Quels défis pour la granulométrie optique ? What challenges does optical particle sizing face?

Frédéric Gruy

Quels défis pour la granulométrie optique ?

GRUY Frédéric[a]

[a]Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

158 Cours Fauriel 42023 Saint-Etienne Cedex 2

Résumé

Les constructeurs de granulomètres proposent des instruments dont la qualité métrologique est indéniable. Cependant, les logiciels d'interprétation du signal optique reposent la plupart du temps sur l'hypothèse de sphéricité des particules. Ce papier passe en revue les différents problèmes à résoudre pour obtenir une information morphologique plus riche et réaliste que celle couramment proposée. On focalisera notre attention sur le problème direct qui est le préalable à toute amélioration : étant donné une particule de morphologie donnée, quelle est sa signature optique ?

Mots-clés : Granulométrie, optique, morphologie

1. Introduction

La synthèse de particules par précipitation conduit rarement à des objets sphériques. Les géométries observées sont la sphère, l'ellipsoïde, le cylindre, le polyèdre et les assemblages de ces particules. Les matériaux constituant ces particules sont aussi nombreux. Pour le sujet qui nous concerne, c'est l'indice de réfraction complexe (réfraction et absorption) qui nous intéresse. Au final, une particule sera caractérisée par sa morphologie, son indice de réfraction complexe et le rapport de sa taille caractéristique à la longueur d'onde. L'interaction entre une onde électromagnétique (souvent la lumière) et une particule est modélisée à l'aide des équations de Maxwell. Il existe des codes de calcul en libre accès qui permettent de les résoudre et d'en déduire les grandeurs optiques pertinentes : le plus souvent, le rapport entre les intensités diffusée et incidente en fonction de l'angle de diffusion (dont on déduit les sections efficaces différentielles ou moyennes). Cependant, la manipulation de ces codes de calcul limite leur utilisation aux spécialistes. Bien avant que ces codes numériques soient disponibles, les physiciens ont développé un certain nombre d'approximations conduisant à des calculs beaucoup plus simples. Evidemment, chaque approximation a son domaine, bien défini, d'application. Les instruments commerciaux reposent justement sur ces approximations. Nous allons les examiner successivement.

2. Granulomètre reposant sur l'optique géométrique (OG)

Les dispositifs les plus simples reposent sur l'interaction entre un rayon lumineux et un objet suffisamment gros (par rapport à la longueur d'onde) pour que l'optique géométrique s'y applique. C'est le cas de la FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement). L'appareil mesure une distribution de longueur de corde (corde = longueur de traversée d'une particule), en abrégé DLC : si la suspension est monodisperse, il s'agit de la DLC de la particule ; si la suspension est polydisperse, c'est la DLC de la suspension. Il faut noter qu'une autre méthode optique donne accès à la DLC : c'est la diffraction anomale (DA) des grandes particules ayant un faible contraste optique avec leur environnement.
Le calcul de la DLC a été réalisé pour un certain nombre de morphologies (Gille, 2002 ; Jacquier et Gruy, 2008a) : un calcul analytique est possible pour les formes les plus simples (sphère, sphéroïde, cylindre, doublet de sphères), sinon une simulation de Monte Carlo (ou une méthode de lancée aléatoire de rayons) permet de la déterminer simplement. Cependant, deux types de particules posent problème et sont toujours l'objet de recherche : les agrégats de sphères et les polyèdres. Ainsi, Jacquier et Gruy (2008b) ont montré que la DLC de la plupart des agrégats de sphères était composée de trois contributions : celle de la sphère, celle du doublet et celle de l'enveloppe convexe de l'agrégat. Ces contributions sont pondérées par des coefficients fonction de la compacité de l'objet. Le nombre parfois important de faces,

caractérisant un polyèdre, rend le calcul analytique de la DLC difficile. Un certain nombre d'auteurs (Sukasian, 2003) ont, cependant, publié des résultats sur ce sujet.
Il existe donc un grand nombre de travaux sur l'établissement des DLC, soit analytiquement, soit par simulation. Le challenge est de les rassembler.

3. Granulomètre reposant sur la diffraction de Fraunhofer (DF)

C'est la méthode la plus populaire. Elle s'applique à des objets dont la dimension la plus petite est supérieure à la longueur d'onde et dont le matériau présente un fort contraste optique avec le milieu environnant. On analyse la figure de diffraction, laquelle est directement reliée au contour de la particule. Celle-ci se présente sous la forme de l'intensité lumineuse en fonction de l'angle de diffusion. Les granulomètres actuels supposent que les particules sont sphériques. Quand les particules sont fortement anisotropes (par exemple, des aiguilles), il est supposé que les deux dimensions de la particule (longueur et diamètre) « diffractent » indépendamment et que la distribution granulométrique déduite présente deux pics. Les agrégats sont, eux aussi, assimilés à des sphères, mais peuvent donner lieu à un traitement spécial : il est possible, sous certaines conditions, de déduire de la courbe $I(\theta)$ une dimension fractale ; cette procédure, inspirée des mesures SAXS, repose sur des hypothèses fortes (très faible contraste optique, petits angles) ; il convient donc d'être très prudent dans son application. Ma et al.(2000) constatent que c'est la distribution d'intensité azimuthale (et non uniquement radiale) qui peut apporter une information morphologique. Ils ont construit un accessoire, sous forme d'un multi-détecteur circulaire, pour granulomètre laser ; les données collectées d'intensité sont analysées à l'aide d'outils statistiques. Les grandeurs statistiques permettent de discriminer les surfaces projetées de particules différentes.
La question qui est donc posée est la suivante : quelle est la figure de diffraction d'une aiguille, d'un cube, d'un agrégat de sphères ? La démarche pour y répondre pourrait être la suivante : $I(\theta)$ comporte deux contributions, l'une provenant de la réflexion et de la réfraction (optique géométrique) et l'autre de la diffraction (optique physique) ; la contribution géométrique, qui fait intervenir le passage de la lumière au travers de l'interface milieu-objet, est calculée soit analytiquement, soit à l'aide d'un logiciel de lancée de rayons (Kokhanovsky, 2001). La contribution de la diffraction, prépondérante aux petits angles ($\theta<\lambda/d$, où λ est la longueur d'onde et d la dimension caractéristique de l'objet), est calculée à l'aide de la théorie de Fraunhofer, qui se ramène au calcul d'une intégrale double (Van de Hulst, 1981). Un certain nombre de calculs a été réalisé au cours des dernières décennies (Dück et al., 1998) pour des objets convexes (cylindres, ellipsoïdes …). Les objets concaves, et donc les agrégats, posent un problème spécifique : si la contribution géométrique ne semble pas poser de problème (mais il manque toujours une expression générale donnant la figure de diffusion d'un objet caractérisé par son indice de réfraction complexe, le diamètre de la particule primaire sphérique et la dimension fractale), la contribution de la diffraction est théoriquement plus discutable (Ikuno, 1979). Il convient d'analyser, toujours dans le cadre de la théorie de Fraunhofer, la figure de diffraction d'un doublet de sphères, d'une chaine linéaire de sphères pour lesquels il existe des données numériques. Certains auteurs, comme Liou et al. (2011), suggère l'application, sans restriction ni critique, de la théorie de Fraunhofer en considérant la projection de l'agrégat sur un plan perpendiculaire à l'onde incidente. Une étude récente de Thomson et Marouf (2009) montre que la théorie de Fraunhofer est effectivement applicable à des agrégats de sphères, mais qu'une erreur de 10% est à attendre pour certaines configurations d'agrégats (typiquement, doublet dont les particules primaires sont alignées sur la direction de propagation) ; cette erreur s'atténue quand le nombre de particules primaires augmente (N>10). Les mêmes auteurs montrent que la figure bidimensionnelle de diffraction d'un agrégat est la superposition de celle de la particule primaire (anneaux d'Airy) et de celle (granularité) due à l'arrangement des particules primaires dans l'agrégat. Ceci est à rapprocher des diverses contributions à la DLC d'un agrégat.
En résumé, il semble raisonnable d'appliquer la théorie de la diffraction de Fraunhofer à un agrégat (ou à tout objet) à condition d'avoir une représentation du contour de sa projection sur un plan perpendiculaire à la direction de propagation.

4. Granulomètre reposant sur la diffusion aux petits angles (SALS)

La diffusion aux petits angles s'adresse aux particules dont l'indice de réfraction est très proche de celui du milieu. Comme l'indice de réfraction est une fonction de la longueur d'onde, il est possible de trouver un rayonnement qui remplit cette condition : c'est le cas des rayons X, pour lesquels de nombreux matériaux sont très peu diffusants. Ceci est aussi le cas pour certains systèmes vis-à-vis de la lumière visible (par exemple la silice dans l'eau). La modélisation de l'interaction entre le rayonnement et le matériau s'en trouve grandement simplifiée : chaque élément de volume de la particule diffuse, indépendamment de ses voisins, l'onde incidente ; les ondes diffusées interférent ensuite pour donner le signal mesuré. L'intensité diffusée, issue de ce calcul d'interférences, fait apparaître la distance entre deux points quelconque de la particule ; la grandeur morphologique pertinente est donc la distribution de distance (ou de paire). Il faut noter que les distributions de distance et de longueur de cordes sont mathématiquement liées pour des particules convexes (ellipsoïdes, cylindres …). Le succès de la version pour les rayons X (SAXS) de cette méthode vient de son intérêt pour caractériser des objets multi-échelles, comme les objets fractals : l'intensité diffusée est une fonction puissance du module du vecteur de diffusion ($q = 4\pi \sin\left(\theta/2\right)/\lambda$) dont l'exposant est la dimension fractale *D* (au signe près). Un instrument de type SAXS permet d'explorer les différentes échelles d'un précipité et d'attribuer une dimension fractale à chaque échelle. Cette vision idyllique cache des difficultés lors de l'analyse d'un précipité : le plus souvent, les agrégats obtenus comportent un nombre limité (très inférieur à 10^3) de particules primaires, ce qui rend inopérante l'hypothèse de fractalité. D'une part, l'auto-similitude n'est pas respectée et donc la distribution de distance conduisant à une relation *I(q)* simple n'est pas applicable, d'autre part la distinction (du point de vue de l'interaction entre le rayonnement et l'agrégat) entre particule primaire et agrégat n'est plus aussi nette. On peut apporter des réponses à ces deux objections. Pour adapter le concept fractal à nos situations expérimentales, nous utilisons une définition moins stricte de la fractalité : un objet fractal, composé de particules primaires, est un objet ramifié, dont la porosité augmente quand on s'éloigne de son centre de masse ; quantitativement, son rayon R_N est une fonction du nombre *N* de particules primaires suivant :

$$R_N / R_1 = \left(N/k\right)^{1/D} \tag{1}$$

k est une constante.
Cette relation, où apparaît la dimension fractale, est plus appropriée aux précipités. Evidemment, la distribution de distance d'un tel objet est différente de celle utilisée pour interpréter les analyses SAXS (X=RX) ou SALS (L=light). Quant au recouvrement des deux échelles, il peut être résolu par un calcul plus précis de la distribution de distance (Gruy, 2011).
Le challenge consiste donc à établir une bibliothèque de distributions de distance pour l'ensemble des objets rencontrés dans le domaine de la précipitation.

5. Granulomètre reposant sur l'analyse des fluctuations d'intensité (DLS)

L'intensité de la lumière diffusée par une particule est une grandeur fluctuante, d'autant plus que la particule est petite. Les fluctuations d'intensité lumineuse sont liées au mouvement Brownien des particules et leur analyse permet d'accéder au coefficient de diffusion Brownienne des particules et donc à leur rayon hydrodynamique. L'usage est de considérer l'objet sphérique et d'assimiler le rayon hydrodynamique au rayon géométrique. La grandeur pertinente pour la DLS est donc le rayon hydrodynamique. Sa dépendance vis-à-vis de la morphologie est importante, mais très peu prise en compte.
Le rayon hydrodynamique est obtenu, à l'aide des outils de la CFD, en calculant la force de traînée exercée par un fluide sur une particule dans le cas d'un écoulement de Stokes. Indépendamment de leur utilisation pour la DLS, il existe des résultats pour les particules de formes ellipsoïdales, cylindriques …Les agrégats de sphères ont aussi suscité un certain nombre d'études, dont nous allons rappeler les principales. Vanni (2000), qui complète l'étude de Veerapaneni et Wiesner (1996), a calculé le rayon hydrodynamique d'un agrégat fractal obéissant à l'équation (1) en fonction du rayon de la particule primaire, de leur nombre ($N<10^4$) et de la dimension fractale. La porosité de la partie proche de la surface de l'agrégat est le paramètre clef de la résistance hydrodynamique. Une expression simple est donnée si la dimension fractale est supérieure à 2. Gruy et Cugniet (2004) ont déterminé expérimentalement le rayon

hydrodynamique de petits agrégats non fractals ($N<10^2$). Les notions de perméabilité et de porosité sont peu pertinentes pour les petits agrégats ; il est montré que leur rayon hydrodynamique est le rayon du disque ayant la même surface que la moyenne des surfaces projetées de l'agrégat sur un plan. Kätzel et al. (2008a,b) ont calculé, dans le cadre d'une utilisation pour la DLS, le rayon hydrodynamique d'agrégats fractals simulés. Ils ont considéré à la fois les contributions de la translation et de la rotation au coefficient de diffusion Brownienne. Ils montrent que le rayon hydrodynamique de translation $R_{H,N}$ (on doit tenir compte de la rotation quand le diamètre de l'agrégat est supérieur à 200nm) obéit à la relation :

$$R_{H,N} / R_1 = \left(N / k_H \right)^{1/D_H} \qquad (2)$$

R_1 est le rayon des particules primaires, D_H et k_H sont des fonctions analytiques de la dimension fractale D.

Là encore, les éléments pour analyser correctement le signal DLS existent de façon dispersée dans la littérature et demandent à être collectés et organisés.

6. Conclusion

Les quatre classes de méthodes optiques examinées font apparaître des grandeurs liées à la morphologie de la particule, et qui ne relèvent pas de l'optique : la distribution de longueur de cordes pour la FBRM et la DA, le contour de la projection sur un plan pour la DF, la distribution de distance pour la SALS et le rayon hydrodynamique pour la DLS. La relation entre ces grandeurs et le signal optique mesuré est en général simple et directe. Le défi est donc d'établir des bibliothèques de caractéristiques principalement géométriques pour chaque type de particule à partir des nombreuses données de la littérature et de calculs spécifiques pour quelques unes.

Références

Dück J., S. Riller, T. Thaufelder, 1998, 7th European Symposium Particle Characterization, Preprint I, Nuernberg.

Gille W., 2002, "Chord length distributions of infinitely long geometric figures" Powder Technology 123, 292-298.

Gruy F., P. Cugniet, 2004, Experimental study of small aggregate settling, J. Colloid and Interf. Sci., 272, 465-471.

Gruy F., 2011, Relationship between the morphology and the light scattering cross section of optically soft aggregates, J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 112, 2609-2618.

Ikuno H., 1979, Calculation of far-scattered fields by the method of stationary phase, IEEE transactions on antennas and propagation, vol AP-27, 2.

Jacquier S., F. Gruy, 2008a, Anomalous diffraction approximation for light scattering cross section: Case of ordered clusters of non-absorbent spheres, J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 109, 789-810.

Jacquier S., F. Gruy, 2008b, Anomalous diffraction approximation for light scattering cross section: Case of random clusters of non-absorbent spheres, J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 109, 2794-2803.

Kätzel U., R. Bedrich, M. Stintz, R. Ketzmerick, T. Gottschalk-Gaudig, H. Barthel, 2008, Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems: I. Simulation of the diffusional behavior, Part. Part. Syst. Charact. 25, 9-18.

Kätzel U., M. Vorbau, M. Stintz, T. Gottschalk-Gaudig, H. Barthel, 2008, Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems: II. Relation between structure and DLS results, Part. Part. Syst. Charact. 25, 19-30.

Kokhanovsky A.A., 2001, Optics of light scattering media; problems and solutions, Springer Praxis, Berlin.

Liou K.N., Y. Takano, P. Yang, 2011, Light absorption and scattering by aggregates: Application to black carbon and snow grains, J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 112, 1581-1594.

Ma Z., H.G. Merkus, J. de Smet, C. Heffels, B. Scarlett, 2000, New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape, Powder Technology 111, 66-78.

Sukiasian H.S., 2003, "Three-dimensional Pleijel identity and its application" Izvestiya Natsionalnoi Akademii Nauk Armenii Matematika 38, 53-69.

Thomson F.S., E.A. Marouf, 2009, Diffraction theory modelling of near-forward radio wave scattering from particle clusters, Icarus 204, 290-302.

Van de Hulst H.C., 1981, Light scattering by small particles, Dover Publications, New York.

Vanni M., 2000, Creeping flow over spherical permeable aggregates, Chem. Eng. Sci., **55**, 685-698.

Veerapaneni S., M.R. Wiesner, 1996, Hydrodynamics of fractal aggregates with radially varying permeability, J. Coll. Interf. Sci.**177**, 45-57.

What challenges does optical particle sizing face?

GRUY Frédéric

[a]Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
158 Cours Fauriel 42023 Saint-Etienne Cedex 2

Abstract

Manufacturers of particle sizers sell on the market instruments with high quality of the metrology. However the software used for analysing the optical signal are often based on some hypothesis like the sphericity of the particles. This paper reviews the challenges to get more realistic information about the particle morphology. We focus the paper on the direct problem which is the beginning of any improvement of the inverse problem: given a particle morphology, what is its optical response?

Keywords: Particle sizing, optics, morphology