

Formulation analytique du facteur de structure prenant en compte la polydispersité des sphérules primaires des agrégats fractals

Y. Raynaud Diarra^{1,2}, R. Ceolato², M. Mazur¹, J. Yon^{1,*}

¹Laboratoire CORIA, INSA Rouen Normandie, France

²Laboratoire ONERA, Toulouse Occitanie, France

*Courriel de l'orateur : *email: jerome.yon@coria.fr

TITLE Analytical formulation of the structure factor considering primary-sphere polydispersity for fractal aggregates

RESUME La détection et la caractérisation du carbone noir (BC), ou suie, constituent un enjeu majeur, notamment pour l'étude des émissions aéronautiques. Le LIDAR offre dans ce contexte une technique de télédétection pertinente, mais la morphologie fractale et les propriétés d'absorption de ces particules rendent les modèles basés sur la théorie de Mie inadaptés. Le formalisme RDG-FA (Rayleigh–Debye–Gans Fractal Aggregate), qui intègre explicitement la nature fractale des agrégats, constitue une alternative plus appropriée. Si les expressions des sections efficaces d'absorption et de diffusion totale sont bien établies, la description du facteur de structure reste toutefois limitée. Et pourtant, la mesure LIDAR repose sur un principe de rétro-diffusion, dès lors, le facteur de structure qui décrit la dépendance angulaire de la diffusion de la lumière par la particule et qui dépend directement de sa morphologie, joue un rôle considérable dans ce signal et donc dans son interprétation. En conséquence, ce travail vise à étudier l'influence de la polydispersité des sphérules primaires sur le facteur de structure. Au-delà des implications d'un tel travail pour les mesures LIDAR, ce développement trouve des applications directes pour les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). La stratégie adoptée consiste à améliorer la modélisation de la fonction d'auto-corrélation de paires dont le facteur de structure est la transformée de Fourier. Les résultats sont comparés à ceux issus de la théorie de Mie, du modèle de Dobbins-Megaridis et de l'approximation de Fisher.

ABSTRACT The detection and characterization of black carbon (BC), or soot, is a major challenge, particularly in the context of aeronautical emissions. In this regard, LIDAR provides a relevant remote-sensing technique, but the fractal morphology and strong absorption properties of these particles render Mie-theory-based models inadequate. The RDG-FA (Rayleigh–Debye–Gans Fractal Aggregate) formalism, which explicitly incorporates the fractal nature of aggregates, constitutes a more suitable alternative. While the expressions for absorption and total scattering cross-sections are well established, the description of the structure factor remains limited. Yet, LIDAR is a backscattering measurement. Therefore, the structure factor, governing the angular dependence of light scattering and directly linked to particle morphology, plays a crucial role in the signal and its interpretation. Consequently, this work aims to investigate the influence of primary-sphere polydispersity on the structure factor. Beyond its implications for LIDAR applications, this development is directly relevant to small-angle X-ray scattering (SAXS). The proposed strategy improves the modeling of the pair auto-correlation function, of which the structure factor is the Fourier transform. The resulting structure factors are compared with those obtained from Mie theory, the Dobbins–Megaridis model, and Fisher's approximation.

MOTS-CLÉS: suie fractale, LIDAR, RDG–FA, facteur de structure, rétrodiffusion

KEYWORDS: fractal soot, LIDAR, RDG–FA, structure factor, backscattering

1. INTRODUCTION

Le carbone noir (BC), ou suie, provient de la combustion incomplète des hydrocarbures ou de la biomasse, constituant une part importante des émissions anthropiques. Sous forme d'agrégats composés de sphérules primaires nanométriques, il présente une morphologie fractale décrite par la loi fractale :

$$N = k_f \left(\frac{R_g}{R_{pv}} \right)^{D_f} \quad (1)$$

où R_{pv} est le rayon moyen des sphérules primaires, R_g le rayon de giration, D_f la dimension fractale et k_f le préfacteur fractal lié à la compacité locale.

Le BC absorbe fortement le rayonnement solaire, influençant le bilan radiatif terrestre et la santé humaine par sa capacité à pénétrer profondément dans les voies respiratoires (Bond et al., 2013). En aéronautique, il participe à la formation des traînées de condensation impactant la qualité de l'air, d'où la nécessité d'un suivi précis et d'une réduction des émissions. Parmi les techniques de diagnostic, le LIDAR est un moyen non intrusif permettant de quantifier les concentrations de suie à partir de la lumière rétrodiffusée.

Cependant, la théorie de Mie, adaptée aux particules sphériques, ne l'est pas pour les agrégats fractals. Le modèle Rayleigh–Debye–Gans pour les agrégats fractals (RDG–FA) constitue, en revanche, une alternative analytique permettant la prise en compte de la morphologie des agrégats dans l'expression des sections efficaces d'absorption, d'extinction et de diffusion totale. La dépendance angulaire (θ) du signal diffusé se décrit à l'aide d'un facteur de structure $S(q)$, avec $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$, λ étant la longueur d'onde. Les formulations classiques de $S(q)$ ne considèrent pas certains paramètres tels que la polydispersité des sphérules primaires, qui influencent pourtant les sections efficaces, notamment aux grands angles de diffusion.

Afin de proposer une formulation plus fine du facteur de structure, l'approche développée par (Yon et al., 2021), fondée sur la fonction d'auto-corrélation de paires $A(r)$, dont la transformée de Fourier définit $S(q)$, sera étendue. Les facteurs de structure obtenus pour des populations d'agrégats de différentes polydispersités de leurs sphérules primaires $\sigma_{p,geo}$ sont comparés aux formulations de Mie, Dobbins–Megaridis et Fisher, communément utilisés dans la littérature, afin d'évaluer leur pertinence pour la modélisation de la rétrodiffusion et l'inversion des signaux LIDAR.

2. Méthodologie

2.1. Génération des agrégats

Les populations d'agrégats étudiées ont été générées à l'aide du code MCAC, un outil stochastique de type Monte Carlo reproduisant les processus d'agrégation en tenant compte du changement de régimes d'écoulement (Morán et al., 2020). Chaque simulation est initiée avec des conditions de départ correspondant à $N_0 = 10^4$ sphérules primaires positionnées de façon aléatoire dans un domaine cubique. Leur masse volumique est fixée à $\rho = 1800 \text{ kg m}^{-3}$ et la fraction volumique à $f_v = 10^{-3}$ pour une température de $T = 1700 \text{ K}$ et une pression $P = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$. Le diamètre géométrique (ou médian) des sphérules est fixé à $D_p = 20 \text{ nm}$, en revanche, leur polydispersité est modifiée (écart-type géométrique $\sigma_{p,geo}$ variable dans une gamme appartenant au domaine $[1.00, 2.05]$).

2.2. Calcul de la fonction d'auto-corrélation de paires

Pour chaque agrégat, la fonction d'auto-corrélation de paires $A(r)$ est calculée de manière volumique en translatant virtuellement une copie de l'agrégat selon différentes distances r et orientations. Le volume d'intersection entre ces deux entités est déterminé numériquement, notamment à l'aide de la bibliothèque SBL. Les calculs sont effectués sur 100 distances radiales dans l'intervalle $r \in [1.1 \times 10^{-9}, 2.75 \times R_g]$ et moyennées sur 200 orientations. Les résultats sont enfin moyennés sur une population d'environ 75 agrégats pour chaque polydispersité, assurant une description fiable et garantissant la robustesse statistique des résultats.

2.3. Identification des paramètres morphologiques par l'ajustement de $A_{agg}(r)$

Suivant la méthodologie proposée par (Yon et al., 2021), les fonctions d'auto-corrélation de paires $A(r)$ sont décomposées, ainsi obtenues en deux composantes en distinguant A_{pp} , la contribution des sphérules primaires en interaction avec elles-mêmes de A_{agg} , qui résulte de la contribution de sphérules différentes en recouvrement. A_{pp} est calculable analytiquement sur la base de la fonction de densité de probabilité des sphérules primaires imposée dans ce travail. On peut donc déterminer numériquement la fonction A_{agg} qui revêt la nature fractale des agrégats. Ici une modélisation différente de celle de (Yon et al., 2021) est proposée :

$$A_{agg}(r) = \frac{\varphi D_f}{3} \left(\frac{r}{R_{pv}} \right)^{D_f-3} \left(1 - \left[1 + \left(\frac{r}{\xi_0} \right)^{\beta_0} \right]^{-\gamma_0} \right) \exp \left[- \left(\frac{r}{\xi_\infty} \right)^{\beta_\infty} \right], \quad (2)$$

L'amplitude de cette fonction est pilotée par le facteur de densité φ et la dimension fractale D_f . Aux grandes échelles, la fonction d'auto-corrélation est coupée par une fonction pilotée par l'échelle de taille de l'agrégat ξ_∞ et un paramètre β_∞ . En revanche, aux petites échelles, une autre fonction de coupure est proposée, elle-même pilotée par une échelle de taille ξ_0 et deux paramètres de transition β_0 et γ_0 .

Lors de l'ajustement de ce modèle sur les simulations numériques, on commence par déterminer la dimension fractale D_f et le facteur de compacité φ qui permettent d'ajuster, dans le régime de puissance, une sorte de loi fractale pour un agrégat individuel exprimée en représentation log-log du volume de l'agrégat en fonction de L , une échelle de longueur. Le volume correspondant est calculé à l'aide de la relation :

$$V_{agg}(L) = \sqrt{\int_0^L 4\pi r^2 A(r) dr}, \quad (3)$$

Les autres paramètres ($\beta_0, \beta_\infty, \gamma_0, \xi_0, \xi_\infty$) sont déterminés par une approche bayésienne permettant d'ajuster le modèle de $A_{agg}(r)$ sur sa détermination numérique.

2.4. Facteur de structure et validation par inter-comparaison

Le facteur de structure est ensuite obtenu par transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation de paires précédemment modélisée :

$$S(q) = 4\pi \int_0^\infty A(r) r^3 \frac{\sin(qr)}{qr} d\ln r, \quad (4)$$

qui correspond à la transformée de Fourier sphérique d'une fonction isotrope, où 4π provient de l'intégration angulaire et $\sin(qr)/(qr)$ du noyau associé. Enfin, le facteur r^3 résulte de l'expression radiale r^2 et du changement de variable $dr = r d\ln r$.

Cette méthodologie a été validée en comparaison avec des calculs numériques de la diffusion angulaire des agrégats générés par MCAC à l'aide des codes de calcul ADDA (Yurkin and Hoekstra, 2011) et DDSCAT (non présentés ici). Le facteur de structure ainsi obtenu pourra être comparé avec celui déterminé par la théorie de Mie ou avec les formulations souvent utilisées dans le cadre de la RDG-FA.

2.5. Synthèse

La méthodologie complète proposée combine la génération d'agrégats pilotés par des paramètres physiques, le calcul volumique de fonctions d'auto-corrélation et l'ajustement d'un modèle par une approche bayésienne robuste permettant l'extraction des paramètres du modèle. Une fois ces derniers déterminés, la transformée de Fourier du modèle d'auto-corrélation fournit le facteur de structure $S(q)$. Ceci ouvre la voie à une description analytique précise de la diffusion et à l'exploitation des signaux LIDAR.

3. Résultats

3.1. Comparaison des modèles

La Figure 1 compare les facteurs de structures obtenus numériquement (ADDA) avec le modèle proposé ainsi que les formulations de Dobbins–Megaridis (DM), Fisher et la théorie de Mie en considérant le rayon d'une sphère ayant le même volume que l'agrégat. La partie de gauche correspond à un cas monodisperse, la partie de droite un cas polydisperse. Pour ces calculs, on moyenne les résultats sur des particules qui présentent un même volume. L'indice complexe m est fixé à $m = 1.001 + 0.001i$ afin d'observer uniquement l'effet de la morphologie et de ne pas perturber les calculs avec des effets relevant du couplage interne.

Tout d'abord, on constate que le modèle proposé est le seul à reproduire les calculs numériques directs ADDA que ce soit en monodisperse ou en polydisperse. Ensuite, on observe que les modèles DM et Fisher ont tendance à surestimer $S(q)$ pour les grands angles (grands q). Cette surestimation peut atteindre entre 20 à 40% pour DM et plus de 100% pour Fisher. Ces formalismes, qui ne dépendent que de la taille des agrégats et de leur dimension fractale (R_g, D_f), ne sont clairement pas adaptés à la description aux grands q correspondant aux domaines couverts par les rayons X (SAXS), sensibles aux petites échelles et donc au sphérules primaires. La théorie de Mie produit des oscillations artificielles mais des amplitudes cohérentes aux grands q , toutefois elle ne semble pas du tout adaptée dans les domaines couverts par les mesures LIDAR (zones jaunes de la figure).

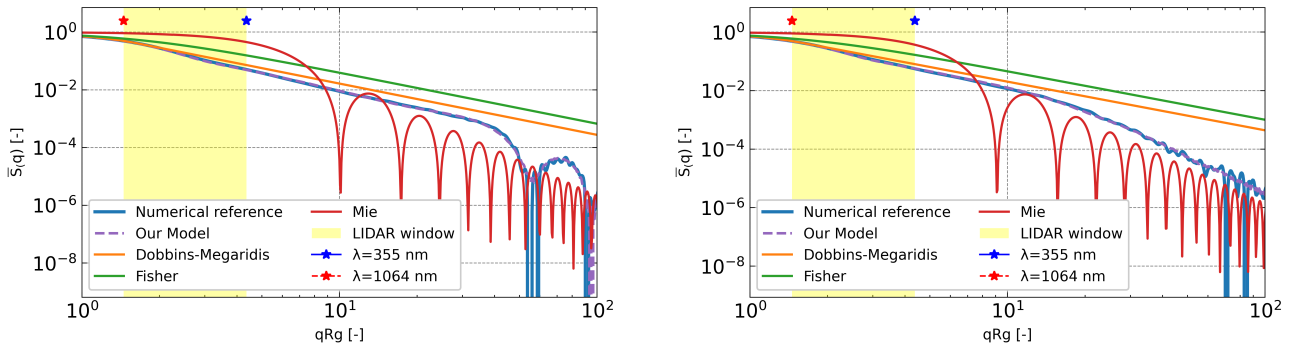


Figure 1. Comparaison des facteurs de structure moyens $\overline{S(q)}$ pour le cas monodisperse à gauche ($\sigma_{p,geo} = 1.00$) et polydisperse à droite ($\sigma_{p,geo} = 1.45$). Les modèles DM, Fisher et Mie sont pilotés par les mêmes (R_g, D_f) que ceux du modèle présenté dans cette étude. Le modèle de ce travail recouvre la référence numérique quasi parfaitement, celle-ci est donc peu visible.

L'effet de la polydispersion des sphérules primaires semble impacter le facteur de structure uniquement pour des $qR_g > 20$, ce qui est bien au-delà de la zone couverte par le LIDAR pour des aérosols de type BC/suie. Il semble donc que la polydispersité des sphérules ne soit pas très impactante pour la modélisation LIDAR. Cependant, la formulation du facteur de structure présentée ici apparaît beaucoup plus précise pour l'évaluation de la rétro-diffusion notamment pour les mesures LIDAR à petites longueurs d'onde (typiquement 355 nm).

3.2. Influence de la polydispersité sur les propriétés radiatives

La Figure 2 présente les facteurs de structure $S(q)$ obtenus par notre approche pour des polydispersités $\sigma_{p,geo}$ variables. La partie de gauche compare les résultats obtenus sur des agrégats présentant un même rayon de giration R_g alors que la partie de droite repose sur des agrégats présentant le même volume V_{agg} . La subtilité tient au fait que lorsque l'on augmente la polydispersité à nombre égal de sphérules, le volume croît alors que le rayon de giration est moins impacté. Dans ce cas (partie de gauche), le facteur de structure n'est quasiment pas impacté par la polydispersité, tout du moins dans la gamme couverte par les mesures LIDAR. En revanche, à même volume (partie de droite), une augmentation de

la polydispersité induit des plus petits agrégats, ce qui décale à de plus grands angles la transition entre le régime de Guinier, qui décrit la zone de faibles q sensible à la taille globale de l'agrégat, et le régime de puissance, qui gouverne la décroissance fractale du signal aux grands q . Cela se traduit par des amplitudes différentes.

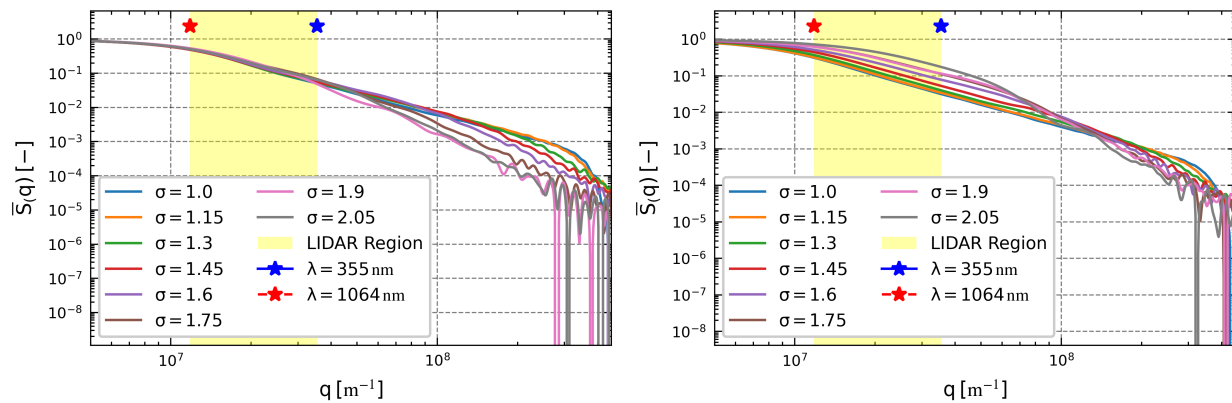


Figure 2. Impact de la polydispersité des sphérules primaires pour $D_{p,geo} = 20$ nm sur le facteur de structure moyen $\bar{S}(q)$ issu de la transformée de Fourier de l'auto-corrélation volumique pour des agrégats ayant un même rayon de giration (à gauche) ou même volume (à droite). La bande jaune correspond au domaine de mesure de rétrodiffusion LIDAR.

4. Conclusion

Cette étude confirme que la théorie de Mie n'est pas adaptée à l'exploitation de signaux LIDAR pour les agrégats fractals. Elle montre également qu'à rayons de giration comparables des particules de suie typiques, la polydispersité des sphérules n'impacte pas significativement le signal de rétrodiffusion collecté par mesures LIDAR. En revanche, l'erreur induite est plus importante dans des longueurs d'onde de la région UV, impactant ainsi directement des mesures SAXS. La formulation proposée du facteur de structure fondée sur une auto-corrélation volumique répond considérablement plus fidèlement aux références numériques (ADDA) en comparaison des formulations couramment utilisées avec la RDG-FA (Dobbins-Megaridis, Fisher, Mie) qui ont tendance à surestimer le facteur de structure dans la zone LIDAR. Il est donc recommandé d'intégrer la RDG-FA avec la présente formulation du facteur de structure pour des inversions LIDAR.

5. BIBLIOGRAPHIE

References

- T. C. Bond et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11):5380–5552, 2013. doi: 10.1002/jgrd.50171.
- J. Morán, J. Yon, and A. Poux. Monte carlo aggregation code (mcac) part 1: Fundamentals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 569: 184–194, 2020.
- J. Yon, J. Morán, F.-X. Ouf, M. Mazur, and J. B. Mitchell. From monomers to agglomerates: A generalized model for characterizing the morphology of fractal-like clusters. *Journal of Aerosol Science*, 151:105628, 2021. doi: 10.1016/j.jaerosci.2020.105628.
- M. A. Yurkin and A. G. Hoekstra. The discrete-dipole-approximation code adda: Capabilities and known limitations. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(13):2234–2247, 2011. doi: 10.1016/j.jqsrt.2011.01.031.