# MISE EN EVIDENCE DE L'AUTO-ABSORPTION ET DU COUPLAGE INTERNE AU SEIN DES AGREGATS FRACTALS

C. Argentin<sup>1</sup>, M.J. Berg<sup>2</sup>, M. Mazur<sup>1</sup>, R. Céolato<sup>3</sup> et J. Yon\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CORIA, UNIROUEN, INSA Rouen, 76000 Rouen, France
<sup>2</sup>Department of Physics, Kansas State University, KS 66506-2601, USA
<sup>3</sup>ONERA, The French Aerospace Lab, Université de Toulouse, 31055 Toulouse, France
\*Courriel de l'orateur: yon@coria.fr

#### **TITLE**

Highlighting the self-absorption and the internal coupling in fractal aggregates

#### RESUME

La théorie de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) pour les agrégats fractals (FA) est, du fait de sa simplicité, fréquemment utilisée dans le calcul des propriétés radiatives des nano-agrégats. Néanmoins, elle reste très restrictive dans son utilisation. En effet, elle impose un indice optique proche de celui d'un milieu transparent et un diamètre des sphérules primaires négligeable devant la longueur d'onde. Si ces conditions ne sont pas remplies, des facteurs correctifs sont à appliquer, A pour la diffusion avant (dans le sens de la source lumineuse) et h pour l'absorption. L'objectif de cette étude est de comprendre l'origine physique de ces déviations en analysant le champ électrique interne des agrégats. Nous montrons pour différents paramètres morphologiques des agrégats que deux phénomènes sont à l'origine de ces déviations : l'autoabsorption de la lumière par les particules et les point-chauds du champ électromagnétique interne se produisant au niveau du contact entre les sphérules. Enfin, nous proposons un modèle semi-empirique basé sur nos observations pour calculer les correctifs A et h.

#### **ABSTRACT**

The Rayleigh-Debye-Gans (RDG) theory for fractal aggregates (FA) is, due to its simplicity, frequently used to evaluate the radiative properties of nano-aggregates. Nevertheless, it remains very restrictive in its use. Indeed, it imposes an optical index close to 1 and a primary sphere's diameter small compared to the wavelength. If these conditions are not met, corrective factors have to be applied namely A for the forward scattering (in the direction of the light source) and h for absorption. The objective of this study is to understand the origin of these deviations by analysing the internal electric field of the aggregates. We show, for different morphological parameters of the aggregates, that two phenomena are at the origin of these deviations: the self-absorption of the light by the particle and the hot-spots of the internal electromagnetic field occurring at the contact between the primary spheres. Finally, we propose a semi-empirical model based on our observations to calculate A and A.

**MOTS-CLÉS**: RDG-FA, Agrégats fractals, Couplage interne, Diffusion et absorption / **KEYWORDS**: RDG-FA, Fractal aggregates, Internal coupling, Scattering and absorption

### 1 INTRODUCTION

Les nanoparticules prennent souvent la forme d'agrégats de sphères primaires. Depuis plus de 30 ans, les études décrivant les propriétés physiques de ces particules abondent avec un intérêt particulier pour la modélisation de leurs propriétés radiatives, c'est à dire leurs capacités à diffuser et absorber la lumière. Ces études sont motivées par le souhait d'améliorer la précision des diagnostics optiques et des modèles climatiques. La modélisation la plus simple permettant la prise en compte de la nature ramifiée (fractale) de ces particules est la théorie de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) pour les agrégats fractals (FA). Cette théorie est caractérisée par deux hypothèses : les sphérules primaires (de rayon  $R_p$ ) constituant l'agrégat sont très petites devant la longueur d'onde ( $R_p < \lambda$ ) et le couplage interne est négligé, c'est-à-dire que chaque monomère « voit » la lumière incidente de la même façon et indépendamment des autres. Néanmoins, ces limitations induisent des erreurs dans le cas d'agrégats de suie qui sont quantifiables et nommées A pour la diffusion avant et h pour l'absorption.

Des études ont été menées afin de corriger la RDG-FA en considérant des descripteurs morphologiques fins (gangue, revêtement, recouvrement (Liu et al.(2016)), mais aussi l'indice optique (Sorensen el al.(2018)). Dans certains cas, la RDG-FA peut commettre des erreurs pouvant atteindre 50% (Yon et al.(2014)) dans sa prédiction des sections efficaces. Bien que ces erreurs aient été observées pour différents paramètres morphologiques et optiques, jusqu'à présent, aucune explication physique détaillée des phénomènes sousjacents n'avait été proposée. Récemment, les auteurs de ce travail ont montré que, pour une paire de nanosphères, l'origine de la déviation à la RDG-FA provenait de la non uniformité du champ électrique interne induit par le couplage entre les deux sphères (Argentin et al.(2021)). Cependant, ce couplage devient négligeable

dès lors que la distance entre les sphères est supérieure à un diamètre de sphère, indiquant que le couplage est un phénomène à courte portée. Dès lors, ce phénomène ne suffit pas à expliquer la dépendance des correctifs A et h au nombre de particules primaires  $N_p$  composant l'agrégat pourtant observée empiriquement (Yon et al.(2014)).

L'objectif de cette étude est de poursuivre le travail déjà effectué sur la paire de sphères en reprenant l'arsenal méthodologique développé à cette occasion (approche phaseurielle) et en l'appliquant à des agrégats fractals. L'analyse phaseurielle, introduite par Berg (2012), consiste à étudier la contribution du champ électrique local représenté par un nombre complexe appelé phaseur sur les propriétés radiatives de la particule en champ lointain. Les résultats montrent qu'en plus des points chauds induits au niveau des contacts entre les sphérules, l'agrégat absorbe la lumière au fur et à mesure que cette dernière traverse la particule, provoquant une diminution du champ électrique interne impactant les facteurs correctifs A et h. Cette auto-absorption montre une tendance universelle et nous permet de proposer un modèle semi-empirique des termes correctifs à la RDG-FA.

#### 2 METHODOLOGIE

Le champ électrique interne est modélisé à l'aide de l'approximation dipolaire discrète (DDA) car cette dernière permet l'étude d'objets aux formes complexes en les discrétisant en volume élémentaire, c'est-à-dire, en dipôles.

En considérant une onde incidente polarisée linéairement  $\mathbf{E}^{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{y}}E_0 \exp(ik\hat{\mathbf{x}}.\mathbf{r})$  où  $\hat{\mathbf{y}}$ ,  $\hat{\mathbf{x}}$  et  $\mathbf{r}$  indiquent respectivement l'axe de polarisation, la direction de propagation de la lumière incidente et le vecteur position du détecteur en champ lointain. A l'aide de l'équation du volume intégrale (VIE) on peut décrire l'amplitude du champ électrique diffusé dans le cas d'un détecteur placé dans l'axe de propagation de la lumière  $(\hat{\mathbf{x}})$  et polarisé verticalement (dans notre cas selon  $\hat{\mathbf{y}}$ ) comme

$$\mathbf{E}_{1,\text{vv}}^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{x}}) = \hat{\mathbf{y}}^{\frac{3k^2}{4\pi}} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} E_0 \sum_{i=1}^{N} Z_{y,i}(\hat{\mathbf{x}}) \Delta V, \tag{1}$$

où « vv » dénote la polarisation verticale-verticale de l'onde incidente et diffusée et  $z_{y,i}$  représente le phaseur associé à l'élément de volume « i » décrit comme suit

$$z_{y,i}(\hat{\mathbf{x}}) = \frac{m^2 + 2}{3E_0} E_y^{\text{int}}(\mathbf{r}_i) \exp(-ik\hat{\mathbf{x}}.\mathbf{r}_i).$$
 (2)

Le phaseur peut être vu comme une ondelette émise par le dipôle « i » collectée par le détecteur. Ces ondes vont interférer entre elles et ainsi affecter le terme correctif à la RDG-FA. En effet, on montre que le correctif de la diffusion avant est lié à la norme au carré de la moyenne des phaseurs

$$A = <\left|\overline{z_{y,l}}\right|^2 >_{\psi},\tag{3}$$

où  $\psi$  représente une orientation particulière de l'agrégat. Dans cette étude, les agrégats sont générés en utilisant un code de *Diffusion Limited Cluster Aggregation* (DLCA) avec une dimension fractale  $D_f=1.78$  et un préfacteur  $k_f=1.44$ . Dans cette étude, les facteurs correctifs sont moyennés sur 500 orientations isotropes ou sur 1000 agrégats ayant des propriétés morphologiques similaires ( $R_g$ ,  $D_f$ ,  $k_f$ ).

### 3 RESULTATS

# 3.1 Analyse phaseurielle par tranche d'agrégat

La représentation des phaseurs dans le plan complexe révèle une dépendance de ces derniers à la position « x », c'est-à-dire la distance parcourue par la lumière depuis son premier contact avec la particule. L'amplitude et la phase présentent respectivement une décroissance et une croissance qui dépendent de la position « x ». Ceci, nous amène à étudier le phaseur moyen au sein de tranches orthogonales à l'axe de propagation de la lumière. Le correctif de la RDG-FA (Equation 3) peut alors s'exprimer ainsi

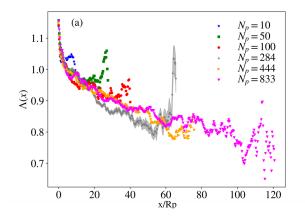
$$\tilde{A}_{vv}^{\text{slice}} = \left| \frac{\sum_{x} \langle \overline{z_{y,i}}(x) \rangle_{\psi} \langle N_d(x) \rangle_{\psi}}{N_d} \right|^2, \tag{4}$$

où  $<\overline{z_{y,l}}(x)>_{\psi}$  est la moyenne des phaseurs à l'abscisse « x » et  $N_d(x)$  le nombre correspondant de dipôles dans une tranche située au même abscisse.

# 3.2 Indépendance en $N_p$

Nous reportons dans la Figure 1 l'amplitude  $\Lambda(x)$  (a) et la phase  $\Theta(x)$  (b) des phaseurs moyens pour des tranches d'abscisses variables  $\left(<\overline{z_{y,\iota}}(x)>_{\psi}=\Lambda(x)e^{i\Theta(x)}\right)$  adimensionalisées par le rayon des sphérules  $R_p$ . Cette normalisation respecte l'invariance par changement d'échelle (*Scale Invariant Rule* – SIR (Mishchenko (2006))). Les différentes courbes représentent des agrégats ayant des propriétés morphologiques constantes  $(R_g, D_f, k_f, R_p = 15 \text{ nm})$  mais des nombres de monomères  $N_p$  différents. Sur cette figure, la longueur d'onde est  $\lambda = 266 \text{ nm}$  et l'indice optique m = 1.75 + i1.03 (indice de suie dans une flamme à diffusion laminaire de Kérosène).

De façon évidente, plus  $N_p$  augmente, plus la longueur de matière à traverser est importante. Cependant, il est intéressant de noter que les courbes présentent une même tendance de décroissance pour l'amplitude et de croissance pour la phase, indépendamment de la taille de l'agrégat  $(N_p)$ . La décroissance de l'amplitude du phaseur révèle l'atténuation du champ électrique au fur et à mesure que ce dernier traverse l'agrégat (à l'image de la loi de Beer-Lambert). Ainsi, plus l'agrégat est grand, plus le phénomène d'auto-absorption est important conduisant au non-respect de l'hypothèse d'un même éclairement des différentes sphérules. On observe également que l'amplitude initiale ne vaut pas exactement 1 et que la phase initiale n'est pas exactement nulle. Ceci s'explique par la présence des points chauds (résonance optique) du champ électrique au niveau des contacts entre les sphères.



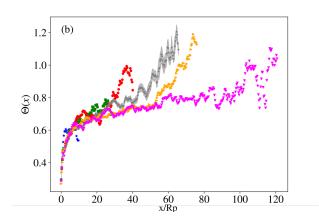


Figure 1 : Impact du nombre de monomères sur la dépendance à la position de l'amplitude et la phase du phasor. Le graphique (a) reporte l'amplitude et le graphique (b) la phase. Les propriétés morphologiques des agrégats DLCA sont gardés constantes ( $R_g$ ,  $D_f$ ,  $k_f$ ,  $R_p=15$  nm) pour une longueur d'onde  $\lambda=266$  nm et un indice de suie m=1.75+i1.03.

# 3.3 Modélisation du terme correctif A

La section précédente montre que deux phénomènes sont à l'œuvre : le couplage électromagnétique interne visible aux faibles valeurs de « x » et l'auto-absorption qui tend à diminuer l'amplitude du champ électrique interne et augmenter son déphasage. Ces deux phénomènes dépendent de l'indice optique de la particule, de la longueur d'onde et du paramètre de taille. Cependant, la Figure 1 nous montre qu'ils peuvent être modélisés par une même loi quel que soit le nombre de monomères. Nous proposons ces des lois empiriques pour

l'amplitude 
$$\Lambda(x) = \Lambda(0)e^{-\gamma\left(\frac{x}{Rp}\right)^{0.4}}$$
 et pour la phase  $\Theta(x) = \Theta(0) \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{Rp}\right)^{0.4}}\right)$ . En remplaçant ces

expressions dans l'équation (4) et en modélisant la distribution volumique dV d'un agrégat, il est possible de modéliser un terme correctif  $A^M$ .

La Figure 2 présente  $A^M$  sous forme de ligne noire discontinue et A sous forme de symbole pour 7 indices de suies dépendants de la longueur d'onde (Yon et al.(2014)). Pour améliorer la comparaison, les phasors ont été moyennés sur 1000 agrégats DLCA différents ayant des propriétés morphologiques similaires  $(R_g, D_f, k_f, R_p = 17 \text{ nm})$ . On peut voir que malgré quelques déviations, le comportement de  $A^M$  est similaire à celui de A, ce qui montre la fiabilité de notre modèle. Ces écarts peuvent être en partie dus au fait que la polydispersité n'a pas été prise en compte et à la perte des propriétés fractales des agrégats aux faibles  $N_p$  (pour  $N_p < 10$ ,  $D_f \neq 1.78$ ).

#### 4 CONCLUSION

Nous avons montré que l'écart des propriétés radiatives réelles des agrégats fractals à celles prédites par la RDG-FA peut être expliqué par deux phénomènes : le couplage électromagnétique interne et l'auto-absorption. Ces deux phénomènes peuvent être modélisés pour différents nombres de particules via l'approche phaseurielle en tranche. Enfin, nous fournissons un modèle (en accès libre) modélisant le terme correctif A, h,  $C^{sca}$  et  $C^{abs}$  pour différents indices, longueurs d'onde et rayons de particules.

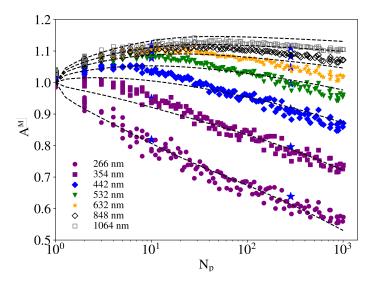


Figure 2 : Comparaison entre le terme correctif modélisé  $A^{M}$  et le terme exacte A pour 7 indices spectraux de suies.

# Références

F. Liu, J.Yon, A. Bescond, On the radiative properties of soot aggregates part 2: Effects of coating, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 172 (2016) 134-145

Sorensen C.M., Yon J., Liu F., Maughan J., Heinson W.R., Berg M.J. Light scattering and absorption by fractal aggregates including soot J Quant Spectrosc Radiat Transfer 217:459-73 (2018)

Yon J., Liu F., Bescond A., Caumont-Prim C., Roze C., Ouf F.-X., Coppalle A. Effetcs of multiple scattering on radiative properties of soot fractal aggregates. J Quant Spectrosc Radiat Transfer 133:374-81 (2014)

Argentin C., Berg M.J., Mazur M., Ceolato R., Yon J., Assessing the limits of Rayleigh-Debye-Gans theory: Phasor analysis of a bisphere. J Quant Spectrosc Radiat Transfer 264:0022-4073 (2021)

Berg M.J., "Power-law patterns in electromagnetic scattering: a selected review and recent progress" J Quant Spectrosc Radiat Transfer 113:2292-2309 (2012)

M. I. Mishchenko, Scale invariant rule in electromagnetic scattering, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 101 (2006) 411-415