

Diagnosics lasers de nanoparticules

Applications à la combustion et la chimie atmosphérique

Mahmoud IDIR
Ingénieur de Recherche CNRS

ICARE : Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement
CNRS – UPR 3021



Sommaire

Introduction

Cas des suies

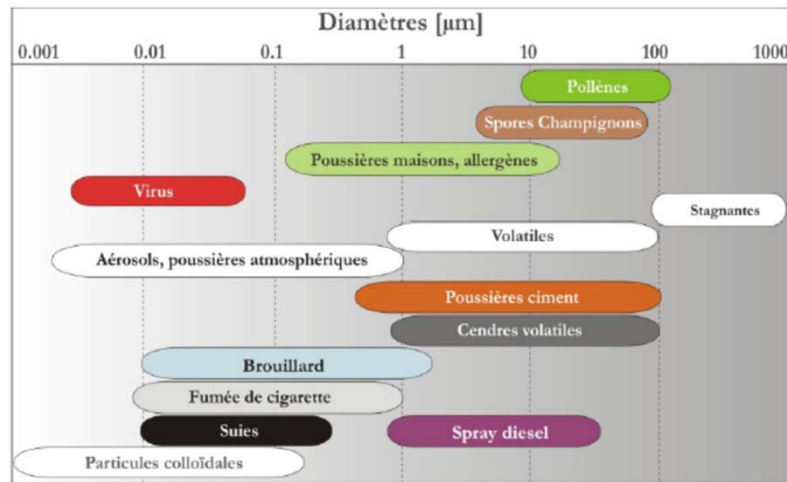
- Mécanismes de formation et grandeurs importantes
- Eléments de théorie
- Couplage Extinction/Diffusion laser
- Exemples de diagnostics lasers

Cas des aérosols atmosphériques

- Impacts sur l'environnement
- Présentation de la CRDS
- Autres instruments

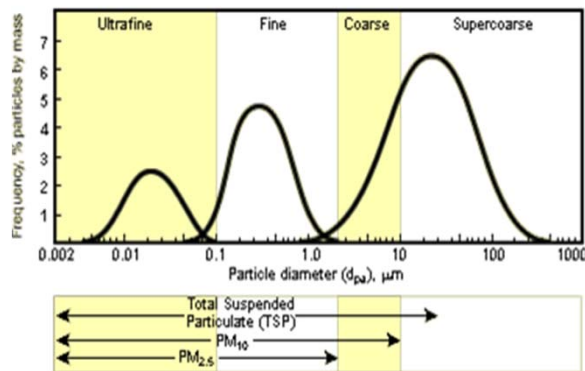
Introduction

Catégories de particules fines

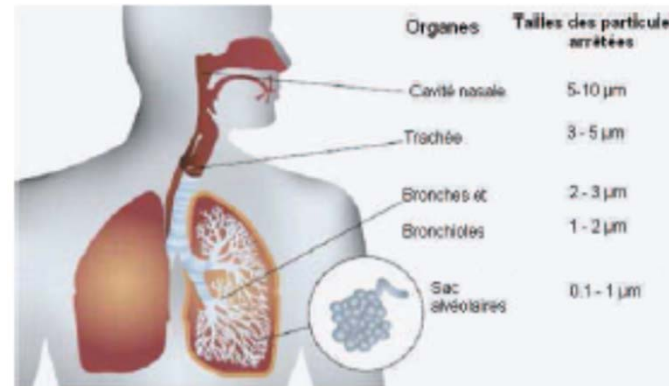


Composition :

- Solides ou liquides
- Multi-composants : organiques, métalliques, acides (nitrates et sulfures), poussière...



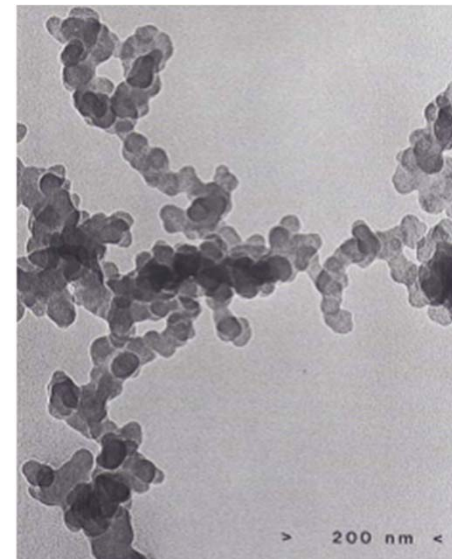
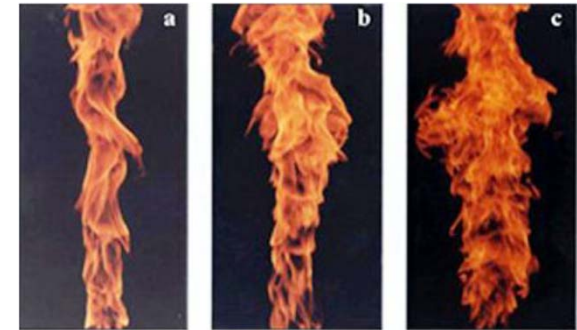
Classement des particules atmosphériques



DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

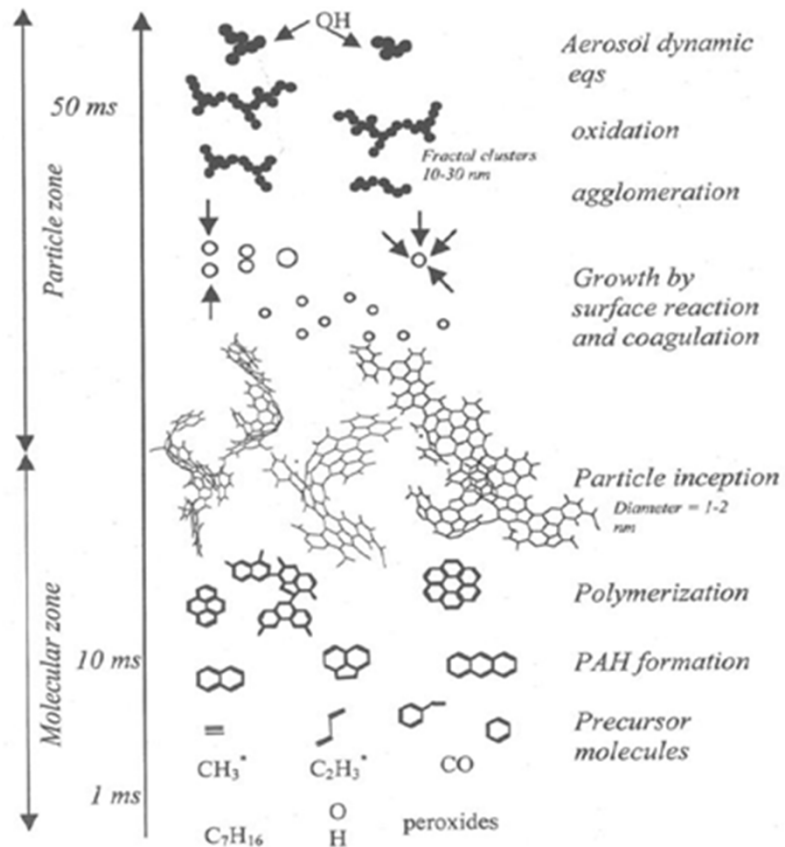
Cas des suies

- Où et dans quelles conditions se forment-elles?
Combustion incomplète dans les moteurs
- Tailles caractéristiques
1 à qq 100 nm
- Composition(s)
Majoritairement C/H
dont aromatiques



DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

Mécanismes de formation des suies



Détails des procédés

Phase gaz

- *Pyrolyse*
- *Formations des aromatiques et HC lourds*

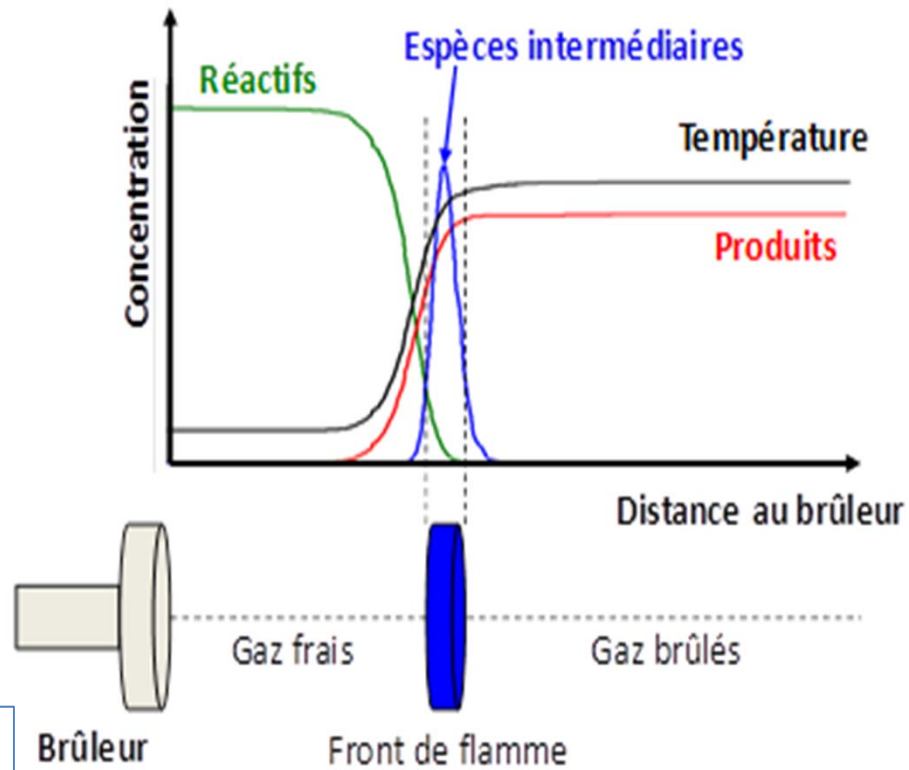
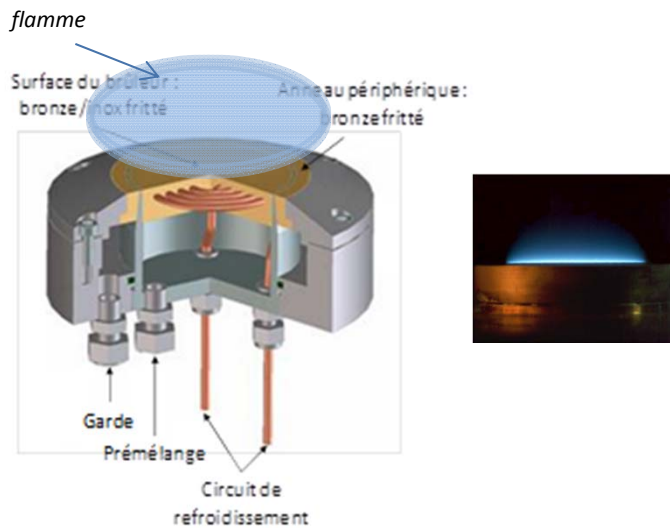
Phase solide

- *Nucléation et réactions de croissance*
- *Réactions de surface*
- *Coagulation*
- *Agglomération*

Diagramme de Lightly et al., NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference, (2004)

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

Flammes plates (pré-mélangées) (1D)



Richesse

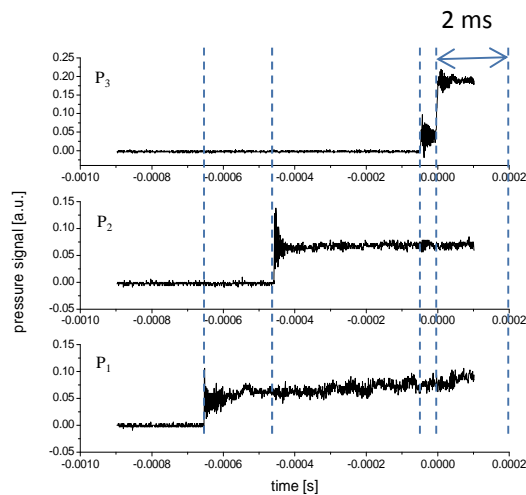
$$\Phi = \frac{\left(\frac{X_{\text{combustible}}}{X_{\text{comburant}}}\right)_{\text{mélange étudié}}}{\left(\frac{X_{\text{combustible}}}{X_{\text{comburant}}}\right)_{\text{stoechiométrie}}}$$

Suies \Leftrightarrow Richesse > 1

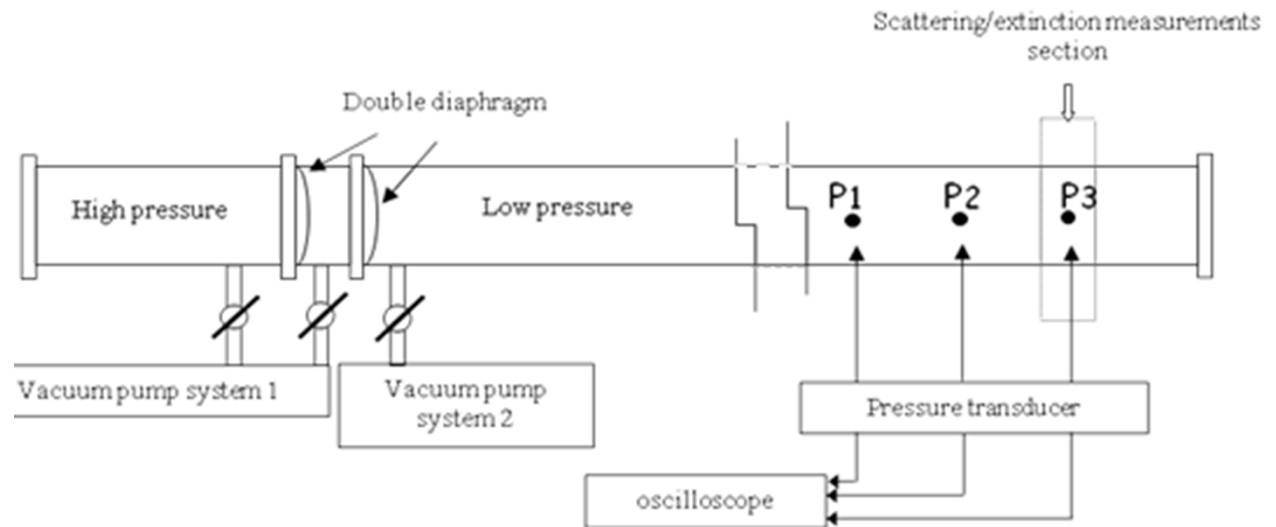
DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

Tubes à choc

Réacteur adiabatique où, du fait du passage d'une onde de choc, le mélange étudié est porté instantanément dans des conditions contrôlées de hautes T et P



Pressure signals versus time - 3% C_2H_4 in Ar, at $P_5 = 463$ kPa and $T_5 = 2140$ K



Couplage Extinction - Diffusion Mie/Rayleigh

- Limite du régime Rayleigh de la théorie de Mie ($x_p < 1$)
- Dans le cas de suies importantes : dépendance angulaire de l'intensité de diffusion instantanée
- Nécessité de l'identification et la caractérisation de la morphologie complexe des suies
➔ analyse par MET (échantillonnage thermophorétique dans les flammes)
- Si structure très ramifiée ➔ approche fractale

Couplage Extinction - Diffusion Mie/Rayleigh

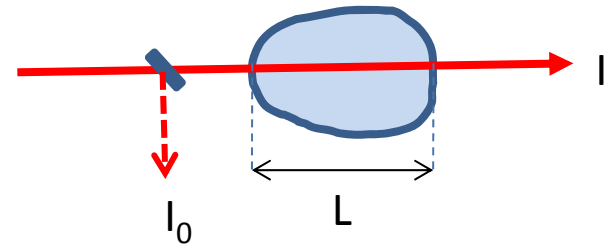
Mesures d'extinction (monochromatique)

Beer- Lambert → Transmittance

$$TR_\lambda = \ln\left(\frac{I_L}{I_0}\right) = -K_{ext} L$$

K_{ext} : coefficient d'extinction (cm^{-1})

$$= N_p (C_{scatt} + C_{abs}) = K_{scatt} + K_{abs}$$



- C_{abs} : section efficace d'absorption (cm^2)
- C_{scatt} : section efficace de diffusion (cm^2)
- N_p : concentration (cm^{-3})

Limite Rayleigh (: taille des particules $\ll \lambda$)

$$K_{abs} = \frac{6\pi E(m) f_v}{\lambda}$$

$m = n - ik$ indice complexe (→ littérature, simulation)

$$E(m) = \frac{1}{6} \text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right) = \frac{nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2}$$

Si particules de diamètre d_p
 Fraction volumique des suies

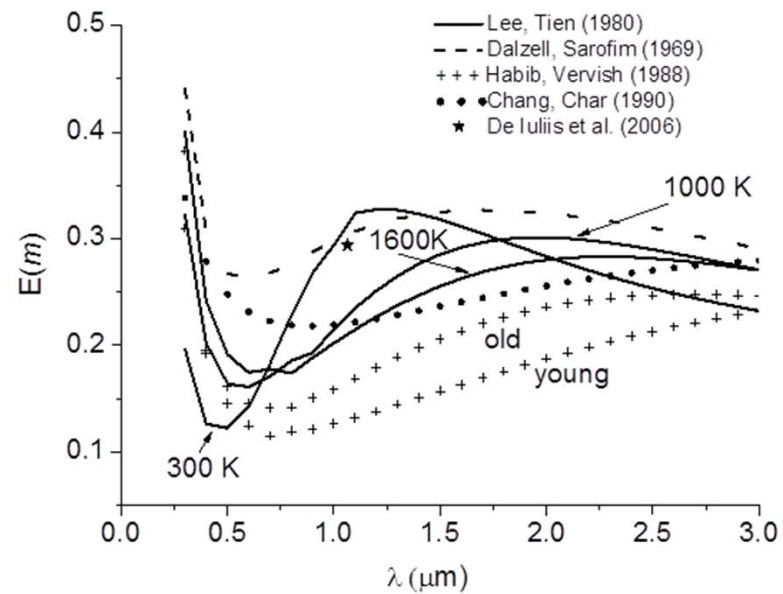
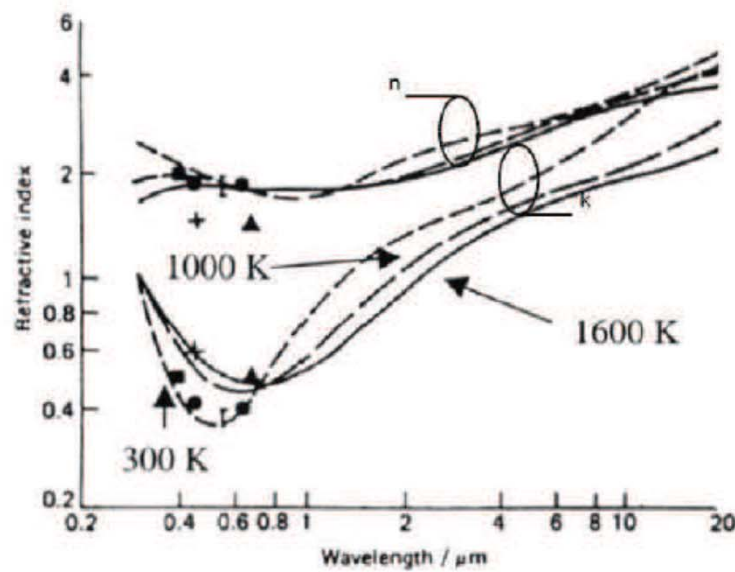
$$f_v = \frac{\pi}{6} d_p^3 N_p$$

$$f_v = \frac{-\ln\left(\frac{I_L}{I_0}\right) \lambda}{6\pi L E(m)}$$

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

Couplage Extinction - Diffusion Mie/Rayleigh

Dépendances spectrales de l'indice complexe $m = n - ik$ et $E(m)$

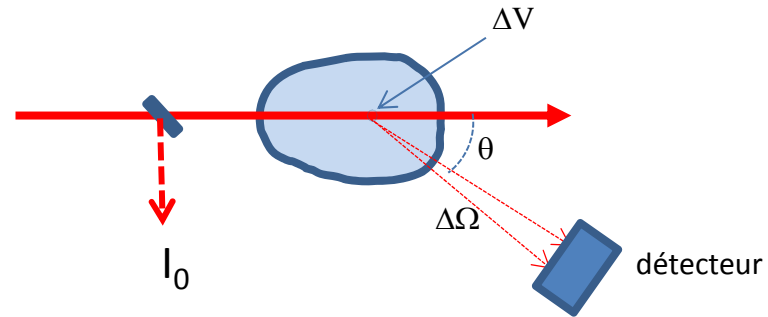


Couplage Extinction - Diffusion Mie/Rayleigh

Limite du régime Rayleigh

- Intensité diffusée reçue par le détecteur

$$I_{scatt} = \eta \cdot I_0 \cdot \Delta\Omega \cdot \Delta V \cdot N_p \cdot C_{vv}$$



Pour une particule isolée

$$C_{VV}^P = x_p^6 \frac{F(m)}{K^2} = \frac{\pi^4 dp^6}{4\lambda_{scatt}^4} F(m)$$

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

- Hypothèse de particules primaires individuelles et indépendantes

$$C_{VV} = N_p C_{vv}^P$$

$$K_{abs} = \frac{6\pi E(m) f_v}{\lambda_{abs}}$$



$$N_p = \frac{6 f_v}{\pi dp^3}$$

$$dp = \left(\frac{\lambda_{scatt}^4}{\lambda_{abs}} \right)^{1/3} \left(\frac{4 E(m) C_{vv}}{\pi^2 F(m) K_{abs}} \right)^{1/3}$$

Couplage Extinction - Diffusion Mie/Rayleigh

Polydispersion

Notion de fonction de probabilité de distribution (PDF) $\rightarrow p(dp)$ $\int_0^\infty p(dp)d(dp) = 1$

Suies \rightarrow Distribution de loi normale

$$p(dp) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(dp/dp_m)}{\ln(\sigma_g)}\right)^2\right]}{\sqrt{2\pi} N_p \ln(\sigma_g)}$$

dp_m : valeur moyenne géométrique
 σ_g : déviation standard

Introduction d'un diamètre moyen généralisé (ou encore moment de PDF)

$$dp_{mn} = \left[\frac{\int_0^\infty p(dp) dp^m d(dp)}{\int_0^\infty p(dp) dp^n d(dp)} \right]^{1/(m-n)}$$

Exemple : d_{10} (moment du premier ordre) \Leftrightarrow diamètre moyen \bar{dp}

$$N_p = \frac{6 f_v}{\pi dp_{30}^3}$$

avec

$$dp_{63} = \left(\frac{dp_{60}^6}{dp_{30}^3} \right)^{(1/3)}$$

N_p ne peut être déduite que si d_{63} peut être relié à d_{30} , une fois la distribution de taille connue

$$dp_{63} = \lambda \left(\frac{4 E(m) C_{vv}}{\pi^2 F(m) K_{abs}} \right)^{1/3}$$



Détermination de dp_m et σ_g par MET

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

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

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

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

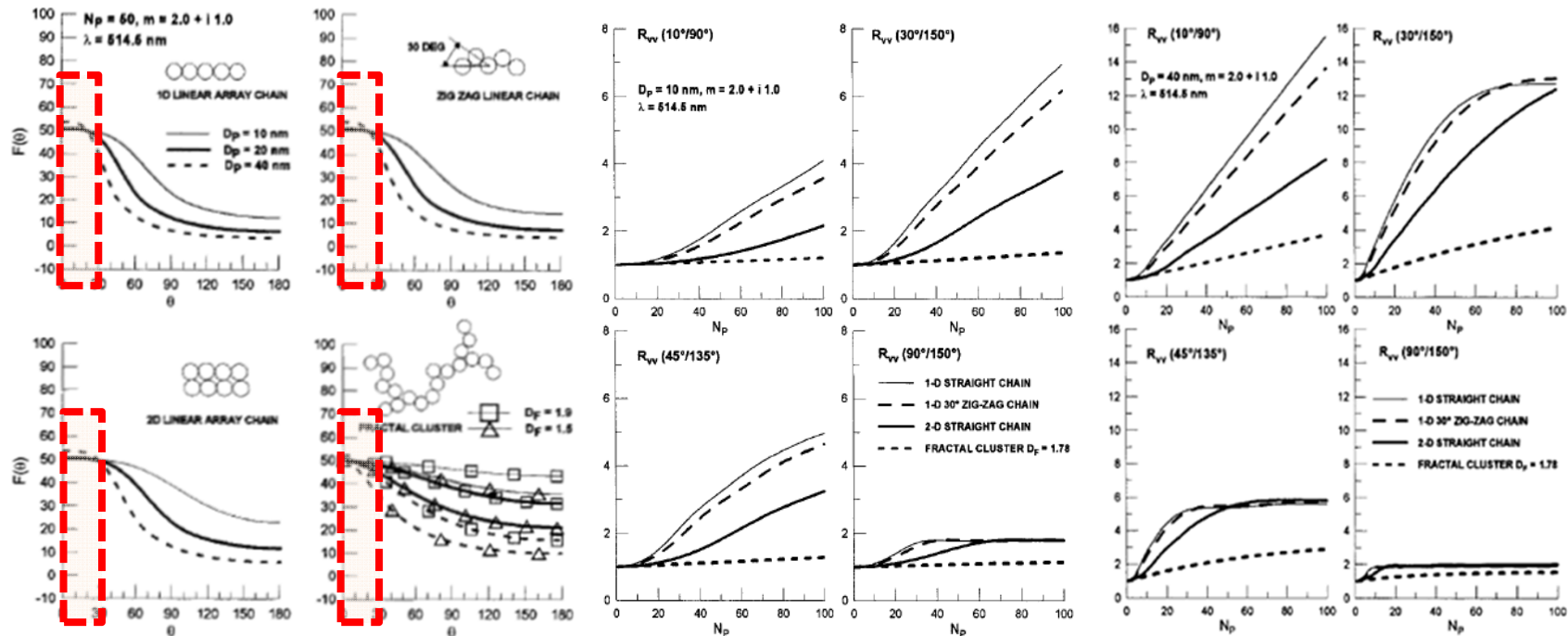
Influence de la morphologie des suies

Technique : mesure du rapport dissymétrique des intensités de diffusion (à 2 angles différents θ_1 et θ_2)

$$R_{pp}(\theta_1 / \theta_2) = \frac{C_{pp}(\theta_1)}{C_{pp}(\theta_2)}$$

faiblement dépendant des propriétés optiques des suies (n, k)

Cas approximation Rayleigh : $R_{vv} = 1$



Structure factor versus the scattering angle for different soot morphology

Values of R_{vv} at different angles versus N_p and for small ($dp=10 \text{ nm}$)(a) and large ($dp=40 \text{ nm}$) (b) particle diameter

V.G. Knorre, et al. Proceedings of the Combustion Institute **26**, (1996).

Approche fractale

Théorie Rayleigh-Debye-Gans

Une particule trop grande pour être considérée comme un simple dipôle (approximation de Rayleigh) peut être décomposée en un ensemble d'éléments diffusants qui respectent les critères de la théorie de Rayleigh.

Loi fractale de masse

Nombre de sphérules de l'agglomérat

$$N = k_f \left[\frac{R_g}{dp} \right]^{D_f}$$

Rayon de giration

Dimension fractale (entre 1.7 et 1.9)

Préfacteur (entre 1 et 4)

Diamètre de sphérule

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i r_i^2$$

Pour un agglomérat

$$C_{vv}^a = C_{vv}^p N^2 S(qR_g)$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta / 2 \quad \text{Vecteur d'onde de diffusion}$$

Facteur de structure optique

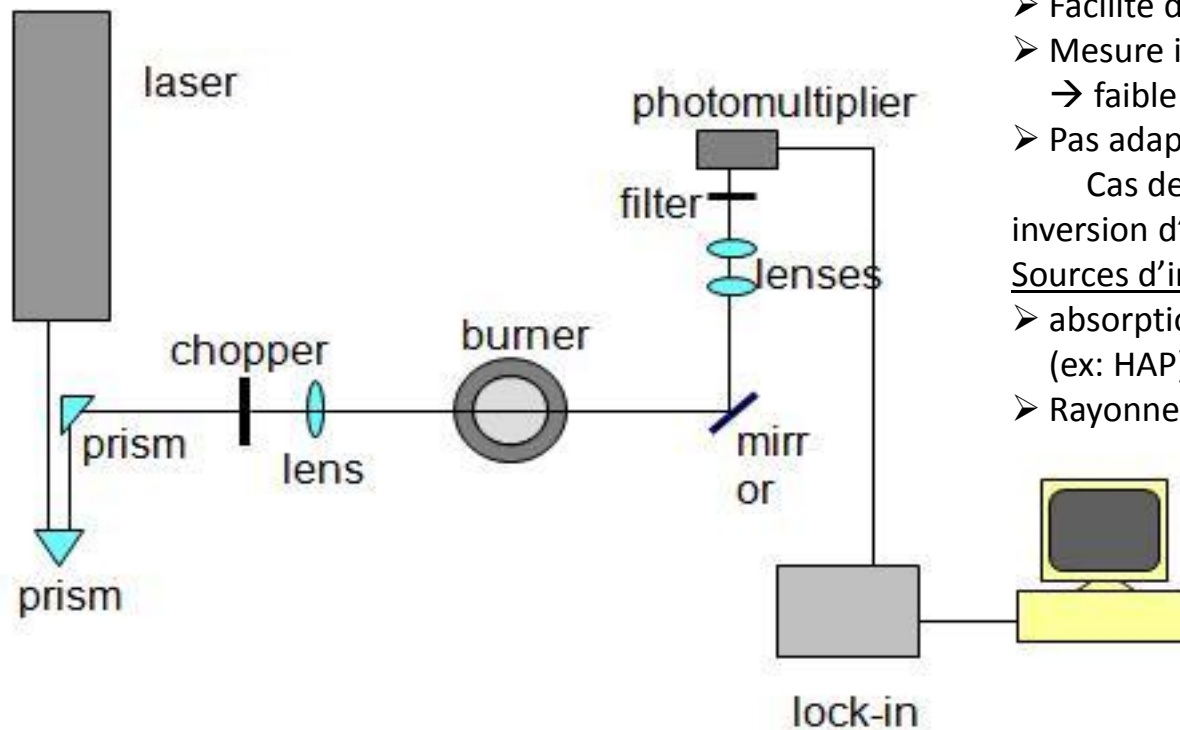
Pour une distribution polydisperse de N_a agglomérats par unité de volume

$$I_{scatt}^p(\theta) = \eta I_0 C_{vv}^p N_a \int N^2 S(qR_g) p(N) dN$$

$$\left[\begin{array}{l} S(qR_g) = \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad \text{Régime de Guinier} \\ S(qR_g) = (qR_g)^{D_f} \quad \text{Loi de puissance} \\ \text{ou} \end{array} \right.$$

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

Mesures d'extinction dans une flamme plate



- Facilité de mise en œuvre
 - Mesure intégrée le long du trajet optique
→ faible résolution spatiale
 - Pas adaptée pour les flammes turbulentes
- Cas des flammes axi-symétriques :

inversion d'Abel

Sources d'interférences :

- absorption par d'autres espèces présentes
(ex: HAP) ← **choix de λ**
- Rayonnement thermique ← **filtrage**

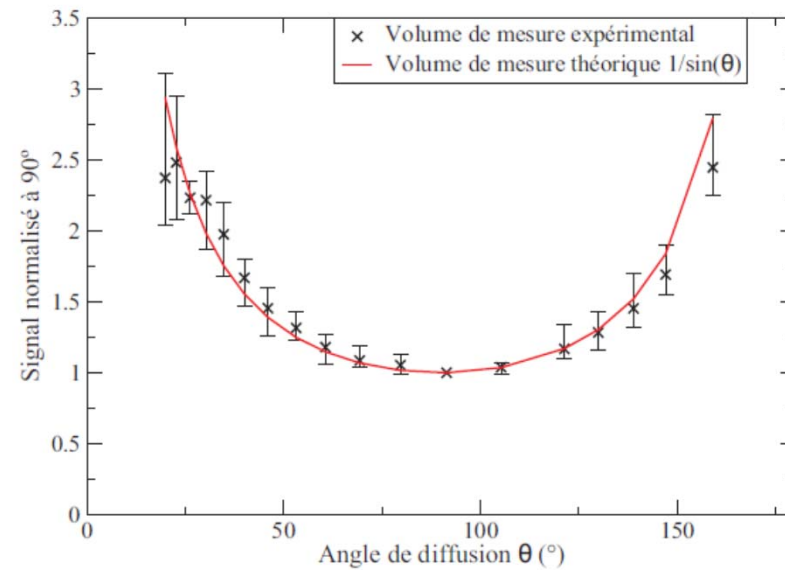
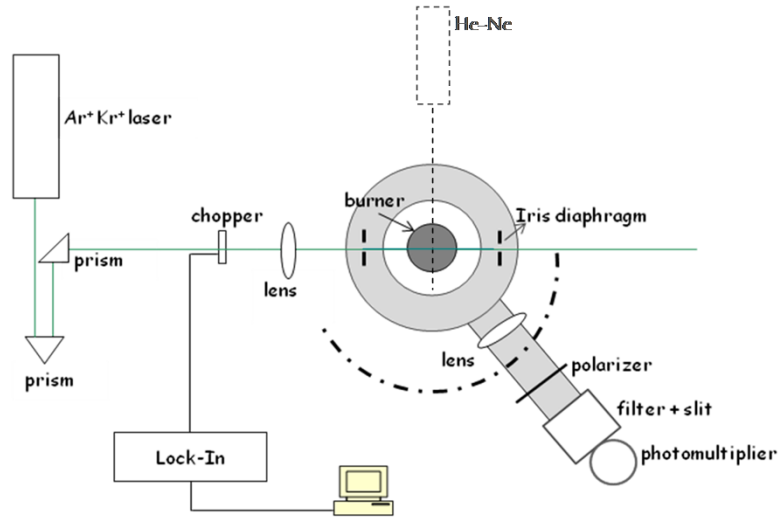
DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

Mesures de diffusion laser dans une flamme plate

Intensité diffusée reçue par le détecteur

$$I_{vv} = I_0 \Delta\Omega \Delta V K_{vv} \eta$$

Correction des volumes de mesures vus par le détecteur



De Iuliis, thèse (2009)

Procédure de calibration

Utilisation de gaz dont les sections efficaces différentielles de diffusion C_{vv} sont connues .

$$\begin{aligned} \text{Ex : } C_{vv} (N_2 @ 532 \text{ nm}) &= 6.13 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2/\text{sr} \\ C_{vv} (CH_4 @ 532 \text{ nm}) &= 1.34 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2/\text{sr} \end{aligned}$$

Mesure du bruit de fond $I_{vv,bkg}$

Faute de pouvoir mettre sous vide → Ecoulement de He

$$C_{vv} (He @ 532 \text{ nm}) = 0.086 * 10^{-28} \text{ cm}^2/\text{sr}$$

Mesures de $I_{vv,gaz}$ et $I_{vv,bkg}$ dans les mêmes conditions expérimentales

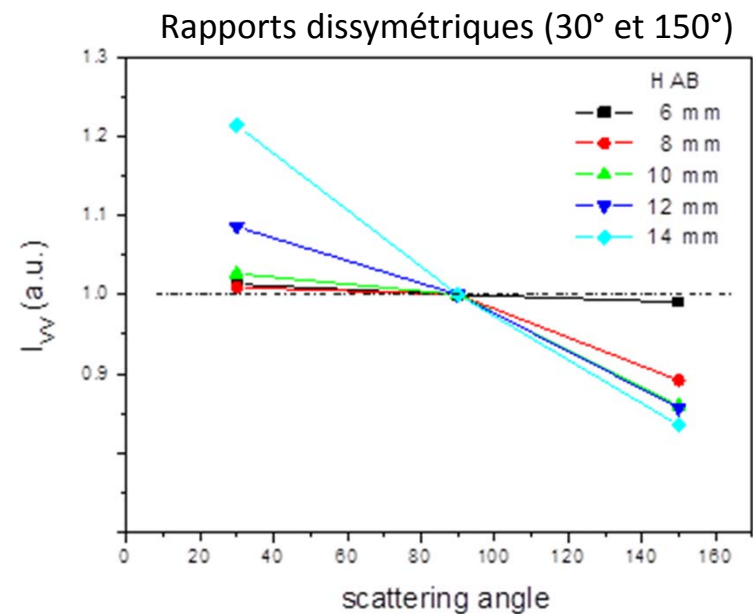
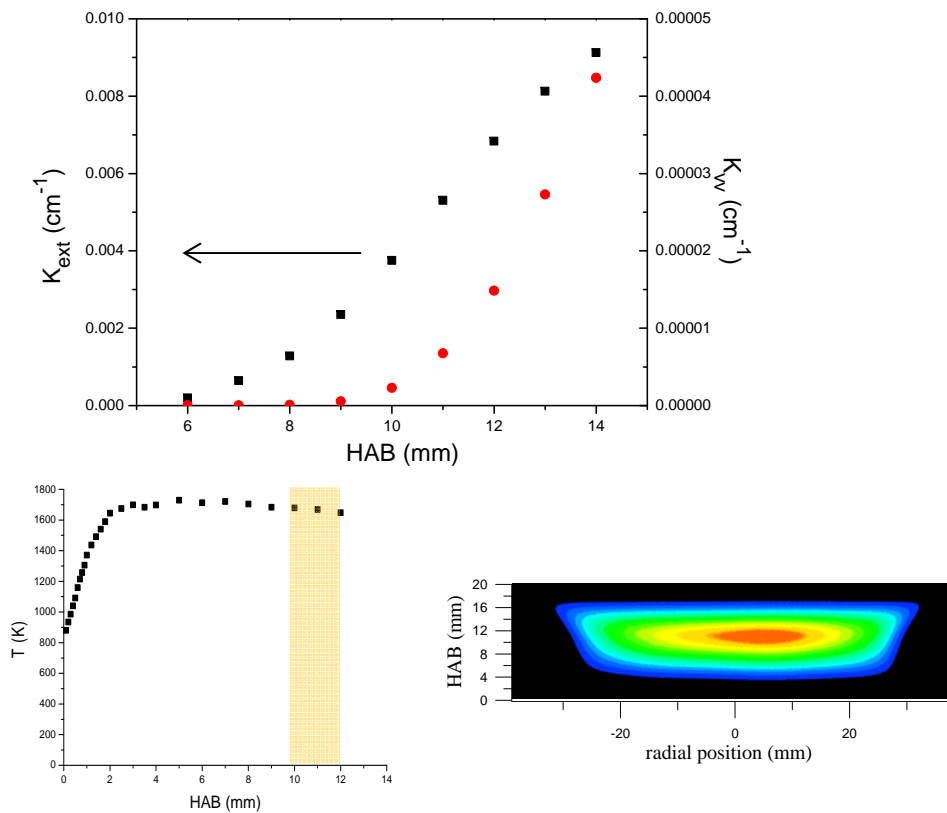
$$K_{vv,g} = N_{gaz} C_{vv,gaz}$$

$$K_{vv,soot} = \frac{N_{gas} C_{VV,gaz}}{I_{VV,gaz} - I_{vv,bkg}} (I_{vv,soot} - I_{vv,bkg}) = \alpha (I_{vv,soot} - I_{vv,bkg})$$

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

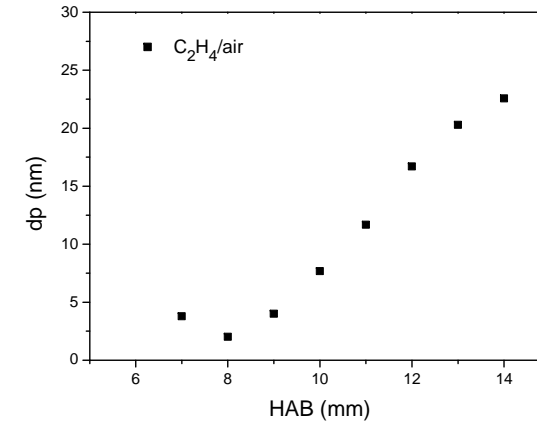
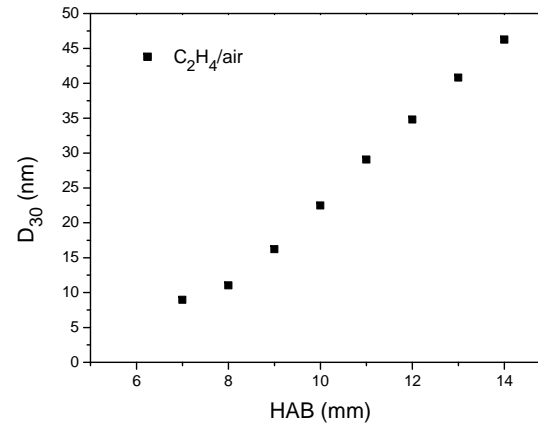
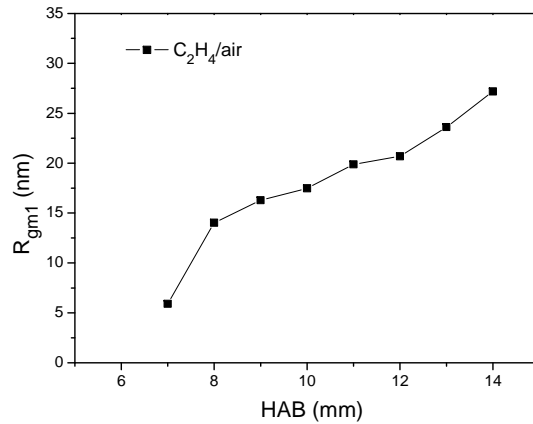
Mesures d'extinction/diffusion dans une flamme plate

Scattering and extinction coefficient versus the height above the burner – ethylene/air flame at an equivalence ratio of 2.34 ($T_{ini} = 300\text{ K}$, $P_{ini} = 101.3\text{ kPa}$) (De Iuliis, 2009)



Scattering intensity normalized at the value at 90° versus the scattering angles at different HABs – ethylene/air flame

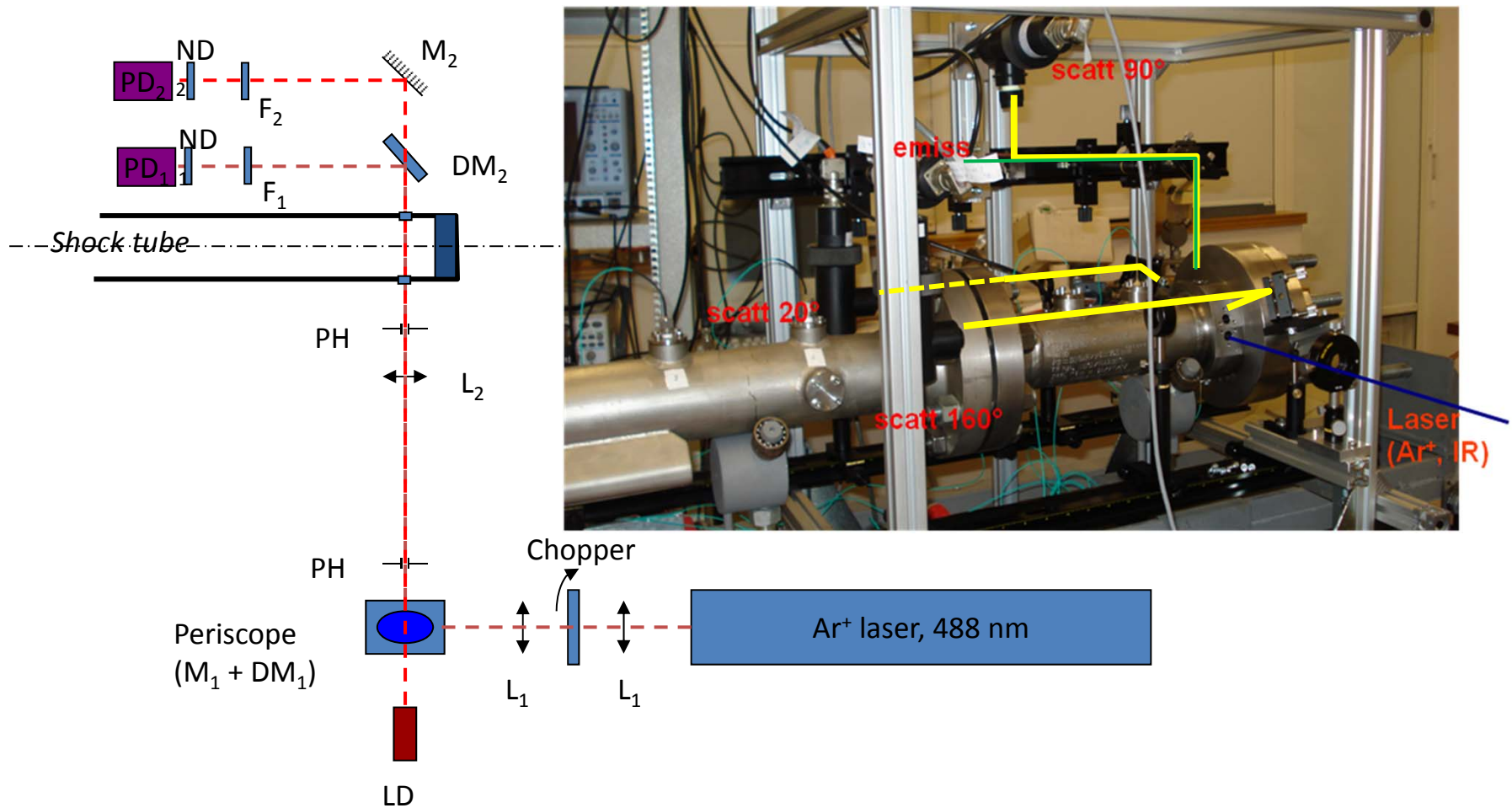
Mesures d'extinction/diffusion dans une flamme plate



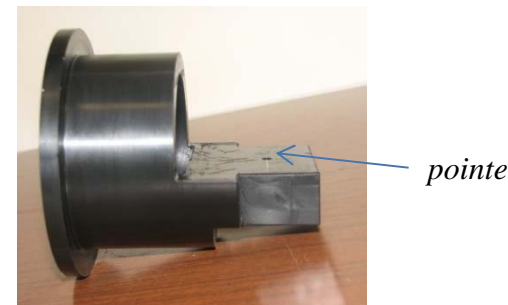
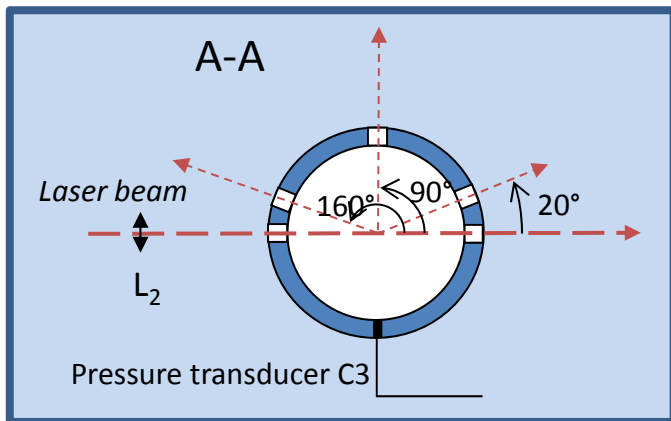
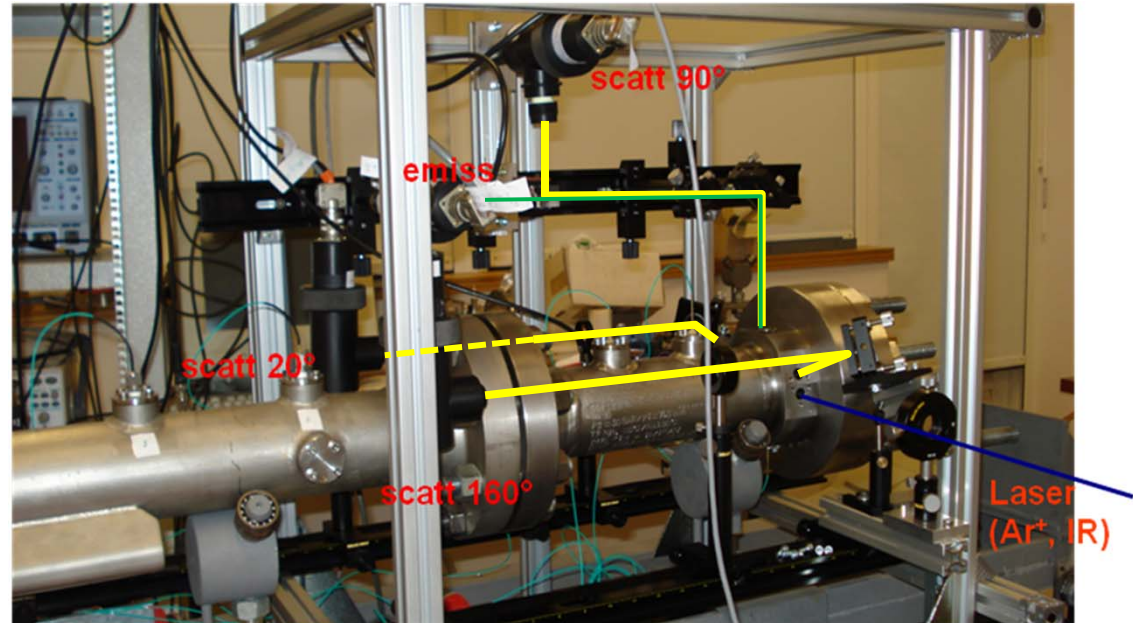
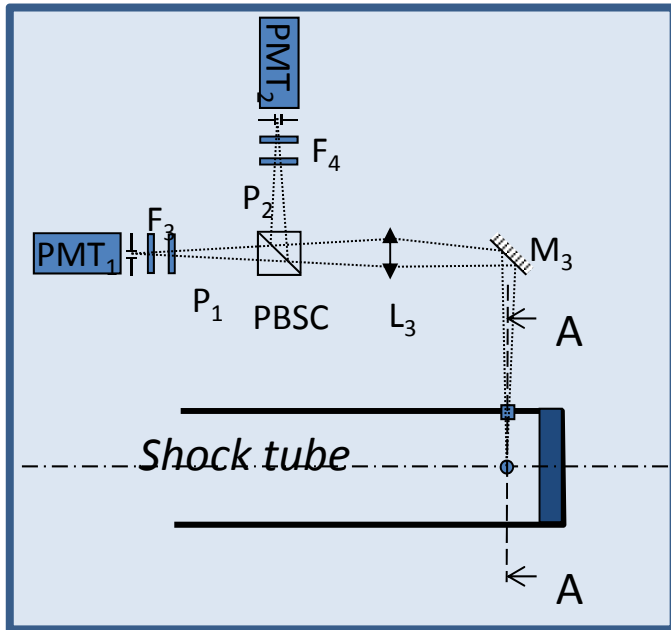
Radius of giration, Volume-mean diameter and Soot particle diameter versus the height above the burner for C_2H_4/air flame at an equivalence ratio of 2.34 ($T_{ini} = 300$ K, $P_{ini} = 101.3$ kPa)

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

Couplage Extinction / Diffusion Rayleigh / Emission dans un tube à choc

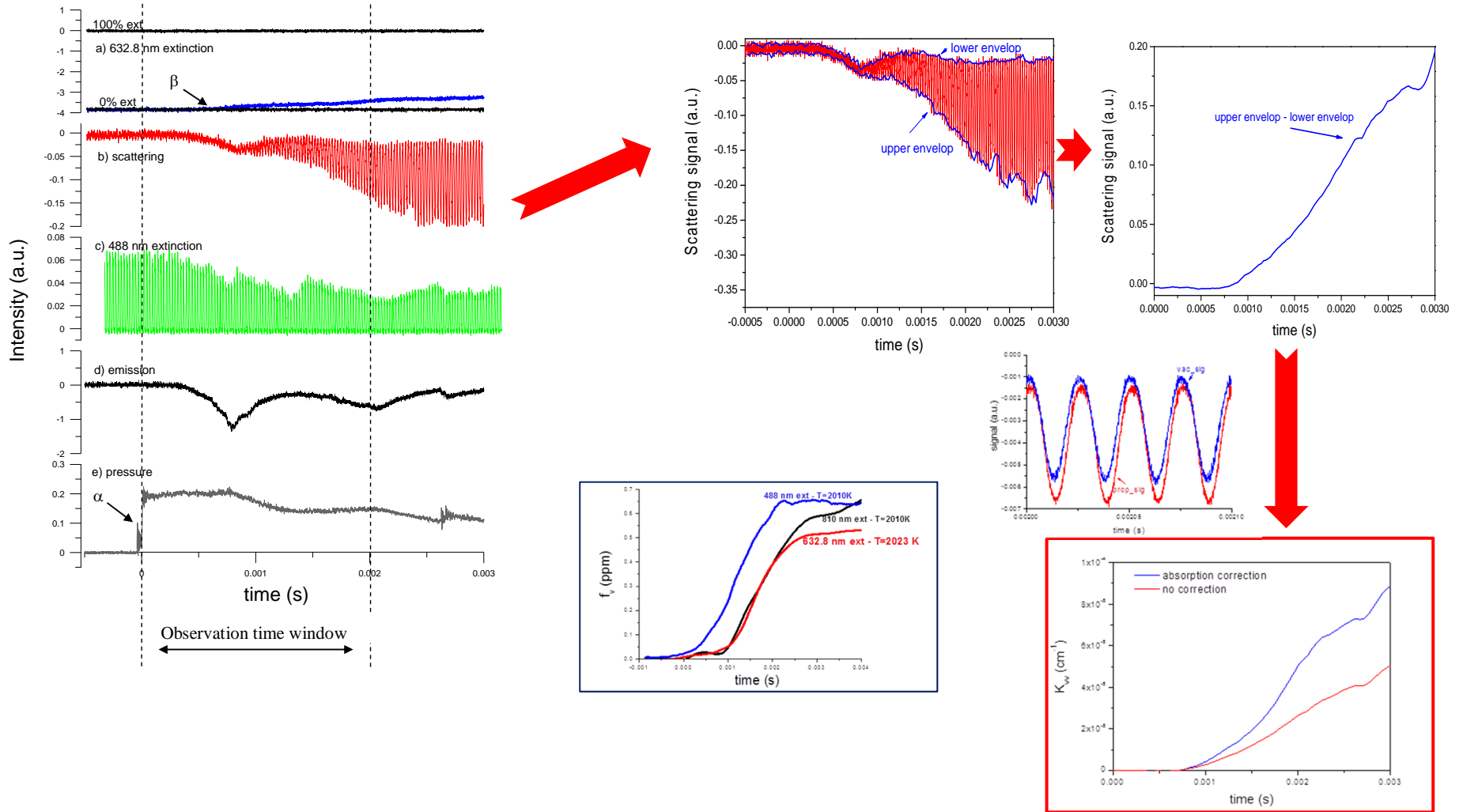


DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES



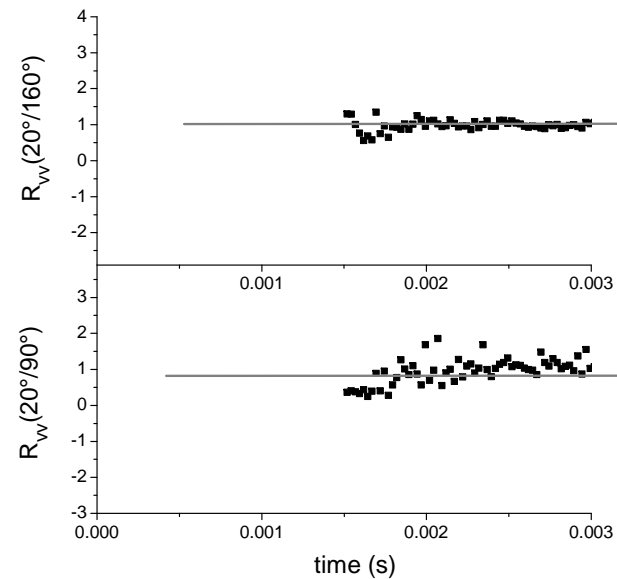
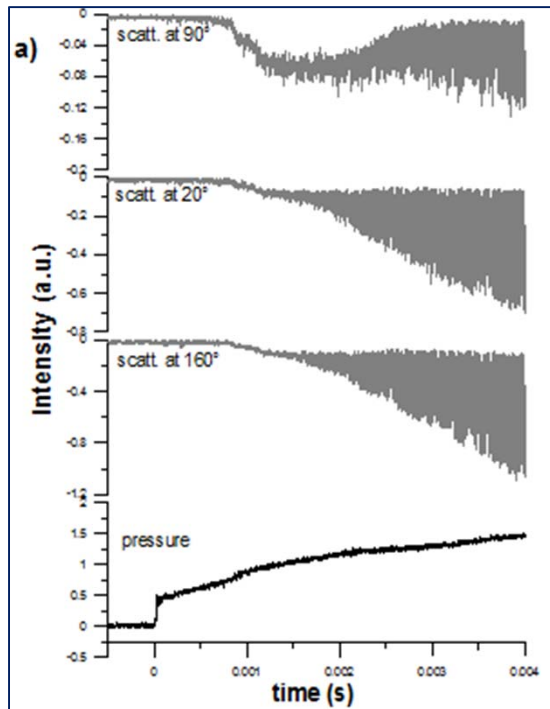
Dispositif d'alignement et de centrage des faisceaux incident et diffusés

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES



DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

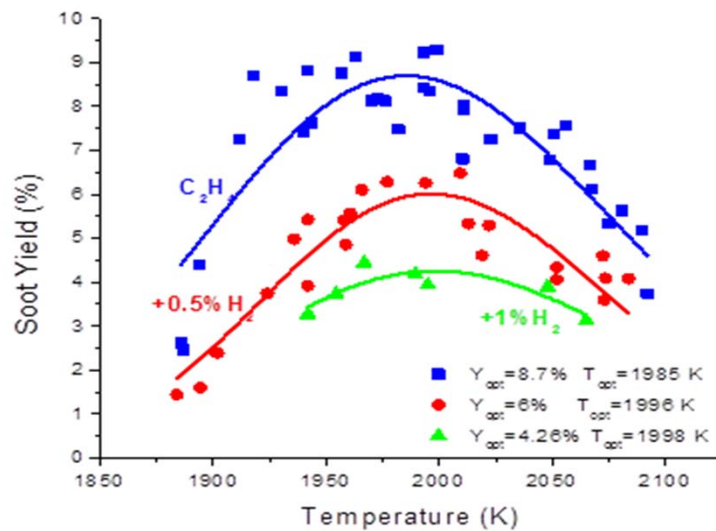
Mesure du rapport dissymétrique



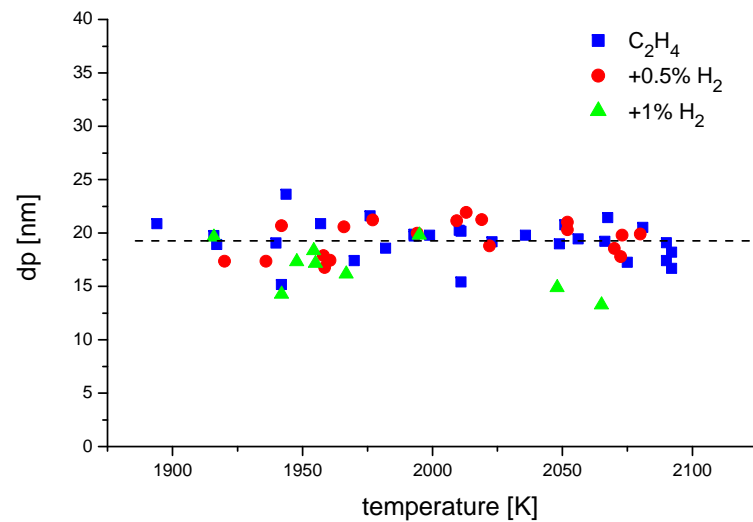
**Pas d'effet
d'agglomération**

Dissymmetry ratios $R_{vv}(20^\circ/160^\circ)$ and $R_{vv}(20^\circ/90^\circ)$ versus time (2% C₂H₄ in Ar, $T_5 = 2010$ K and $P_5 = 555$ kPa)

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES



Soot yield versus T for 2% C_2H_4 in Argon and for 0.5% H_2 (1% H_2)/2% C_2H_4 in Argon

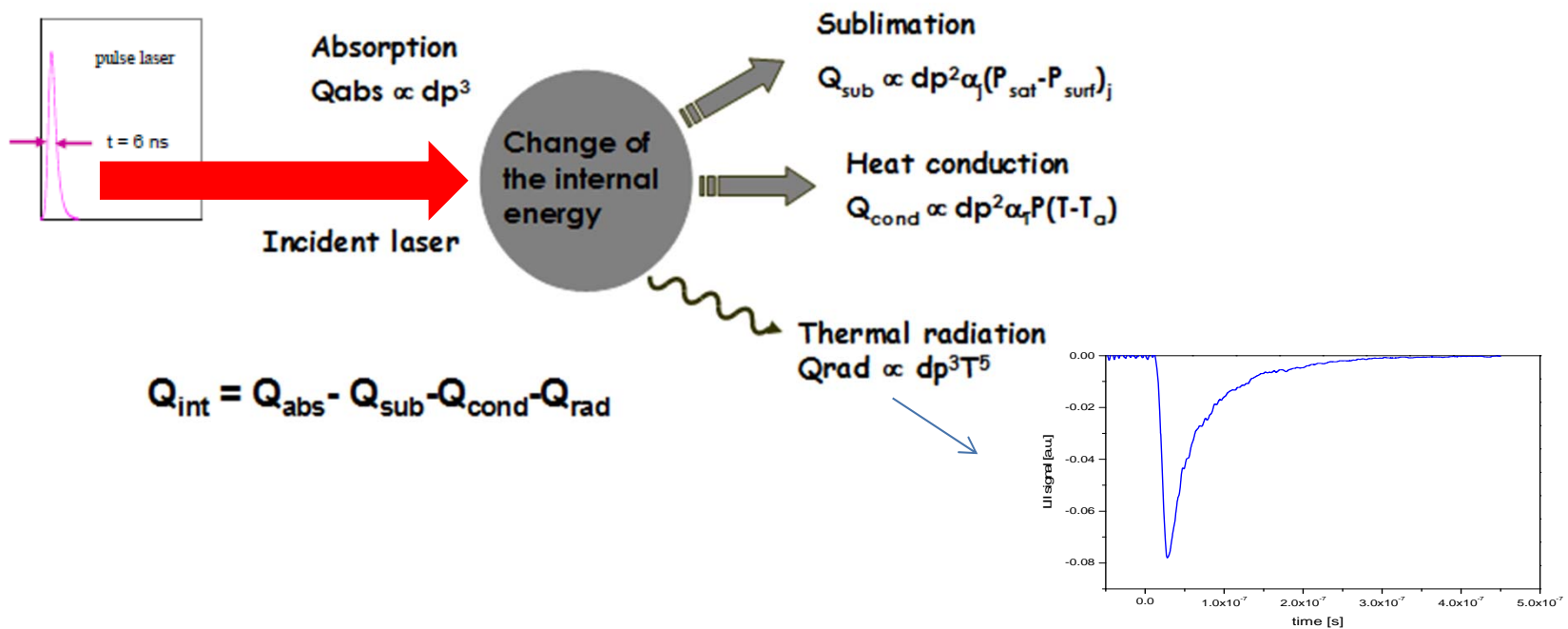


Soot particle diameter versus the temperature for the three mixtures

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

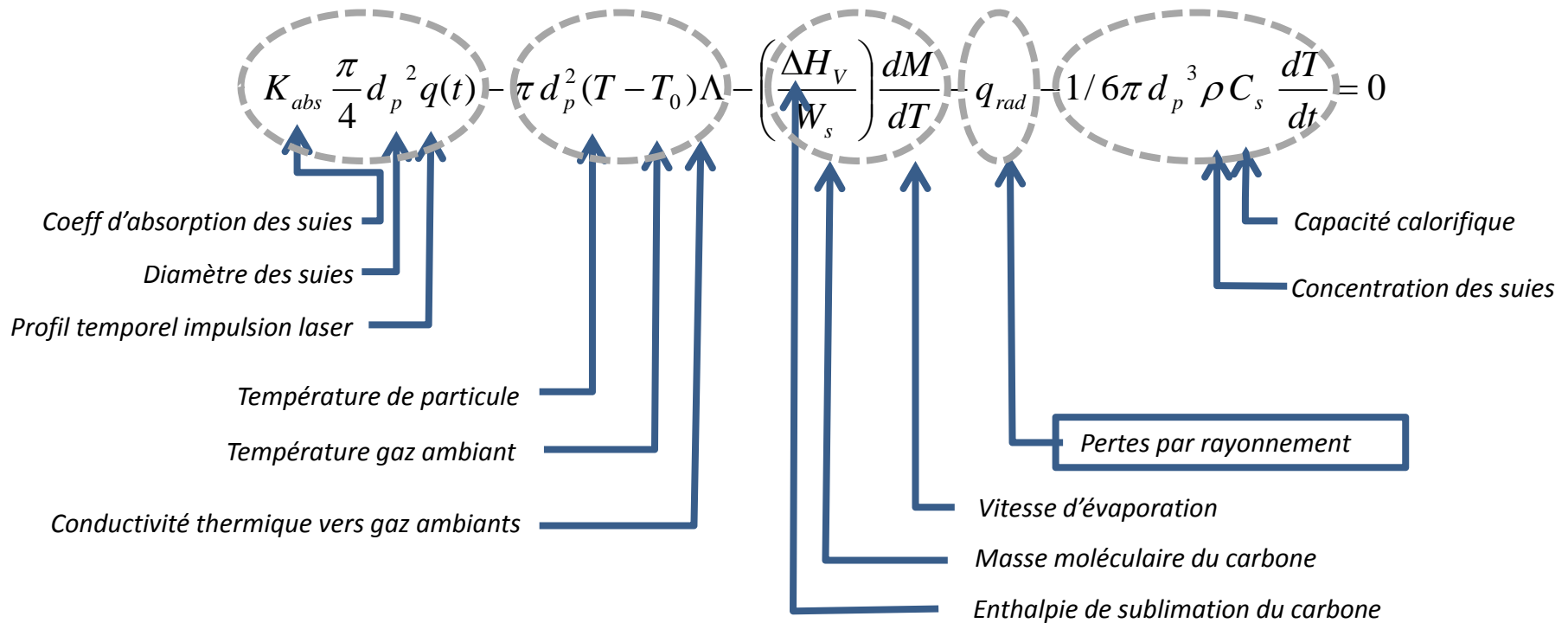
Incandescence Induite par Laser (ou LII: Laser Induced Incandescence)

Principe : relaxation radiative thermique suite à l'irradiation par un faisceau laser d'une particule de suie.



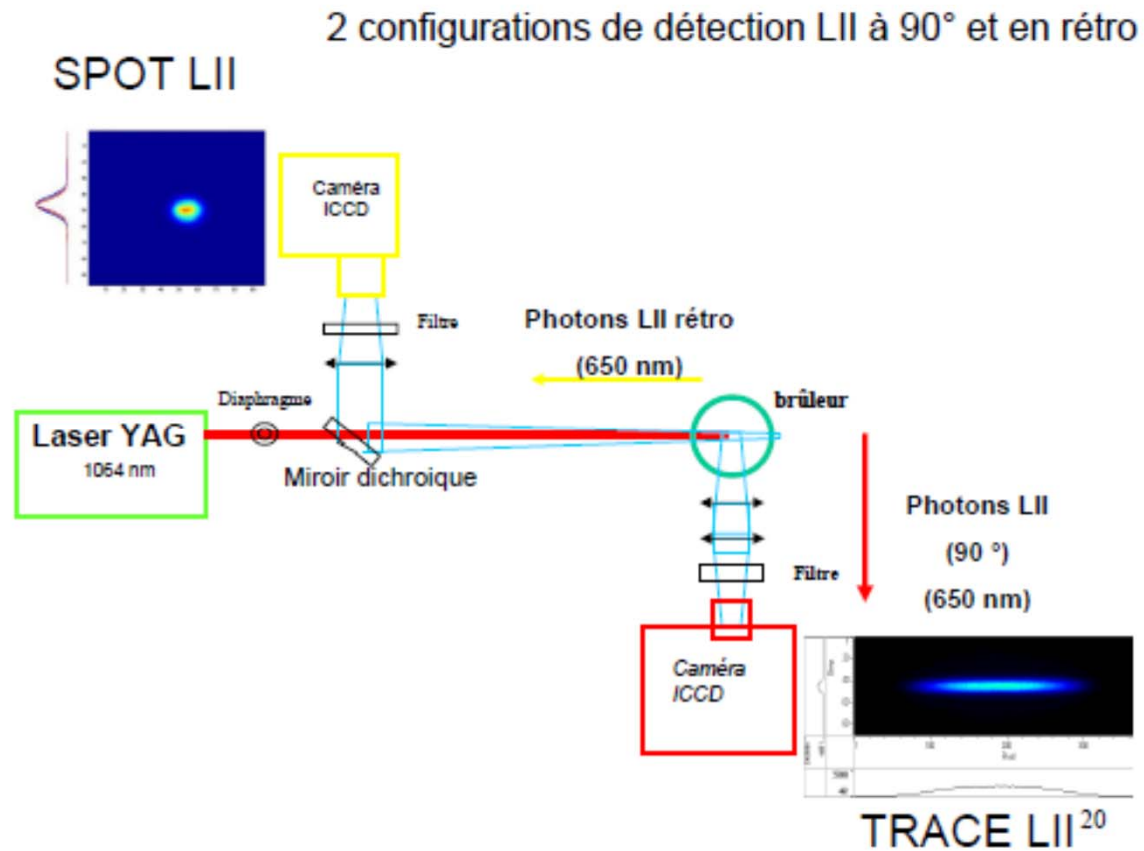
Incandescence Induite pas Laser (suite)

Equation bilan



DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES SUIES DANS LES FLAMMES

Incandescence Induite pas Laser (suite)



Eric Therssen, Atelier "Initiation aux méthodes de spectroscopie laser pour l'analyse de milieux réactifs", MéOL, (2008)

Impacts sur l'environnement

Aérosols → Acteurs majeurs - de la chimie atmosphérique
- du bilan radiatif terrestre

- *nature optique (absorbant, diffusant),*
- *fraction soluble (hygroscopique),*
- *concentration*
- *distribution en taille.*

Les aérosols organiques secondaires (**AOS**), issus des transformations chimiques dans l'atmosphère et de la conversion gaz-particules, sont constitués principalement de matières organiques et représentent une fraction importante de l'aérosol à l'échelle globale. A ce jour, il n'existe que très peu d'études sur l'impact radiatif de ce type d'aérosols.

Notion de **forçage radiatif** (*positif = réchauffement, négatif = refroidissement*)

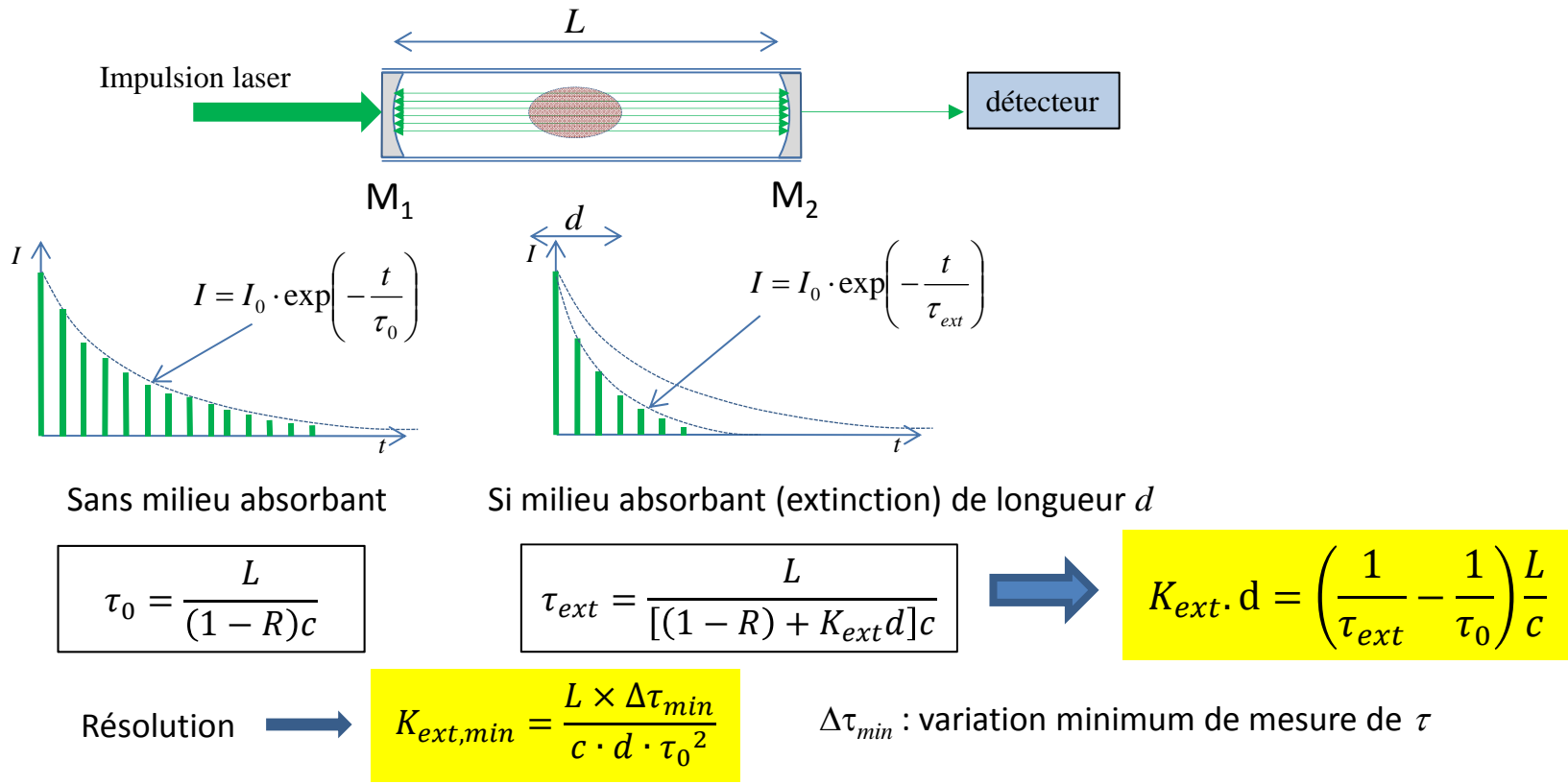
➡ paramètre d'intérêt à déterminer : $SSA = K_{abs}/K_{ext}$ (Single Scattering Albedo)

Combinée aux instruments permettant la détermination du nombre et de la granulométrie des aérosols, la **CRDS** permet de déduire le single scattering albedo d'une manière directe.

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES

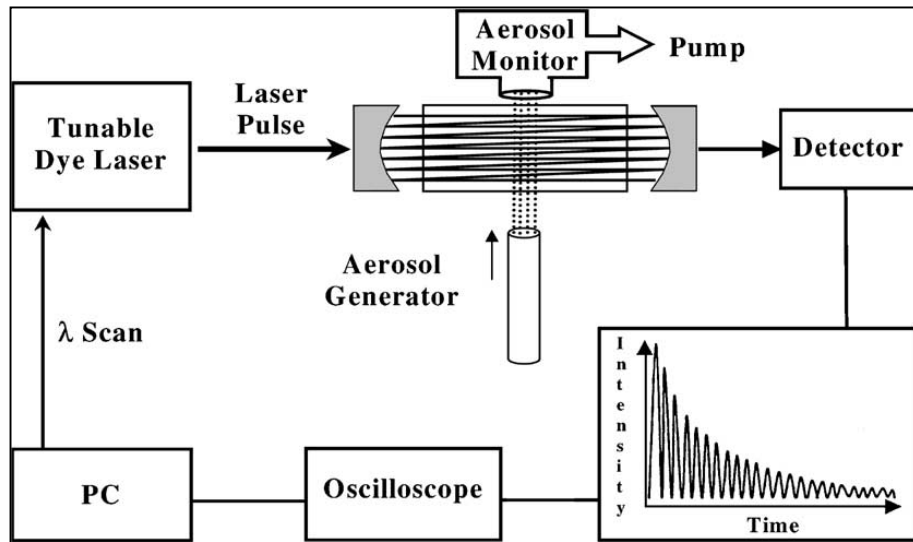
Principe de la CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)

Cavité optique composée de 2 miroirs sphériques concaves de forte réflectivité $R > 99.95\%$

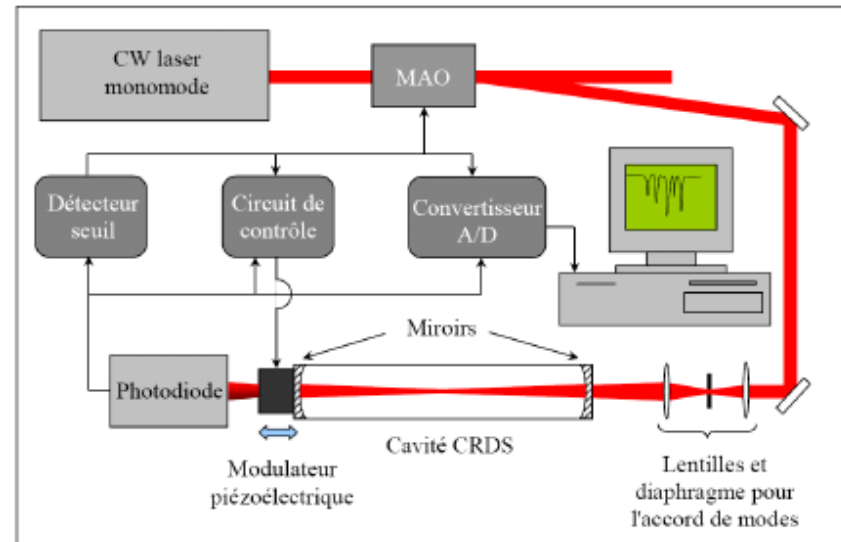


Principe de la CRDS

Exemples de dispositifs expérimentaux



V. Bulatov et al. / *Analytica Chimica Acta* 466 (2002)

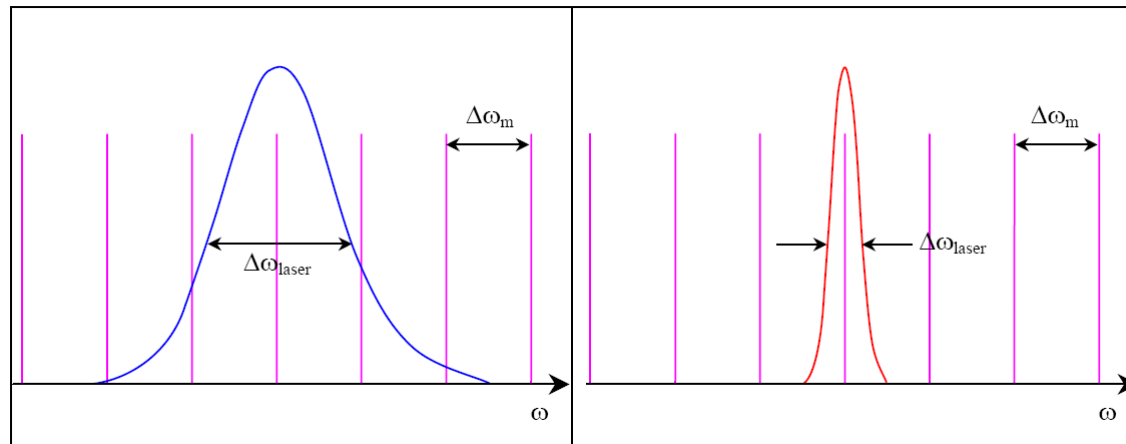


X. Mercier, *Atelier "Initiation aux méthodes de spectroscopie laser pour l'analyse de milieux réactifs"*, MéOL, (2008)

Principe de la CRDS

2 cas de figures :

fonction de largeur de raie laser $\Delta\omega_{laser}$ vs Intervalle Spectrale Libre ($ISL = \Delta\omega_m$) de la cavité



Laser large
Typique CRDS pulsé



Fluctuations liées aux échanges entre modes
Nécessité de moyenner
Amélioration du SNR avec filtrage spatial

Laser fin
Typique CRDS continu



Moins facile à mettre en œuvre
Nécessite une grande stabilité thermo-mécanique
→ double modulation : ISL et λ_{laser}

Principe de la CRDS

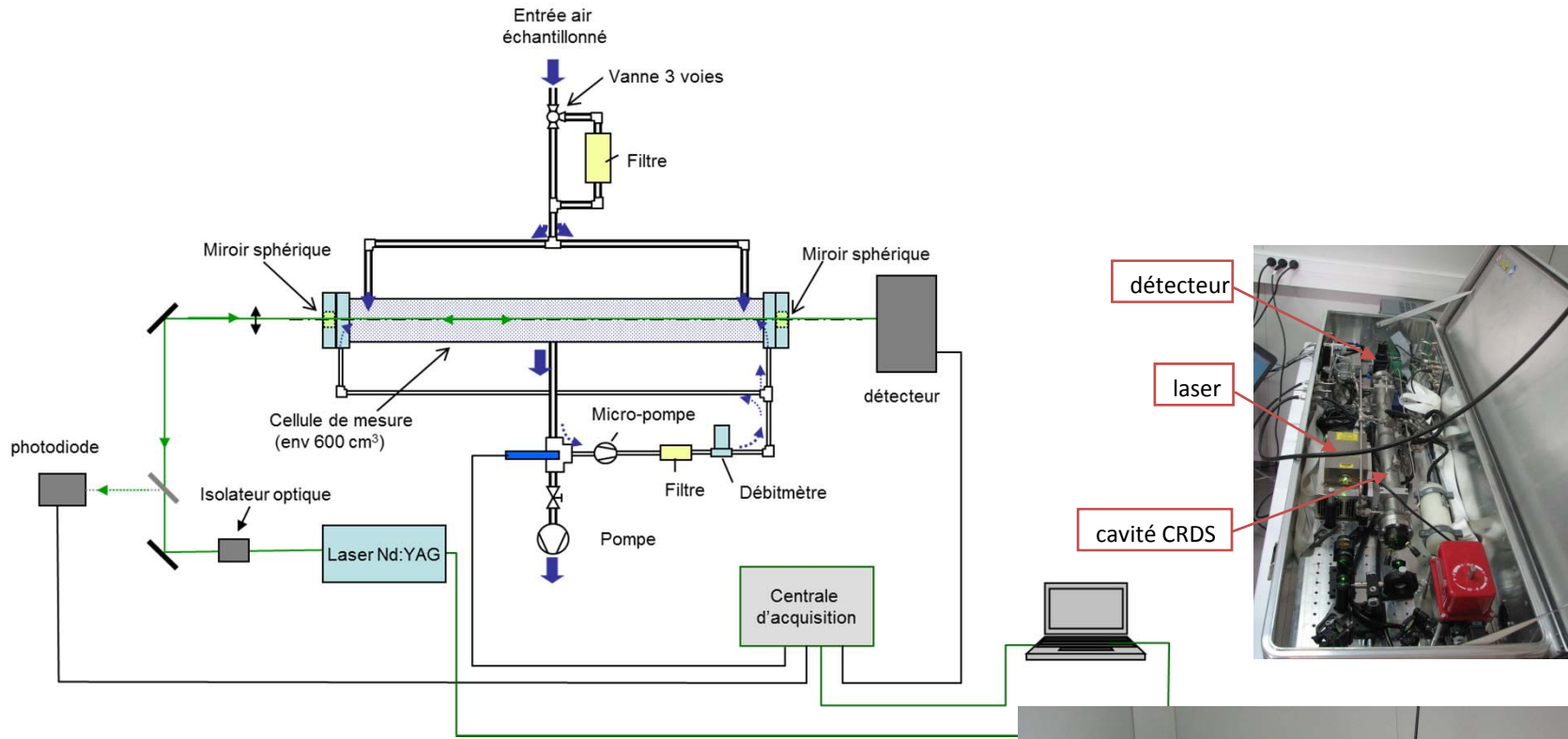
Avantages

- Non intrusive
- Quantitative directe
- Excellente sensibilité (indépendante des fluctuations du laser)
- Théorie relativement simple (dans sa version pulsée)

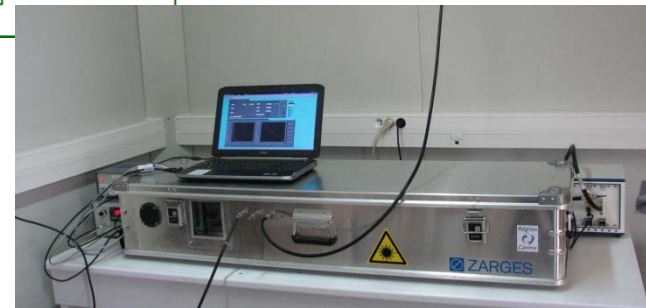
Inconvénients

- Uniquement adaptée à l'étude de milieux homogènes (ou présentant une symétrie)
- Pas de possibilité d'imagerie
- R des miroirs doit être constant dans le temps
 - ⇒ contamination des surfaces par des dépôts
- Mesures sur l'épaisseur du milieu
 - ⇒ Problème si inhomogénéité

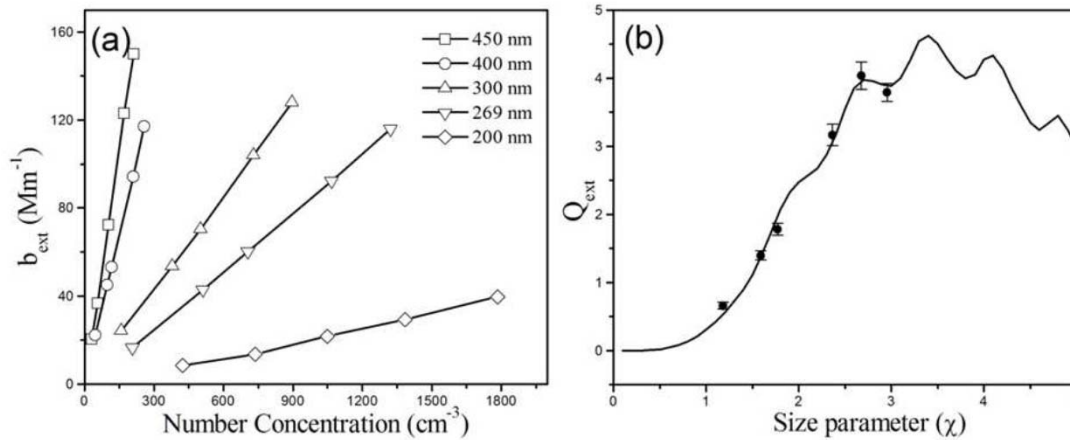
DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES



Hu et al., Aerosol and Air Quality Research (2014)



DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES

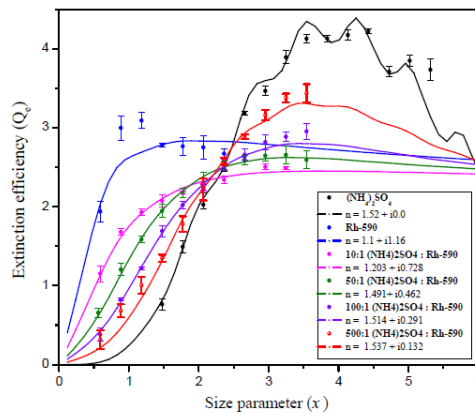


Hu et al., Aerosol and Air Quality Research (2014)

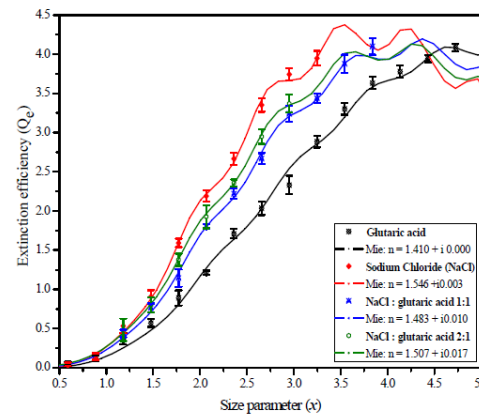
Etalonnage

Particules sphériques PSL

Sélection de taille de particule
(Differential Mobility Analyser)

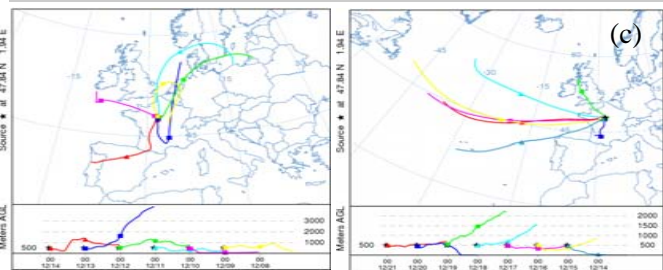
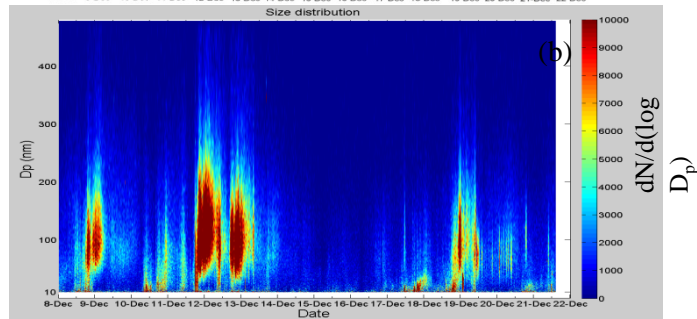
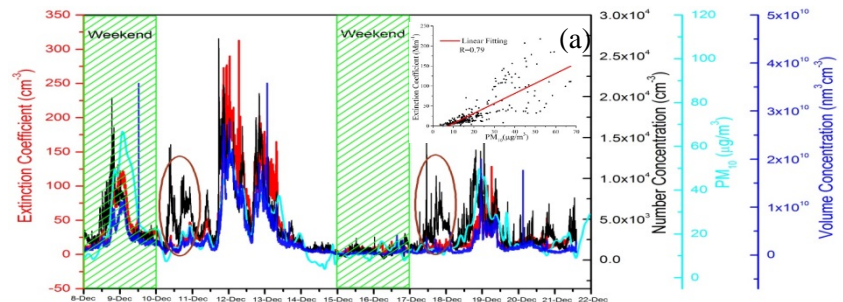
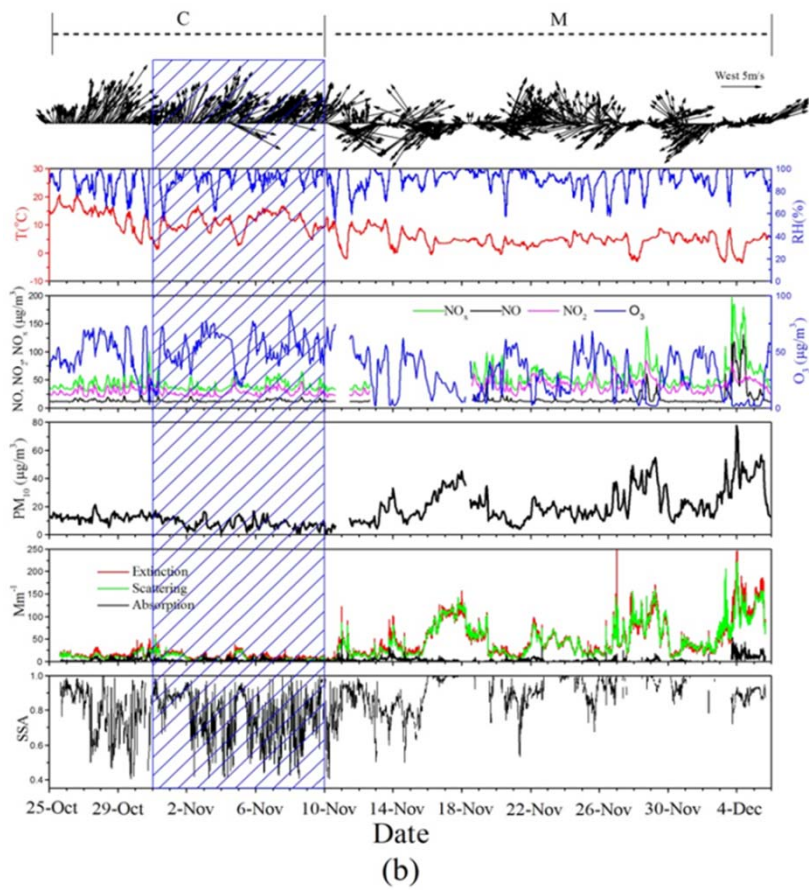


A. Abo Riziq, et al. Atm. Chem. Phys. (2007)



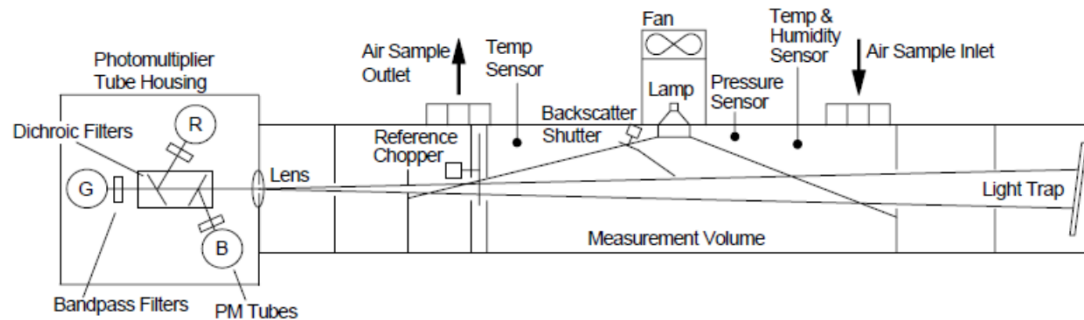
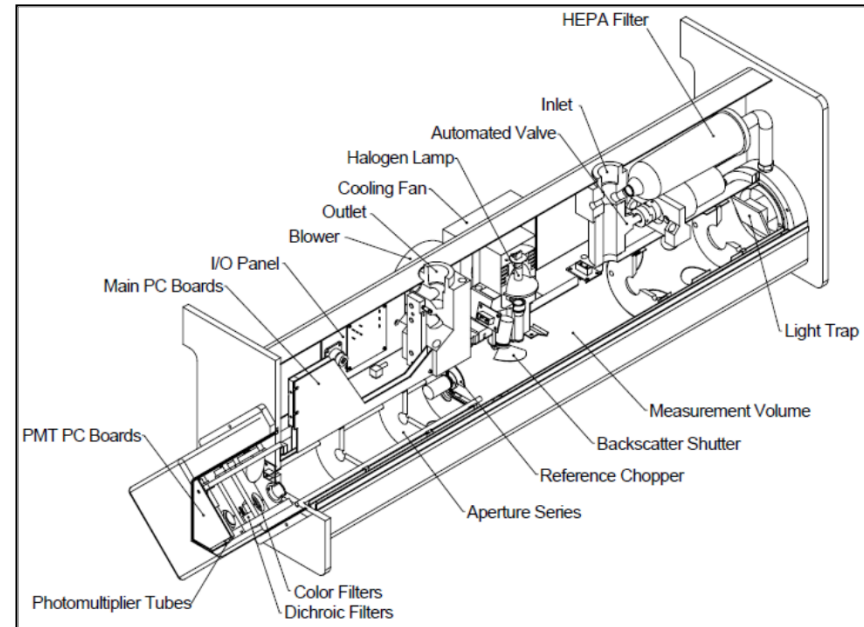
Mesure de concentration
(Condensation Particule Counter)

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES AÉROSOLS ATMOSPHÉRIQUES



Néphelomètre TSI

The integrating nephelometer is a high-sensitivity device capable of detecting the scattering properties of aerosol particles. The nephelometer detects by measuring the light scattered by the aerosol and then subtracting light scattered by the walls of the measurement chamber, light scattered by the gas, and electronic noise inherent in the detectors.

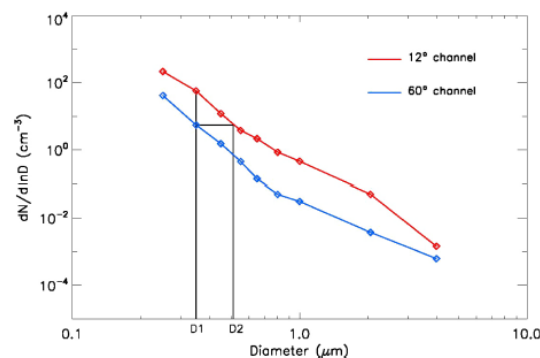
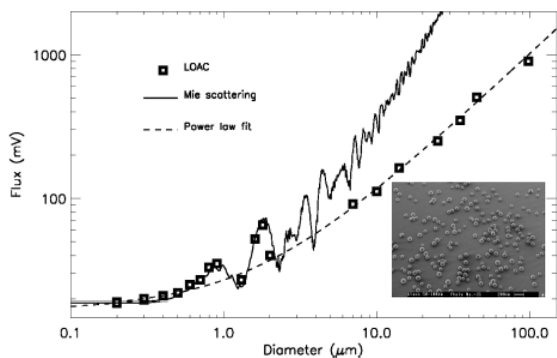
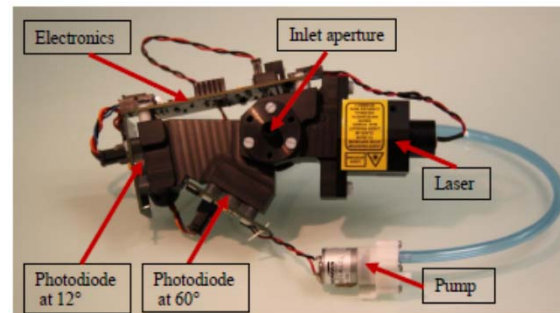
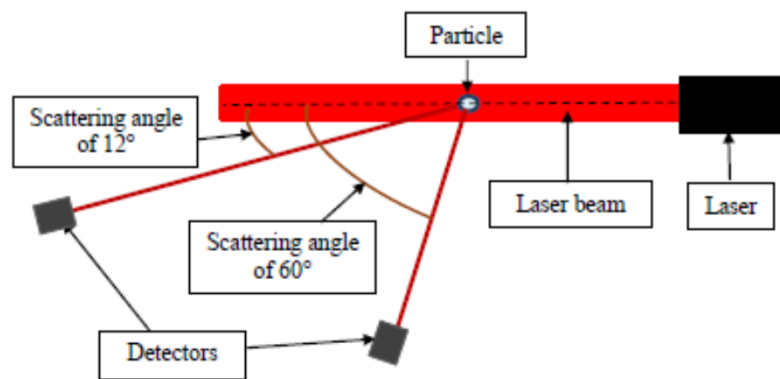


detects scattered light intensity at 3λ .
light is integrated over an angular range of $7-170^\circ$ from the forward direction

Sensibilité à la température : pb de condensation dans l'instrument

DIAGNOSTICS OPTIQUES / CARACTÉRISATION DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES

LOAC : Light Optical Aerosols Counter

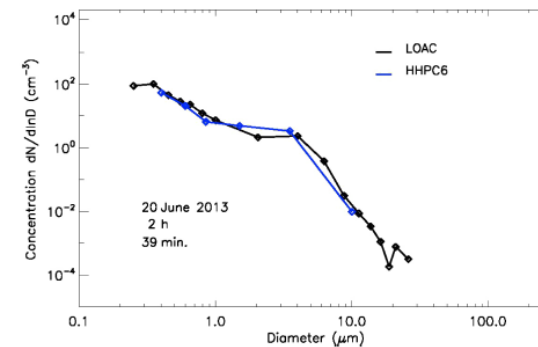


Speciation index : D_2/D_1



4 familles

Intercomparaison campagne CHARMEX



J.B. Renard et al., AMTD (2015)