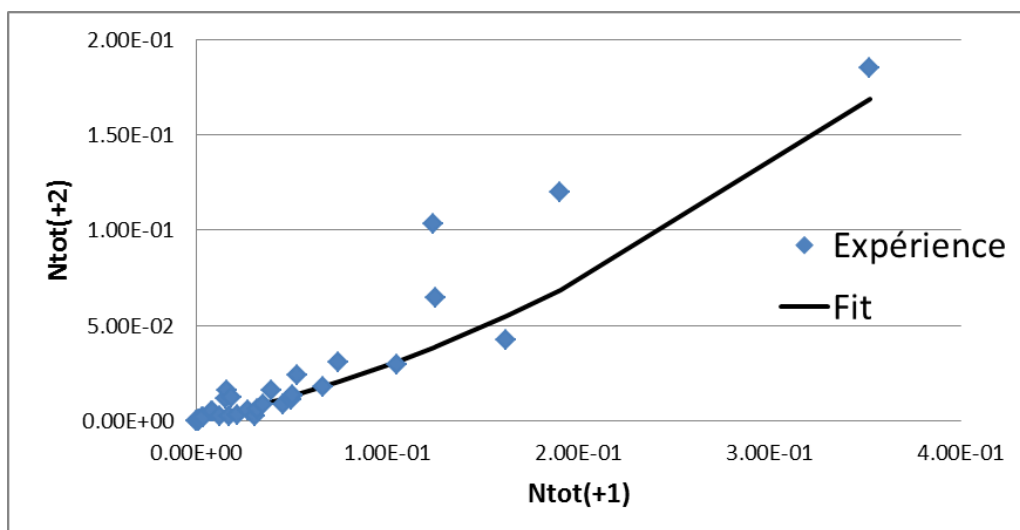
La Figure 59 a montré que pour une masse sélectionnée, un scan en diamètre de mobilité fait apparaître une bimodalité dû aux particules chargées 1, 2, 3 fois. On a remarqué également que pour des masses faibles, ces deux modes se chevauchent et peuvent conduire à l'estimation d'un diamètre de mobilité erroné. On note également que les différents modes peuvent être modélisés par des lois lognormales caractérisées par un diamètre modal géométrique, un écart type géométrique et un nombre total de particule. L'objectif est de relier les paramètres du mode chargées 2 fois à ceux du mode chargé 1 fois.

Il a été démontré que le diamètre modal géométrique des deux modes est lié par l'Eq 69. Il convient donc maintenant de relier l'évolution du nombre total de particule du mode chargé deux fois à celui chargé une fois, et de même pour l'écart type géométrique.

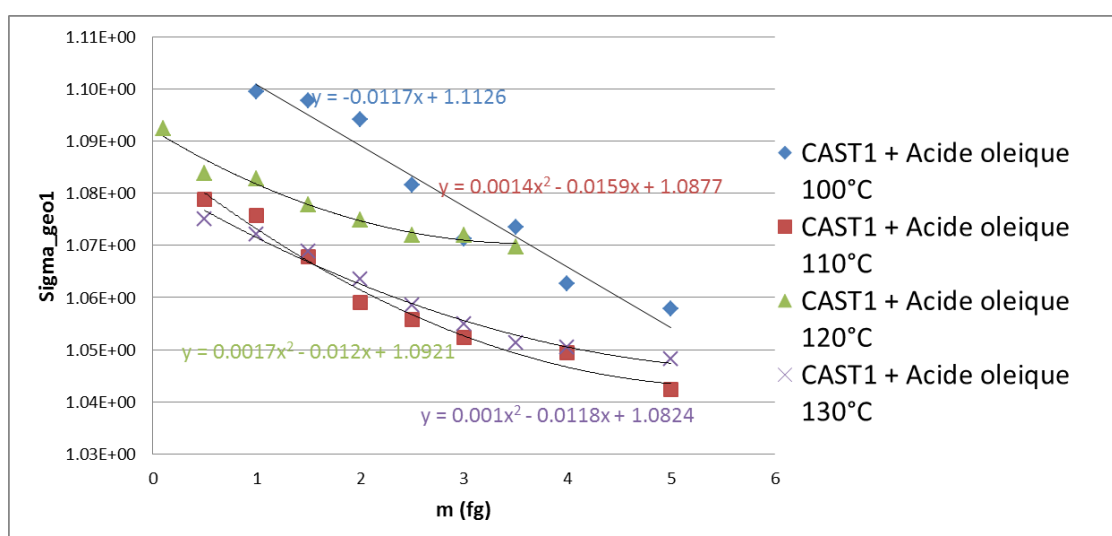
Afin de relier N_{tot}^{+2} à N_{tot}^{+1} et σ_{geo}^{+2} à σ_{geo}^{+1} , les distributions SMPS pour une masse donnée ont été modélisées par une loi bi modale lorsque les deux modes sont suffisamment distincts. Une fois cette première étape réalisée, une loi reliant N_{tot}^{+2} à N_{tot}^{+1} et σ_{geo}^{+2} à σ_{geo}^{+1} est recherchée puis extrapolée pour être enfin imposée aux distributions pour lesquelles les deux modes se chevauchent.

L'amplitude de ces modes est pilotée par des populations totales N_{tot}^{+2} et N_{tot}^{+1} (qui sont en fait des probabilités de charges convoluées par les fonctions d'appareils puisque les distributions ont été normalisées au préalable par la distribution SMPS sans sélection en masse). Les amplitudes de ces deux modes peuvent être associées par la loi :

$$N_{tot}^{+2} = \exp\left(\frac{1}{-0.053 + \frac{0.5308}{\ln(N_{tot}^{+1})}}\right) \quad \text{Eq 158}$$



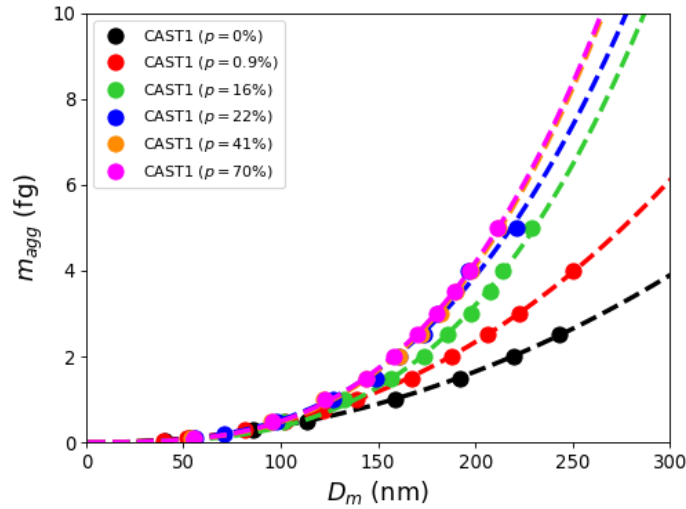
La figure suivante reporte les relations entre les écart-types géométriques du mode chargé 2 fois en fonction de la masse sélectionnée ($\sigma_{geo}^{+2} = f(m)$).



Annexe B : Conversion de la distribution en diamètre de mobilité D_m en distribution en nombre de sphérule primaire N_p

La première étape consiste à modéliser la masse de l'agrégat en fonction du diamètre de mobilité. Pour cela, des mesures de densité effectives (CPMA-DMA) ont été effectuées. On modélise ainsi la masse de l'agrégat (m_{agg}) en fonction du diamètre de mobilité (D_m) par une loi de puissance telle que :

$$m_{agg} = aD_m^{Dfm}$$



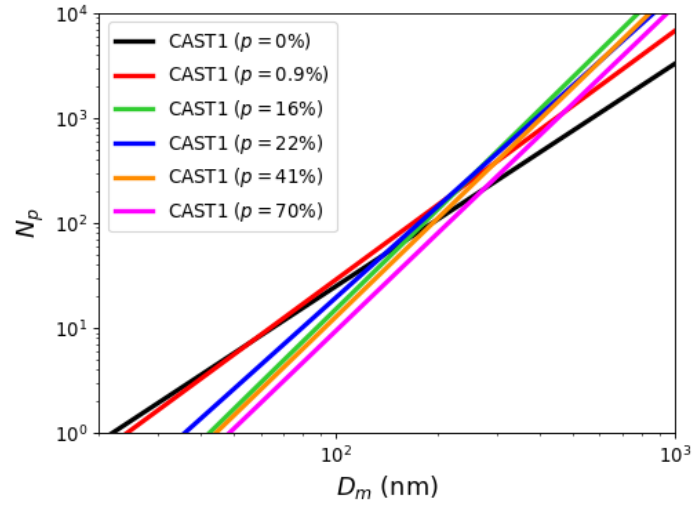
En utilisant le couple de paramètres (a , Dfm) déterminé précédemment, on associe un nombre de sphérule primaire (N_p) à chaque masse (m_{agg}) tel que :

$$N_p = \frac{m_{agg}}{m_{mono}^s + m_{mono}^c}$$

Avec m_{agg} la masse totale de l'agrégat déterminée en fonction de D_m comme précédemment. m_{mono}^s et m_{mono}^c sont la masse d'une sphérule primaire de base et la masse de coating ajoutée à une sphérule tel que :

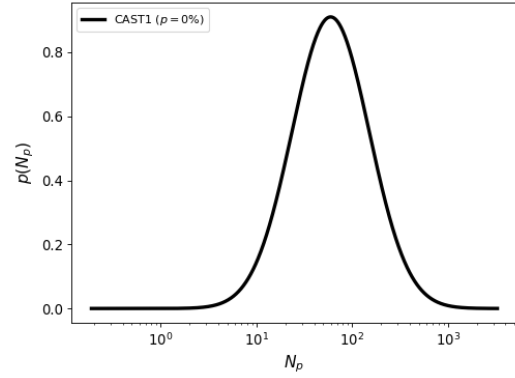
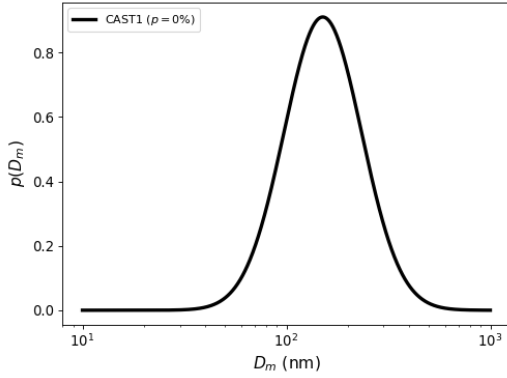
$$m_{mono}^s = \rho^s \frac{\pi D_p^{s3}}{6}$$

$$m_{mono}^c = \rho^c \pi p D_p^{s3}$$



Cette figure permet la conversion du diamètre de mobilité en nombre de sphérule primaire. Afin de convertir la distribution de D_m en distribution de N_p , il faut pondérer chaque N_p par sa densité de probabilité $p(N_p)$. Pour ce faire, les distributions SMPS permettent de connaître la densité de probabilité de D_m et donc de définir la densité de probabilité $p(N_p)$ telle que :

$$p(N_p) = p(D_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \log \sigma_{geo} \exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\log(\frac{D_m}{D_{m,geo}})}{\log(\sigma_{geo})} \right)^2 \right)$$



Cette conversion des distributions de D_m en N_p permet notamment dans un premier temps d'estimer un nombre de particules primaires modal tel que $N_{p,modal} = 66$ pour le CAST1. Un nombre moyen de particule primaire peut également être estimé comme :

$$\overline{N_p} = \frac{\int N_p p(N_p) dN_p}{\int p(N_p) dN_p} = 120 \text{ pour le CAST1}$$

Annexe C : Calcul des moments d'ordres n

Lors de l'élaboration de la RDG-FA étendue à des agrégats polydispersés recouverts ou non d'un coating et restructuré ou non, des termes tels que $\overline{D_m^{Dfm}}$, $\overline{D_m^{2Dfm} f}$ et $\overline{D_m^{2Dfm} g}$ correspondant aux moments d'ordres Dfm , $2Dfm$.

Numériquement, ces moments sont calculés tels que :

$$\begin{aligned}\overline{D_m^{Dfm}} &= \frac{\int D_m^{Dfm} p(D_m) dD_m}{\int p(D_m) dD_m} \\ \overline{D_m^{2Dfm} f(qR_g^*, D_f)} &= \frac{\int D_m^{2Dfm} f(qR_g^*, D_f) p(D_m) dD_m}{\int p(D_m) dD_m} \\ \overline{D_m^{2Dfm} g(R_g^*, D_f)} &= \frac{\int D_m^{2Dfm} g(R_g^*, D_f) p(D_m) dD_m}{\int p(D_m) dD_m}\end{aligned}$$

Avec Dfm le mass-mobility exponent obtenu par les mesures CPMA-DMA, la densité de probabilité $p(D_m)$ déduite des mesures SMPS comme défini en Annexe B et les fonctions f et g comme défini en Chapitre 2, Section 2.3.4, Eq 36 et Eq 37. Les fonctions f et g dépendent du rayon de giration équivalent monodisperse R_g^* qui lui-même dépend du diamètre de mobilité tel que :

$$R_g^* = \frac{(D_p^s)^{1-3/D_f}}{2} \left(\frac{6a^t D_m^{D_{fm}^t}}{k_f \pi (\rho^s + 6p\rho^c)} \right)^{1/D_f}$$

Références

- ABO RIZIQ, A., TRAINIC, M., ERLICK, C., SEGRE, E. & RUDICH, Y. 2008. Extinction efficiencies of coated absorbing aerosols measured by cavity ring down aerosol spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1823-1833.
- ADACHI, K., CHUNG, S. H. & BUSECK, P. R. 2010. Shapes of soot aerosol particles and implications for their effects on climate. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 115.
- ALLEN, M. D. & RAABE, O. G. 1985. Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved Millikan apparatus. *Aerosol Science and Technology*, 4, 269-286.
- ANDREWS, G., CLARKE, A., ROJAS, N., SALE, T. & GREGORY, D. 2001. Diesel particle size distribution: The conversion of particle number size distribution to mass distribution. SAE Technical Paper.
- AXELSSON, B., COLLIN, R. & BENGTSSON, P.-E. 2001. Laser-induced incandescence for soot particle size and volume fraction measurements using on-line extinction calibration. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 72, 367-372.
- BAMBHA, R. P., DANSSON, M. A., SCHRADER, P. E. & MICHELSEN, H. A. 2013a. Effects of volatile coatings and coating removal mechanisms on the morphology of graphitic soot. *Carbon*, 61, 80-96.
- BAMBHA, R. P., DANSSON, M. A., SCHRADER, P. E. & MICHELSEN, H. A. 2013b. Effects of volatile coatings on the laser-induced incandescence of soot. *Applied Physics B*, 112, 343-358.
- BAMBHA, R. P., DANSSON, M. A., SCHRADER, P. E. & MICHELSEN, H. A. 2013c. Effects of volatile coatings on the morphology and optical detection of combustion-generated black carbon particles. Sandia National Laboratories (SNL-CA), Livermore, CA (United States).
- BEJAOUI, S., BATUT, S., THERSSEN, E., LAMOUREUX, N., DESGROUX, P. & LIU, F. 2015. Measurements and modeling of laser-induced incandescence of soot at different heights in a flat premixed flame. *App. Phys. B-Lasers O*, 118, 449-469.
- BELYAMOUN, H. 2010. *Modélisation et caractérisation spectrale de métamatériaux*. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- BERRY, M. & PERCIVAL, I. 1986. Optics of fractal clusters such as smoke. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 33, 577-591.
- BESCOND, A. 2015. Contribution à la métrologie des nanoparticules de suie et à la caractérisation des particules produites par un générateur de référence.
- BESCOND, A., YON, J., OUF, F.-X., ROZÉ, C., COPPALLE, A., PARENT, P., FERRY, D. & LAFFON, C. 2016. Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-UV: Toward an optical speciation according to constituents and structure. *Journal of Aerosol Science*, 101, 118-132.
- BESCOND, A., YON, J., OUF, F., FERRY, D., DELHAYE, D., GAFFIÉ, D., COPPALLE, A. & ROZÉ, C. 2014. Automated determination of aggregate primary particle size distribution by TEM image analysis: application to soot. *Aerosol Science and Technology*, 48, 831-841.

-
- BOHREN, C. F. & HUFFMAN, D. R. 2008. *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley-Vch.
- BOÏARCIUC, A., FOUCHER, F. & MOUNAÏM-ROUSSELLE, C. 2006. Soot volume fractions and primary particle size estimate by means of the simultaneous two-color-time-resolved and 2D laser-induced incandescence. *Applied Physics B*, 83, 413-421.
- BOND, T. C. & BERGSTROM, R. W. 2006. Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Sci. Tech.*, 40, 27-67.
- BOND, T. C., DOHERTY, S. J., FAHEY, D., FORSTER, P., BERNTSEN, T., DEANGELO, B., FLANNER, M., GHAN, S., KÄRCHER, B. & KOCH, D. 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 5380-5552.
- BOND, T. C., HABIB, G. & BERGSTROM, R. W. 2006. Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111.
- BUENO, P. A., HAVEY, D. K., MULHOLLAND, G. W., HODGES, J. T., GILLIS, K. A., DICKERSON, R. R. & ZACHARIAH, M. R. 2011. Photoacoustic measurements of amplification of the absorption cross section for coated soot aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 45, 1217-1230.
- CAPPA, C. D., ONASCH, T. B., MASSOLI, P., WORSNOP, D. R., BATES, T. S., CROSS, E. S., DAVIDOVITS, P., HAKALA, J., HAYDEN, K. L. & JOBSON, B. T. 2012. Radiative absorption enhancements due to the mixing state of atmospheric black carbon. *Science*, 337, 1078-1081.
- CAUMONT-PRIM, C. 2013. *Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suie par analyse du spectre d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière*. INSA de Rouen.
- CHENG, T., GU, X., WU, Y. & CHEN, H. 2014. Effects of atmospheric water on the optical properties of soot aerosols with different mixing states. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 147, 196-206.
- CROSLAND, B. M., THOMSON, K. A. & JOHNSON, M. R. 2015. Simultaneous instantaneous measurements of soot volume fraction, primary particle diameter, and aggregate size in turbulent buoyant diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35, 1851-1859.
- CROSS, E. S., ONASCH, T. B., AHERN, A., WROBEL, W., SLOWIK, J. G., OLFERT, J., LACK, D. A., MASSOLI, P., CAPPA, C. D. & SCHWARZ, J. P. 2010. Soot particle studies—instrument inter-comparison—project overview. *Aerosol Science and Technology*, 44, 592-611.
- DELHAYE, D. 2007. *Détermination expérimentale des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par des turboréacteurs d'avion*. Université de la Méditerranée-Aix-Marseille II.
- DEWA, K., ONO, K., WATANABE, A., TAKAHASHI, K., MATSUKAWA, Y., SAITO, Y., MATSUSHITA, Y., AOKI, H., ERA, K. & AOKI, T. 2016. Evolution of size distribution and morphology of carbon nanoparticles during ethylene pyrolysis. *Combustion and Flame*, 163, 115-121.
- DI STASIO, S. 2002. Experiments on depolarized optical scattering to sense in situ the onset of early agglomeration between nano-size soot particles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 73, 423-432.
- DI STASIO, S., MITCHELL, J., LEGARREC, J.-L., BIENNIER, L. & WULFF, M. 2006. Synchrotron SAXS< in situ> identification of three different size modes for soot nanoparticles in a diffusion flame. *Carbon*, 44, 1267-1279.
- DOBBINS, R. A. & MEGARIDIS, C. M. 1991. Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates. *Appl. Opt.*, 30, 4747-4754.

-
- DRAINE, B. T. & FLATAU, P. J. 1994. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *JOSA A*, 11, 1491-1499.
- DURDINA, L., BREM, B. T., ABEGGLEN, M., LOBO, P., RINDLISBACHER, T., THOMSON, K. A., SMALLWOOD, G. J., HAGEN, D. E., SIERAU, B. & WANG, J. 2014. Determination of PM mass emissions from an aircraft turbine engine using particle effective density. *Atmospheric Environment*, 99, 500-507.
- FILIPPOV, A., ZURITA, M. & ROSNER, D. 2000. Fractal-like aggregates: relation between morphology and physical properties. *Journal of colloid and interface science*, 229, 261-273.
- FRANKLIN, R. E. 1951. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 209, 196-218.
- FRELTOFT, T., KJEMS, J. & SINHA, S. 1986. Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering. *Physical Review B*, 33, 269.
- GANGL, M., KOCIFAJ, M., VIDEEN, G. & HORVATH, H. 2008. Light absorption by coated nano-sized carbonaceous particles. *Atmospheric Environment*, 42, 2571-2581.
- GHAZI, R. 2012. *Restructuring of Soot Particles by Surface Coatings*. University of Alberta.
- GHAZI, R. & OLFERT, J. 2013. Coating mass dependence of soot aggregate restructuring due to coatings of oleic acid and dioctyl sebacate. *Aerosol Science and Technology*, 47, 192-200.
- GHAZI, R., TJONG, H., SOEWONO, A., ROGAK, S. N. & OLFERT, J. S. 2013. Mass, mobility, volatility, and morphology of soot particles generated by a McKenna and inverted burner. *Aerosol Science and Technology*, 47, 395-405.
- GRISHIN, I., THOMSON, K., MIGLIORINI, F. & SLOAN, J. J. 2012. Application of the Hough transform for the automatic determination of soot aggregate morphology. *Applied Optics*, 51, 610-620.
- HULST, H. C. & VAN DE HULST, H. C. 1957. *Light scattering by small particles*, Courier Corporation.
- ISHIGURO, T., SUZUKI, N., FUJITANI, Y. & MORIMOTO, H. 1991. Microstructural changes of diesel soot during oxidation. *Combustion and Flame*, 85, 1-6.
- JACOBSON, M. Z. 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409, 695-697.
- KAHNERT, M., NOUSIAINEN, T. & LINDQVIST, H. 2013. Models for integrated and differential scattering optical properties of encapsulated light absorbing carbon aggregates. *Optics Express*, 21, 7974-7993.
- KAHNERT, M., NOUSIAINEN, T., LINDQVIST, H. & EBERT, M. 2012. Optical properties of light absorbing carbon aggregates mixed with sulfate: assessment of different model geometries for climate forcing calculations. *Optics Express*, 20, 10042-10058.
- KAMPA, M. & CASTANAS, E. 2008. Human health effects of air pollution. *Environmental pollution*, 151, 362-367.
- KHALIZOV, A. F., XUE, H., WANG, L., ZHENG, J. & ZHANG, R. 2009. Enhanced light absorption and scattering by carbon soot aerosol internally mixed with sulfuric acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113, 1066-1074.
- KIRCHSTETTER, T. W., NOVAKOV, T. & HOBBS, P. V. 2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *J Geophys Res-Atmos*, 109.
- KOCK, B. F., TRIBALET, B., SCHULZ, C. & ROTH, P. 2006. Two-color time-resolved LII applied to soot particle sizing in the cylinder of a Diesel engine. *Combustion and Flame*, 147, 79-92.

-
- KOKHANOVSKY, A. 2008. *Aerosol optics: light absorption and scattering by particles in the atmosphere*, Springer Science & Business Media.
- KÖYLÜ, U. & FAETH, G. 1993. Radiative properties of flame-generated soot. *J. Heat Trans.-T ASME* 115.
- KÖYLÜ, Ü. Ö. & FAETH, G. 1994. Optical properties of soot in buoyant laminar diffusion flames. *J. Heat Transfer*, 116, 971-979.
- KRISHNAN, S., LIN, K. C. & FAETH, G. 2000. Optical properties in the visible of overfire soot in large buoyant turbulent diffusion flames. *J. Heat Transfer*, 122, 517-524.
- LACK, D. A., CAPP, C. D., CROSS, E. S., MASSOLI, P., AHERN, A. T., DAVIDOVITS, P. & ONASCH, T. B. 2009. Absorption enhancement of coated absorbing aerosols: Validation of the photo-acoustic technique for measuring the enhancement. *Aerosol Science and Technology*, 43, 1006-1012.
- LEUNG, K., SCHNITZLER, E. G., DASTANPOUR, R., ROGAK, S., JAEGER, W. & OLFERT, J. S. 2017. Relationship between Coating-Induced Soot Aggregate Restructuring and Primary Particle Number. *Environmental science & technology*.
- LEWITZKA, F. & NIESSNER, R. 1995. Application of time-resolved fluorescence spectroscopy on the analysis of PAH-coated aerosols. *Aerosol Sci. Tech.*, 23, 454-464.
- LIGHTY, J. S., VERANTH, J. M. & SAROFIM, A. F. 2000. Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 1565-1618.
- LIU, C., PANETTA, R. L. & YANG, P. 2012. The influence of water coating on the optical scattering properties of fractal soot aggregates. *Aerosol Science and Technology*, 46, 31-43.
- LIU, D., WHITEHEAD, J., ALFARRA, M., REYES-VILLEGAS, E., SPRACKLEN, D., REDDINGTON, C., KONG, S., WILLIAMS, P., TING, Y. & HASLETT, S. 2017. Black-carbon absorption enhancement in the atmosphere determined by particle mixing state, *Nat. Geosci.*, 10, 184-188.
- LIU, F. & SNELLING, D. Evaluation of the accuracy of the RDG approximation for the absorption and scattering properties of fractal aggregates of flame-generated soot. 40th Thermophysics Conference, 2008.
- LIU, F., YON, J. & BESCOND, A. 2016. On the radiative properties of soot aggregates-Part 2: Effects of coating. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 172, 134-145.
- LIU, S., AIKEN, A. C., GORKOWSKI, K., DUBEY, M. K., CAPP, C. D., WILLIAMS, L. R., HERNDON, S. C., MASSOLI, P., FORTNER, E. C. & CHHABRA, P. S. 2015. Enhanced light absorption by mixed source black and brown carbon particles in UK winter. *Nature communications*, 6, 8435.
- LÓPEZ-YGLESÍAS, X., SCHRADER, P. E. & MICHELSEN, H. A. 2014. Soot maturity and absorption cross sections. *J. Aerosol Sci.*, 75, 43-64.
- LU, N. & SORENSEN, C. 1994. Depolarized light scattering from fractal soot aggregates. *Physical Review E*, 50, 3109.
- MARICQ, M. M. & XU, N. 2004. The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1251-1274.
- MELTON, L. A. 1984. Soot diagnostics based on laser heating. *Appl. Optics*, 23, 2201-2208.
- MICHELSEN, H. 2017. Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation: A review of in situ diagnostic techniques and needs. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36, 717-735.

-
- MICHELSSEN, H., LIU, F., KOCK, B. F., BLADH, H., BOĬARCIUC, A., CHARWATH, M., DREIER, T., HADEF, R., HOFMANN, M. & REIMANN, J. 2007a. Modeling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models. *Appl. Phys. B-Lasers O*, 87, 503-521.
- MICHELSSEN, H., SCHULZ, C., SMALLWOOD, G. & WILL, S. 2015. Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science*.
- MICHELSSEN, H. A., LIU, F., KOCK, B. F., BLADH, H., BOĬARCIUC, A., CHARWATH, M., DREIER, T., HADEF, R., HOFMANN, M. & REIMANN, J. 2007b. Modeling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models. *Applied Physics B*, 87, 503-521.
- MISHCHENKO, M. 1991. Light scattering by randomly oriented axially symmetric particles. *JOSA A*, 8, 871-882.
- MORAN, J., CUEVAS, J., LIU, F., YON, J. & FUENTES, A. 2018. Influence of primary particle polydispersity and overlapping on soot morphological parameters derived from numerical TEM images. *Powder Technology*, 330, 67-79.
- MOTEKI, N. & KONDO, Y. 2007. Effects of Mixing State on Black Carbon Measurements by Laser-Induced Incandescence. *Aerosol Science and Technology*, 41, 398-417.
- OLFERT, J., REAVELL, K. S., RUSHTON, M. & COLLINGS, N. 2006. The experimental transfer function of the Couette centrifugal particle mass analyzer. *Journal of Aerosol Science*, 37, 1840-1852.
- PAGELS, J., KHALIZOV, A. F., MCMURRY, P. H. & ZHANG, R. Y. 2009. Processing of soot by controlled sulphuric acid and water condensation—mass and mobility relationship. *Aerosol Science and Technology*, 43, 629-640.
- PALMER, H. B. & CULLIS, C. F. 1965. Chemistry and Physics of Carbon. *The Formation of Carbon from Gases*, 1, 265-325.
- PANNE, U., KNÖLLER, A., KOTZICK, R. & NIESSNER, R. 2000. On-line and in-situ detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on aerosols via thermodesorption and laser-induced fluorescence spectroscopy. *Fresen. J. Chem.*, 366, 408-414.
- PARK, K., CAO, F., KITTELSON, D. B. & MCMURRY, P. H. 2003. Relationship between particle mass and mobility for diesel exhaust particles. *Environmental science & technology*, 37, 577-583.
- PETERSSON, J. 2016. Characterization of coated soot particles-Validating a new APM software and using it to design aerosol measurement set-ups.
- POPE III, C. A., BURNETT, R. T., THUN, M. J., CALLE, E. E., KREWSKI, D., ITO, K. & THURSTON, G. D. 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Jama*, 287, 1132-1141.
- POPE III, C. A. & DOCKERY, D. W. 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 709-742.
- PRADO, G. & LAHAYE, J. 1981. Physical aspects of nucleation and growth of soot particles. *Particulate Carbon*. Springer.
- PRODI, V. 1972. A condensation aerosol generator for solid monodisperse particles. *Assessment of airborne particles*, 169-181.
- PURCELL, E. M. & PENNYPACKER, C. R. 1973. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *The Astrophysical Journal*, 186, 705-714.
- RAMANATHAN, V. & CARMICHAEL, G. 2008. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature geoscience*, 1, 221-227.
- REN, K., XU, F., CAI, X. & DOREY, J.-M. 2009. Development of a precise and in situ turbidity measurement system. *Chemical Engineering Communications*, 197, 250-259.

-
- SAATHOFF, H., MOEHLER, O., SCHURATH, U., KAMM, S., DIPPEL, B. & MIHELICIC, D. 2003a. The AIDA soot aerosol characterisation campaign 1999. *Journal of Aerosol Science*, 34, 1277-1296.
- SAATHOFF, H., NAUMANN, K.-H., SCHNAITER, M., SCHÖCK, W., MÖHLER, O., SCHURATH, U., WEINGARTNER, E., GYSEL, M. & BALTENSPERGER, U. 2003b. Coating of soot and (NH₄)₂SO₄ particles by ozonolysis products of α -pinene. *Journal of Aerosol Science*, 34, 1297-1321.
- SALEH, R., ROBINSON, E. S., TKACIK, D. S., AHERN, A. T., LIU, S., AIKEN, A. C., SULLIVAN, R. C., PRESTO, A. A., DUBEY, M. K. & YOKELSON, R. J. 2014. Brownness of organics in aerosols from biomass burning linked to their black carbon content. *Nature geoscience*, 7, 647.
- SCHNAITER, M., GIMMLER, M., LLAMAS, I., LINKE, C., JÄGER, C. & MUTSCHKE, H. 2006. Strong spectral dependence of light absorption by organic carbon particles formed by propane combustion. *Atmo. Chem. Phys.*, 6, 2981-2990.
- SCHNAITER, M., HORVATH, H., MÖHLER, O., NAUMANN, K.-H., SAATHOFF, H. & SCHÖCK, O. 2003. UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34, 1421-1444.
- SCHNAITER, M., LINKE, C., MÖHLER, O., NAUMANN, K. H., SAATHOFF, H., WAGNER, R., SCHURATH, U. & WEHNER, B. 2005. Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110.
- SCHNITZLER, E. G., DUTT, A., CHARBONNEAU, A. M., OLFERT, J. S. & JÄGER, W. 2014. Soot Aggregate Restructuring Due to Coatings of Secondary Organic Aerosol Derived from Aromatic Precursors. *Environmental science & technology*, 48, 14309-14316.
- SCHNITZLER, E. G., GAC, J. M. & JÄGER, W. 2017. Coating surface tension dependence of soot aggregate restructuring. *Journal of Aerosol Science*, 106, 43-55.
- SCHWARZ, J., GAO, R., FAHEY, D., THOMSON, D., WATTS, L., WILSON, J., REEVES, J., DARBEHESHTI, M., BAUMGARDNER, D. & KOK, G. 2006. Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111.
- SEINFELD, J. H. 1998. Clouds, contrails and climate. *Nature*, 391, 837-838.
- SHIRAIWA, M., KONDO, Y., IWAMOTO, T. & KITA, K. 2010. Amplification of light absorption of black carbon by organic coating. *Aerosol Science and Technology*, 44, 46-54.
- SINCLAIR, D. & LA MER, V. K. 1949. Light Scattering as a Measure of Particle Size in Aerosols. The Production of Monodisperse Aerosols. *Chemical reviews*, 44, 245-267.
- SLOWIK, J. G., CROSS, E. S., HAN, J.-H., KOLUCKI, J., DAVIDOVITS, P., WILLIAMS, L. R., ONASCH, T. B., JAYNE, J. T., KOLB, C. E. & WORSNOP, D. R. 2007. Measurements of morphology changes of fractal soot particles using coating and denuding experiments: Implications for optical absorption and atmospheric lifetime. *Aerosol Science and Technology*, 41, 734-750.
- SMITH, A., PETERS, D., MCPHEAT, R., LUKANIHINS, S. & GRAINGER, R. 2015. Measuring black carbon spectral extinction in the visible and infrared. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 9670-9683.
- SOEWONO, A. 2013. Morphology and optical properties of coated aggregates.
- SOEWONO, A. & ROGAK, S. N. 2013. Morphology and optical properties of numerically simulated soot aggregates. *Aerosol Science and Technology*, 47, 267-274.
- SORENSEN, C. 2001. Light scattering by fractal aggregates: a review. *Aerosol Sci. Tech.*, 35, 648-687.
- SORENSEN, C. 2011. The mobility of fractal aggregates: a review. *Aerosol Science and Technology*, 45, 765-779.

-
- SORENSEN, C., CAI, J. & LU, N. 1992. Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregates in flames. *Applied Optics*, 31, 6547-6557.
- SORENSEN, C. M., YON, J., LIU, F., MAUGHAN, J., HEINSON, W. R. & BERG, M. J. 2018. Light Scattering and Absorption by Fractal Aggregates Including Soot. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*.
- STEPHENS, M., TURNER, N. & SANDBERG, J. 2003. Particle identification by laser-induced incandescence in a solid-state laser cavity. *Applied Optics*, 42, 3726-3736.
- SUN, Z., GU, D., NATHAN, G., ALWAHABI, Z. & DALLY, B. 2015. Single-shot, Time-Resolved planar Laser-Induced Incandescence (TiRe-LII) for soot primary particle sizing in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35, 3673-3680.
- TAKEMURA, T., NAKAJIMA, T., DUBOVIK, O., HOLBEN, B. N. & KINNE, S. 2002. Single-scattering albedo and radiative forcing of various aerosol species with a global three-dimensional model. *Journal of Climate*, 15, 333-352.
- TÖRÖK, S., MALMBORG, V. B., SIMONSSON, J., ERIKSSON, A., MARTINSSON, J., MANNAZHI, M., PAGELS, J. & BENGTSSON, P.-E. 2018. Investigation of the absorption Ångström exponent and its relation to physicochemical properties for mini-CAST soot. *Aerosol Science and Technology*, 1-11.
- VAN GULIJK, C., MARIJNISSEN, J., MAKKEE, M., MOULIJN, J. & SCHMIDT-OTT, A. 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*, 35, 633-655.
- VANDER WAL, R. 2009. Laser-induced incandescence: excitation and detection conditions, material transformations and calibration. *Applied Physics B*, 96, 601-611.
- WIDMANN, J. F., DUCHEZ, J., YANG, J. C., CONNY, J. M. & MULHOLLAND, G. W. 2005. Measurement of the optical extinction coefficient of combustion-generated aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 36, 283-289.
- WILLIAMS, T. C., SHADDIX, C., JENSEN, K. & SUO-ANTTILA, J. 2007. Measurement of the dimensionless extinction coefficient of soot within laminar diffusion flames. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50, 1616-1630.
- WOZNIAK, M., ONOFRI, F., BARBOSA, S., YON, J. & MROCZKA, J. 2012. Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from TEM images. *Journal of Aerosol Science*, 47, 12-26.
- WU, J.-S., KRISHNAN, S. & FAETH, G. 1997. Refractive indices at visible wavelengths of soot emitted from buoyant turbulent diffusion flames. *Journal of heat transfer*, 119, 230-237.
- WU, Y., CHENG, T., GU, X., ZHENG, L., CHEN, H. & XU, H. 2014. The single scattering properties of soot aggregates with concentric core-shell spherical monomers. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 135, 9-19.
- WU, Y., CHENG, T., ZHENG, L. & CHEN, H. 2016. Models for the optical simulations of fractal aggregated soot particles thinly coated with non-absorbing aerosols. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 182, 1-11.
- XU, Y.-L. 1995. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres. *Appl. Opt.*, 34, 4573-4588.
- XU, Y.-L. 1997. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: far field. *Appl. Opt.*, 36, 9496-9508.
- XU, Y.-L. & KHEBTSOV, N. G. 2003. Orientation-averaged radiative properties of an arbitrary configuration of scatterers. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 79, 1121-1137.

-
- XUE, H. 2009. *Variation in Morphology, Hygroscopicity, and Optical Properties of Soot Particles Coated by Dicarboxylic Acids*. Texas A&M University.
- XUE, H., KHALIZOV, A. F., WANG, L., ZHENG, J. & ZHANG, R. 2009a. Effects of coating of dicarboxylic acids on the mass– mobility relationship of soot particles. *Environmental Science & Technology*, 43, 2787-2792.
- XUE, H., KHALIZOV, A. F., WANG, L., ZHENG, J. & ZHANG, R. 2009b. Effects of dicarboxylic acid coating on the optical properties of soot. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 7869-7875.
- YIN, J. & LIU, L. 2010. Influence of complex component and particle polydispersity on radiative properties of soot aggregate in atmosphere. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111, 2115-2126.
- YON, J., BESCOND, A. & LIU, F. 2015a. On the radiative properties of soot aggregates part 1: Necking and overlapping. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*.
- YON, J., BESCOND, A. & OUF, F.-X. 2015b. A simple semi-empirical model for effective density measurements of fractal aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 87, 28-37.
- YON, J., LEMAIRE, R., THERSSEN, E., DESGROUX, P., COPPALLE, A. & REN, K. 2011. Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements. *Applied Physics B*, 104, 253-271.
- YON, J., LIU, F., BESCOND, A., CAUMONT-PRIM, C., ROZÉ, C., OUF, F.-X. & COPPALLE, A. 2014. Effects of multiple scattering on radiative properties of soot fractal aggregates. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 133, 374-381.
- YON, J., ROZÉ, C., GIRASOLE, T., COPPALLE, A. & MÉÈS, L. 2008. Extension of RDG-FA for Scattering Prediction of Aggregates of Soot Taking into Account Interactions of Large Monomers. *Particle & Particle Systems Characterization*, 25, 54-67.
- YON, J., THERSSEN, E., LIU, F., BEJAOU, S. & HEBERT, D. 2015c. Influence of soot aggregate size and internal multiple scattering on LII signal and the absorption function variation with wavelength determined by the TEW-LII method. *Applied Physics B*, 119, 643-655.
- ZHANG, R., KHALIZOV, A. F., PAGELS, J., ZHANG, D., XUE, H. & MCMURRY, P. H. 2008. Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 10291-10296.
- ZHANG, X., MAO, M., YIN, Y. & WANG, B. 2018. Numerical investigation on absorption enhancement of black carbon aerosols partially coated with non-absorbing organics. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*.
- ZHU, J., CHOI, M. Y., MULHOLLAND, G. W., MANZELLO, S. L., GRITZO, L. A. & SUO-ANTTILA, J. 2002. Measurement of visible and near-IR optical properties of soot produced from laminar flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29, 2367-2374.