

"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 λ

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

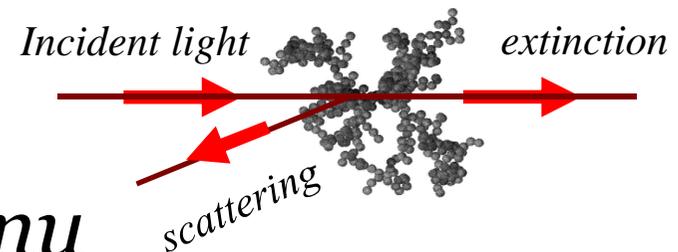
- Dans les flammes et les fumées d'incendie:

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

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

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



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

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

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

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

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

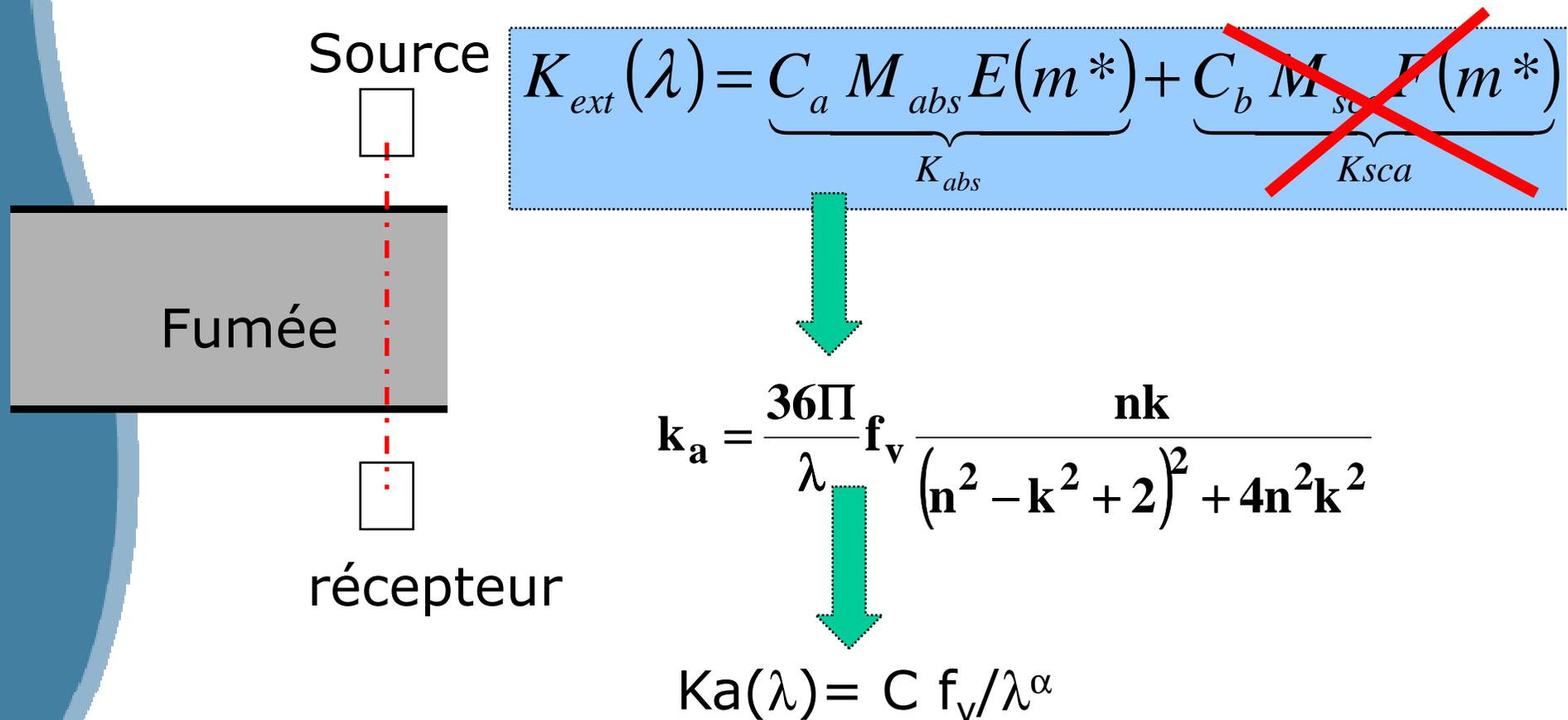
$$F(m^*) = \left| \frac{m^{*2} - 1}{m^{*2} + 2} \right|^2$$

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

Quelques propriétés radiatives importantes des suies

Extinction : application à la mesure de fv

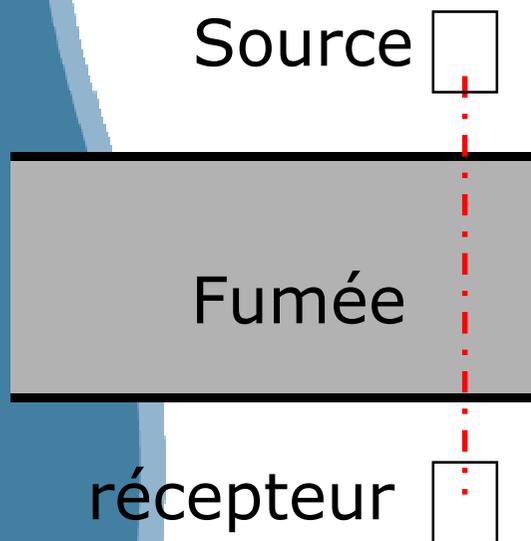
le calcul de la masse de suies présentes dans des fumées



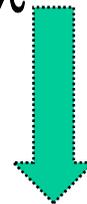
Quelques propriétés radiatives importantes des suies

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 Ry: Luminance totale reçue par une cible

Propriétés spectrales de Ka

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

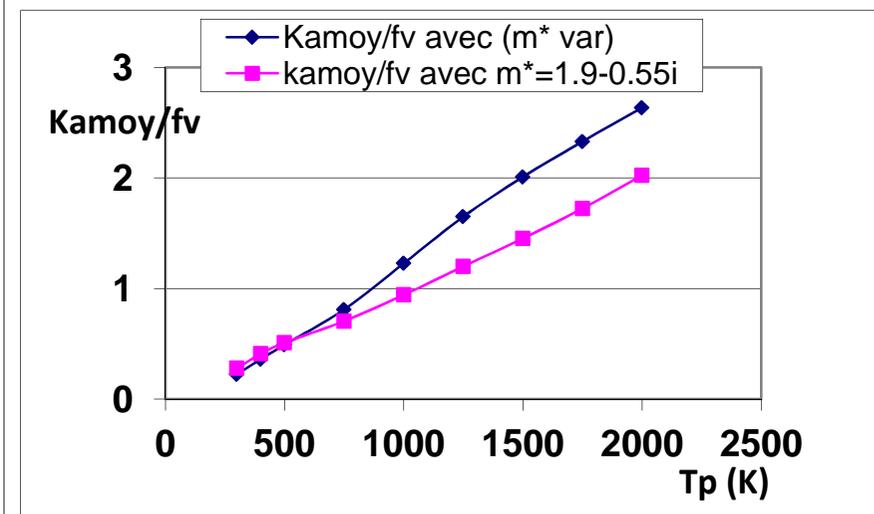
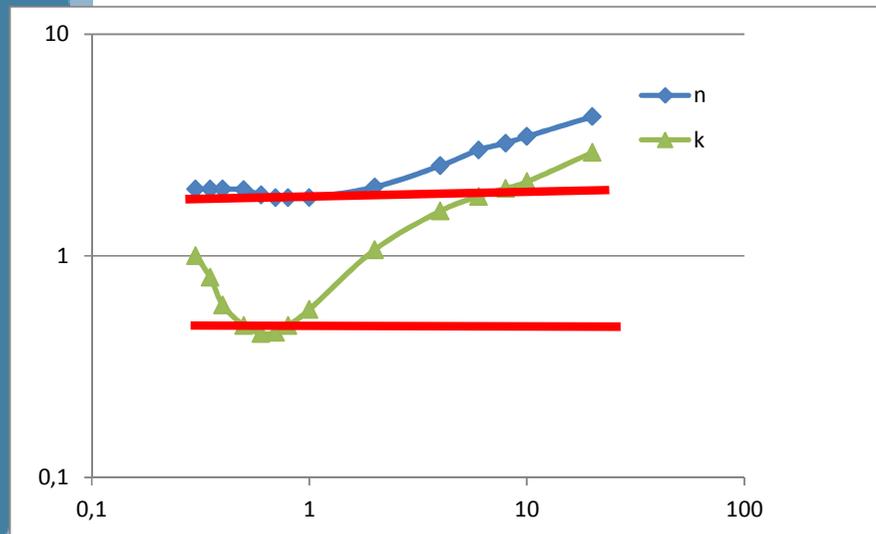
Propriétés totales: Moyenne de Planck

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

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**

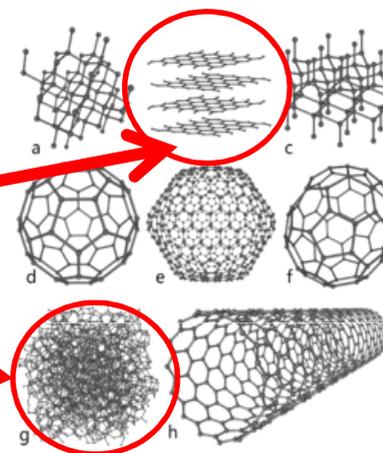


====> Différences importantes pour les températures de flamme

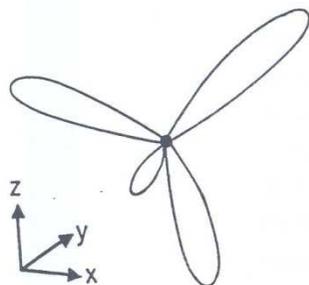
notions de base sur l'indice optique des particules de suies

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

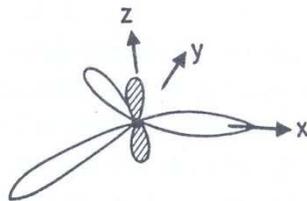
- Une particule de suies =
Amorphe ou graphitique?



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



sp^3 : diamant



sp^2 : graphite

sp^3 : σ - σ^* transitions optiques

actives à λ petits, $\leq UV$

sp^2 : π - π^* transitions optiques

actives dans le visible et NIR

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

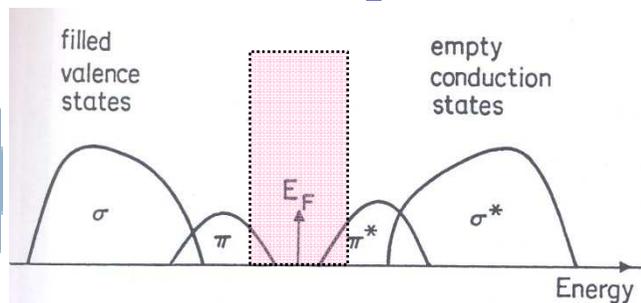
➤ Indice optique m^* des particules de suies:

- *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

ω_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

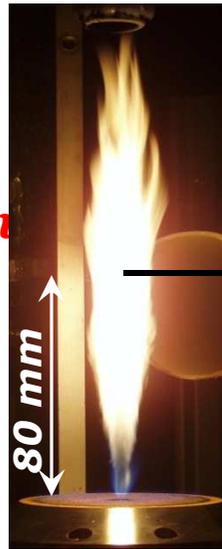
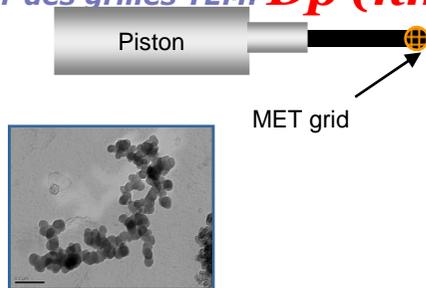


$$m^* = f_{L\&D}(w, n_T, n_c, g_2)$$

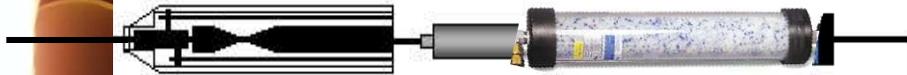
mesures spectrales de l'extinction: UV-visible

Sonde de prélèvement
par thermophorèse

Déposition sur des grilles TEM: D_p (nm)



Sonde de prélèvement à dilution



Banc optique:
Mesure de l'extinction



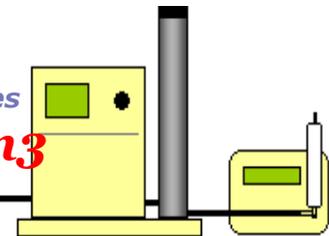
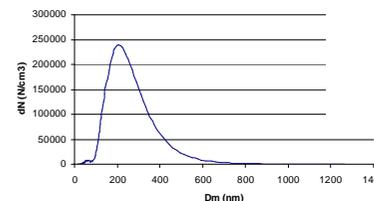
Loi de Beer-Lambert: $K_{ext}(\lambda), m^{-1}$

Flamme de diffusion d'ethylene

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



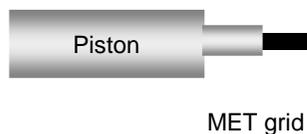
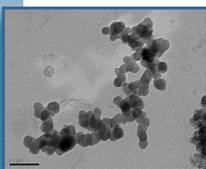
distribution (DMS) des diamètres des
agrégats: $N(D_m), \text{part}/\text{cm}^3$



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



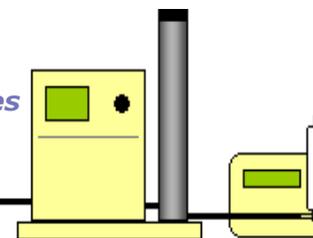
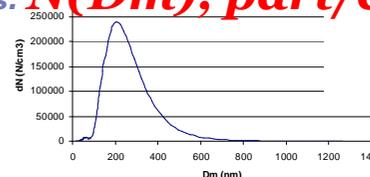
Loi de Beer-Lambert: $K_{ext}(\lambda)$, m^{-1}

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

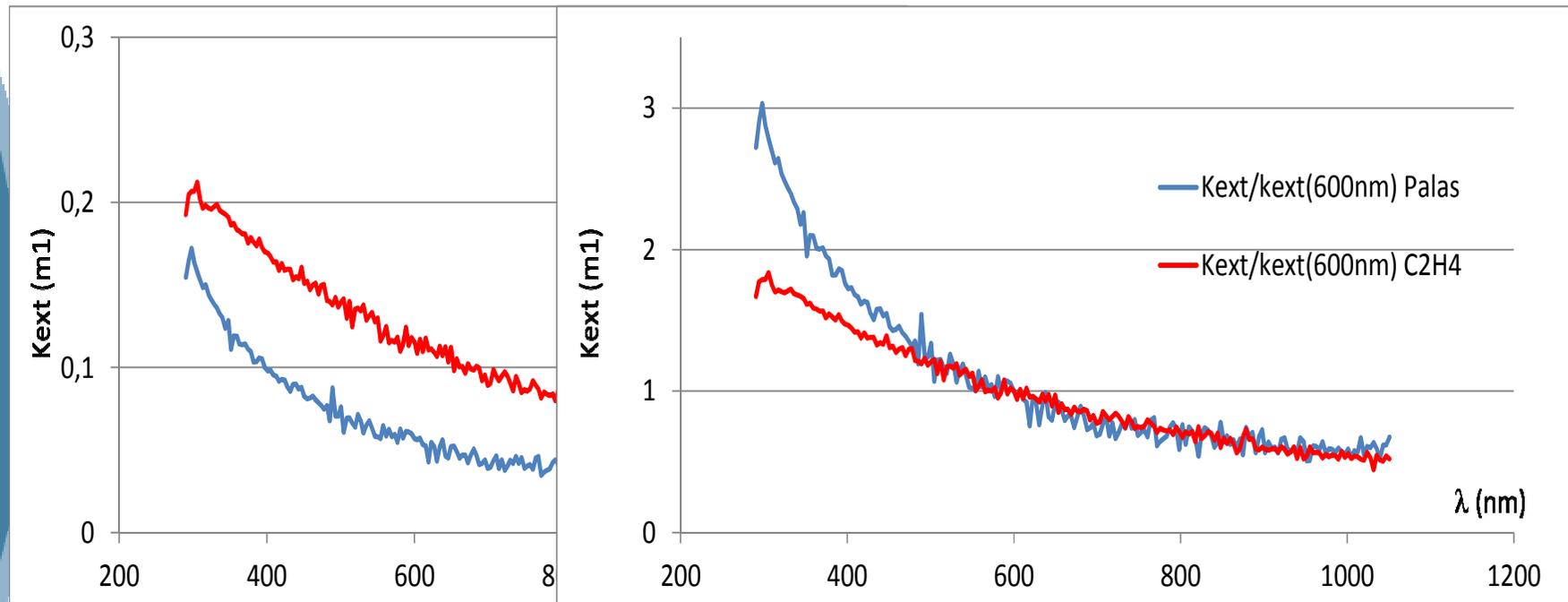
➤ K_{ext}

Concentrations différentes:

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

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

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

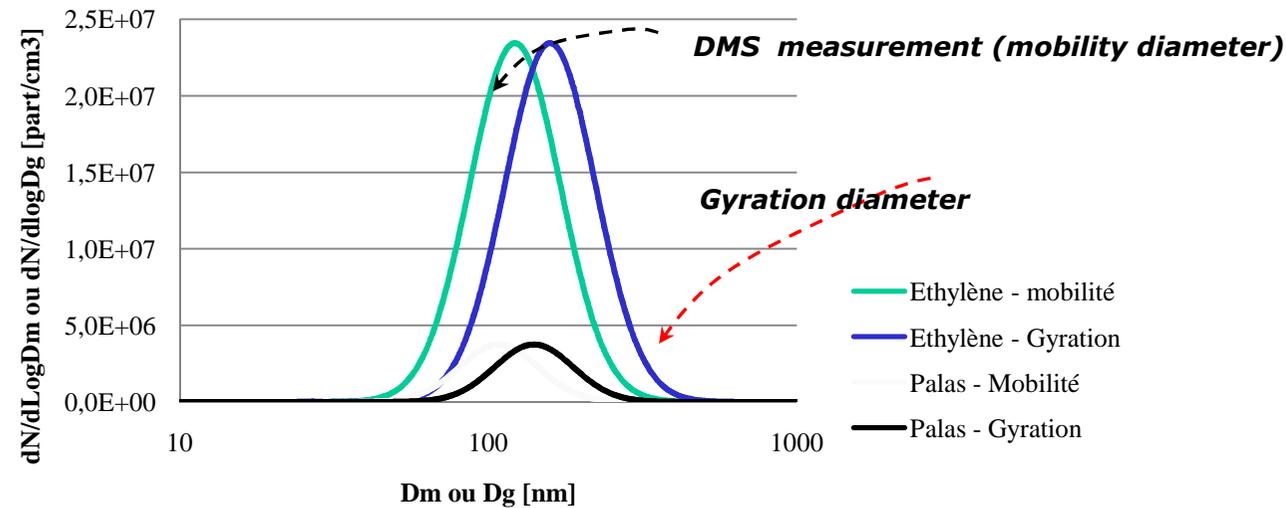


====> variations spectrales différentes pour $\lambda < 600\text{nm}$

mesures spectrales de l'extinction: UV-visible

➤ Diamètres et morphologie

mobility (Dm) and gyration (Dg)
size distribution

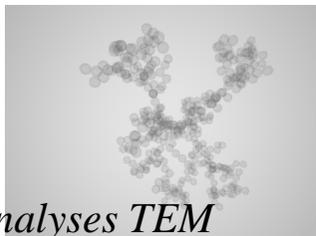


➤ Morphologie

Sphérule $D_p =$

35,6 +/- 7,1 nm C₂H₄

6.4 +/- 1.2 nm palas



Loi fractale D_f

1.7 C₂H₄

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

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

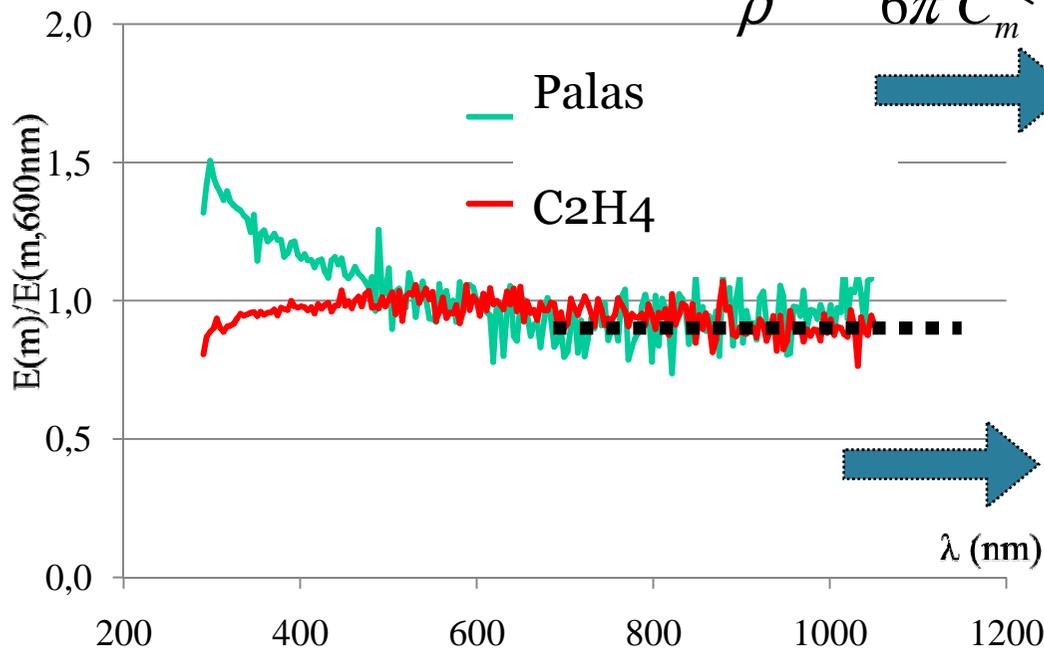


Taille des sphérules $D_p = 35,6 \pm 7,1$ nm C₂H₄
 6.4 ± 1.2 nm palas

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/cm³ for C₂H₄

$E(m) = 0.08$ with $\rho = 2$ g/cm³ for palas

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

- Différentes pour le Palas et C₂H₄

- Propriétés optiques différentes? ou

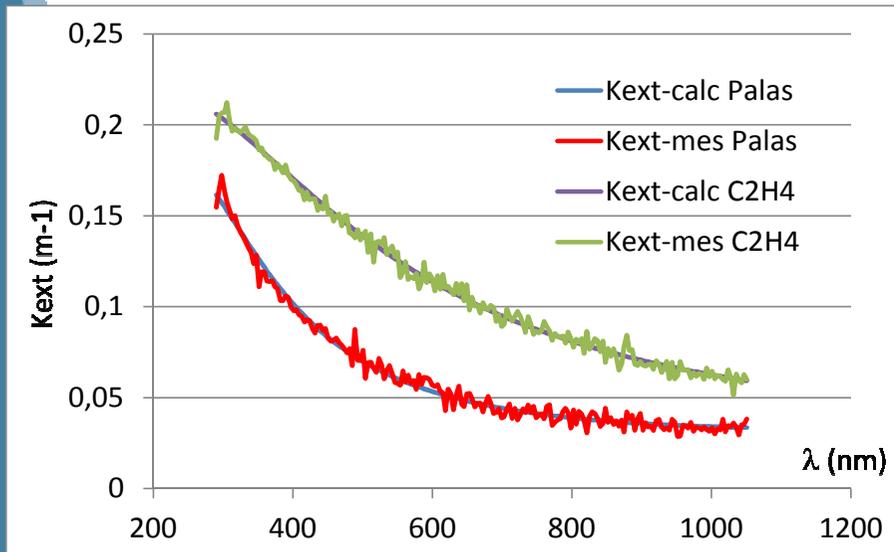
- Diffusion non négligeable?

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

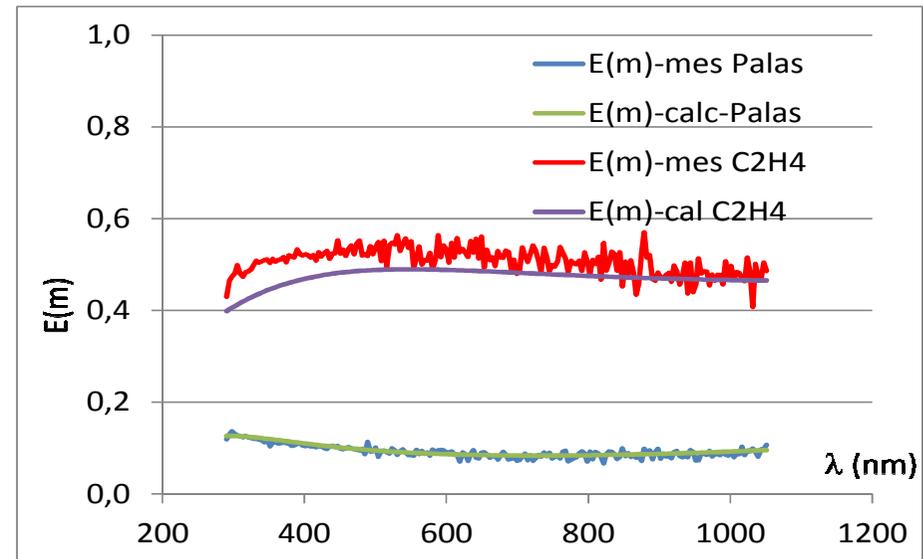
➤ Deuxième approche: avec la diffusion

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

Avec le modèle de dispersion de Drude & Lorentz



- Accord exp/calcul correct pour tous les λ

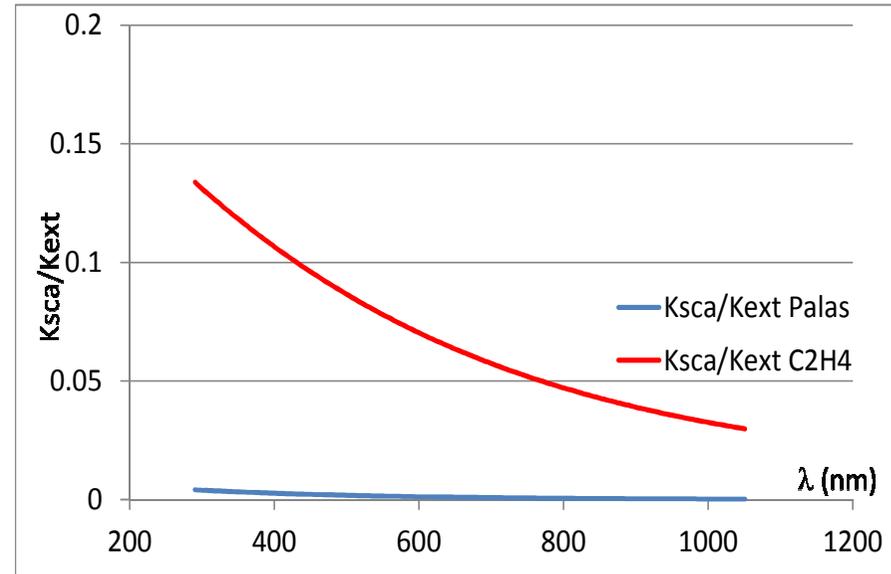
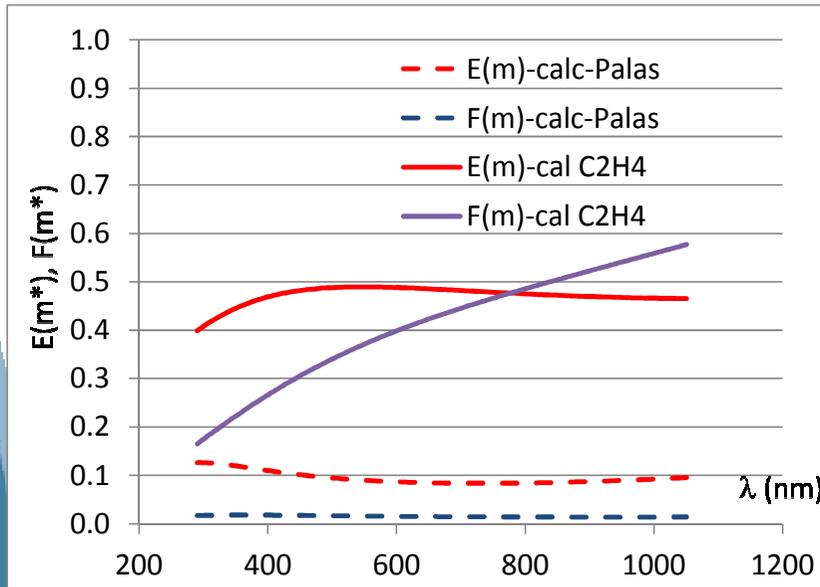


- variations spectrales de $E(m)$ bien reproduites pour tous les λ

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

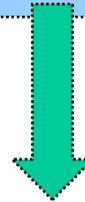


Fumée

récepteur



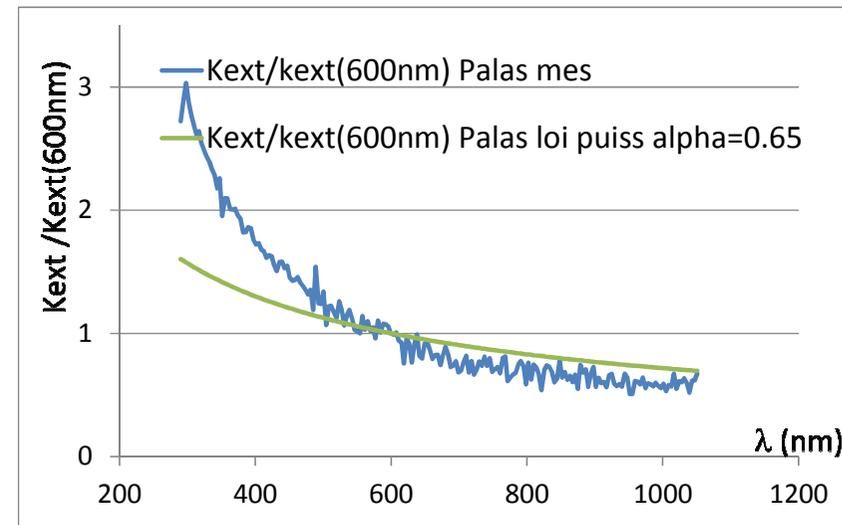
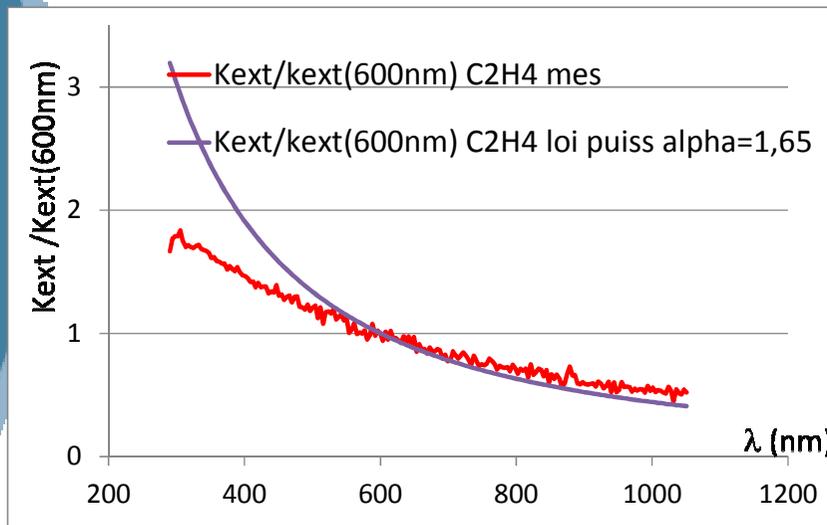
$$K_{ext}(\lambda) = \underbrace{C_a M_{abs} E(m^*)}_{K_{abs}} + \underbrace{C_b M_{sca} F(m^*)}_{K_{sca}}$$



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

Loi vérifiée?

(Modest, Radiative heat Transfert)

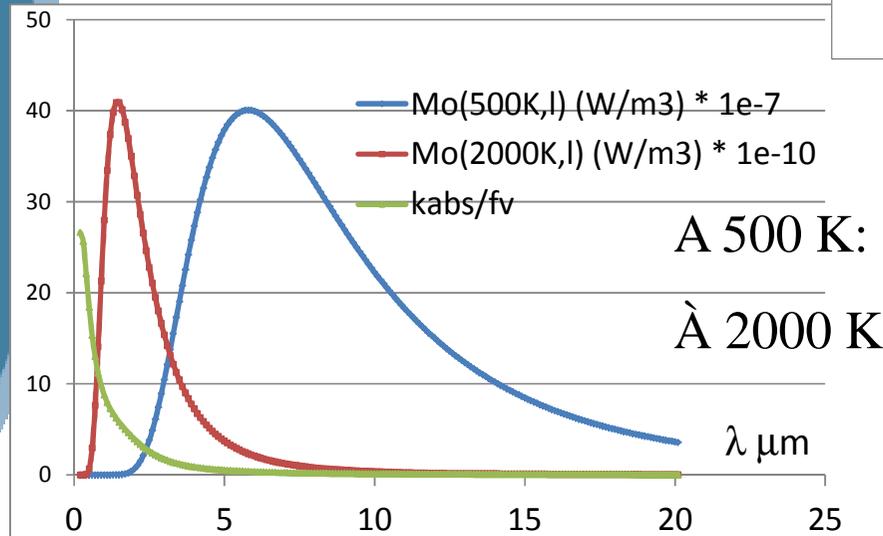
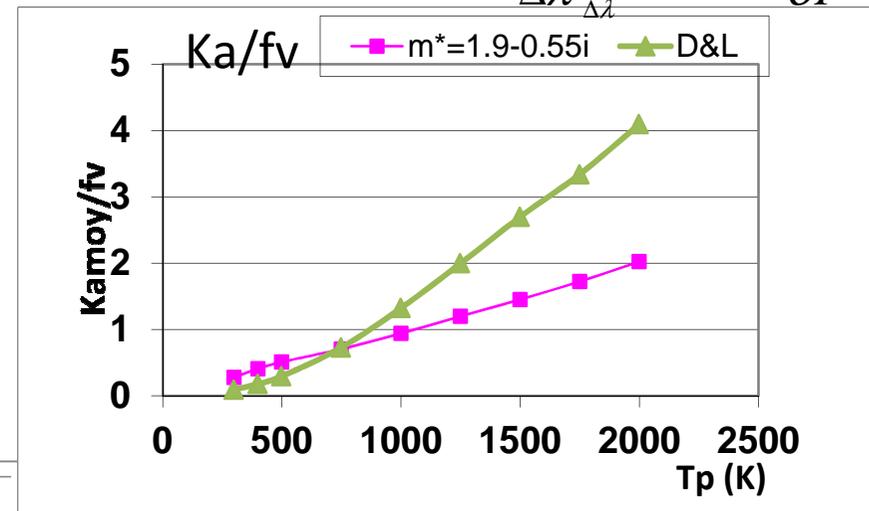


Propriétés radiatives de suies: quelques points importants

- Application: Propriétés radiatives totales des suies

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

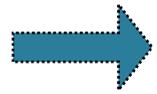
**Différences importantes
à toutes les températures**



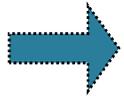
A 500 K: 90% de $K_{a,moy}$ est atteint si $\lambda < 9 \mu m$

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?*

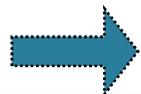
====> mesure de f_v et T_p conseillée pour $\lambda > 600$ nm



*- Avec le modèle de D&L
====> valeurs de n et k plus grandes pour C₂H₄ /palas
variations spectrales de n et k différentes C₂H₄/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)

