

"Propriétés optiques des suies dans le domaine  
300-1000nm, application aux incendies",

***J. Yon, C. Caumon, and A. Coppalle***

***CNRS UMR 6614 - CORIA***

- Quelques propriétés radiatives importantes des suies
- notions de base sur l'indice optique des particules de suies
- mesures spectrales de l'extinction UV-visible
- Détermination de  $E(m^*)$  et de l'indice complexe  $m^*$
- Conclusions et questions à débattre

**coRia**

AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE  
**ANR**

## Quelques propriétés radiatives importantes des suies



### Équation de transfert spectrale

(pour la tranche  $dx$ ):

$$dL_{\lambda}(x) = -k_{ext,\lambda}(x) \cdot L_{\lambda}(x)dx + k_{abs,\lambda}(x) \cdot L_{\lambda}^{\circ}(x)dx$$

$$K_{ext,\lambda} = K_{abs,\lambda} + K_{sca,\lambda}$$

*Extinction : application à la mesure de fv*

*émission : application à la mesure de  $T_p$ ,*

*Signaux à 2  $\lambda$*

Pour une épaisseur  $l$  homogène, luminance totale :

$$L(l) = L(0) \exp(-K_{ext,\lambda} l) + L_T^{\circ} \frac{k_a}{k_{ext}} (1 - \exp(-K_{ext,\lambda} l))$$

*Transfert de chaleur par  $R_y$ : Luminance totale reçue par une cible*

## Quelques propriétés radiatives importantes des suies

- La morphologie: agrégats, deux diamètres importants

TEM Analyses

$D_p$  sphérule

$D_g$  Diamètre de gyration

Loi fractale:

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

$N_p$ : Nbr sphérules  
 $D_f$ : dimension fractale  
 $k_f$ : prefacteur

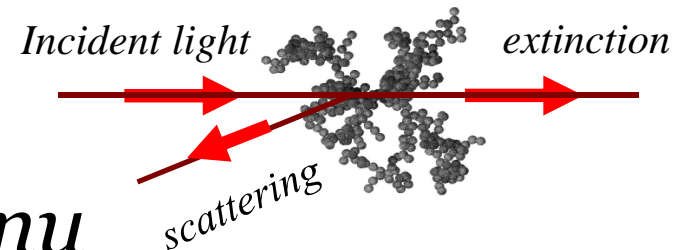
- Dans les flammes et les fumées d'incendie:

*grande variabilité des diamètres  $R_g$  !*

- Extinction and diffusion:

*- section optique pour les agrégats*

*-  $m^* = n - ik$  est mal connu*



## Quelques propriétés radiatives importantes des suies

### ➤ Le modèle RDG-FA pour les agrégats fractaux

$$K_{ext}(\lambda) = K_{abs} + K_{sca}$$

$$K_{ext}(\lambda) = C_a M_{abs} E(m^*) + C_b M_{sca} F(m^*)$$



$$C_a = \frac{\pi^2 D_p^3}{\lambda}$$

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

$$M_{abs} = \int_{D_m} N_p(D_g) \cdot dN^{agg}(D_g)$$

$$M_{sca} = \int_{D_m} N_p^2(D_g) \cdot g(R_g, \lambda, d_f) \cdot dN^{agg}(D_g)$$

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

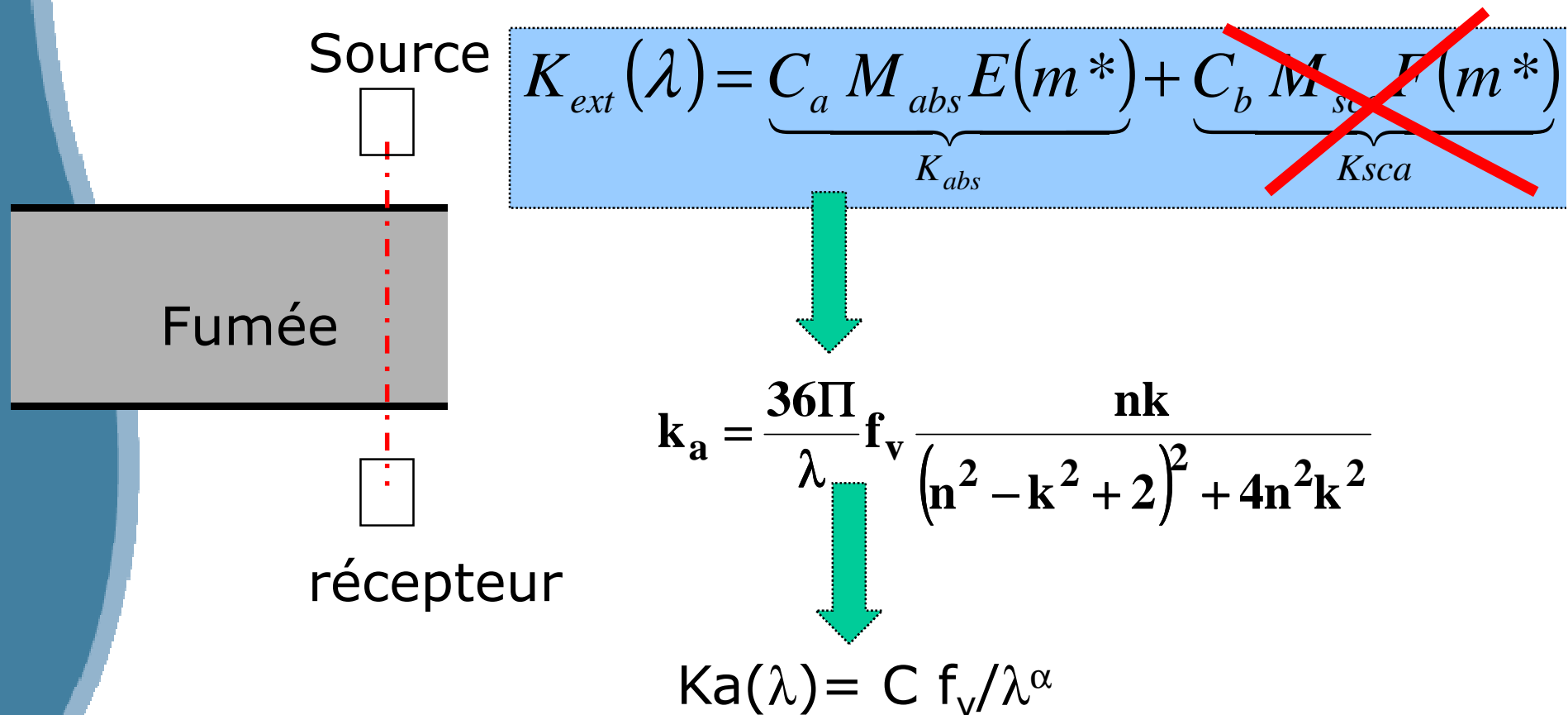
$$F(m^*) = \left| \frac{m^{*2} - 1}{m^{*2} + 2} \right|^2$$

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

## Quelques propriétés radiatives importantes des suies

*Extinction : application à la mesure de fv*

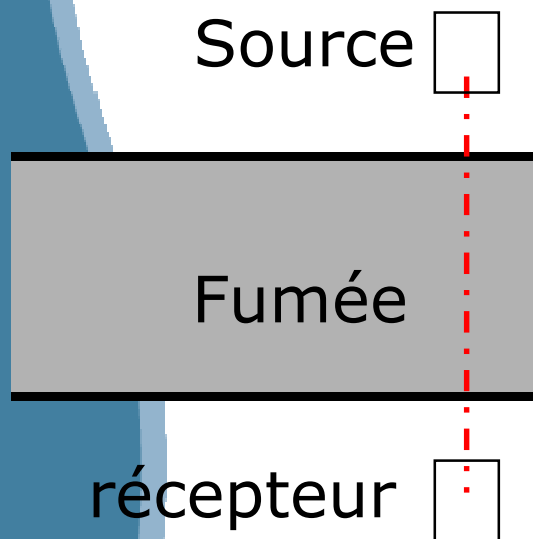
le calcul de la masse de suies présentes dans des fumées



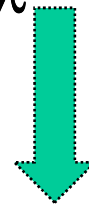
## Quelques propriétés radiatives importantes des suies

*Extinction : application à la mesure de  $f_v$*

le calcul de la masse de suies présentes dans des fumées



$$k_a = \frac{36\pi}{\lambda} f_v \frac{nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2}$$



$$K_a(\lambda) = C f_v / \lambda^\alpha$$

Quelle valeur de C pour  $\lambda = 0,64 \text{ nm}$ ?

Avec  $\alpha = 1$

Si  $n^* = 1,9 - 0,55 i$  (Lee&Tien)

C = 3,63

Si  $n^* = 1,57 - 0,56 i$  (Dalzell&Sarofim)

C = 4,89

Ecart = 36%

Influence de l'indice optique  $m^*$  ou de la fonction  $E(m^*)$

## Quelques propriétés radiatives importantes des suies

*Transfert de chaleur par Ray: Luminance totale reçue par une cible*

Propriétés spectrales de Ka

$$k_{a,\lambda} = \frac{36\Pi}{\lambda} f_v \frac{nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2}$$

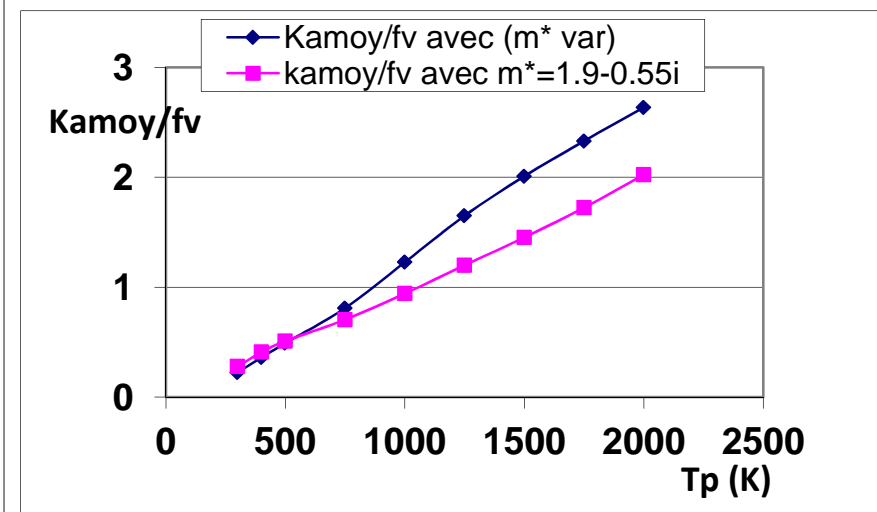
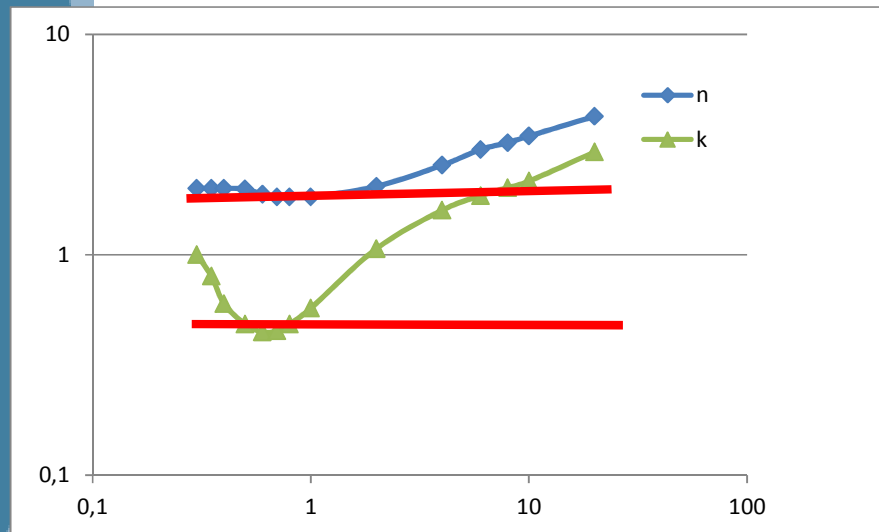
Propriétés totales: Moyenne de Planck

$$k_a = \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\Delta\lambda} k_a(\lambda, n^*) \frac{M_{T,\lambda}^0}{\sigma T^4} d\lambda$$

Quelle est l'influence des variations de l'indice optique  $m^*$  ?

(ou de la fonction  $E(m^*)$ )

Avec l'indice de Lee and Tien  $m^* = 1,9 - 0,5i$  ou **variable**

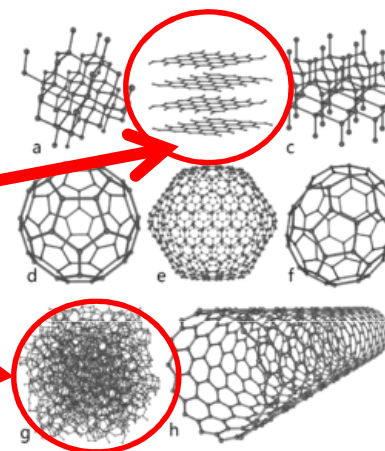


====> Différences importantes pour les températures de flamme

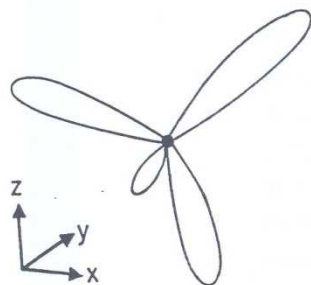
## notions de base sur l'indice optique des particules de suies

- Indice optique  $m^*$  des particules de suies:
  - dépend de la structure électronique dans la matière

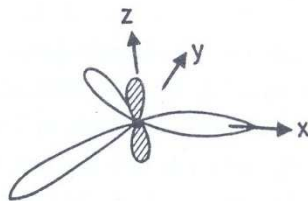
- Une particule de suies =  
Amorphe ou graphitique?



- Deux cas extrêmes pour l'atome de carbone
  - structures hybrides  $sp^2$  and  $sp^3$



$sp^3$ : diamant



$sp^2$ : graphite

$sp^3$ :  $\sigma$ - $\sigma^*$  transitions optiques

actives à  $\lambda$  petits,  $\leq UV$

$sp^2$ :  $\pi$ - $\pi^*$  transitions optiques

actives dans le visible et NIR



## notions de base sur l'indice optique des particules de suies

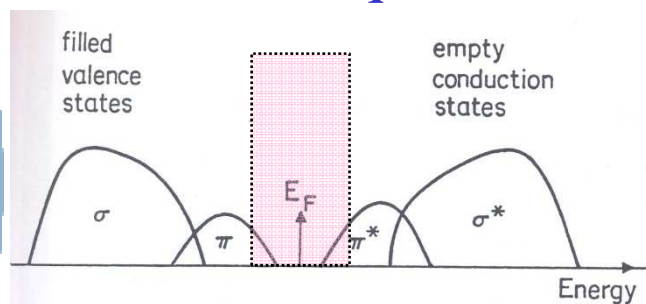
### ➤ Indice optique $m^*$ des particules de suies:

- *depend de la proportion*

*des clusters atomiques  $sp^2/sp^3$*

- *Cette proportion est difficile à déterminer pour les suies*

### ➤ Etats électroniques dans la matière solide: les bandes d'énergie



*Représentation schématique*

*des bandes d'énergie pour le carbone amorphe*

*(from Robertson 1991)*

*Pour les suies, le gap est fonction*

- *de la proportion  $sp^2/sp^3$*

- *des inclusions d'atome H*

- *des molécules adsorbées?*

## notions de base sur l'indice optique des particules de suies

### ➤ Calcul de l'indice optique $m^* = n - ik$

====> modèle de dispersion:  $m^* = m^*(\omega = 2\pi c/\lambda)$

modele de Lorentz & Drude

- Le plus utilisé pour la matière carbonée
- Comportement mécanique d'un e- isolé dans un champs moyen

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{e^2}{m^* \cdot \epsilon} \frac{n_c}{(\omega^2 + g_c^2)} + \frac{e^2}{m \cdot \epsilon} \sum_{i=1}^2 \frac{n_i \cdot (\omega_i^2 - \omega^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_i^2}$$

$$2n \cdot k = \frac{e^2}{m^* \cdot \epsilon} \cdot \frac{n_c \cdot g_c}{\omega \cdot (\omega^2 + g_c^2)} + \frac{e^2}{m \cdot \epsilon} \sum_{i=1}^2 \frac{n_i \cdot \omega \cdot g_i}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_i^2}$$

$e$  electron charge

$m$  electron mass in vacuum

$m^*$  effective electron mass

$n_i$  &  $n_c$  bound and free electron number density

$\omega_i$  natural frequency of bound electrons

$g_i$  &  $g_c$  damping constants of bound and free electrons

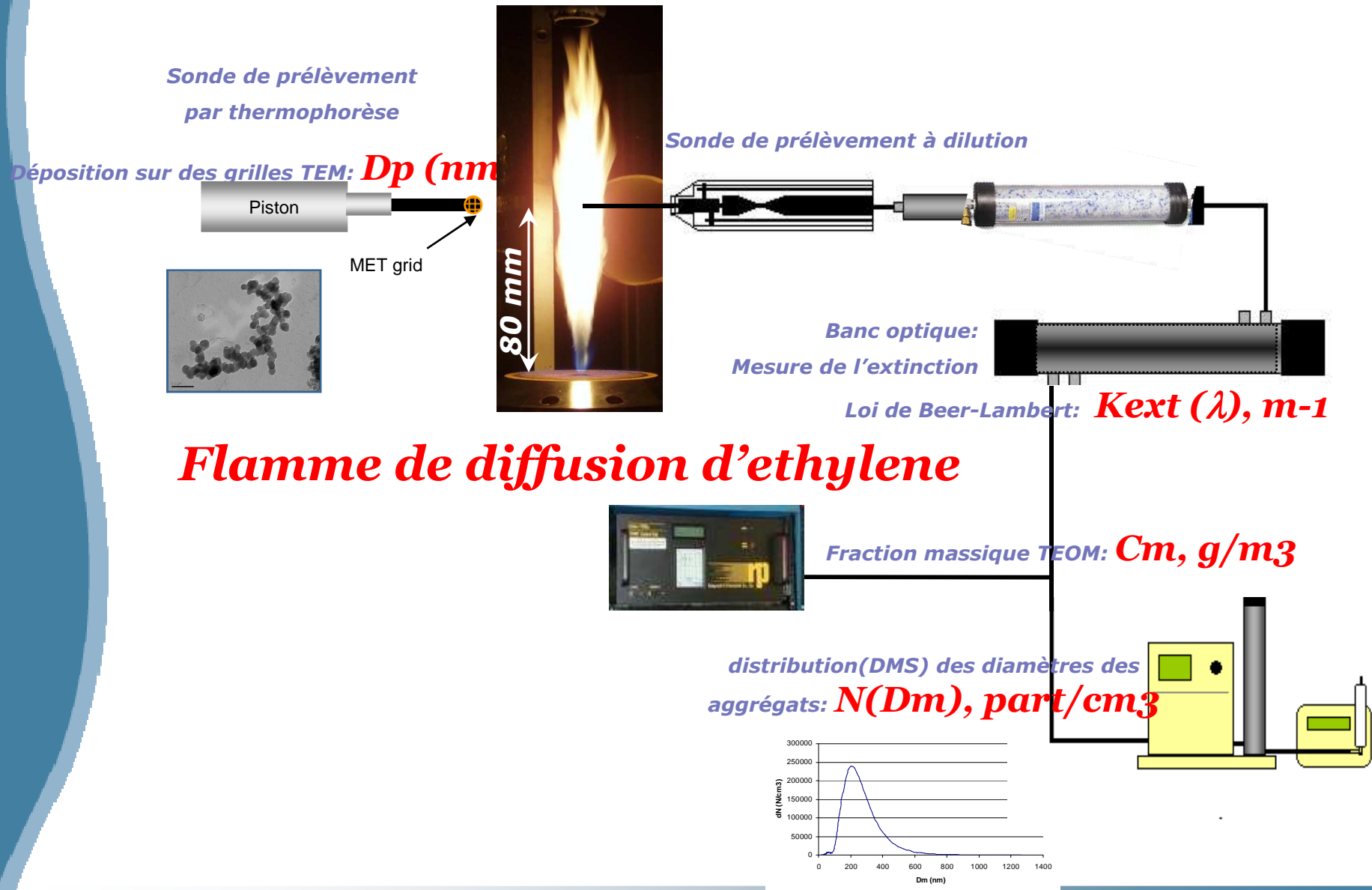
Pour les résultats présentés:

$n_1 = n_t/12$  and  $n_2 = n_t - n_1 - n_c$   
paramètres à optimiser:  $n_t$ ,  $n_c$  and  $g_2$



$$m^* = f_{L\&D}(\omega, n_t, n_c, g_2)$$

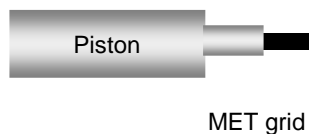
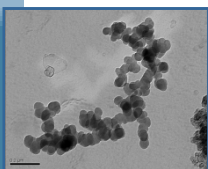
# mesures spectrales de l'extinction: UV-visible



# mesures spectrales de l'extinction: UV-visible

Sonde de prélèvement  
par thermophorèse

Déposition sur des grilles TEM:  $D_p$  (nm),  $df$



**Générateur  
À décharge  
(Palas)**

Sonde de prélèvement à dilution



Banc optique:  
Mesure de l'extinction



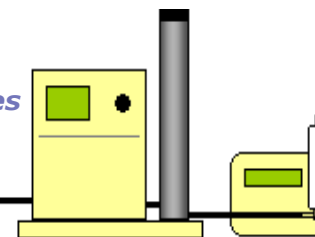
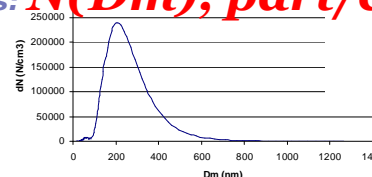
Loi de Beer-Lambert:  $K_{ext}(\lambda)$ ,  $m^{-1}$

Fraction massique TEOM:  $C_m$ ,  $g/m^3$



distribution (DMS) des diamètres des  
agrégat

$N(D_m)$ ,  $part/cm^3$



Nano-particules de carbone générées  
par une décharge dans de l'argon,  
==> sans inclusions d'atomes H

# mesures spectrales de l'extinction: UV-visible

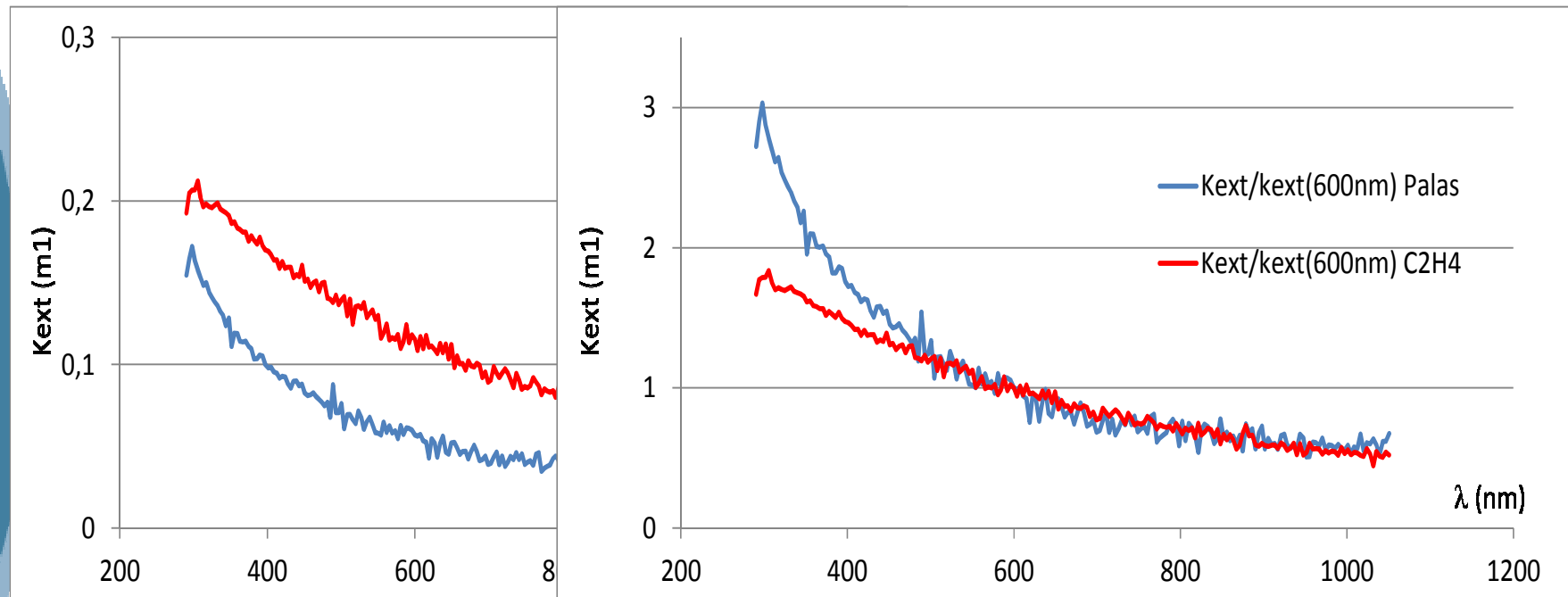
## ➤ $K_{ext}$

Concentrations différentes:

$C_m = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{g/cm}^3$  for  $\text{C}_2\text{H}_4$

$C_m = 4.0 \cdot 10^{-2} \text{g/cm}^3$  for palas

-Normalisation de  $K_{ext}$  avec  $K_{ext}(600\text{nm})$

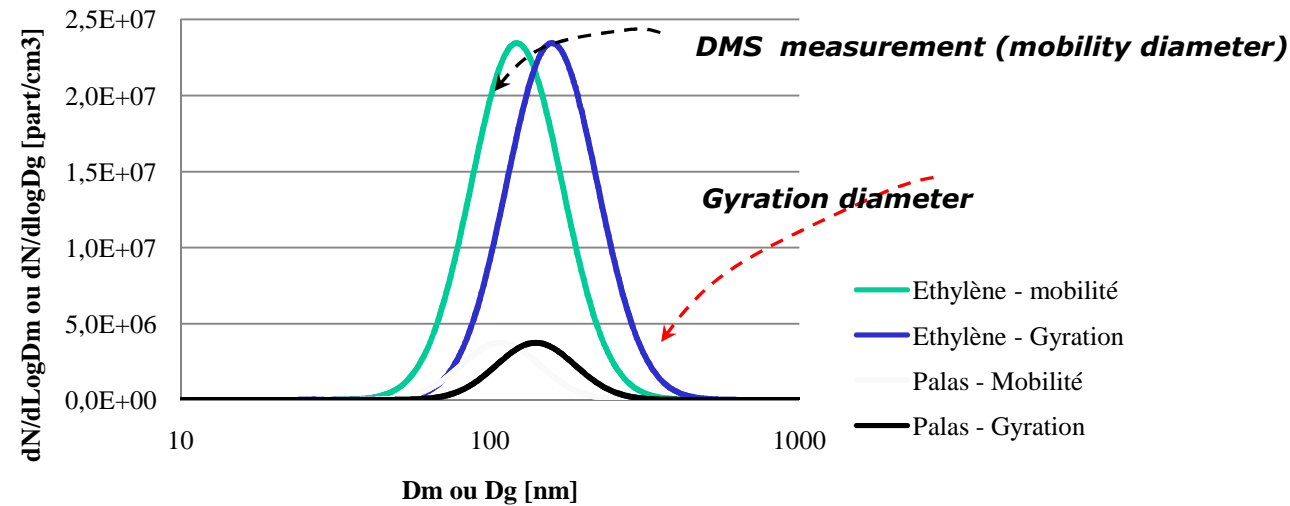


====> variations spectrales différentes pour  $\lambda < 600\text{nm}$

# mesures spectrales de l'extinction: UV-visible

## ➤ Diamètres et morphologie

mobility (Dm) and gyration (Dg)  
size distribution



## ➤ Morphologie

Sphérule  $D_p =$

35,6 +/- 7,1 nm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

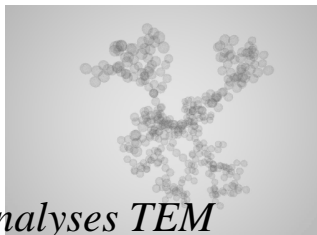
6.4 +/- 1.2 nm palas

Loi fractale  $D_f$

1.7 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

1.61 palas

$$N_p = k_f \left( \frac{\bar{D}_g}{D_p} \right)^{D_f}$$



## Determination de $E(m^*)$ et de l'indice complexe $m^*$

### ➤ Le modèle RDG pour les agrégats fractaux

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

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

$$M_{abs} = \int N_p(D_m) \cdot dN^{agg}(D_m)$$

$$M_{sca} = \int_{D_m} N_p^2(D_m) \cdot g(R_g, \lambda, d_f) \cdot dN^{agg}(D_m)$$

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

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

distribution des diamètres  $D_m$   
Et la morphologie

### Paramètres connus

Variations de l'indice optique

avec la longueur d'onde,  
données par un modèle de  
dispersion (D&L)

### Paramètres inconnus

### ➤ La procédure pour déterminer les paramètres de dispersion

$$K_{ext,exp}(\lambda) - g(\lambda, D_p, M_{abs}, M_{sca}, \text{parameters}) \rightarrow 0$$

# Determination de $E(m^*)$ et de l'indice complexe $m^*$

➤ Première approche: en négligeant la diffusion

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

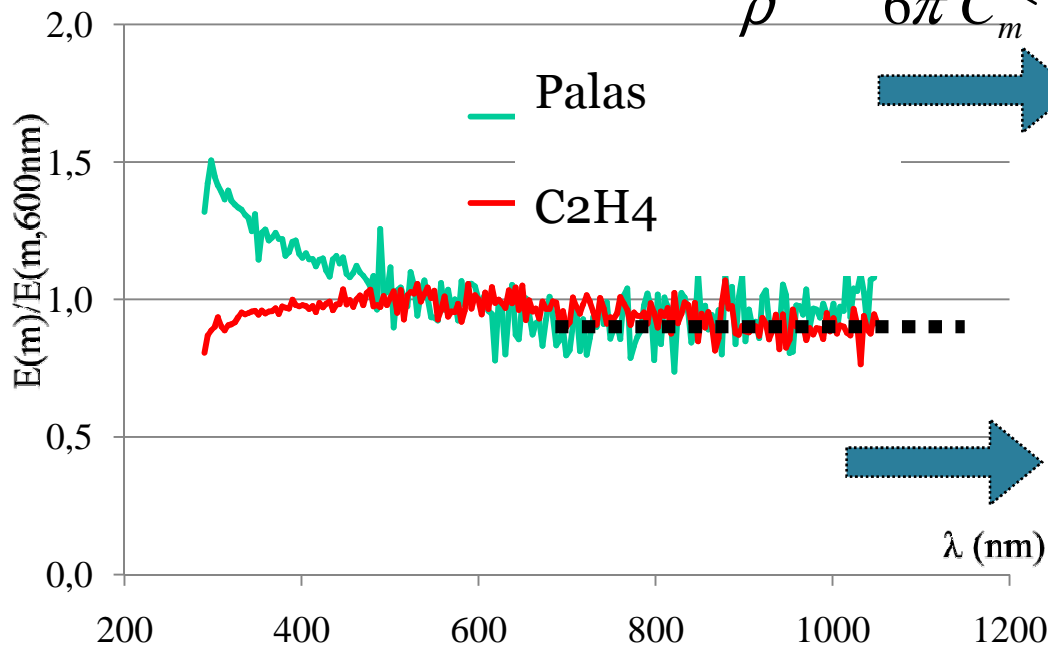


Taille des sphérules  $D_p = 35,6 \pm 7,1$  nm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 $6.4 \pm 1.2$  nm palas

Alors  $K_{ext} = K_{abs}$  et  $\frac{E(\lambda)}{\rho} = \frac{K_{ext}}{6\pi C_m}$

Spectre d'extinction

Concentration massique



-  $E(m)$  est constant for  $\lambda > 600$  nm

$E(m) = 0.5$  with  $\rho = 1.74$  g/cm<sup>3</sup> for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

$E(m) = 0.08$  with  $\rho = 2$  g/cm<sup>3</sup> for palas

- Variations de  $E(m)$  pour  $\lambda < 600$  nm

- Différentes pour le Palas et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

- Propriétés optiques différentes? ou

- Diffusion non négligeable?

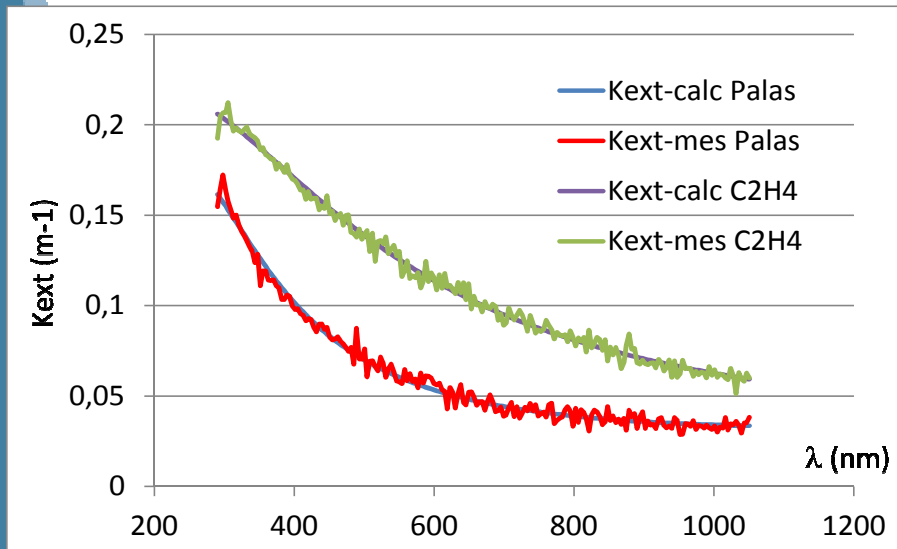


## Determination de $E(m^*)$ et de l'indice complexe $m^*$

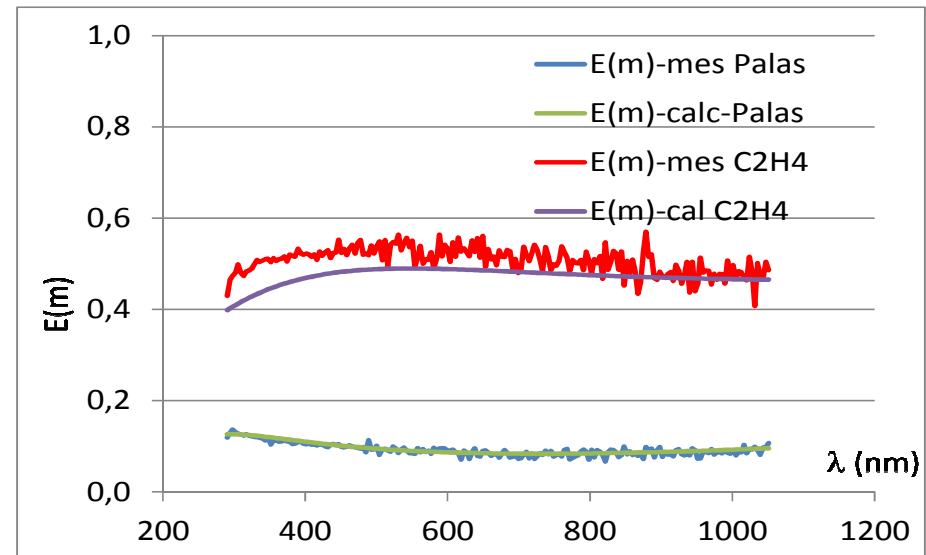
### ➤ Deuxième approche: avec la diffusion

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

Avec le modèle de dispersion de Drude & Lorentz



- Accord exp/calcul correct pour tous les  $\lambda$

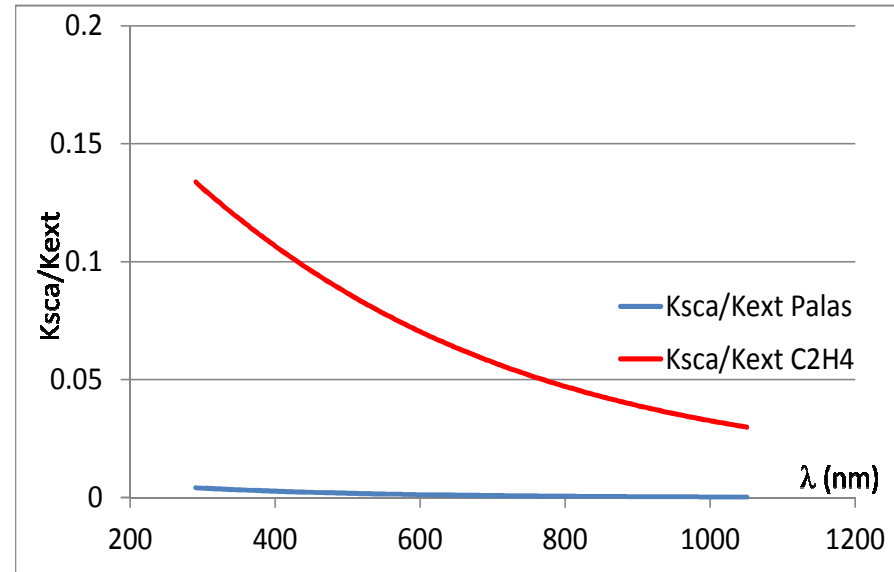
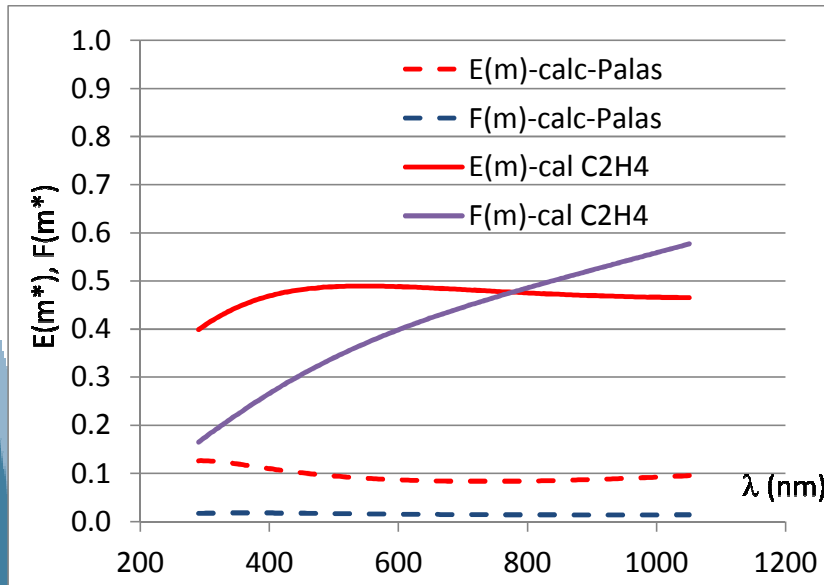


- variations spectrales de  $E(m)$  bien reproduites pour tous les  $\lambda$

## Determination de $E(m^*)$ et de l'indice complexe $m^*$

➤ Deuxième approche: avec la diffusion

Avec le modèle de dispersion de Drude & Lorentz



parameters de dispersion optimisés:

Palas:  $n_t = 7.2 \times 10^{27} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ ;  $n_c = 1.12 \times 10^{25} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ ;  $g_2 = 8.5 \times 10^{15} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

C2H4:  $n_t = 65.8 \times 10^{27} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ ;  $n_c = 8.42 \times 10^{25} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ ;  $g_2 = 30.4 \times 10^{15} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

- values plus grandes pour C2H4 / palas
- Variations spectrales différentes pour C2H4 / palas
- Pour  $\lambda > 600 \text{ nm}$  la diffusion est négligeable ( $< 5\%$ )

# Propriétés radiatives de suies: quelques points importants

Application

Source



Fumée

récepteur



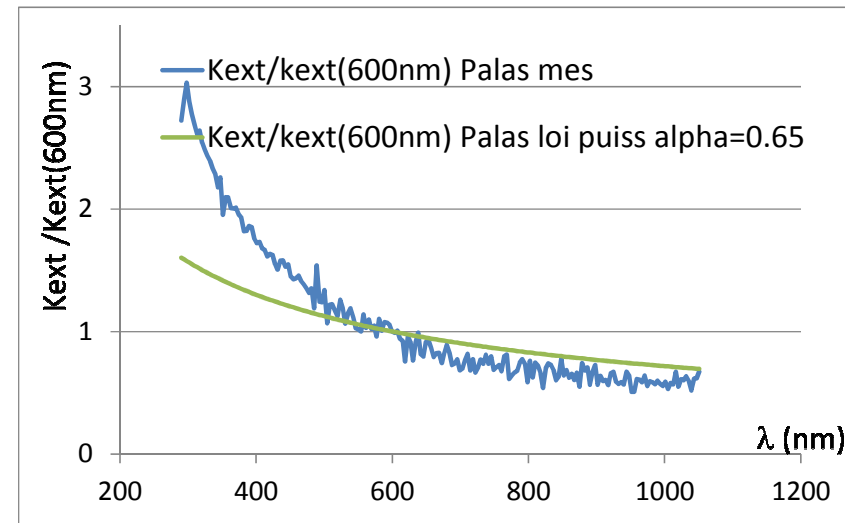
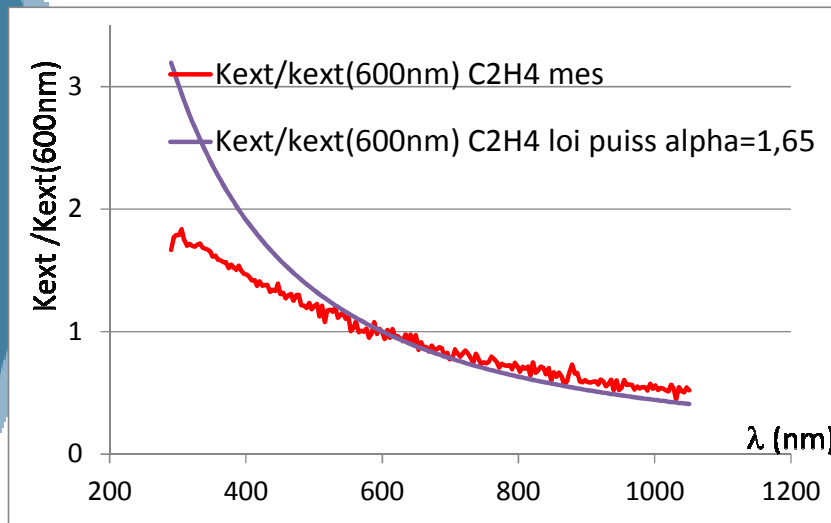
$$K_{ext}(\lambda) = \underbrace{C_a M_{abs} E(m^*)}_{K_{abs}} + \underbrace{C_b M_{sca} F(m^*)}_{K_{sca}}$$



$$K_a(\lambda) = C F_v / \lambda^\alpha$$

**Loi vérifiée?**

(Modest, Radiative heat Transfert)

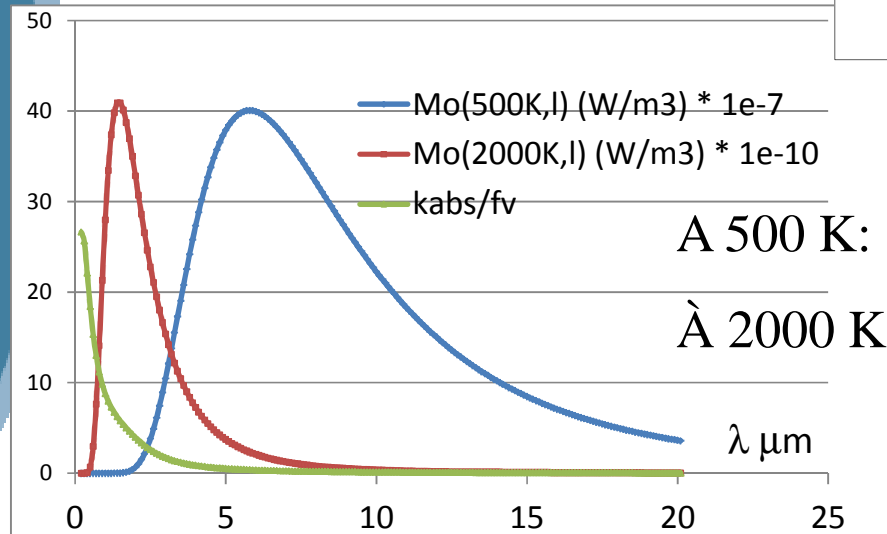
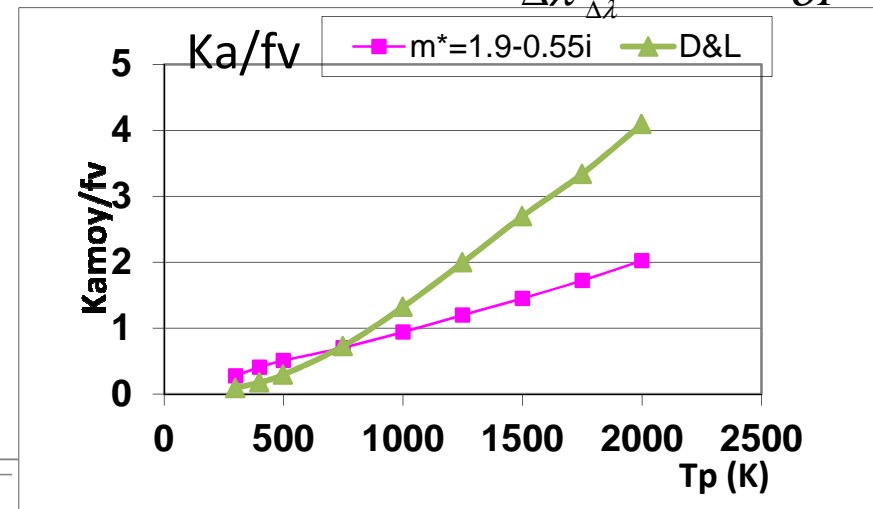


## Propriétés radiatives de suies: quelques points importants

- Application: Propriétés radiatives totales des suies

Propriétés totales: Moyenne de Planck  $k_a = \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\Delta\lambda} k_a(\lambda, n^*) \frac{M_{T,\lambda}^0}{\sigma T^4} d\lambda$

**Différences importantes  
à toutes les températures**



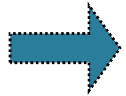
A 500 K: 90% de  $K_{a,moy}$  est atteint si  $\lambda < 9 \mu m$

À 2000 K: 90% de  $K_{a,moy}$  est atteint si  $\lambda < 2.5 \mu m$

# Conclusions



*Avec l'extinction spectrale dans le domaine –UV-visible et NIR  
Détermination de l'indice optique  $m^*$  et de  $E(m^*)$   
Prise en compte de la taille des agrégats et de la morphologie*



*Pour les deux types de suies et pour  $\lambda > 600$  nm  
la diffusion est négligeable (<5%)  
Le paramètre  $E(m)$  est constant  
 $E(m)$  indépendant du combustible?*

*====> mesure de  $f_v$  et  $T_p$  conseillée pour  $\lambda > 600$  nm*



*- Avec le modèle de D&L  
====> valeurs de  $n$  et  $k$  plus grandes pour C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> /palas  
variations spectrales de  $n$  et  $k$  différentes C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Palas*



*À 2000 K : 90% de  $K_{a,moy}$  est atteint si  $\lambda < 2.5$  mm  
====> La mesure du spectre vis-NIR est suffisante*



*Le spectre à courtes longueurs d'onde semble montrer la nature des liaisons électronique du carbone ( $sp^2/sp^3$ )*

