

N° d'ordre : 40488

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE LILLE 1, SCIENCES ET TECHNOLOGIES

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR EN CHIMIE DE L'UNIVERSITE LILLE 1

Discipline : Optique et lasers, Physico-chimie, Atmosphère

par

Maxime WARTEL

**Développement de la méthode Fluorescence Induite par Laser en jet froid
pour la quantification d'espèces aromatiques impliquées dans la formation
des particules de suie dans les flammes**

Soutenue le 31/01/2010 devant la commission d'examen constituée de :

Président de Jury :	J. F. PAUWELS	Professeur (PC2A, Villeneuve d'Ascq)
Examineurs :	F. GRISCH	Professeur (CORIA, S ^t Etienne de Rouvray)
	M. U. ALZUETA	Professeur (I3A, Saragosse, Espagne)
Membre du jury :	T. PINO	Chargé de Recherche (ISMO, Orsay)
	G. DAYMA	Maître de Conférences (ICARE, Orléans)
	P. DESGROUX	Directrice de Recherche (PC2A, Villeneuve d'Ascq)
	X. MERCIER	Chargé de Recherche (PC2A, Villeneuve d'Ascq)

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse s'étant déroulé au laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) à la suite de mes deux stages de Master au sein de ce même laboratoire de recherche, j'adresse mes premiers remerciements à M Jean François Pauwels, Professeur à l'Université de Lille 1, Sciences et Technologies et Directeur du PC2A pour m'avoir à chaque fois accordé sa confiance me permettant de réaliser ces projets de recherches. Je le prie également d'accepter mes plus sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens à adresser ma profonde à Mr Frederic Grish et Mme Maria Alzueta pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les examinateurs de ce travail de thèse ainsi que de l'intérêt porté à ce sujet. Je tiens également à remercier Mr Thomas Pino et Mr Guillaume Dayma d'avoir bien voulu être membre du jury et pour la grande justesse des corrections apportées au manuscrit

Je tiens également à remercier chaleureusement Mme Pascale Desgroux, Directrice de recherche au CNRS et Directrice de cette thèse, pour avoir suivie tout au long de ces quatre années l'avancée de ces travaux de thèse. Je tiens particulièrement à la remercier pour ses compétences, son aide et ses précieux conseils qu'elle a su me prodiguer.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr Xavier Mercier, Chargé de Recherche CNRS et Co-directeur de cette thèse pour m'avoir permis de mener à bien ce travail de recherche. Sa disponibilité, ses compétences, sa bonne humeur ainsi que son soutien tant sur le plan scientifique que moral m'ont été d'une aide inestimable tout au long de ces années.

Je remercie chaleureusement mes colocataires de bureau : Eddy, Hilal, Salma, Yathis et Yi pour la bonne entente et la bonne humeur qui a régnée tous au long de ces quatre années dans ce bureau. J'exprime également ma gratitude à l'ensemble des doctorants, post docs et ATER du PC2A que j'ai eu l'occasion de croiser pendant ce travail de thèse : Benoîte, Etienne, Solène, Moïse, Elodie, Silvia, Sara, Alex, Jérôme .D, Jérôme .T, Carole, Quang, Alessandro, Chiheb, Chaithanya, Damien, Guillaume, Tanguy, Anatoli, Eddy, Hilal, Yi, Salma, Yathis, Louise, Marion, Maxence, Claudio, Raluca, Pauline,..... qui ont chacun

contribué à la très bonne ambiance régnant au laboratoire. Une pensée particulière s'adresse à tous les incondtionnels du café du midi pour leur discussions tant scientifique que cinématographique et très variées avec pour thèmes principaux Star Wars et Predator !!!

Je voudrais également exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble des techniciens et ingénieur du PC2A : Mme Valérie Vilain, Mme Sylvie Gosselin, Mme Béatrice Lecrenier, Mr Patrick Bartier, Mr Pascal Demaux, Mr Olivier Hombert, Mr Jean-Jacques Ledée, Mr Sébastien Batut et Mme Zahara Ouhammadou. Un grand merci à Valérie pour son aide précieuse dans les démarches administratives, à Sylvie pour la réparation des casses multiples de verrerie, à Patrick pour ses aides diverses notamment dans l'impression de ce manuscrit et à Pascal pour ces au combien nombreuses réparations électroniques express. Merci également à Jean Jacques pour m'avoir toujours aidé dans la résolution des pannes informatiques et à Olivier pour la qualité de ces réalisations mécaniques. Je remercie infiniment Mme Nathalie Lamoureux pour m'avoir initié à la technique fluorescence induite par laser au cours de mon stage de Master 1 et pour avoir partagé son goût pour la recherche qui, je pense, à beaucoup contribuer à mon choix de réaliser cette thèse.

Un grand merci à Marc Ribaucour qui, ayant accepté d'être mon tuteur pédagogique, m'a grandement aidé dans le cadre de mes enseignements par son engagement. Je tiens également à remercier tous les enseignants avec qui j'ai partagé mes enseignements pour leurs précieux conseils.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à ma famille et à ma belle famille pour leur soutien, leur confiance ainsi que leurs encouragements. Je remercie enfin mille fois ma future épouse, Stéphanie, pour son extrême patience et pour avoir partagé les moments difficiles rencontrées lors de ce travail. Merci infiniment de ne pas avoir douter de mes capacités.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	- 1 -
--------------------------	--------------

CHAPITRE I : FORMATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ET DES PARTICULES DE SUIE DANS LES FLAMMES	- 5 -
--	--------------

I ANALYSE DE LA STRUCTURE D'UNE FLAMME	- 5 -
I.1 Définition d'une flamme	- 5 -
I.2 Structure d'une flamme plate laminaire de prémélange	- 7 -
I.3 Paramètres d'étude d'une flamme laminaire de prémélange	- 9 -
II GENERALITES SUR LA FORMATION DES PARTICULES DE SUIE	- 11 -
II.1 Origine des émissions de HAP et de suies	- 11 -
II.2 Caractéristiques des HAP et particules de suie	- 14 -
II.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	- 14 -
II.2.2 Les particules de suie	- 17 -
II.3 Impacts environnementaux et sanitaires	- 21 -
II.3.1 Effets des particules de suie	- 21 -
II.3.1.1 Impacts sur l'environnement	- 21 -
II.3.1.2 Impacts sur la santé	- 23 -
II.3.2 Effets des hydrocarbures aromatiques polycycliques	- 25 -
III FORMATION DES HAP ET DES PARTICULES DE SUIES DANS LES FLAMMES	- 27 -
III.1 Formation du premier cycle aromatique	- 28 -
III.2 Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	- 31 -
III.2.1 Croissance des HAP par le mécanisme HACA	- 31 -
III.2.2 Autres mécanismes de croissance des HAP	- 32 -
III.2.3 Oxydation des HAP	- 34 -
III.3 Formation des particules de suie	- 35 -
III.3.1 Formation des suies	- 35 -
III.3.1.1 Nucléation des suies	- 35 -
III.3.1.2 Croissance des suies	- 37 -
III.3.1.3 Coagulation et agglomération de suies	- 39 -
III.3.2 Théorie des polyynes	- 41 -
III.3.3 Oxydation des suies	- 42 -
IV CONCLUSION	- 43 -

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES DE DETECTION DES ESPECES AROMATIQUES DANS LES FLAMMES.....	- 45 -
--	---------------

I DETECTION DES ESPECES AROMATIQUES PAR DES TECHNIQUES ANALYTIQUES	- 45 -
I.1 Perturbations liées au prélèvement par sonde	- 46 -
I.1.1 Types de sonde de prélèvement	- 46 -
I.1.2 Techniques de prélèvement par microsonde	- 48 -
I.2 Analyse des espèces aromatiques par chromatographie	- 48 -
I.3 Analyse des espèces aromatiques par spectrométrie de masse	- 51 -
I.3.1 Mesure par TOF/MS	- 52 -
I.3.2 Mesure par spectrométrie de masse à faisceau moléculaire	- 53 -
I.3.3 Mesure par GC/MS	- 56 -

SOMMAIRE

II DETECTION DES ESPECES AROMATIQUES PAR DES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES.....	- 59 -
II.1 Analyse par Fluorescence Induite par Laser	- 59 -
II.1.1 Analyse des HAP par LIF in situ	- 62 -
II.1.2 Analyse des HAP par LIF ex situ.....	- 66 -
II.2 Analyse par couplage des techniques de photoionisation et de spectrométrie de masse.....	- 68 -
II.2.1 Exemples d'applications des techniques multiphotoniques.....	- 70 -
II.2.2 Technique d'ionisation VUV/Synchrotron	- 72 -
III CONCLUSION	- 75 -

CHAPITRE III : PRINCIPE DE LA METHODE DE MESURE PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER EN JET FROID.....- 77 -

I SPECTROSCOPIE DES MOLECULES AROMATIQUES	- 77 -
I.1 Généralités.....	- 77 -
I.1.1 Généralités sur les états électroniques	- 78 -
I.1.2 Généralités sur la spectroscopie de vibration	- 78 -
I.1.3 Généralités sur la spectroscopie de rotation	- 81 -
I.1.3.1 Molécules linéaires	- 81 -
I.1.3.2 Rotateurs symétriques	- 83 -
I.1.3.3 Rotateurs asymétriques	- 83 -
I.2 Processus photophysiques	- 84 -
I.2.1 Absorption.....	- 85 -
I.2.2 Processus non radiatifs	- 87 -
I.2.2.1 Les redistributions vibrationnelles intramoléculaires	- 88 -
I.2.2.2 Les conversions internes	- 88 -
I.2.2.3 Les croisements inter-systèmes	- 89 -
I.2.2.4 Processus collisionnels.....	- 89 -
I.2.3 Processus radiatifs.....	- 91 -
I.2.3.1 La fluorescence	- 91 -
I.2.3.2 La phosphorescence	- 92 -
I.2.4 Caractéristiques spectrales d'excitation et d'émission radiative.....	- 92 -
I.3 Cinétique du processus de fluorescence	- 95 -
I.3.1 Expression du temps de vie radiatif et effectif	- 95 -
I.3.2 Expression du signal de fluorescence	- 97 -
I.3.3 Quantification du signal de fluorescence.....	- 100 -
II APPLICATION DE LA TECHNIQUE DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER EN JET FROID	- 100 -
II.1 Principe du jet supersonique	- 102 -
II.2 Le régime hydrodynamique	- 105 -
II.3 Le modèle de conduction thermique	- 109 -
II.4 Intérêt de l'utilisation d'un jet supersonique.....	- 115 -
III CONCLUSION	- 117 -

CHAPITRE IV : PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE D'ESPECES AROMATIQUES PAR LIF EN JET SUPERSONIQUE.....- 119 -

I PRESENTATION DU DISPOSITIF GENERANT LA FLAMME	- 121 -
I.1 Le brûleur et son enceinte	- 121 -
I.2 Conditions expérimentales	- 122 -
I.3 Le système de prélèvement des gaz.....	- 123 -
I.4 Injection des gaz dans la chambre à vide	- 123 -

SOMMAIRE

II ANALYSE DES ESPECES AROMATIQUES EN JET SUPERSONIQUE.....	- 124 -
II.1 La buse d'injection des gaz.....	- 125 -
II.2 La chambre à vide.....	- 126 -
II.3 Les accès optiques.....	- 127 -
III PRESENTATION DU DISPOSITIF OPTIQUE D'EXCITATION LASER	- 129 -
III.1 La source laser	- 129 -
III.2 Le dispositif optique	- 131 -
III.2.1 Configuration pour la mesure du benzène	- 132 -
III.2.2 Configuration pour la mesure du naphthalène	- 133 -
III.2.3 Configuration pour la mesure du pyrène.....	- 133 -
IV PRESENTATION DU DISPOSITIF OPTIQUE DE DETECTION DE LA FLUORESCENCE	- 134 -
IV.1 Le spectromètre	- 134 -
IV.2 Le photomultiplicateur	- 135 -
IV.3 La caméra ICCD.....	- 136 -
IV.3.1 L'intensificateur	- 136 -
IV.3.2 Le capteur CCD.....	- 137 -
IV.4 Chronogramme de la caméra.....	- 138 -
IV.5 Acquisition des signaux de fluorescence.....	- 139 -
IV.6 Paramètres d'excitation et de collection de la fluorescence des espèces étudiées	- 140 -
V QUANTIFICATION DES SIGNAUX DE FLUORESCENCE	- 141 -
V.1 Quantification par utilisation de mélange étalon	- 141 -
V.1.1 Principe de la méthode.....	- 141 -
V.1.2 Conception des mélanges étalons	- 142 -
V.1.3 Etalonnage des signaux de fluorescence	- 145 -
V.2 Quantification par utilisation de la méthode des ajouts dosés	- 146 -
V.2.1 Principe de la méthode.....	- 146 -
V.2.2 Détermination de la concentration de l'espèce prélevée dans la flamme	- 148 -
V.2.2.1 Calcul de la fraction molaire ajoutée au prélèvement.....	- 148 -
V.2.2.2 Calcul de la fraction molaire de l'espèce dans la flamme.....	- 149 -
V.2.3 Dispositif de génération de flux de pyrène pur	- 151 -
VI CONCLUSION.....	- 153 -
 CHAPITRE V : CARACTERISATION DES PARTICULES DE SUIE DANS LES FLAMMES PAR LII	 - 155 -

I PRINCIPE DE L'INCANDESCENCE INDUITE PAR LASER (LII).....	- 155 -
I.1.1 Mise en équation du phénomène d'incandescence	- 156 -
I.1.2 Caractéristiques spectrales du signal d'incandescence	- 159 -
I.1.3 Caractéristiques temporelles du signal d'incandescence	- 161 -
II PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DE FRACTION VOLUMIQUE DE SUIE PAR LII	- 162 -
II.1 Le brûleur et son enceinte	- 163 -
II.2 Le système d'excitation	- 163 -
II.2.1 La source laser	- 163 -
II.2.2 Le dispositif optique d'excitation.....	- 163 -
II.3 Le système de détection	- 164 -
II.3.1 Le dispositif optique de collection	- 164 -
II.3.2 Le photomultiplicateur.....	- 165 -
II.3.3 Acquisition des signaux d'incandescence	- 166 -
II.4 Choix de conditions expérimentales	- 167 -
II.4.1 Conditions d'excitation laser.....	- 167 -

SOMMAIRE

II.4.2 Choix de la gamme spectrale de collection	- 167 -
II.4.3 Choix de l'intensité de l'excitation laser	- 168 -
II.4.4 Calibrage de la fraction volumique de suie	- 171 -

III CONCLUSION	- 173 -
----------------------	---------

CHAPITRE VI : ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ESPECES AROMATIQUES

.....	- 175 -
-------	---------

I ETUDE DU BENZENE	- 175 -
--------------------------	---------

I.1 Données spectroscopiques sur la fluorescence du benzène	- 175 -
I.2 Analyse spectrale du benzène	- 178 -
I.2.1 Spectre d'excitation de fluorescence	- 178 -
I.2.2 Spectre d'émission de fluorescence	- 180 -
I.2.3 Mesure de la décroissance temporelle du signal de fluorescence	- 182 -
I.3 Application de la méthode pour la mesure de profil de fraction molaire du benzène en condition de flamme	- 183 -
I.3.1 Conditions d'obtention du profil du benzène	- 183 -
I.3.2 Calibrage des signaux de fluorescence	- 184 -
I.3.3 Profils de fraction molaire de benzène	- 185 -

II ETUDE DU NAPHTALENE	- 187 -
------------------------------	---------

II.1 Données spectroscopiques sur la fluorescence du naphthalène	- 187 -
II.2 Analyse des spectres d'excitation et d'émission	- 191 -
II.2.1 Spectre d'excitation de fluorescence	- 191 -
II.2.2 Estimation de la température vibrationnelle et rotationnelle du naphthalène au sein du jet froid	- 193 -
II.2.3 Spectre d'émission de fluorescence	- 195 -
II.3 Analyse du temps de vie de fluorescence	- 197 -
II.3.1 Effet de l'oxygène	- 197 -
II.3.2 Vérification en condition de flamme	- 200 -
II.4 Application de la méthode pour la mesure de profil de fraction molaire du naphthalène en condition de flamme	- 201 -
II.4.1 Conditions d'obtention du profil du naphthalène	- 201 -
II.4.2 Calibrage des signaux de fluorescence	- 201 -
II.4.3 Profils de fraction molaire de naphthalène	- 202 -

III ETUDE DU PYRENE	- 204 -
---------------------------	---------

III.1 Données spectroscopiques sur la fluorescence du pyrène	- 204 -
III.2 Analyse des spectres d'excitation et d'émission	- 208 -
III.2.1 Spectre d'excitation de fluorescence	- 208 -
III.2.2 Spectre d'émission de fluorescence	- 210 -
III.3 Analyse du temps de vie de fluorescence	- 211 -
III.4 Application de la méthode pour la mesure de profil de fraction molaire du pyrène en condition de flamme	- 214 -
III.4.1 Conditions d'obtention du profil du pyrène	- 214 -
III.4.2 Quantification des signaux de fluorescence par la méthode des ajouts dosés	- 215 -
III.4.3 Profils de fraction molaire du pyrène	- 219 -
III.5 Analyse de la présence de dimères de pyrène	- 220 -

IV CONCLUSION	- 224 -
---------------------	---------

SOMMAIRE

CHAPITRE VII : ANALYSE DES ESPECES AROMATIQUES ET DES SUIES MESUREES DANS LES FLAMMES DE METHANE.....	225 -
I SYNTHESE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	225 -
II INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA RICHESSE SUR LA FORMATION DES ESPECES AROMATIQUES ET DES PARTICULES DE SUIE.....	233 -
II.1 Etudes sur l'effet de la pression	233 -
II.2 Etudes sur l'effet de la richesse.....	234 -
II.3 Analyse des résultats en pression et en richesse	235 -
III ANALYSE DES PROCESSUS DE FORMATION DES PARTICULES DE SUIE A PARTIR DES MESURES PAR INCANDESCENCE INDUITE PAR LASER.....	240 -
III.1 Détermination de la constante de croissance des particules de suie	240 -
III.2 Analyse des signaux d'incandescence induite par laser.....	244 -
IV CONCLUSION.....	245 -
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	249 -
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	253 -
NOMENCLATURE.....	281 -
RESUME.....	287 -

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les émissions particulaires liées aux processus de combustion font l'objet d'une attention particulière car elles pourraient être impliquées dans différents types de pathologies en particulier les maladies cardio-vasculaires, le cancer broncho-pulmonaire et les allergies respiratoires. Ces particules nocives sont principalement constituées par des suies. Or, les mécanismes de formation de ces composés font l'objet de nombreuses interrogations et souffrent d'un manque critique de données expérimentales, indispensables pour aboutir à une compréhension fine de ces processus. Par ailleurs, la réduction des émissions de particules de suies est régie par des normes anti-pollution de plus en plus strictes et des stratégies d'étude doivent être mises en place.

La carence de données expérimentales est largement subordonnée à la difficulté d'étude des processus de combustion, sources de centaines de réactions mettant en jeu une multitude d'espèces chimiques. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont considérés comme étant les espèces à l'origine de la formation des particules primaires composant les agrégats de suie. L'accès aux composés HAP, dont les concentrations n'atteignent que quelques ppm, requiert des techniques non seulement sélectives, sensibles et également adaptées à l'étude de milieux hostiles à l'analyse chimique comme les flammes.

S'il est aujourd'hui admis que la formation des suies passe par la formation de composés HAP, de nombreuses incertitudes demeurent quant à la nature de ces composés, leur quantité et les voies réactionnelles empruntées. La réduction des suies nécessite donc à la base une compréhension des mécanismes de formation des HAP.

Diverses études expérimentales et par modélisation ont été consacrées dans la littérature à ce sujet afin de décrire les chemins cinétiques conduisant aux diverses formes de HAP. La démarche est basée dans un premier temps sur l'analyse de profils de concentration d'espèces obtenus dans des flammes, en général monodimensionnelles afin de faciliter la modélisation des processus de transport. Le modèle cinétique développé est ensuite validé par confrontation des profils de concentration d'espèces modélisés avec ceux obtenus expérimentalement. Plusieurs voies de formation des HAP sont actuellement proposées. Cependant des incertitudes persistent tant sur les constantes cinétiques que sur certains

INTRODUCTION

chemins réactionnels mis en jeu. Ces incertitudes sont en grande partie liées au manque de données expérimentales sur les espèces minoritaires impliquées dans ces voies réactionnelles et dont le rôle capital a souvent été souligné dans la littérature. Les espèces concernées sont généralement présentes en très faibles teneurs dans les flammes (quelques ppm en fraction molaire) et de nature polyatomique (au moins > 12 atomes). Cette dernière caractéristique a considérablement limité les possibilités de leur détection par des méthodes spectroscopiques telles que la Fluorescence Induite par Laser (LIF) du fait de la complexité des spectres caractérisant ce type de molécules polyatomiques. Ainsi, en condition de flamme, la complexité de la spectroscopie de ces espèces interdit toute identification sélective de ces composés (spectres large bande extrêmement congestionnés). Les diagnostics laser ne permettent en l'occurrence que des mesures globales de ces composés (famille de HAPs) et généralement limitées à l'observation de variations de concentrations relatives. C'est pourquoi, d'autres techniques sont couramment utilisées pour la mesure de ces espèces (chromatographie en phase gaz, spectrométrie de masse...), mais qui ont également leurs limites et leurs inconvénients (nécessité de comprimer l'échantillon prélevé avant analyse pour la chromatographie, problème de sensibilité, fragmentation des espèces, distinction des isomères massiques, mesures rendues délicates en présence de suies...).

Le dispositif expérimental que nous avons mis au point (couplage jet supersonique–LIF) dans ce travail de thèse, repose sur la mise à profit des caractéristiques spectroscopiques avantageuses (bons coefficients d'absorption et rendements de fluorescence) des HAP lorsqu'est réalisée en jet froid leur détection. L'idée générale de la méthode, pour rendre sélective l'utilisation de la LIF avec des composés HAP, est de mesurer ces HAP après leur extraction de la flamme et leur refroidissement au sein d'un jet supersonique. L'abaissement de la température des molécules obtenue dans le jet supersonique a pour effet de dépeupler les états d'énergie élevée des molécules au profit des états de plus basse énergie. Le nombre d'états peuplés diminue donc globalement, ce qui limite le nombre de transitions possibles. On assiste ainsi, avec la diminution de la température, à une simplification structurale des spectres moléculaires, réduits à quelques raies caractéristiques. Dans ces conditions, il devient alors possible d'exciter et de doser sélectivement des composés HAP complexes formés dans une flamme.

Le dispositif expérimental que nous avons développé est constitué d'une chambre d'analyse cylindrique connectée à un brûleur basse pression via une microsonde et une ligne

INTRODUCTION

de prélèvement thermalisée, permettant l'extraction des espèces de la flamme et leur injection dans cette chambre au sein du jet supersonique. Celle-ci est munie de quatre accès optiques permettant le passage du faisceau laser et la collection de photons de fluorescence. Elle est connectée à un puissant groupe de pompage turbomoléculaire afin d'obtenir des conditions de vide suffisamment poussées pour permettre la génération du jet supersonique et donc le refroidissement des espèces prélevées en vue de leur analyse par LIF.

Comme il s'agit d'un nouveau dispositif expérimental, une phase importante de ce projet a consisté en la mise au point de celui-ci. Nous nous sommes ainsi beaucoup attachés à tester et à caractériser les possibilités offertes par cette méthode pour le dosage des HAP essentiellement en termes de sensibilité, reproductibilité, et sélectivité. L'aspect quantitatif de la méthode a également fait l'objet d'un travail important.

Ainsi, après un premier chapitre d'introduction générale consacrée à la problématique de la formation des HAP et des suies dans les processus de combustion, nous tenterons de dresser, dans le chapitre 2, un bilan aussi complet que possible des différentes méthodes de dosages des composés aromatiques dans les flammes. Les principales techniques, actuellement employées pour les études de structure de flamme, y seront décrites et une analyse critique de leur possibilité sera proposée.

Le 3^{ème} chapitre sera quant à lui entièrement dédié aux bases théoriques de la fluorescence induite par laser plus particulièrement dans le cadre de son application à la mesure des HAP. Notons qu'une attention particulière a été portée sur la physique des jets supersoniques explicitée dans ce chapitre.

Nous décrirons ensuite, dans le chapitre 4, le dispositif expérimental que nous avons mis au point pour la mesure des HAP ainsi que son fonctionnement en condition d'étude de flammes. Nous présenterons de même dans le chapitre 5, l'essentiel de la théorie concernant la technique d'incandescence induite par laser (LII) qui nous a permis de réaliser les mesures de profils de fraction volumiques présentés dans le dernier chapitre.

La validation du dispositif de mesure de HAP et l'ensemble des critères expérimentaux requis pour utiliser correctement la méthode seront discutés dans le chapitre 6.

Après quoi, nous présenterons, dans le chapitre 7, l'ensemble des profils des espèces mesurées dans les différentes flammes que nous avons étudiées et nous proposerons une analyse essentiellement qualitative de nos résultats vis-à-vis des mécanismes de formation des HAP et des particules de suie dans les flammes.

INTRODUCTION

Enfin, nous concluons ce mémoire en présentant brièvement les perspectives offertes par ce travail en terme de mesure d'espèces HAP et quelques perspectives d'applications et évolutions futures du dispositif expérimental.

Chapitre I : Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et des particules de suie dans les flammes

Dans ce chapitre, nous effectuons quelques rappels sur la définition d'une flamme et plus particulièrement d'une flamme plate laminaire de prémélange stabilisée à basse pression, flamme modèle de laboratoire utilisée dans le cadre de cette étude. Nous présenterons ensuite quelques généralités sur les Hydrocarbure Aromatiques Polycycliques (HAP) et les suies ainsi que leurs impacts sur l'environnement et la santé. Par la suite, nous décrirons les principales étapes du mécanisme de formation des HAP et des particules de suie dans les flammes.

I Analyse de la structure d'une flamme

I.1 Définition d'une flamme

La combustion des hydrocarbures est un phénomène complexe mettant en jeu des centaines d'espèces réactives dans une multitude de réactions chimiques dans lesquelles interviennent à la fois des processus physiques et chimiques [Fristrom1965], [Bradley1969], [Griffiths1995]. La flamme se définit comme le lieu d'une réaction de combustion entre un combustible et un comburant formant des produits de combustion composés principalement de dioxyde de carbone et d'eau. Cette réaction très exothermique s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur et dans la plupart des cas d'une émission de lumière dans le domaine du visible. La réaction de combustion peut s'écrire sous cette forme :



La réaction de combustion est la combinaison de phénomènes physiques et chimiques. C'est un ensemble de réactions en chaîne à caractère non linéaire qui se propage dans le mélange gazeux par des phénomènes de diffusion d'espèces réactives et de chaleur provenant de la zone réactionnelle. La formation d'une flamme implique donc tout un ensemble de phénomènes chimiques :

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

- Un fort dégagement de chaleur dans le front de flamme qui induit de fortes variations de pression (dans le cas de flamme turbulente), de température et de masse volumique dans la flamme
- Des taux de réaction importants qui génèrent de grandes quantités d'espèces réactives responsables du phénomène de propagation de la flamme
- Une émission de lumière provoquée par la désexcitation de certaines espèces chimiques gazeuses et particulaires. Par exemple, les radicaux CH sont responsable de l'émission de lumière bleu, les radicaux de type C_2 d'une émission dans le vert alors que les particules de suie émettent dans la gamme spectrale s'étalant du visible au proche infrarouge. C'est ce type de particule qui est à l'origine de la couleur jaune observée dans des flammes riches dites suitées.

Celle-ci implique également tout un ensemble de phénomènes physiques :

- Transfert de chaleur par conduction
- Transport d'espèces chimiques par diffusion de la zone réactive vers les gaz frais qui initient la réaction de combustion
- Mécanique des fluides

Tous ces phénomènes en interaction les uns avec les autres sont fortement dépendants des conditions de génération de la flamme à savoir principalement la conception du brûleur, la nature du combustible et du comburant ainsi que leurs proportions, la pression ou encore la nature du flux gazeux (laminaire ou turbulent). On distingue deux familles de flamme (flammes de prémélange et flammes de diffusion) auxquelles on peut ajouter les flammes partiellement prémélangées :

- **Les flammes de diffusion** pour lesquelles il n'y a pas de mélange préalable du combustible et du comburant. Le comburant peut être soit au repos comme par exemple dans le cas de jets de gaz de combustible dans l'air soit en mouvement dans le cas de jets coaxiaux de combustible et de comburant. La combustion se produit au même moment que le mélange combustible/comburant. Celle-ci a lieu à la surface de discontinuité entre les composés. La vitesse de propagation de la flamme est essentiellement contrôlée par des phénomènes physiques de diffusion moléculaire.

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

- **Les flammes de prémélange** pour lesquelles il y a un mélange préalable du combustible et du comburant. La vitesse de propagation de la flamme est dans ce cas dépendante des vitesses de réactions d'oxydation régnant dans le front de flamme. Ce mode de combustion est donc gouverné par des processus chimiques.
- **Les flammes partiellement prémélangées** représentant des cas intermédiaires où les flammes prémélangées interagissent également avec l'air extérieur. Ce type de combustion se rencontre notamment dans les brûleurs domestiques.

1.2 Structure d'une flamme plate laminaire de prémélange

Une flamme de prémélange se définit comme étant une onde de déflagration qui se propage dans un mélange gazeux stationnaire à une vitesse caractéristique que l'on appelle vitesse de propagation ou vitesse de flamme. Une flamme de prémélange stationnaire peut être obtenue en ajustant un flux de gaz de manière à obtenir une vitesse équivalente à la vitesse de flamme mais opposée en direction. Il est donc possible de générer des flammes de prémélange plates et stationnaires par simple accrochage de la flamme sur un brûleur. L'utilisation d'un brûleur à flamme plate apporte différents avantages, il permet une homogénéisation du mélange combustible/comburant avant l'injection. La conception et le diamètre du brûleur sont choisis de telle manière à obtenir un flux laminaire. Il agit également comme un puit de chaleur et de radicaux ce qui permet non seulement un accrochage de la flamme mais limite également les fluctuations de la flamme. L'utilisation d'un disque poreux induit une homogénéisation des champs de vitesse des gaz permettant ainsi d'obtenir un front de flamme plat et parallèle à la surface du poreux. L'utilisation de ce type de brûleur permet donc de générer des flammes monodimensionnelles, idéales pour l'étude de structures de flamme. L'étude de la structure de flamme consiste à suivre l'évolution des températures et des fractions molaires des différentes espèces mesurées en fonction de la hauteur au dessus du brûleur (HAB) et donc en fonction du temps. L'allure générale d'une structure de flamme de prémélange monodimensionnelle est représentée sur la Figure I.1. La structure d'une flamme monodimensionnelle se compose de trois principales zones :

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

- **La zone de précombustion** appelée aussi **zone de préchauffage** correspondant à la région d'amorçage des réactions par des phénomènes de transfert de chaleur et de radicaux provenant du front de flamme.
- **La zone réactive** appelée aussi **front de flamme** qui correspond à la zone où ont lieu la majorité des réactions chimiques et caractérisée par une forte diffusion des radicaux.
- **La zone de postcombustion** appelée aussi **zone des gaz brûlés**.

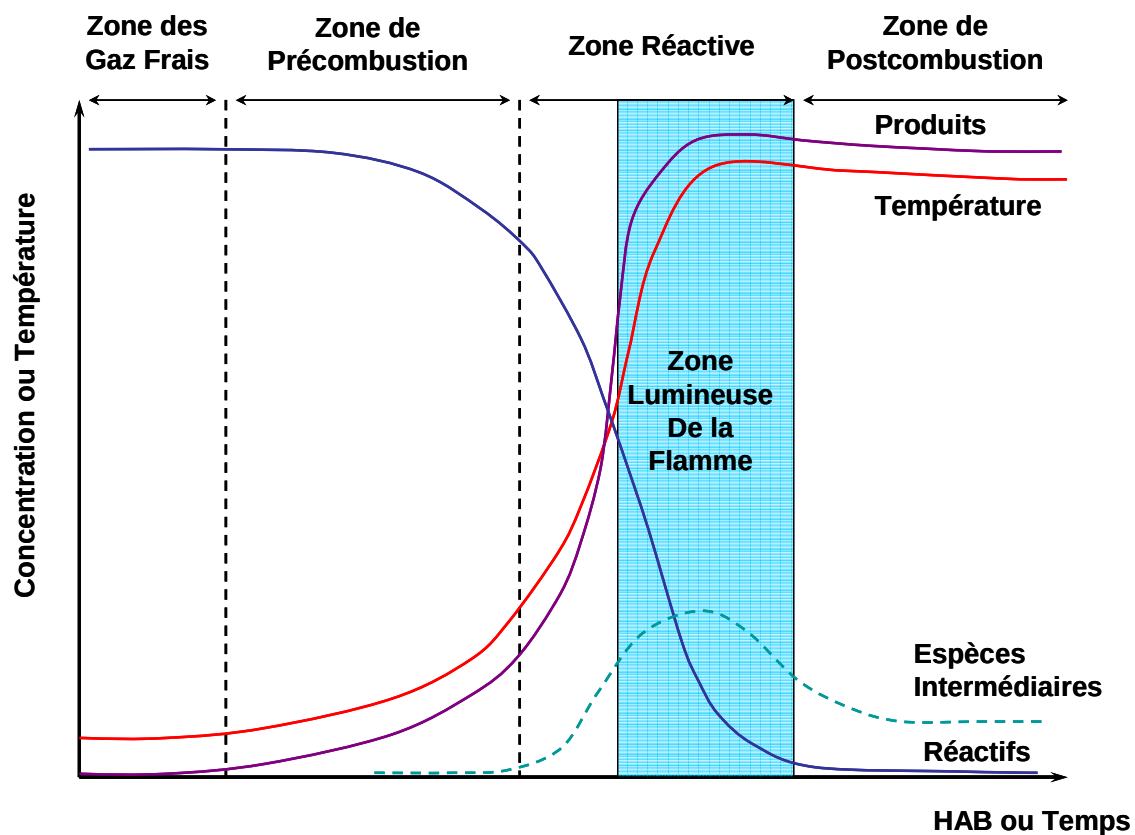


Figure I.1: Allure générale des profils de concentration et de température dans le cas d'une flamme de prémélange monodimensionnelle (d'après [Griffiths1995])

 CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

1.3 Paramètres d'étude d'une flamme laminaire de prémélange

Afin de caractériser et de comparer différentes flammes, il est nécessaire de définir les paramètres initiaux :

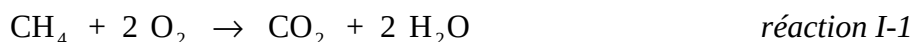
- La nature et le nombre de réactifs
- Le rapport d'équivalence combustible / comburant ϕ
- Le facteur de dilution α
- La pression P

Généralement, Les flammes étudiées sont générées à partir de deux réactifs et un diluant : le combustible qui peut se présenter sous différentes phases (solides, liquides ou gazeux), le comburant qui est en général de l'oxygène et le diluant qui diminue la température de flamme et module l'accrochage de la flamme sur le brûleur. Chaque réactif est défini par sa fraction molaire X_i désignée comme le rapport du débit volumique du réactif sur le débit volumique global Q .

Un des principaux paramètres pour la caractérisation d'une flamme est l'expression du rapport d'équivalence appelée aussi richesse. Celle-ci se définit comme étant le rapport de la somme des fractions molaires (ou des débits volumiques) de combustibles sur celles des comburants dans le mélange gazeux divisé par ce même rapport dans les conditions stœchiométriques :

$$\phi = \frac{\left[\frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right]_{\text{mélange}}}{\left[\frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right]_{\text{stœchiométrique}}} = \frac{\left[\frac{\sum Q_{\text{combustible}}}{\sum Q_{\text{comburant}}} \right]_{\text{mélange}}}{\left[\frac{\sum Q_{\text{combustible}}}{\sum Q_{\text{comburant}}} \right]_{\text{stœchiométrique}}} \quad \text{équation I-1}$$

Dans le cadre de notre étude, nous avons étudié une flamme plate de prémélange de méthane/oxygène diluée dans de l'azote stabilisée à basse pression, l'équation bilan de la réaction de combustion correspondante (dans les conditions stœchiométriques) s'écrit donc :



CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

Dans ces conditions, la richesse s'exprime par la relation suivante :

$$\phi = \frac{2X_{\text{CH}_4}}{X_{\text{O}_2}} \quad \text{équation I-2}$$

Les conditions de combustion sont définies de manière différente selon la valeur du rapport d'équivalence :

- si $\phi = 1$, le mélange est stœchiométrique, la flamme est dite **stœchiométrique** ou neutre.
- si $\phi < 1$, le mélange est en excès de comburant, il s'agit d'une combustion oxydante et la flamme est dite **pauvre**.
- si $\phi > 1$, le mélange est en excès de carburant, il s'agit d'une combustion réductrice et la flamme est dite **riche**.

Ce type de flamme présente de nombreux intérêts pour l'étude de structure de flamme. Elles sont stables, laminaires et présentent des concentrations d'espèces homogènes suivant des plans parallèles à la surface du brûleur. La dimension réactionnelle est fortement dépendante de la pression d'étude. En effet, Fristrom et Westenberg [**Fristrom1965**] ont démontré expérimentalement que l'épaisseur du front de flamme s'élargit quand la pression diminue d'après cette loi empirique :

$$\delta_f = \frac{2,5}{P \times v_f} \quad \text{équation I-3}$$

avec δ_f : l'épaisseur du front de flamme (cm)

P : la pression (atm)

v_f : la vitesse de propagation de la flamme (cm.s^{-1})

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

Ainsi, l'étude des flammes à basse pression permet, du fait de l'élargissement du front de flamme, d'optimiser la résolution spatiale lors des mesures de profils d'espèces réalisés dans la flamme.

II Généralités sur la formation des particules de suie

II.1 Origine des émissions de HAP et de suies

L'avènement de la première révolution industrielle au milieu du 19^{ème} siècle a profondément changé la société, l'économie, la politique et l'environnement puisque celle-ci a marqué le passage d'une société fortement agraire et artisanale à une société à dominante commerciale et industrielle. Cette première révolution a permis d'améliorer sensiblement les conditions de vie à l'échelle mondiale grâce à une forte croissance économique soutenue par un fort développement de l'industrie. Cette industrialisation de plus en plus forte s'accompagne bien évidemment de besoins énergétiques de plus en plus importants qui, jusqu'à présent, ont été comblés majoritairement par la combustion d'énergies fossiles, tout d'abord le charbon et le bois auxquels s'ajoutent depuis la deuxième révolution industrielle le pétrole et le gaz naturel (Figure I.2)

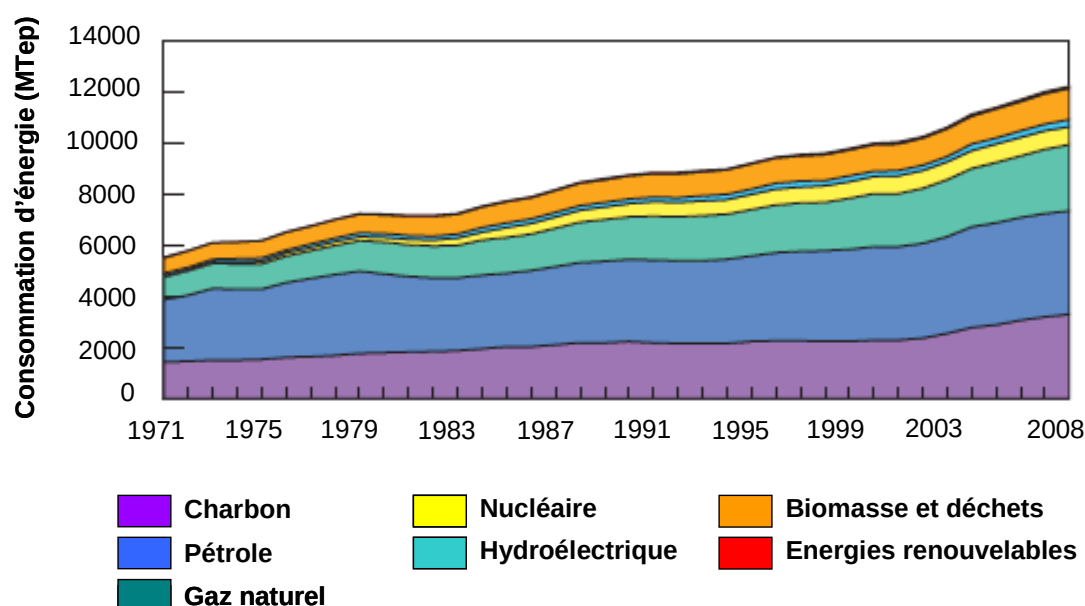


Figure I.2 : Evolution de la consommation mondiale d'énergie par année et par source d'énergie
 (Source : International Energy Agency (2008))

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

La combustion d'énergie fossile représente, à l'heure actuelle, la principale source de production d'énergie au niveau mondial puisqu'elle fournit plus de 80% des besoins mondiaux en énergie (Figure I.3). L'utilisation intensive de ces ressources s'accompagne d'un fort développement des connaissances et des techniques relatives aux processus de combustion. Malheureusement, ceux-ci restent à l'heure actuelle encore mal maîtrisés et sont à l'origine de la formation d'espèces polluantes. Ces émissions polluantes issues d'une combustion regroupent tout un ensemble de familles de polluants dont les principales sont les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de carbone (CO_x), les oxydes de soufre (SO_x), les hydrocarbures imbrûlés (COV, HAP,...) et les particules de suie.

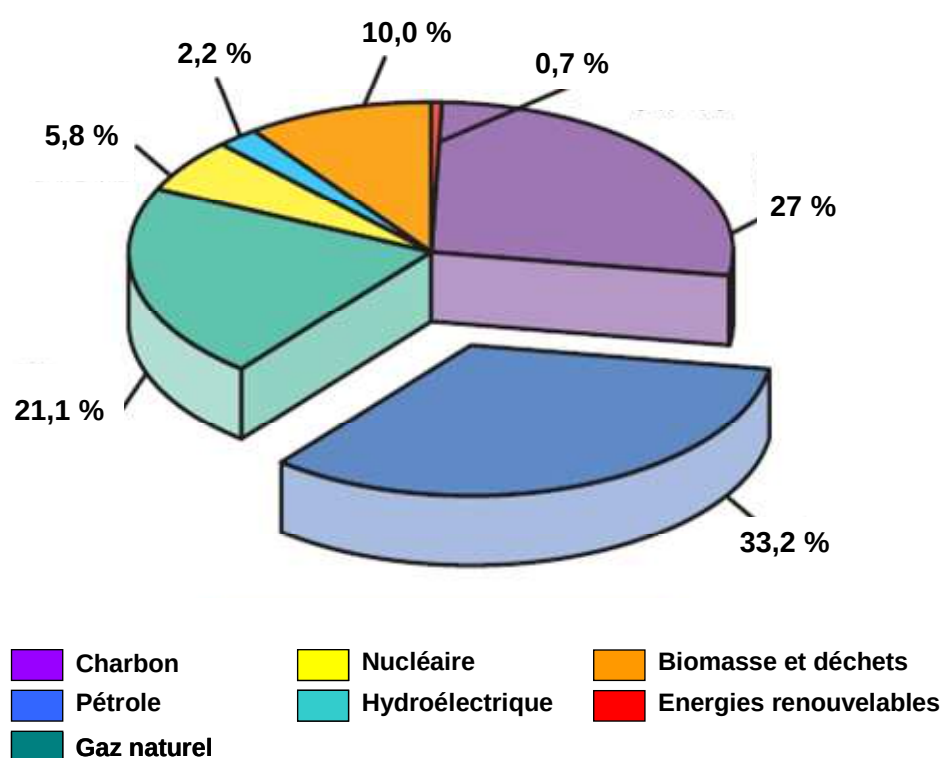


Figure I.3 : Répartition des sources de production d'énergie au niveau mondial (Source : International Energy Agency (2008))

L'émission d'espèces polluantes par les processus de combustion constitue une des principales sources de pollution anthropogénique ayant un impact évident sur l'environnement et la santé. C'est pour cette raison que la limitation des taux d'émissions de ces polluants représente un des enjeux technologique et économique majeurs de la société actuelle. Les processus de combustion ont des applications très diverses tant dans le domaine des transports (moteurs), de l'industrie (four, chaudière, brûleur,...) que de la production

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

d'énergie (centrale thermique). C'est donc cette grande variété de processus de combustion ayant lieu dans des conditions très diverses qui conduisent à la formation de polluants atmosphériques parmi lesquels figurent les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les particules de suie. La formation de ces deux familles de polluants atmosphériques résulte de la combustion incomplète d'hydrocarbures à haute température, cette combustion incomplète provenant d'un excès de combustible. Il est très difficile de s'affranchir de l'émission de HAP et de suie dans les procédés de combustion, la seule alternative étant une combustion prémélangée avec contrôle efficace des quantités de combustible et de comburant. Cependant, la majorité des applications des processus de combustion sont de type partiellement prémélangée présentant un excès de combustible, l'étude des mécanismes de formation des HAP et des suies en combustion s'avère donc être de première importance.

Il n'existe que peu de données relatives aux quantités de HAP et de suies émises dans l'atmosphère. Nous pouvons néanmoins citer à titre indicatif l'évolution des quantités d'émission annuelle en France métropolitaine par secteurs d'activité de quatre HAP : benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène et indeno(1,2,3-cd)pyrène définis par le Protocole d'Aarhus (Figure I.4).

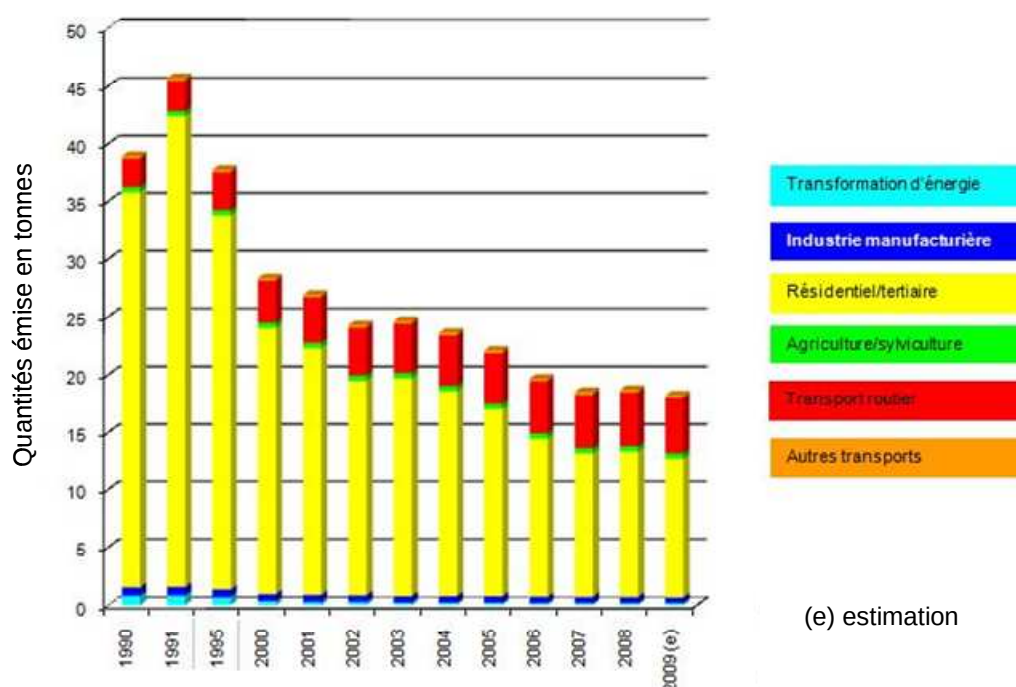


Figure I.4 : Evolution des quantités d'émissions de HAP par année et par secteurs d'activités en France métropolitaine (Source : Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique 2010)

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

Depuis le début des années 90, les taux d'émissions de ces quatre HAP ont diminué de plus de 50 % grâce à une forte amélioration des procédés de combustion et l'installation de pots catalytiques sur les véhicules. Depuis 2008, à peu près 19 tonnes de ces quatre HAP est émis dans l'atmosphère chaque année en France métropolitaine principalement dans les secteurs du transport (25 %) et du résidentiel (68 %). Ces deux secteurs restent prépondérants à cause d'une part de l'accroissement du trafic automobile et d'autre part de la combustion de la biomasse qui, se faisant le plus souvent à foyer ouvert, reste un procédé de combustion mal contrôlé en terme d'émission de polluants. Au niveau mondial, une étude récente de Zhang et Tao [Zhang2009] sur l'émission globale dans l'atmosphère de 16 HAP listés comme espèces polluantes prioritaires par US Environmental Protection Agency (EPA) estime celle-ci à 520.000 tonnes pour l'année 2004 en précisant que la majorité des émissions provient de la combustion de combustibles fossiles et de la biomasse. Les émissions de particules carbonées dans l'atmosphère à l'échelle mondiale sont, quant à elles, estimées à près de 8.000.000 de tonnes par an pour la combustion d'énergies fossiles et d'environ 6.000.000 de tonnes par an en ce qui concerne la combustion de la biomasse d'après les travaux de Cooke et al. [Cooke1996] corroborés par Junker et Liousse [Junker2006].

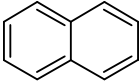
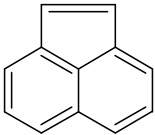
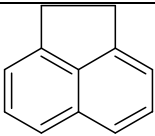
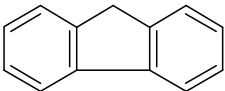
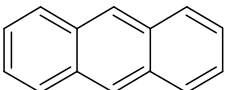
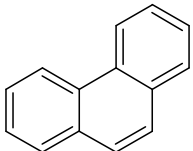
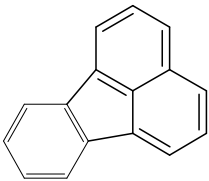
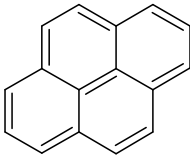
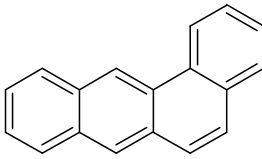
II.2 Caractéristiques des HAP et particules de suie

II.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques forment un sous groupe des hydrocarbures aromatiques. C'est une vaste famille composée de plusieurs centaines de molécules différentes, de formes planes, constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, structurées sous forme de cycles benzéniques accolés et pouvant posséder également des ramifications de chaînes alkylées. Ces espèces sont formées lors de la combustion incomplète d'hydrocarbure lorsque le mélange gazeux est en excès de carburant. Elles se présentent sous forme gazeuse dans les flammes en quantité et composition variables suivant la nature du combustible et le type de combustion. Les HAP représentant une famille de composés très vaste, il est difficile de pouvoir fournir une liste exhaustive des structures de chaque HAP. On peut citer à titre d'exemple les caractéristiques de 16 HAP listés par l'US Environmental Protection Agency apparaissant dans de nombreux processus de combustion

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

et dont les effets nocifs sur l'environnement et la santé sont les plus connus. Ceux-ci sont représentés dans le Tableau I.1.

Molécule	Formule brute	Formule développée	Effets sur la santé
Naphtalène	$C_{10}H_8$		T, M, R
Acénaphthylène	$C_{12}H_8$		M
Acénaphtène	$C_{12}H_{10}$		M
Fluorène	$C_{13}H_{10}$		T, M
Anthracène	$C_{14}H_{10}$		T, M, R
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$		T, M, E
Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$		T, M, E
Pyrène	$C_{16}H_{10}$		T, M, E
Benzo(a)anthracène	$C_{18}H_{12}$		T, M, C

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

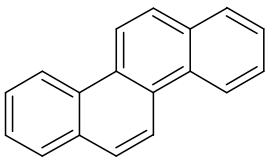
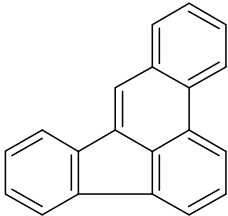
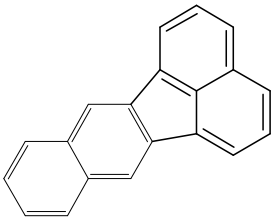
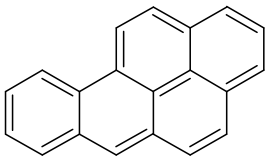
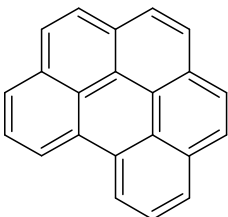
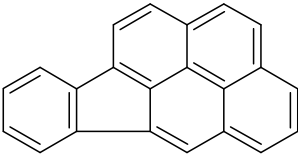
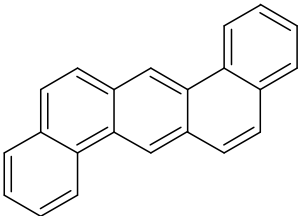
Chrysène	$C_{18}H_{12}$		T, M, E
Benzo(b)fluoranthène	$C_{20}H_{12}$		T, M, C
Benzo(k)fluoranthène	$C_{20}H_{12}$		T, M, E
Benzo(a)pyrène	$C_{20}H_{12}$		T, M, R, C
Benzo(g,h,i)perylène	$C_{22}H_{12}$		T, M
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	$C_{22}H_{12}$		T, M, C
Dibenz(a,h) anthracène	$C_{22}H_{14}$		T, M, C

Tableau I.1: Tableau des caractéristiques des 16 HAP reconnus comme étant les plus nocifs selon l'US Environmental Protection Agency (EPA). C : cancérigène, E : Rôle probable dans l'apparition de tumeur, M : Mutagène, R : affecte l'appareil reproducteur, T : conduit à la formation de tumeur. Données provenant de [Topal2004]

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

De manière générale, les HAP sont des composés solides à pression et température ambiante caractérisés par une tension de vapeur très faible, ce sont des espèces non polaires et stables. Il en résulte donc que ces composés sont peu volatils, hydrophobes et persistants. Il est également à noter que ces tendances s'accroissent quand leur poids moléculaire augmente [Ferreira2001]. Ceux-ci sont d'ailleurs classés dans la catégorie des Polluants Organiques Persistants (POP) dans le protocole d'Aarhus.

II.2.2 Les particules de suie

Les particules de suie se forment de manière générale en condition faiblement oxydante soit par réaction de combustion en milieu riche soit par réaction de pyrolyse à haute température. Même si la structure et la taille des particules de suie diffèrent sensiblement selon les conditions de combustion, il est tout de même possible de définir de manière générale la structure des suies. Une particule de suie se présente d'un point de vue macroscopique sous la forme d'un agrégat de particules primaires de forme sphérique appelées sphérules qui se structurent selon un ensemble de chaînes ramifiées. Un exemple d'agrégat de suie mesuré par microscopie électronique à transmission par Kook et al. [Kook2010] est présenté en Figure I.5.

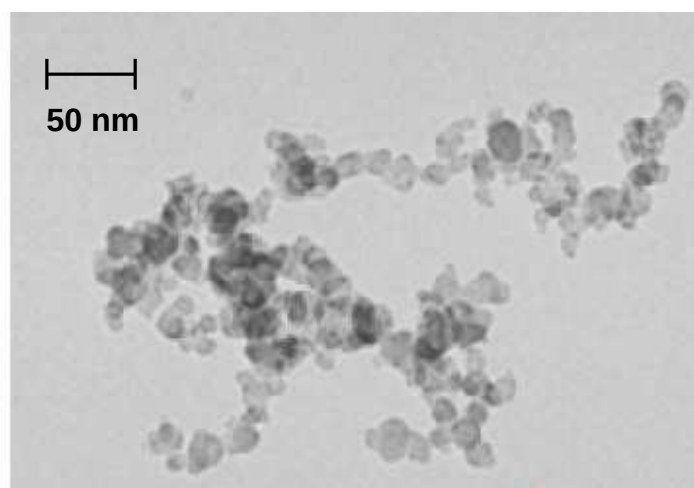


Figure I.5 : Exemple d'imagerie par microscopie électronique à transmission d'un agrégat de suie formé dans un spray de surrogate de carburant [Kook2010]

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

Les agrégats de suie ont une taille de l'ordre du micromètre et peuvent contenir plusieurs centaines de sphérules ayant chacune une taille variant de quelques nanomètres [Minutolo1998] à plusieurs dizaines de nanomètres. L'observation des sphérules au sein de l'agrégat par microscopie électronique à transmission à haute résolution [Ishigiro1997], [Hurt2000] révèle que chaque particule primaire est structurée selon un empilement de cristallites. Les cristallites se présentent sous la forme d'un empilement de structures hexagonales composées d'atomes de carbone et d'hydrogène et formant des plans graphitiques appelés plaquettes ou encore platelets (Figure I.6). Ainsi, chaque cristallite correspond à un empilement lamellaire de plusieurs platelets. L'écart entre deux couches varie entre 0,347 et 0,357 nm d'après [Shaddix2005], écart légèrement supérieur à celui observé pour le graphite ($d = 0,335$ nm) [Glassman1996].

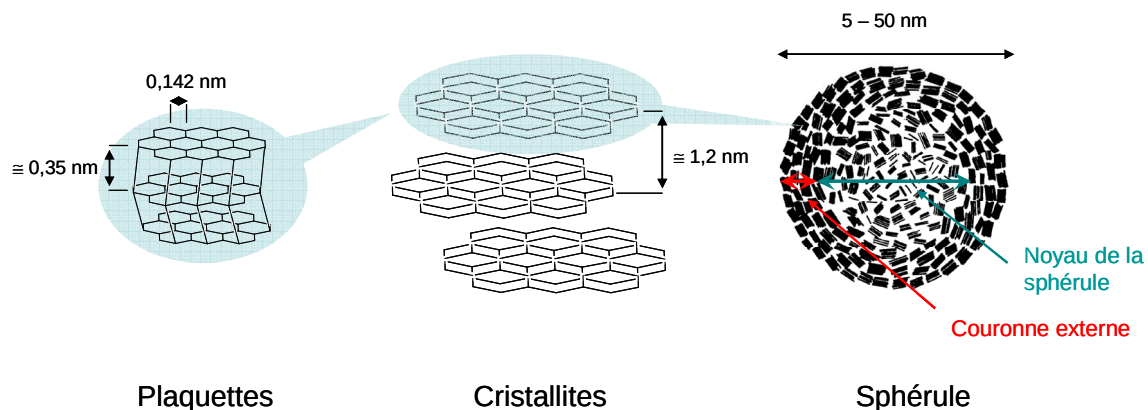


Figure I.6 : Sous structures et morphologie d'une particule de suie

Les cristallites forment par empilement des unités structurales de base appelées sphérules. Ces sphérules sont constituées chacune d'une couronne externe dans laquelle les cristallites sont orientées de manière concentrique. Dans la partie interne ou cœur de la sphérule, l'empilement des cristallites est aléatoire et désordonnée conférant donc une structure dite turbostratique (Figure I.7). Au cœur de la sphérule apparaît également des particules fines avec des noyaux sphériques enveloppés par des réseaux carbonés avec une structure courbée. Ceci indique que la couronne externe, composée de cristallites, est une structure rigide, alors que le noyau interne est chimiquement et structurellement moins stable à cause des instabilités thermodynamiques de sa structure [Ishigiro1997].

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

La longueur des cristallites ainsi que la distance entre les plans graphitiques sont des indicateurs du degré de graphitisation de la particule de suie, ces caractéristiques sont d'ailleurs très dépendantes des conditions dans lesquelles s'opèrent la combustion à savoir principalement la température, la richesse du mélange ainsi que le type d'hydrocarbure. Ainsi, une température plus importante conduit à une diminution de la distance entre les plans graphitiques alors que l'effet est plus variable selon le type d'hydrocarbure et la richesse [Shaddix2005].

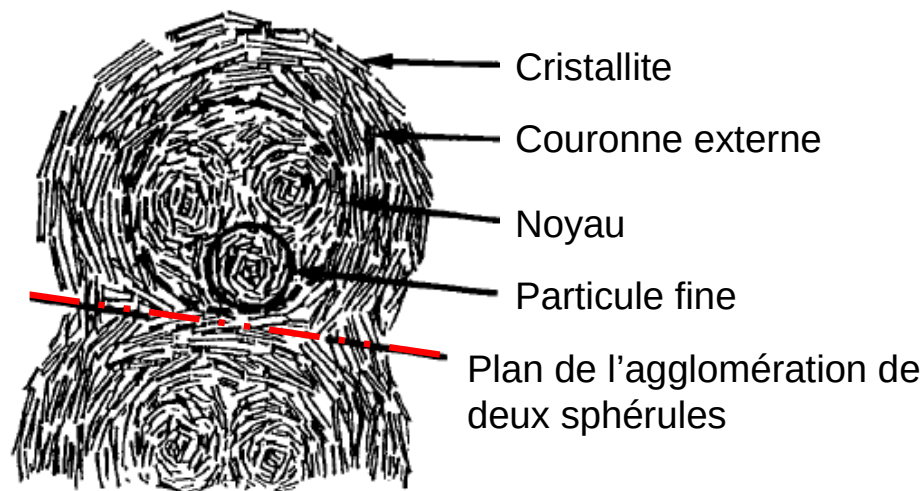


Figure I.7 : Microstructure d'une suie de diesel (d'après [Ishiguro1997])

Une température de flamme plus élevée ou un temps de réaction plus long conduisent à des suies plus ordonnées [Vander Wal2004]. Ceci a notamment été mis en évidence par Diffraction des Rayons X et Spectroscopie Raman lors de l'analyse d'échantillons de suie provenant de la pyrolyse de l'acétylène [Ruiz2007] et par Microscopie Electronique à Transmission lors de l'analyse d'échantillons de suies provenant d'un moteur d'avion [Popovicheva2003].

Du fait de la morphologie variable et non homogène des agrégats de suie, ceux-ci sont caractérisés par différentes grandeurs [Ouf2006] :

- La dimension fractale D_f rend compte de la compacité de l'agrégat de suie. Pour les agrégats de suie issus de phénomène de combustion, la dimension fractale est inférieure à 2 c'est-à-dire que les agrégats sont constitués de chaînes de sphérules

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

agencées comme indiqué sur la Figure I.5. Une dimension fractale de 3 représente un agrégat très compact.

- Le diamètre de giration d_g (m) est défini comme le diamètre d'une sphère de même masse et même moment d'inertie que l'agrégat.
- Le diamètre moyen des particules primaires qui constituent l'agrégat d_p (m).
- Le nombre de particules par unité de volume N_p (particule.m⁻³).
- La fraction volumique de suie f_v .

Les quatre premières grandeurs sont reliées par l'équation suivante :

$$N_p = k_f \left(\frac{d_g}{d_p} \right)^{D_f} \quad \text{équation I-4}$$

où k_f est un préfacteur. La fraction volumique de suie est quant à elle définie à partir de la densité de particules et du diamètre des particules primaires :

$$f_v = \frac{1}{6} \pi d_p^3 N_p \quad \text{équation I-5}$$

Les particules de suie sont des structures de type graphitique composées à environ 90% d'atomes de carbone hybridés sp^2 [Takahiro2006], cristallisées dans un système hexagonal. Elles peuvent également contenir d'autres groupements organiques oxygénés [Collura2005] comme des groupements hydroxyles (-OH), carbonyles (-CO), carboxyles (-COOH) [Akhter1985], [Stanmore2001], des groupements carbonés aliphatiques [Cain2010] ou oléfiniques ainsi que des groupements azotés. Les particules de suie possèdent une surface spécifique importante et très variable selon l'origine de la suie. Nous pouvons citer à titre d'exemple l'étude de Kandas et al. [Kandas2005] qui estime celle-ci comprise entre 49 et 96 m²/g et pouvant atteindre des surface de 273 à 367 m²/g après volatilisation des espèces condensées à sa surface. De par leur grande surface spécifique et leur porosité [Rockne2000], les particules de suie sont susceptibles d'adsorber à leur surface de nombreuses molécules parmi lesquelles on peut retrouver les HAP [Faccinnetto2011], des oxydes de soufre ou encore des molécules d'eau. C'est cette faculté d'adsorption de molécules à leur surface qui

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

conditionne leurs impacts sanitaires et environnementaux puisque ces espèces adsorbées sont susceptibles d'interagir avec les molécules environnantes.

II.3 Impacts environnementaux et sanitaires

II.3.1 Effets des particules de suie

Les particules de suie ont un rôle majeur en tant que polluants atmosphériques, elles sont d'ailleurs classées comme principaux polluants atmosphériques au même titre que le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, les oxydes de soufre ou encore le mercure et le plomb selon l'US Environmental Protection Agency. L'impact des particules de suie sur l'environnement et la santé diffère fortement selon la taille des particules. C'est pour cette raison que les particules sont référencées en quatre catégories en fonction de leurs tailles :

- PM_{10} : particules dont le diamètre est inférieur à $10\ \mu m$
- $PM_{2,5}$: particules fines dont le diamètre est inférieur à $2,5\ \mu m$
- PM_1 : particules très fines dont le diamètre est inférieur à $1\ \mu m$
- $PM_{0,1}$: particules ultrafines dont le diamètre est inférieur à $0,1\ \mu m$

Les particules type PM_{10} et $PM_{0,1}$ ont des temps de résidence dans l'atmosphère très courts puisque les premières sont facilement sédimentables par effet conjugué de gravité et de précipitation et que les secondes se coagulent rapidement et engendrent des particules de classe supérieure. Les particules fines et très fines ont quant à elle des temps de résidence plus long de par leur caractère non sédimentable, estimée à plusieurs jours et peuvent donc être transportées sur de grandes distances ce qui leur confère un impact potentiel important sur l'environnement et la santé [Wilson1996].

II.3.1.1 Impacts sur l'environnement

Les particules carbonées participent activement au réchauffement climatique car celles-ci ont la faculté non seulement d'absorber une partie du rayonnement solaire mais également de réfléchir une partie du rayonnement infrarouge réémis par la Terre et provoque

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

en conséquence une intensification de l'effet de serre. Cet effet est d'autant plus marqué que ces particules sont les espèces atmosphériques les plus absorbantes, leur potentiel de réchauffement climatique étant environ 680 fois plus important que celui du dioxyde de carbone [MacCarty2008]. Récemment, il a été mis en évidence que la précipitation de particules de suie sur la neige serait responsable de 25 % du réchauffement climatique dû à la diminution de la réflexion des rayons solaires sur la glace [Hansen2004]. Outre le réchauffement climatique, ces particules peuvent catalyser différentes réactions chimiques hétérogènes dans l'atmosphère pouvant conduire entre autre à la formation d'acide nitreux et d'ozone troposphérique [Ammann1998]. A l'inverse, la contamination des plus hautes couches de l'atmosphère par les émissions provenant du trafic aérien engendre une dégradation de la couche d'ozone stratosphérique par le biais de réactions hétérogènes [Kamm1999]. De plus, les particules carbonées participent à la formation de nucléis de condensation observables visuellement sous la forme de traînées de condensation appelées aussi **contrails** (pour **condensation trails**) apparaissant au passage des avions (cf. Figure I.8). Ces traînées sont à l'origine de la formation de masses nuageuses dont des études tendent à montrer leur influence sur le réchauffement climatique [Schumann2005].



Figure I.8 : Exemple de contrails issus d'un avion (A gauche) et de smog à Tokyo (A droite)

L'association de fortes concentrations de particules de suie, d'aérosols et d'espèces hydrocarbonées gazeuses peut également engendrer l'apparition de brume blanche au dessus des zones urbaines plus connues sous le nom de **smog** (Figure I.8). Outre la perte de visibilité occasionnée par cette brume, l'exposition prolongée à cette pollution induit des problèmes sanitaires importants.

II.3.1.2 Impacts sur la santé

En parallèle de l'impact environnemental des particules de suie, de nombreuses études épidémiologiques mettent en évidence un impact sanitaire important lié à l'émission de particules dans l'atmosphère par les activités humaines [Koelmans2006]. En effet, celles-ci sont responsables d'un certain nombre de pathologies dont principalement des problèmes respiratoires (toux, asthme, bronchite chronique,...) et cardiovasculaires pouvant conduire à des décès [Morawska2002]. La toxicologie des particules de suie est très dépendante de la nature des particules à savoir principalement leur taille et leur composition chimique [Mathieu2007].

Plusieurs études toxicologiques indiquent que la toxicité des particules dépend de leur taille, les particules fines et ultrafines étant plus nocives puisque celles-ci peuvent atteindre les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles pulmonaires [Donaldson1998]. En effet, les particules de diamètre supérieur à 10 μm ne sont pas respirées et celles comprises entre 3 et 10 μm sont retenues par le nez et la trachée. Par contre, les particules fines et ultrafines peuvent, quant à elles, parvenir jusqu'aux bronches et alvéoles pulmonaires (Figure I.9).

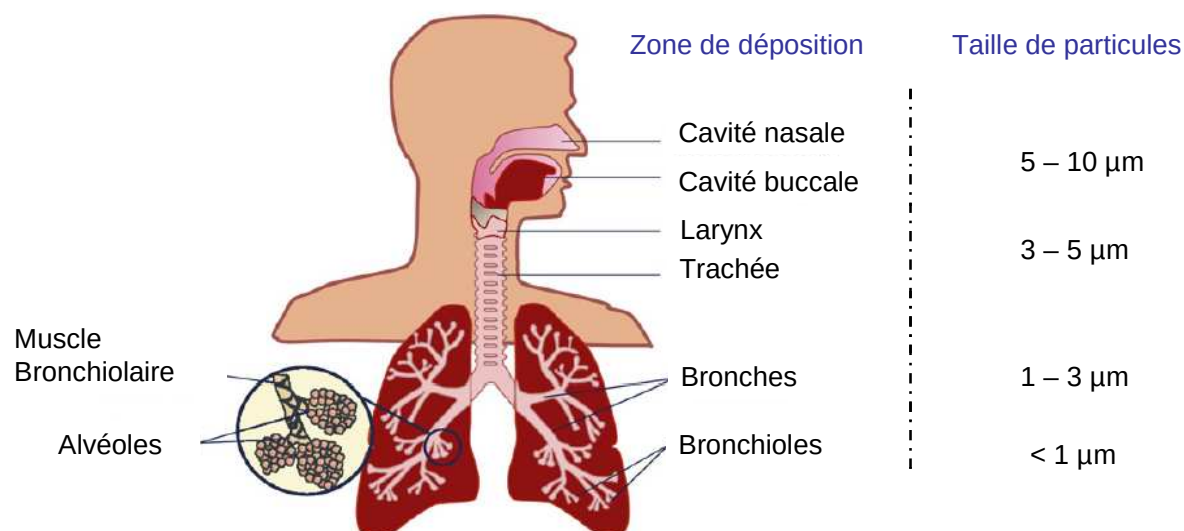


Figure I.9 : Déposition des particules au sein du système respiratoire chez l'homme (d'après [Rhodes2010])

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

Ces dernières sont considérées comme les plus toxiques puisque leur grande surface spécifique (rapport surface/volume) transporte potentiellement des quantités de polluants plus importantes [Rhodes2010]. C'est donc l'accumulation de particules dans les voies respiratoires qui provoque ces problèmes respiratoires. En effet, les degrés de pénétration des particules étant liés à leur taille, les particules fines et ultrafines ont en conséquence des temps d'élimination relativement long pouvant atteindre plusieurs années dans le cas par exemple d'inflammation des poumons.

Les particules ultrafines ayant un diamètre inférieur à 100 nm peuvent également, par le biais des alvéoles pulmonaires, contaminer et obstruer de manière indirecte le système sanguin (augmentation de la concentration en plaquettes sanguine provoquant une coagulation plus importante du sang, favorisant la formation de caillot sanguin). Ceci provoquant une diminution de la circulation du sang et en conséquence induire tout un ensemble de problèmes cardiovasculaires [Mills2005]. Sachant que les particules émises par les processus de combustion sont majoritairement des particules fines et ultrafines, il est clair que leur émission dans l'atmosphère a un impact important sur la santé.

La nocivité des particules de suie semble principalement due aux espèces adsorbées à la surface plutôt qu'à la structure carbonée même [Vedal1997]. En effet, les particules de suie peuvent contenir de nombreuses espèces chimiques de natures différentes telles que des métaux lourds, des composés inorganiques (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ...) ainsi que des espèces organiques parmi lesquelles figurent les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques [Valavanidis2006]. Les effets nocifs des espèces adsorbées à la surface des suies ont été démontrés dans de nombreuses études toxicologiques. On peut citer à titre d'exemple, une étude de Wiseman et al. [Wiseman1996] mettant en évidence que les particules métalliques présentes à la surface des particules de suie contribuent à la formation de radicaux hydroxyles, alkoxyyles et peroxyyles, agents mutagènes pouvant conduire à une altération de l'ADN provoquant ainsi l'apparition de cancers. Outre les métaux lourds, les HAP ont également de nombreux effets sur l'environnement et la santé, développés dans le paragraphe suivant.

II.3.2 Effets des hydrocarbures aromatiques polycycliques

L'introduction des HAP dans l'environnement résultant des activités anthropogéniques a pour conséquence d'engendrer une pollution globale de l'écosystème à la fois dans l'atmosphère, l'eau, les sols, les sédiments ou encore dans la nourriture. Il est reconnu que ces espèces ont des effets néfastes sur l'environnement et la santé, leur toxicité étant essentiellement dépendante de leurs propriétés physicochimiques à savoir principalement leur volatilité. Du fait de leur faible volatilité et leur relative résistance aux réactions chimiques, ces espèces s'accumulent en conséquence dans ces différents environnements, ce qui en fait des polluants organiques persistants. Les HAP étant peu volatils, ceux-ci sont présents dans l'atmosphère principalement sous forme particulaire, c'est-à-dire adsorbés à la surface des particules. Les impacts sanitaires et environnementaux de ces composés sont très variables selon les zones considérées, effets d'autant plus importants que ces espèces se dispersent rapidement dans l'atmosphère. La concentration en HAP particulaire varie fortement dans l'atmosphère, allant de seulement quelques dizaines de pg/m^3 dans les zones reculées à plusieurs centaines de ng/m^3 dans les zones urbaines.

Après leur émission dans l'atmosphère, les HAP sont sujet à différentes dégradations possibles pouvant modifier leurs structures et leurs propriétés photophysiques [Esteve2004]. La dégradation des HAP dans l'atmosphère se fait principalement par réactions de photooxydation initiées par de nombreuses espèces oxydantes présentes dans la troposphère tels que le radical OH, l'ozone, les oxydes d'azotes ou encore l'acide nitrique [Atkinson2003]. La toxicité des HAP provient en conséquence de leur faculté à former d'autres espèces par photooxydation comme par exemple des acides organiques, du formaldéhyde ainsi que des cétones, ayant une toxicité plus importante que les HAP initiaux. Certaines études montrent également une réactivité importante des HAP en phase solide et liquide. En effet, une étude de Ram et Anastasio [Ram2009] sur la photochimie du phénanthrène, du pyrène et du fluoranthène dans la glace et la neige indique que les HAP peuvent former d'autres entités chimiques par photochimie avec le rayonnement solaire ou par réaction d'oxydation avec les radicaux OH présents dans la glace. De plus, certains travaux mettent en évidence que ces processus de dégradation peuvent conduire à la formation d'espèces organiques polluantes plus solubles dans l'eau et ayant une toxicité plus importante que celles des HAP, précurseurs de la réaction

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

[Dolinova2006]. L'impact des HAP sur l'environnement est en conséquence majoritairement indirect par le biais de formation d'autres espèces par dégradation photochimique.

Certains Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, en plus de leurs effets néfastes sur l'environnement, sont également responsables de nombreux problèmes sanitaires. Ce sont des molécules biologiquement actives, qui après être absorbés par l'organisme, peuvent se transformer par réaction enzymatique en d'autres espèces chimiques appelés métabolites. Ces composés conduisent à des altérations aux niveaux des protéines, de l'ARN ou de ADN pouvant conduire à l'apparition de tumeurs et de cancers **[Spink2008]**. De plus, certaines études toxicologiques sur les mammifères et les poissons collectées dans des eaux polluées **[Reynaud2006]** mettent en évidence l'action des HAP en tant qu'immunosuppresseurs affectant le système immunitaire et favorisant donc la propagation d'agents pathogènes, responsables d'infections et de lésions.

Outre l'inhalation et le passage par les voies respiratoires, d'autres études toxicologiques mettent en avant les risques liés à l'ingestion des HAP par la nourriture. Ainsi, une étude de Vyskocil et al. **[Vyskocil2000]** sur l'exposition aux HAP de 20 enfants âgés de six ans indique que les proportions en HAP dans l'air, l'eau et le sol sont très faibles en comparaison des teneurs en HAP dans la nourriture. Ils ont en effet mesurés des teneurs en HAP 40 fois plus élevés dans la nourriture que dans le sol, ce qui révèle que l'ingestion des HAP par le biais de l'alimentation peut se révéler être la principale voie d'absorption de HAP dans le corps humain.

En conclusion, les HAP représentent une vaste famille dont les effets sur la santé ne sont connus que pour les plus abondants d'entre eux. Cependant, leur dangerosité potentielle a été à l'origine de leur ajout dans la liste des 126 polluants prioritaires de l'US EPA dès 1976, intégrés par la suite dans la liste des principaux polluants de l'Organisation Mondiale pour la Santé et du Centre International de Recherche sur le Cancer. Les effets sur la santé des 16 HAP reconnus pour leurs effets toxiques sur la santé par l'US EPA sont présentés dans le Tableau I.1. Les données quant aux effets nocifs de ces 16 HAP proviennent du Registre des Effets Toxiques des Substances Chimiques, les données sont tirées de **[Topal2004]**.

III Formation des HAP et des particules de suies dans les flammes

La chimie de formation des HAP et des suies est complexe et fait encore l'objet de nombreuses études pour aboutir à une compréhension fine des mécanismes mis en jeu. Le mécanisme général de formation des HAP et des suies admis par la communauté scientifique est un mécanisme séquentiel basé en plusieurs phases : formation du premier cycle aromatique, formation des premiers HAP, nucléation des particules de suie, croissance de celle-ci par coagulation et croissance de surface puis agglomération pour former des agrégats de suie. Ce mécanisme est représenté de façon schématique sur la Figure I.10.

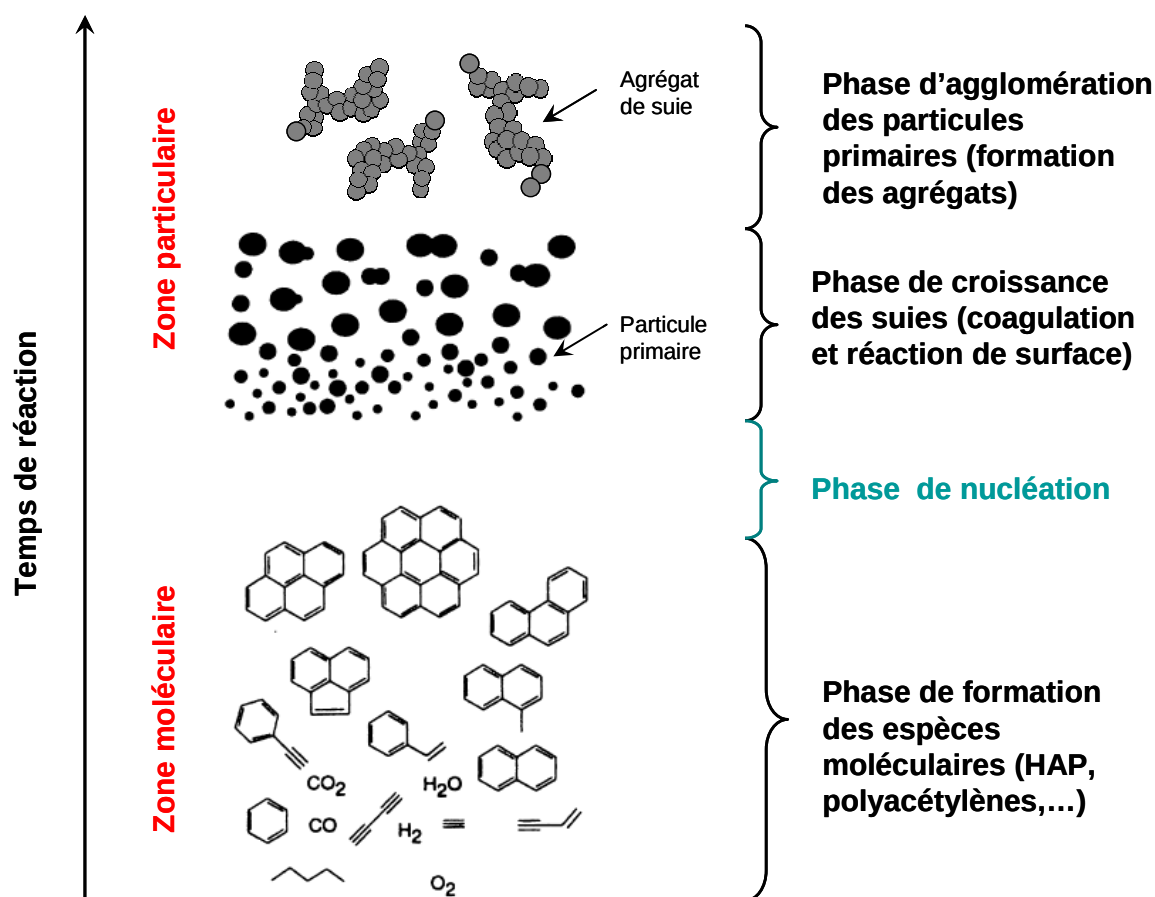


Figure I.10 : Schéma général du mécanisme de formation des particules de suie dans les flammes (d'après [Bockhorn1994])

La plupart des études sur la chimie des flammes s'accordent sur le fait que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sont les molécules précurseurs à l'origine de la formation des premiers nucléis de suie (particules primaires ou sphérules). Malgré les efforts

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

importants (expérimentation et modélisation) s'intensifiant ces 20 dernières années pour tenter de comprendre ces mécanismes, il reste de nombreuses incertitudes. La principale concerne la phase de nucléation des premières particules de suie marquant le passage d'un système moléculaire à un système particulaire. En effet, la formation des suies est un mécanisme complexe mettant en jeu des centaines d'espèces différentes dans des milliers de réactions créant des entités chimiques de plusieurs millions d'atomes de carbone par agencement de molécules constituées uniquement de quelques atomes de carbone et d'hydrogène. C'est principalement pour cette raison qu'il n'existe pas encore à l'heure actuelle de modèle de cinétique chimique capable de rendre compte finement de ces mécanismes sur une large gamme de conditions expérimentales.

Les avancées de la communauté scientifique sur la compréhension des mécanismes de formation des HAP et des suies dans les flammes ont déjà fait l'objet de plusieurs revues détaillées. On peut citer à titre d'exemple celles de Richter **[Richter2000]**, de Frenklach **[Frenklach2002]** et de McEnally **[McEnally2006]**. Les principales étapes de ces mécanismes sont décrites dans les points ci-dessous.

III.1 Formation du premier cycle aromatique

La formation du premier cycle aromatique, à savoir le benzène, constitue la première étape dans le mécanisme de formation des suies. Le benzène se forme dans la flamme par réactions radicalaires de recombinaison de fragments d'hydrocarbures issus de la décomposition thermique de l'hydrocarbure de départ. Il existe 3 voies réactionnelles majoritaires possibles pour aboutir à la formation du benzène. La contribution de chaque cheminement dépend des conditions de flamme, principalement de la pression, de la température de flamme ainsi que de la composition de l'hydrocarbure de départ **[Richter2000]**.

La première voie de formation du benzène correspond à la réaction de recombinaison de radicaux alkylés de type C_4 avec de l'acétylène. En effet, Bittner et Howard **[Bittner1981]** proposent une réaction de recombinaison radicalaire de $n-C_4H_3$ (1-buten-3-yn-1-yl) avec de l'acétylène (C_2H_2) alors que Wang et Frenklach **[Wang1994]**, eux proposent l'addition d'acétylène sur le radical $n-C_4H_5$ (1,3-butadien-1-yl) :

 CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes



Les radicaux $\text{n-C}_4\text{H}_3$ et $\text{n-C}_4\text{H}_5$ sont obtenus par recombinaisons radicalaires de l'acétylène avec les radicaux éthyne (C_2H) [Frenklach1987] et vinyle (C_2H_3) [Cole1984] respectivement :



Ces voies de réactions (réaction I.2 et I.3) sont les voies les plus favorables pour la formation du benzène car d'une part celles-ci ne requièrent pas de transferts d'hydrogène d'un atome de carbone à un autre et d'autre part car l'acétylène est présent en forte concentration dans les flammes riches [McEnally2006].

La deuxième voie de formation du benzène passe par une recombinaison de radicaux carbonés de type C_3 , soit l'addition de deux radicaux propargyl (C_3H_3) d'après les travaux de Miller et Melius [Miller1992], soit par addition de propargyl et d'allyle (C_3H_5) d'après [Marinov1997] :



Les radicaux C_3H_3 et C_3H_5 sont obtenus par addition de radicaux type CH_x à de l'acétylène [Miller1992] :



 CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes



Les réactions de la deuxième voie de formation du benzène requièrent des réactions d'isomérisation ce qui peut rendre potentiellement leurs contributions plus faibles. Cependant, compte tenu du fait que ces espèces sont des radicaux relativement stables, présents en grande concentration et que la réaction d'isomérisation est favorisée par de faibles énergies d'activation, celles-ci se révèle également significative et peut s'avérer compétitive à la première voie de formation selon les conditions expérimentales [Lindstedt1996]. D'après la revue détaillée de Mc Enally, c'est d'ailleurs cette voie réactionnelle qui est prépondérante dans le cas de la combustion du méthane.

La troisième voie majoritaire de formation du benzène passe par recombinaison de radicaux de type C_5 avec le radical méthyl (CH_3). La principale réaction de cette voie est celle du radical cyclopentadienyl (C_5H_5) avec CH_3 [Melius1996], C_5H_5 provenant de la recombinaison d'un radical propargyl avec de l'acétylène [Frenklach2002]:



Cette troisième voie de formation du benzène est aussi prépondérante puisque d'une part, le radical cyclopentadienyl est relativement stable par résonance et d'autre part, le radical méthyl est relativement peu réactif en condition de flamme riche [McEnally2006]. Comme il a été précisé dans ce paragraphe, la contribution des 3 principales voies de formation du benzène est fortement dépendante de la composition de l'hydrocarbure, un récapitulatif des mécanismes de formation du benzène dans le cas de la combustion du méthane et des alcanes est présenté de manière schématique sur la Figure I.11.

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

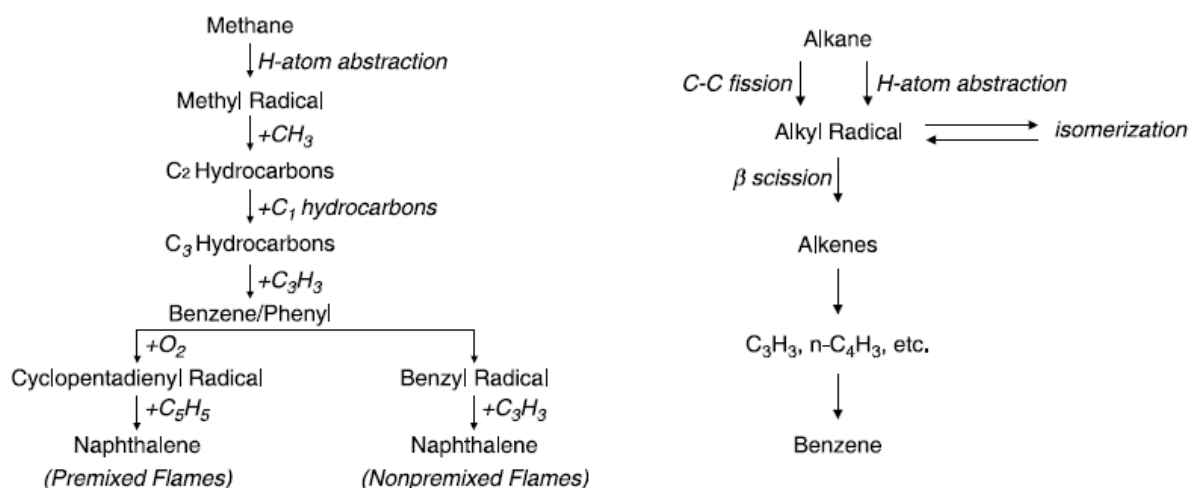


Figure I.11 : Schéma des voies de décomposition de l'hydrocarbure et de formation du benzène dans le cas du méthane (à gauche) et dans le cas d'un alcane (à droite) [McEnally2006]

III.2 Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Il existe différents mécanismes chimique permettant d'expliquer la formation des HAP dans les flammes.

III.2.1 Croissance des HAP par le mécanisme HACA

Parmi ceux-ci, le mécanisme HACA, acronyme de H-Abstraction C_2H_2 -Addition, qui a été introduit par Frenklach et Wang [Frenklach1991] est généralement admis comme étant la principale voie de formation des HAP. Ce mécanisme est une séquence répétitive de deux processus chimiques : l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur une espèce aromatique (en l'occurrence du benzène) par un atome d'hydrogène puis addition d'une molécule d'acétylène sur le radical formé. Cette addition forme une espèce chimiquement instable qui se stabilise par cyclisation après rupture d'une autre liaison C-H libérant un autre atome d'hydrogène. Après cette séquence il y a donc formation d'un nouveau cycle aromatique, la répétition de celle-ci conduit donc à la formation d'hydrocarbures aromatiques ayant un poids moléculaire de plus en plus important. Un schéma du mécanisme de formation des HAP suivant le mécanisme HACA est présenté sur la Figure I.12.

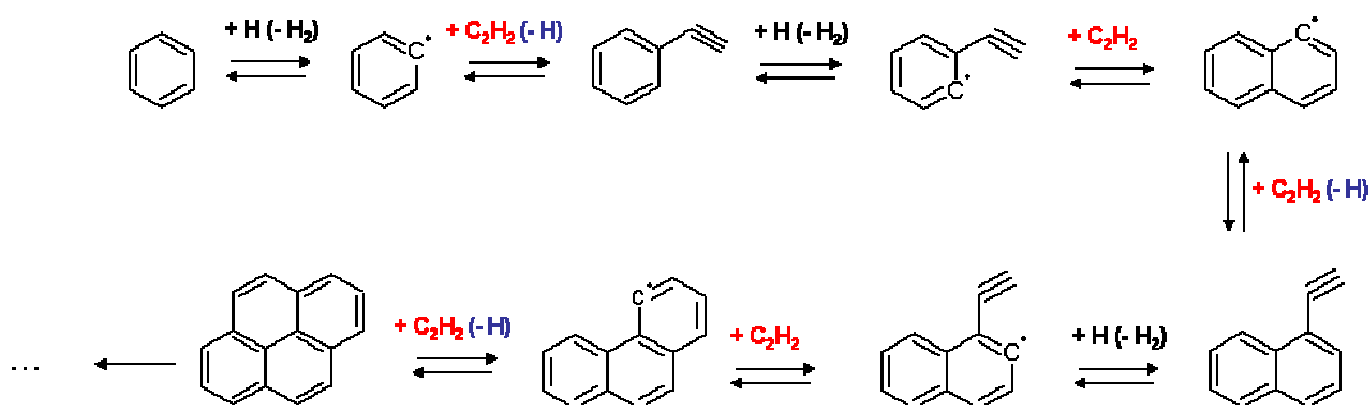


Figure I.12 : Schéma du mécanisme HACA [Wang1994]

III.2.2 Autres mécanismes de croissance des HAP

L'acétylène n'est pas la seule espèce envisagée comme molécule à l'origine de la propagation des cycles aromatiques. En effet, différentes études mettent en évidence que le mécanisme HACA ne permet pas à lui seul de rendre compte de la quantité totale de HAP formés [Castaldi1996a], [Braun-Unkloff1998]. D'autres espèces radicalaires telles que le méthyl, le propargyl, ou le cyclopentadienyl, ayant une structure stabilisée par résonance, sont susceptibles de participer à la croissance des HAP selon des mécanismes similaires à ceux mis en jeu dans la formation du benzène. Ainsi, Stein et al. [Stein1991] proposent la formation d'espèces aromatiques polycycliques via la contribution de cycles benzéniques substitués réagissant avec le radical propargyl (Figure I.13).

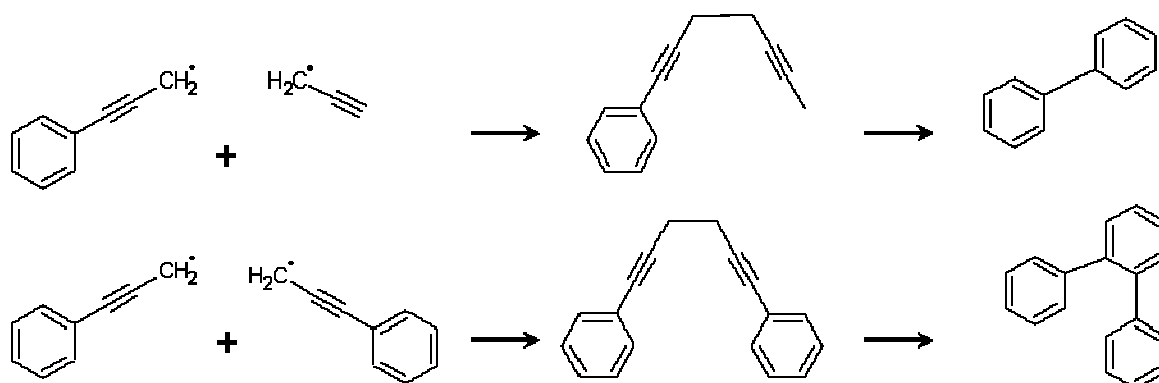
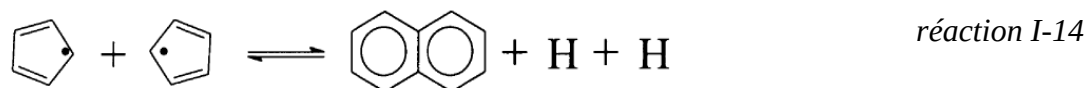


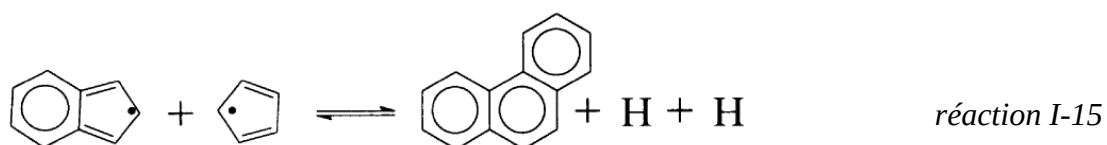
Figure I.13 : Formation d'espèces aromatiques polycycliques par recombinaison de cycle aromatique substitué avec du propargyl [Stein1991]

 CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

De leur côté, Castaldi et al. [Castaldi1996a] ont mis en évidence lors d'une étude sur la formation des HAP dans une flamme de méthane que ceux-ci pourraient être formés à partir du réarrangement de radicaux cyclopentadienyl. En particulier, ils suggèrent la formation du naphthalène à partir de la recombinaison de deux radicaux cyclopentadienyl :



De la même manière, le phénanthrène peut être formé à partir de l'addition de cyclopentadienyl sur un radical indenyl :



Une autre voie envisagée pour la croissance des HAP et la formation des particules de suie passerait par une phase ionique. En effet, plusieurs auteurs ont observé expérimentalement la présence de HAP sous forme ionique dans des flammes riches [Hayhurst1985], [Weilmünster1999]. Dans cette dernière publication, les auteurs indiquent que les HAP sous forme ionique proviennent de l'ionisation d'espèces aliphatiques et/ou oxygénés qui ensuite ionisent les HAP par réaction de protonation. Les mécanismes de croissance de ces ions HAP semblent similaires au mécanisme HACA pour les molécules neutres. La contribution des espèces ioniques dans la formation des HAP et des suies est encore mal connue car le manque de données thermodynamiques et cinétiques ne permet pas de les insérer dans les modèles cinétiques actuels. L'implication des espèces ioniques semble limitée et uniquement active pour des conditions de flamme bien spécifiques [Richter2000].

Plus récemment, D'Anna et al. [D'Anna2004] ont proposé un mécanisme de croissance des HAP par réactions entre HAP radicalaires et moléculaires basé sur l'abstraction d'un atome d'hydrogène à un HAP pour former un HAP radicalaire qui s'additionne ensuite avec un autre HAP moléculaire pour former une molécule aromatique plus lourde. Ce mécanisme de croissance se poursuit ensuite par la répétition de cette séquence qui produit des espèces aromatiques de poids moléculaires de plus en plus

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

importants (cf. Figure I.14). Outre la formation des HAP, ces auteurs ont également, à partir de ce mécanisme, développé un mécanisme cinétique détaillé capable de simuler la formation de particules dans une flamme de diffusion d'acétylène.

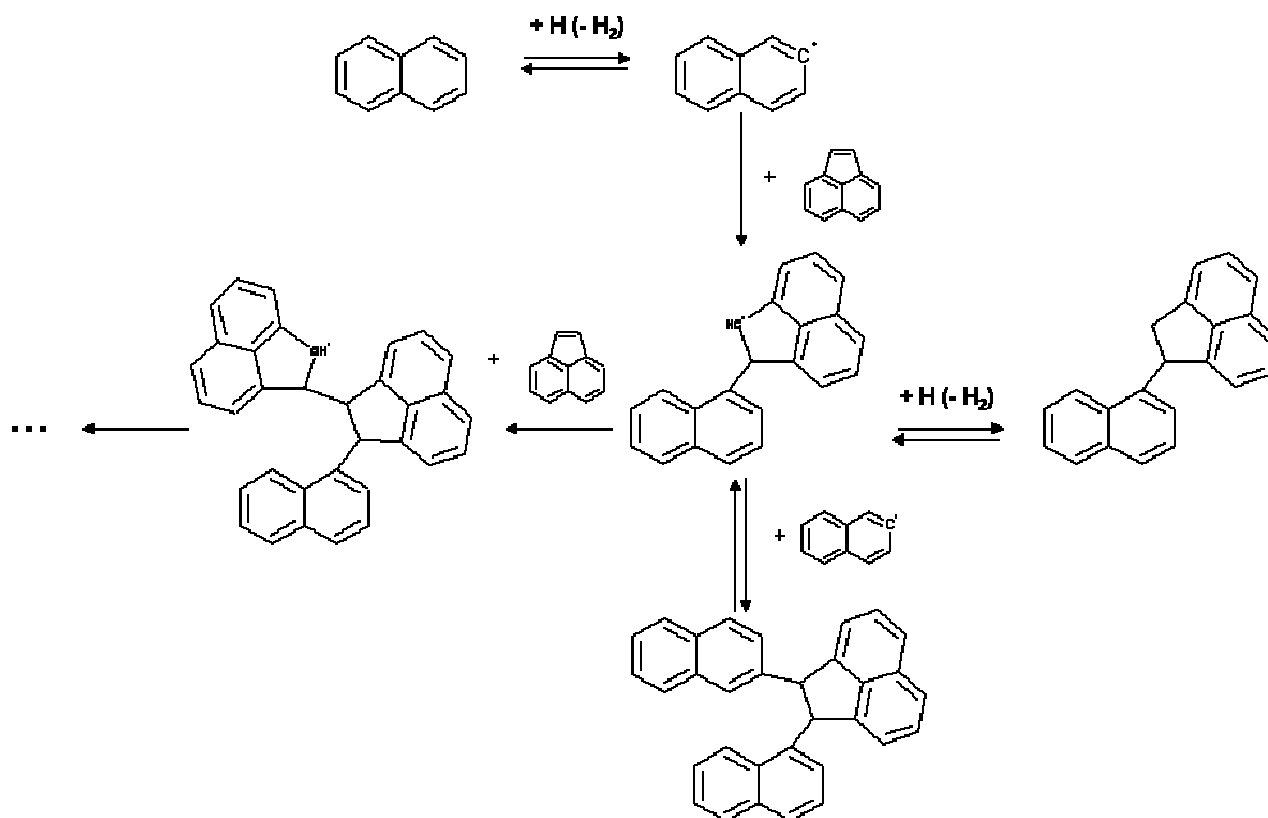


Figure I.14 : Schéma du mécanisme de croissance des HAP par réaction radicalaire [D'Anna2004]

III.2.3 Oxydation des HAP

L'oxydation des espèces aromatiques en phase gaz représente le principal processus compétitif à la croissance des HAP. Dans sa revue, Frenklach identifie l'oxygène moléculaire comme étant la principale espèce pouvant interférer avec les processus de croissance des HAP [Frenklach2002]. D'après des simulations numériques issues de travaux antérieurs sur des flammes laminaires de prémélange [Frenklach1987], l'oxydation par les radicaux OH serait moins importante. L'oxydation des espèces aromatiques a lieu préférentiellement avec de fortes concentrations en oxygène moléculaire en début de phase de croissance. En effet, l'oxygène moléculaire réagissant avec les espèces radicalaires diminue la concentration en atomes d'hydrogène. En conséquence, ceci ralentit la croissance des espèces aromatiques par le mécanisme HACA, ce processus étant gouverné par la production d'atome H. Le

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

mécanisme de croissance des suies étant par ailleurs similaire au mécanisme HACA, c'est pour cette même raison que les suies apparaissent en condition de flamme riche, pauvre en oxygène moléculaire et riche en atomes d'hydrogène.

L'oxydation des espèces aromatiques diminue la masse de carbone disponible pour la croissance de suies. Cependant d'autres mécanismes plus importants ont lieu bien avant la phase de croissance des HAP. En effet, d'autres espèces carbonées sont susceptibles de s'oxyder, notamment dans la zone précédant la formation des premiers cycles aromatiques où la concentration en oxygène moléculaire est très importante. Des simulations numériques relatives à la combustion de l'acétylène identifient l'oxydation de C_2H_3 comme étant l'étape clef entre la croissance des espèces carbonées et leurs oxydations [Frenklach1987].

III.3 Formation des particules de suie

La formation des premières particules de suie à partir d'espèces moléculaires présentes sous forme gazeuse est certainement l'étape réactionnelle la plus sujette à caution de la part de la communauté scientifique [Frenklach2002]. On trouve principalement deux grandes théories dans la littérature pour expliquer cette phase : la première qui est aussi la plus connue considérant les HAP comme précurseurs des particules de suie et la deuxième mettant en jeu les polyynes.

III.3.1 Formation des suies

III.3.1.1 Nucléation des suies

L'étape de nucléation des premières suies reste la phase réactionnelle la moins bien comprise du mécanisme de formation des suies dans les flammes. Les HAP sont considérés comme étant les composés précurseurs de la formation des suies [Richter2000]. Les premiers modèles [Frenklach1985] considéraient un mécanisme purement chimique. Au-delà d'une certaine taille, les HAP lourds formés selon le mécanisme HACA "transiteraient" vers un état solide. D'autres approches considèrent plutôt que les HAP au delà d'une certaine taille coalesceraient entre eux par le biais d'interactions de Van der Waals conduisant ainsi à la

 CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

formation de dimères. Puis, des collisions entre dimères et HAP ou d'autres dimères formeraient des clusters tridimensionnels composés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques en couches superposées **[Frenklach2002]**. Ces clusters possèderaient également des groupements fonctionnels à leur surface permettant une réactivité avec d'autres molécules tels que des HAP ou de l'acétylène, poursuivant simultanément le mécanisme HACA. Cette succession d'étapes expliquerait le passage d'un état gazeux à l'apparition d'une phase solide pour former ainsi les premiers nucléis de suie. Concernant la nature des dimères formés, Appel et al. **[Appel2001]** à partir de calculs de chimie quantique, proposent que la formation des premiers nucléis de suie provienne de la coalescence de HAP composés de 16 à 18 atomes de carbone. Comparant la stabilité thermodynamique de dimères de différents HAP en fonction de la température, ils concluent que le pyrène serait le plus petit HAP susceptible de former des dimères dans une flamme, ceux-ci étant stables d'un point de vue thermodynamique à haute température ($\cong 1500\text{K}$). Cependant, notons que dans une étude plus récente consacrée à l'étude de la dimérisation du pyrène dans un jet supersonique, Sabbah et al. **[Sabbah2010]** montrent que le dimère de pyrène ne peut être stable dans les conditions de flamme remettant en cause son rôle dans le processus de formation des suies.

Des calculs de plus en plus élaborés, basés sur la dynamique moléculaire sont développés afin de rendre compte de la nucléation et de la croissance des particules de suie dans les flammes. Par exemple, dans le cadre de l'étude d'une flamme à contre courant, Chung et Violi **[Chung2007]** dans une approche originale couplant la dynamique moléculaire et une méthode de calcul Monte Carlo (Atomistic Model for Particle Inception (AMPI) Algorithm) reproduisent correctement la zone de formation des suies et mettent en avant que les deux mécanismes évoqués précédemment sont corrélés à la température et à la concentration de HAP et de H. Ainsi, dans la zone de haute température, le mécanisme purement chimique de croissance des HAP apparaît satisfaisant alors que dans des zones moins chaudes de la flamme, il est nécessaire de considérer un mécanisme impliquant l'agglomération de nanoparticules et la coagulation de HAP à leur surface. Notons que Chung et Violi définissent les nanoparticules comme étant des molécules aromatiques lourdes (notées R_iH) contenant i cycles péricondensés.

Plusieurs études dans la zone de nucléation des suies ont permis de mettre en évidence la présence de particules semi-transparentes. On peut citer celles de **[Minutolo1998]** et de **[Sgro2001]** qui, combinant des mesures de fluorescence, de diffusion laser et d'extinction, ont

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

permis d'observer des particules carbonées de taille nanométriques appelé NOC (Nano Organic Carbon) détectables dans l'UV, transparentes dans le visible et ayant un diamètre compris entre 2 et 3 nm. Plus récemment, Bruno et al. **[Bruno2007]** ont affiné ces observations en distinguant, au sein d'une flamme éthylène/air par fluorescence anisotrope résolue en temps, deux types de particules : Les premières ayant un diamètre compris entre 1 et 1,5 nm, fluorescent dans le domaine de l'UV, les deuxièmes de diamètres supérieurs à 2 nm émettant dans le domaine du visible. Concernant la structure de ces particules, D'Anna et al. **[D'Anna1994]** indiquent que celles-ci seraient principalement constituées d'assemblage de HAP à 2 ou 3 cycles. En étudiant la structure des particules de suie prélevées dans une flamme d'éthylène et analysées par couplage de technique de désorption laser et de spectrométrie de masse, Dobbins et al. **[Dobbins1998]** mettent en évidence que les particules de suie pourraient être composées de stabilomères constitués de 6 cycles aromatiques. Ils observent également la présence de structures plus lourdes aux alentours de 500 u.m.a correspondant à des aromatiques à 12 cycles et pouvant être les espèces à l'origine de la formation des premières particules de suie. Récemment, la technique de désorption laser/ionisation laser/ spectrométrie de masse a également été utilisée dans le cadre d'un travail de thèse **[Faccinetto2009]** en collaboration entre notre laboratoire et le laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (Phlam). L'application de cette technique sur des échantillons prélevés dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr) qui représente notre flamme de référence de la présente étude a permis de mettre en évidence que l'apparition des premières particules de suie détectées par LII était coïncidente avec l'apparition de HAP lourds de masse > 300 u.m.a. Par contre, en amont de la formation des suies, seuls des HAP contenant au plus 7 cycles sont observés.

III.3.1.2 Croissance des suies

- **Croissance de surface**

La phase de nucléation conduit à la formation de nombreux nucléis de suie qui cependant ne constituent qu'une faible proportion de la masse totale de suie formée dans une flamme (seulement 3% de la masse totale de particules carbonées dans une étude de Bockhorn et al. sur des flammes de propane **[Bockhorn1986]**). Selon ces auteurs, après la phase de nucléation, le nombre de particules formées n'augmente plus et le mécanisme de formation

 CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

des suies change complètement au profit de l'augmentation de taille des particules de suie présentes. Le principal mécanisme de croissance en taille des particules de suie est l'étape de croissance de surface. Celles-ci s'effectue par le biais de réactions de surface hétérogènes entre les sites actifs présents à la surface des particules et les espèces hydrocarbonées présentes en phase gazeuse. Ce processus conduit à l'augmentation du diamètre des particules de suie et en conséquence à une augmentation de la masse et de la fraction volumique de suie. L'espèce principale à l'origine de ce mécanisme est l'acétylène, les réactions chimiques étant similaires à celles mises en jeu lors de la formation des HAP par le mécanisme HACA **[Frenklach2002]**, **[Richter2005]**. Cependant, d'autres espèces sont susceptibles de participer au mécanisme de croissance de surface telle que les espèces aromatiques et plus particulièrement les HAP. Dans une étude sur la contribution de l'acétylène et des HAP sur la croissance des suies dans une flamme d'éthylène, Benish et al. **[Benish1996]** indiquent que non seulement les HAP sont présents en concentration suffisante pour participer à la croissance de surface des suies mais également que le coefficient de collision entre les suies et les HAP est 5000 fois plus important que celui entre les suies et l'acétylène. Ils en déduisent que dans le cas d'une flamme d'éthylène, la participation des HAP serait majoritaire, contribuant à 95% de la croissance de surface des suies. Plusieurs auteurs **[Haynes 1982]**, **[Bockhorn1984]**, **[Bockhorn1986]**, **[Kellerer2000]** ont mis en évidence que la croissance de surface des suies suit une loi cinétique de premier ordre de cette forme :

$$\frac{df_v}{dt} = k_{SG} (f_v^\infty - f_v) \quad \text{équation I-6}$$

avec k_{SG} : la constante de croissance de surface des suies (s^{-1})

f_v^∞ : la fraction volumique de suie maximale

Cette équation n'exprimant qu'une approche phénoménologique de la croissance des particules de suie, celle-ci ne contient aucune dépendance aux concentrations d'espèces présentes dans la flamme. Les valeurs de k_{SG} ne dépendent que des conditions expérimentales et varient donc selon le type d'hydrocarbure. A titre d'exemple, **[Bockhorn1984]** dans des flammes de propane et d'acétylène, a mesuré des valeurs de k_{SG} comprises entre 100 et 200 s^{-1} . Notons que celle-ci peut augmenter fortement et dépasser 4500 s^{-1} pour des carburants plus lourds **[Kellerer2000]**.

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

- **Processus de vieillissement de surface des suies ou "surface aging"**

La croissance de surface des suies suivant un processus similaire au mécanisme HACA, l'augmentation de la taille des particules de suie s'accompagne d'une augmentation du ratio C/H des suies. En conséquence, ce mécanisme de croissance est limité par deux principaux facteurs relatifs à l'étape d'abstraction d'hydrogène [Frenklach1994] : la concentration en atomes d'hydrogène dans la phase gazeuse et le nombre de sites actifs occupés par des atomes d'hydrogène susceptibles d'entretenir le processus de croissance. En effet, une diminution de la quantité d'hydrogène atomique dans la flamme ralentit le mécanisme HACA alors que la diminution du nombre de sites actifs réduit l'activité de surface des suies [Frenklach2002]. Ce phénomène correspond à un vieillissement de surface (ou "Surface aging") dans lequel s'opère une graphitisation progressive des particules de suie par réduction du nombre de sites actifs, élimination des groupements fonctionnels présents à la surface ainsi que des phénomènes de cyclisation qui conduisent à des alignements d'aromatiques polycycliques sous forme de couches. Cette étape correspond au passage des suies dites jeunes ayant une structure plutôt amorphe à des suies dites matures structurées selon le modèle des sphérules présenté dans le paragraphe II.2.2.

III.3.1.3 Coagulation et agglomération de suies

La coagulation des particules de suie est un processus physique ayant lieu en même temps que le processus de croissance et de vieillissement de surface. Dans cette étape, les nombreuses particules fines de suie entrent en collision entre elles puis fusionnent pour former des particules plus grandes gardant leur forme sphérique [Frenklach2002]. Le phénomène de coagulation entraîne à la fois une augmentation de la taille des particules tout en diminuant leur nombre sans toutefois changer la masse totale de particules carbonées et donc ne modifie pas la fraction volumique de suie. La structure des particules formées dépend de la contribution des phénomènes de coagulation et de réaction de surface. En effet, si la particule de suie a une surface trop importante ou si la déposition de matière est trop lente, les réactions de surface ne sont pas assez rapides pour structurer les particules qui perdent leur aspect sphérique. La coagulation des particules de suie s'effectue donc en début de combustion où les suies sont jeunes, la vitesse de coagulation diminuant rapidement au cours de la croissance des suies. En fin de processus de croissance des suies, le nombre de particules

 CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

de suie diminue sensiblement, les particules de suie matures s'agglomèrent pour former des structures ressemblant à des chaînes de sphérules, c'est l'étape d'agglomération où ces chaînes forment ce que l'on appelle des agrégats de suie dont la structure est de type fractal [Haynes1982]. Les conditions de transitions entre l'étape de coagulation et d'agglomération restent mal connues [Frenklach2002]. Plusieurs voies sont possibles : la première considère que l'agglomération commence quand les réactions de surface sont trop lentes pour former des particules sphériques. Une deuxième voie propose que les particules de suie soient produites simultanément par réaction de surface et de coagulation et que l'agglomération des particules ne commence qu'après l'arrêt du processus de croissance de surface. Le mécanisme de croissance des particules de suie est donc un processus complexe dans lequel les différents régimes (croissance de surface, vieillissement de surface, coagulation, agglomération) peuvent se produire de manière simultanée et/ou consécutive selon les conditions de la combustion (voir Figure I.15). Ce mécanisme amène à la formation de particules de suie mature agencées sous forme de chaînes pour former ainsi des agrégats de suie pouvant contenir plusieurs centaines de sphérules, ce qui représente des structures carbonées composées de millions d'atomes de carbone.

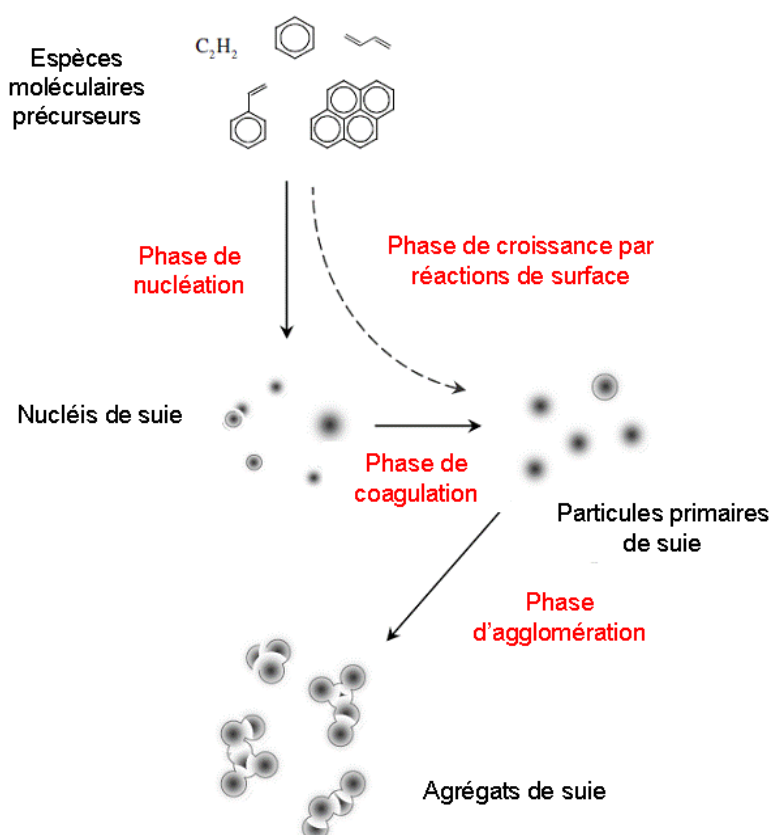


Figure I.15 : Mécanisme de croissance des particules de suie [Faccinnetto2009]

III.3.2 Théorie des polyynes

Les polyynes appelés également polyacétylènes sont des polymères d'acétylène se présentant sous la forme de molécules linéaires de formule brute $C_{2n}H_2$ (avec $n = 2, 3, 4, \dots$). Dans cette théorie, la formation des suies se décompose en trois étapes, représentées sur la Figure I.16 [Krestinin1998]:

- L'étape de polymérisation dans laquelle la dégradation de l'hydrocarbure de départ conduit à la formation de molécules d'acétylène qui, par polymérisation, forment des polyacétylènes.
- L'étape de croissance des polymères où l'addition de polyacétylènes et de radicaux insaturés mène à la formation d'espèces hydrocarbonées cycliques et polycycliques représentant le noyau de départ des suies.
- L'étape de formation du carbone pyrolytique qui correspond à la graphitisation de ces espèces hydrocarbonées polycycliques et donne naissance aux premières particules de suie.

La croissance des suies se fait ensuite après répétition de ces étapes à partir d'un site radicalaire présent à la surface de la particule primaire de suie.

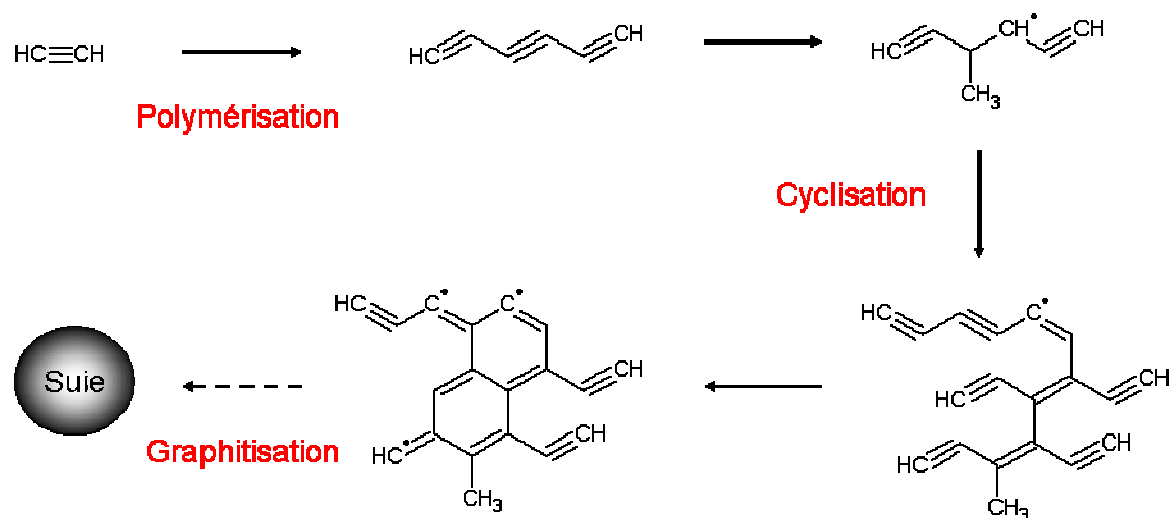


Figure I.16 : Mécanisme de formation des suies selon la théorie des polyacétylènes (d'après [Krestinin1998])

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

Selon Krestinin, les polyynes sont des espèces présentes dans la flamme de manière importante qui pourraient correspondre notamment à la matière condensée de couleur jaune brun observée dans certaines études expérimentales [D'Alessio1992]. Ces espèces condensées ont une masse moléculaire comprise entre 300 et 3000 u.m.a et possèdent une structure proche de celle des suies. D'Anna et al. [D'Anna1994] indiquent que ces espèces sont des particules de petites tailles, transparentes dans le visible mais détectables dans le domaine de l'UV. D'après ces auteurs, ces particules sont principalement composées de petits HAP de 2 à 3 cycles connectées par des liaisons aliphatiques voire oxygénées, assimilables à des composés formés par polymérisation. Cependant, il existe relativement peu de données expérimentales étayant ce modèle. Ainsi, cette théorie est généralement considérée comme une voie réactionnelle complémentaire à celle mettant en jeu les HAP. Krestinin indique d'ailleurs des connections entre les deux théories, validant la théorie des HAP pour la nucléation des suies [Krestinin1998] et privilégiant celle des polyynes pour la croissance de surface des suies [Krestinin2000].

III.3.3 Oxydation des suies

La présence d'espèces oxydantes peut contrebalancer la croissance des suies par le biais de réactions d'oxydation et engendrerait ainsi une diminution de la quantité de suie formée. Stanmore et al. [Stanmore2001] proposent une synthèse générale des mécanismes d'oxydation des particules de suie. Ils indiquent que selon les conditions, les oxydants des suies peuvent être l'oxygène, le radical OH, l'eau, le dioxyde de carbone et les oxydes d'azote. Les réactions d'oxydation des suies sont des réactions hétérogènes de surface entre les sites actifs présents à la surface des suies et les espèces oxydantes qui provoquent une diminution de la masse de particule de suie au profit de la formation de CO et de CO₂ sans toutefois réduire le nombre de particules. Les espèces oxydantes principalement présentes dans les flammes sont le radical OH, l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire. Neoh et al. [Neoh1985] mettent en évidence la forte implication du radical OH. Concernant O₂, ces mêmes auteurs indiquent que bien que celui-ci ne représente qu'une réactivité intrinsèque très faible en comparaison du radical OH, il peut infiltrer plus aisément les pores des particules de suie et provoquer des réactions d'oxydation interne. L'effet de l'oxygène moléculaire sur la formation des suies peut toutefois s'avérer variable. A faible concentration, celui-ci participe

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

à l'abstraction d'atome d'hydrogène à la surface des particules de suie formant des sites radicalaires promouvant ainsi la formation des particules de suie. Inversement, des concentrations élevées à un stade précoce du processus de combustion réduisent la quantité de carbone disponible pour la croissance des suies [Leusden2000]. Pour l'atome d'oxygène, l'efficacité de collision est similaire à celui de OH, leur contribution dépendra donc de leur concentration [Vierbaum2002]. Ainsi, dans des flammes de prémélange benzène/O₂/Ar à P = 5,5 kPa, Richter et al. [Richter2005] ont calculé que la contribution de O était négligeable par rapport à celle de OH.

IV Conclusion

Nous avons vu que l'étude des HAP et des particules de suie formés par les phénomènes de combustion est une thématique de recherche pluridisciplinaire tant sur le plan chimique en ce qui concerne leur mécanismes de formation dans les flammes que sur le plan environnemental et sanitaires afin de comprendre leur devenir en tant que polluants. Notre thématique de recherche sur les HAP et les suies a pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine de la formation des HAP et des suies dans les flammes. C'est un thématique de recherche complexe car la flamme est un milieu d'étude complexe où non seulement les espèces sont très nombreuses et fortement réactives entre elles, mais celle-ci s'avère être pour la plupart difficiles à mesurer car présentes en faibles concentrations. Nous présentons donc dans le chapitre II, les principales techniques analytiques et spectroscopiques de mesure des espèces aromatiques dans les flammes et notamment dans les flammes riches qui constitue notre domaine d'étude.

Chapitre II : Etude bibliographique des méthodes de détection des espèces aromatiques dans les flammes

Une flamme étant un milieu complexe très réactif, son étude nécessite la mise en œuvre de nombreuses techniques expérimentales pour aboutir à une compréhension fine des réactions chimiques mises en jeu. Les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'analyse d'une flamme peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes analytiques par prélèvement et les méthodes optiques. L'objectif de ce chapitre est de présenter les principales techniques d'analyse permettant la détection des espèces aromatiques dans les flammes. En premier lieu, nous décrirons un bilan des techniques de mesure analytiques par prélèvement. Nous présenterons dans un deuxième temps les techniques spectroscopiques dont la méthode de fluorescence induite par laser en expliquant les principales applications actuelles quant à la détection des HAP dans les flammes. Le lecteur intéressé pourra se référer aux revues de [KohseHoinghaus2005] et [McEnally2006] pour plus de détails concernant la mise en œuvre de ces techniques pour l'analyse de structure de flamme.

I Détection des espèces aromatiques par des techniques analytiques

Les principales techniques analytiques de mesure d'espèces dans les flammes sont les méthodes chromatographiques en phase gaz (Gas Chromatography (GC)) ou en phase liquide (High Performance Liquid Chromatography (HPLC)) et les méthodes par spectrométrie de masse (Mass Spectrometry (MS)). Ce sont des techniques d'analyse ex-situ qui nécessitent un prélèvement préalable des espèces dans les flammes. Elles ont pour principaux avantages d'être sélectives et quantitatives pour la plupart des espèces carbonées difficilement détectables par des techniques spectroscopiques.

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

I.1 Perturbations liées au prélèvement par sonde**I.1.1 Types de sonde de prélèvement**

Les techniques de mesure par prélèvement sont par définition des méthodes intrusives et peuvent conduire à des modifications des propriétés de la flamme **[Biordi1977]**, **[Knuth1995]**, **[Hartlieb2000]**, **[Struckmeier2009]**. Les perturbations liées à l'utilisation d'une sonde de prélèvement induisent :

- Des modifications des propriétés hydrodynamiques de la flamme qui peuvent conduire à un phénomène d'attachement de la flamme sur les parois de la sonde.
- Des perturbations thermiques dues au fort gradient de température entre la flamme et la sonde avec création d'un puit de chaleur et de radicaux.
- Des perturbations dans la diffusion des espèces réactives des gaz brûlés vers les gaz frais.
- Des modifications de la composition chimique des gaz par réactivité des espèces avec la paroi intérieure de la sonde.

Les effets intrusifs sont très variables et dépendent de la nature et de la forme de la sonde mais également de la position de la sonde par rapport au brûleur. Il existe deux principaux types de sonde de prélèvement représentés sur la Figure II.1 : les microsondes et les cônes de prélèvement. Les microsondes de prélèvement sont en général constituées de matériaux inertes aux espèces chimiques à hautes températures comme le quartz. Ces sondes peuvent également faire l'objet d'un traitement chimique ou encore être couvertes de revêtements pour limiter au maximum la réactivité des espèces à la sonde. A titre d'exemple, on peut citer la passivation de la sonde par désactivation dans un bain de soude (à 10 mol.L⁻¹) puis dans un bain d'acide nitrique (à 10 mol.L⁻¹) et d'un traitement supplémentaire de l'extrémité de la sonde par un bain d'acide fluorhydrique effectuée dans les travaux de thèse de **[Decottignies2000]**. La principale différence entre les deux types de sonde concerne leur géométrie. La microsonde se présente sous la forme d'un tube prolongé par un sommet très effilé ayant un angle très faible alors que le cône de prélèvement possède un angle au sommet beaucoup plus important, en général compris entre 40 et 60°.

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

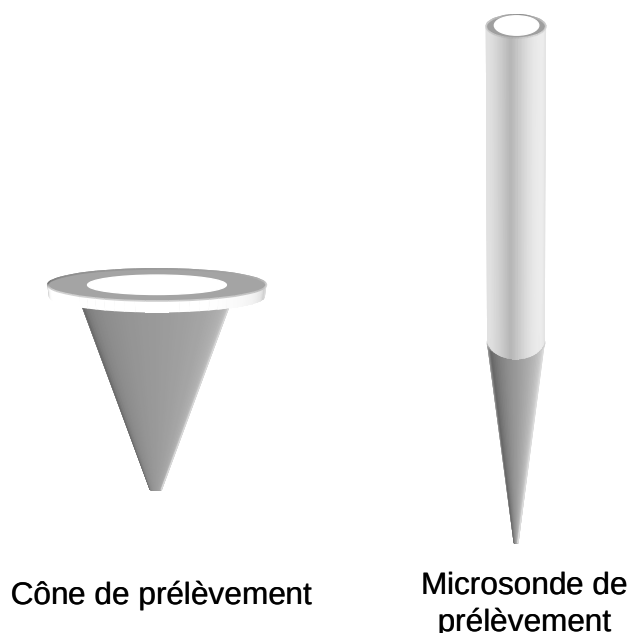


Figure II.1 : Vue schématique des différents types de sonde de prélèvement

Le cône de prélèvement entraîne des perturbations hydrodynamiques et thermiques plus importantes. Ce type de sonde est utilisé dans le cadre d'analyse de spectrométrie de masse par faisceau moléculaire. Dans ce cas, l'angle large au sommet permet une détente isentropique des gaz par fort gradient de pression générant le faisceau moléculaire. Dans cette configuration, il est possible d'étudier à la fois les espèces stables et radicalaires. Par conséquent, le prélèvement ne modifie pas directement la composition chimique du gaz prélevé mais la perturbation thermique peut influencer la structure du milieu réactionnel en aval du cône de prélèvement. Le prélèvement par cône est utilisé dans le cadre d'analyse en spectrométrie de masse par faisceau moléculaire dont le principe est explicité plus loin dans ce paragraphe. Dans le cas de la microsonde, les perturbations hydrodynamiques et thermiques sont beaucoup plus faibles. Cependant, la forme étroite de la sonde induit des réactions de recombinaisons entre radicaux. Son utilisation ne permet donc pas l'analyse d'espèces radicalaires. Pour ce qui concerne les espèces stables, on considère généralement, du fait de l'abaissement de température dans la sonde lors du prélèvement, que leur réactivité est négligeable.

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

I.1.2 Techniques de prélèvement par microsonde

Plusieurs techniques permettent de limiter les possibilités de recombinaisons chimiques entre espèces stables. Une première méthode consiste à diluer fortement les espèces prélevées immédiatement après leur extraction de la flamme par un gaz inerte (He) [Cain2010]. Une deuxième solution peut être de diminuer de manière drastique la pression des espèces prélevées dans la sonde par rapport à la pression de la flamme [Grotheer2009]. Ce type de prélèvement est très utilisé pour l'analyse par GC, GC/MS ou encore spectroscopie infrarouge. Malgré les perturbations liées à l'utilisation de sonde de prélèvement, ce type de dispositif est couramment utilisé pour l'étude de flammes, notamment les flammes riches et/ou suitées qui rendent l'utilisation de techniques de diagnostic laser plus délicates à mettre en œuvre. Dans le cas des analyses chromatographique en ligne, la sonde de prélèvement est chauffée soit par un fluide caloporteur [Senkan1996], [Castaldi1996a], soit par une résistance chauffante de manière à réduire la condensation des espèces sur les parois internes de la sonde et le long de la ligne de prélèvement. La pression de prélèvement est généralement faible dans le but de minimiser les possibilités de condensation [Huang1996]. Plusieurs groupes utilisent également des filtres en laine de quartz ou en téflon pour piéger les particules de suie avant l'injection des espèces dans le chromatographe de manière à éviter la dégradation des colonnes chromatographiques par les suies [Melton2000]. Dans certains cas, les gaz sont prélevés en régime de flux continu (flux iso-cinétique), c'est-à-dire que la vitesse de prélèvement des gaz est similaire à la vitesse des gaz dans la flamme, de manière à limiter les perturbations de flux de la flamme. Certains travaux font état d'analyse hors ligne où les espèces condensées volontairement dans la ligne et dans le filtre par piégeage à froid sont ensuite lavées par un solvant organique, le plus souvent du dichlorométhane (DCM), pour être ensuite analysées ex situ par HPLC et spectroscopie IR [Benish1996], [Ciajolo1998], [Ciajolo2001].

I.2 Analyse des espèces aromatiques par chromatographie

Le principe de la chromatographie repose sur l'injection des espèces dans une colonne chromatographique dont le rôle est de séparer les molécules par rétention plus ou moins importante de chaque espèce, cette séparation étant fonction de l'affinité de l'espèce avec la phase stationnaire contenue dans la colonne. La détermination des espèces en fonction du

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

temps de rétention est faite par comparaison avec le temps de rétention de composés purs. La quantification des espèces est obtenue par comparaison des aires de chaque pic d'élution avec ceux de mélanges de composés purs de concentrations connues. Notons que pour l'analyse de structure de flamme à basse pression, la phase de prélèvement peut s'accompagner d'une étape de pré-concentration par compression des espèces avant leur injection dans le chromatographe. En sortie du GC sont placés différents détecteurs permettant l'analyse des espèces gazeuses. De nombreuses études sur les flammes riches **[Castaldi1996b]**, **[Melton1998]** utilisent un détecteur à conductivité thermique (Thermal Conductivity Detector (TCD)) dont la variation de tension au passage des composés permet la séparation des espèces par différence de conductibilité de chaque composé. D'autres groupes de recherche **[Ciajolo1996]**, **[Ergut2007]**, **[Gueniche2009]** mesurent les espèces grâce à un détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector (FID)). Cette étude consiste à ioniser les espèces à travers une flamme et à recueillir le courant induit par cette ionisation à l'aide de deux électrodes. La différence de courant induite par cette ionisation est fonction du type de molécule et peut être calibrée à partir de mélanges de concentrations connues. Les détecteurs FID et le TCD sont peu utilisés pour la détection des espèces aromatiques. Celles-ci servent principalement à la détection d'espèces majoritaires telles qu'O₂, H₂, H₂O, CO, CO₂ et des espèces aliphatiques de type C₁ à C₅. Cependant, quelques études dont celles de **[Ergut2007]** et **[Gueniche2009]** font état de la mesure d'espèces aromatiques monocycliques de type C₆ et C₇ par ces techniques. Gueniche et al. ont ainsi pu obtenir le profil de fraction molaire du benzène et du toluène d'une flamme de méthane stabilisée à basse pression et dopée avec des hydrocarbures insaturés avec une limite de sensibilité de l'ordre du ppm pour le benzène et d'environ 0,2 ppm pour le toluène (cf. Figure II.2).

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

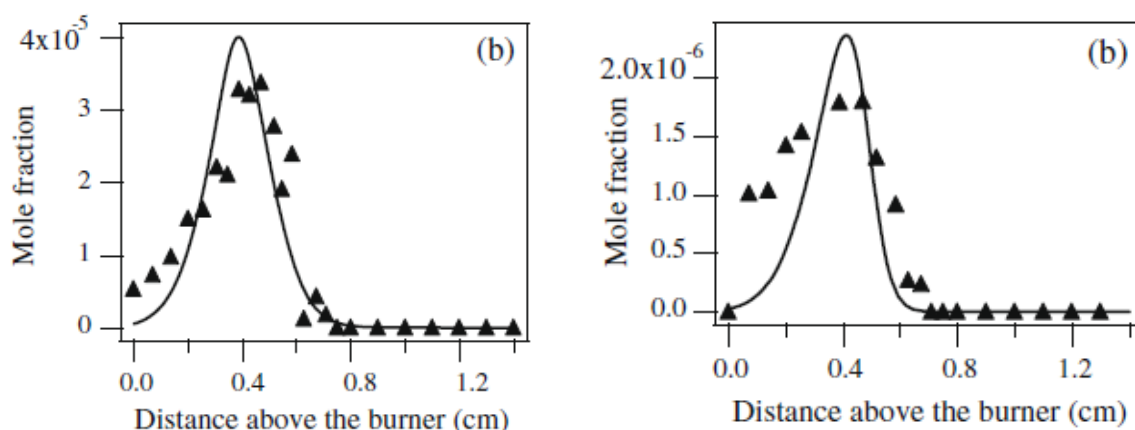


Figure II.2 : Profils de fraction molaire du benzène (A gauche) et du toluène (A droite) mesurés dans une flamme de méthane dopées par du 1,3butadiène stabilisée à basse pression issu des travaux de [Gueniche2009]

Ergut et al. ont quant à eux tracé les fractions molaires d'espèces aromatiques du benzène au benzo(g,h,i)fluoranthène pour 5 hauteurs dans une flamme d'éthylbenzène pour différentes richesses de mélange avec une sensibilité également de l'ordre du ppm. Concernant les mesures par HPLC, celles-ci s'effectuent après lavage complet de l'ensemble du dispositif d'extraction des espèces à savoir la sonde de prélèvement et la ligne de transfert par un solvant. Ainsi, [Benish1996] a pu identifier, dans une flamme riche de prémélange éthane/air à $P = 1 \text{ atm}$, 26 HAP allant du naphthalène ($M = 128 \text{ u.m.a}$) à l'ovalène ($M = 398 \text{ u.m.a}$). Dans cette étude, les profils de fraction molaire n'ont pas été déterminés cependant il a été possible d'estimer les pourcentages massiques des HAP majoritaires détectés.

La chromatographie, que ce soit en phase liquide ou en phase gaz, ne permet pas d'accéder à elle seule à une mesure quantitative de HAP lourds dans une flamme. Ceci probablement liée d'une part à la difficulté d'extraction et d'élution de ces espèces et d'autre part par les faibles concentrations en HAP lourds, inférieure au seuil de sensibilité de cette technique. Le couplage de la chromatographie en phase gaz avec la spectrométrie de masse facilite l'identification des espèces [Huang1996], [Melton2000], [Kitajima2005]. Le principe de cette technique est explicité dans le paragraphe suivant.

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

1.3 Analyse des espèces aromatiques par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique qui permet la séparation des espèces selon leur rapport de leur masse sur la charge. Un spectromètre de masse est composé d'une source ionisante et d'un analyseur. L'ionisation des espèces s'effectue principalement soit par impact électronique (Electron Impact Mass Spectrometry (EI/MS)), soit par photoionisation (PhotoIonization Mass Spectrometry (PI/MS)) ou soit par ionisation chimique (Chemical Ionization Mass Spectrometry (CI/MS)). Dans le cas d'ionisation par impact électronique, les espèces prélevées dans la flamme sont soumises à un bombardement d'électron, qui par collision, ionise les espèces. La probabilité d'ionisation d'une espèce étant proportionnelle à l'énergie des électrons, la sensibilité de ce type de dispositif est donc liée à l'énergie des électrons. Cependant, pour de fortes énergies, des processus de fragmentation d'espèces peuvent apparaître rendant difficile l'interprétation du spectre de masse d'un mélange gazeux puisqu'il est impossible de différencier les espèces provenant de l'ionisation des fragments d'un composé eux-mêmes ionisés. Ce type d'analyse nécessite donc un compromis entre une énergie suffisante pour obtenir une bonne sensibilité tout en ayant une énergie assez faible pour limiter les fragmentations de certaines espèces. L'ionisation photonique est une technique très similaire à l'impact électronique mais qui fait intervenir un bombardement de photons pour ioniser les espèces. Dans ce cas, les photons sont générés par une source lumineuse dont la longueur d'onde est choisie de manière à avoir une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation des espèces étudiées. Notons que la photoionisation peut également occasionner des problèmes de fragmentation d'espèces.

Deux principaux types d'analyseur sont utilisés pour la détection des espèces aromatiques dans les flammes, l'analyseur quadripolaire (Quadrupole Mass Spectrometer (QMS)) et l'analyseur à temps de vol (Time Of Flight Mass Spectrometer (TOF/MS)) dont les schémas de principe sont présentés sur la Figure II.3. L'analyseur quadripolaire permet une séparation des ions selon le rapport m/z par application d'une tension au niveau du quadripôle. Ainsi, chaque valeur de tension permet d'isoler des ions ayant un certain rapport m/z . L'analyseur à temps de vol repose sur la mesure du temps de vol d'un ion soumis à une tension préalable pour parcourir une distance donnée. Ainsi, la séparation des ions selon le rapport m/z est effectuée par rapport à leur vitesse acquise pendant la phase d'accélération. La résolution de ce type d'analyseur est toutefois limitée puisque les ions identiques ayant même

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

vitesse initiale peuvent apparaître à des temps différents selon leur position initiale dans l'analyseur. Ce problème peut être résolu par l'utilisation du mode réflectron [Weilmunster1999], [Siegmann2000], [Keller2000], [Kasper2007]. En mode réflectron, un miroir électrostatique impose un champ électrique qui modifie la trajectoire des espèces ionisées. Les ions entrent dans le réflectron et ressortent avec une vitesse et une direction opposée à la direction initiale. Les ions énergétiques étant plus pénétrants, ceux-ci auront donc un temps de vol plus long. De cette façon, tous les ions de même m/z apparaissent en même temps. L'utilisation du réflectron apporte une amélioration en terme de résolution et donc de sensibilité puisque la dispersion en temps des espèces est réduite.

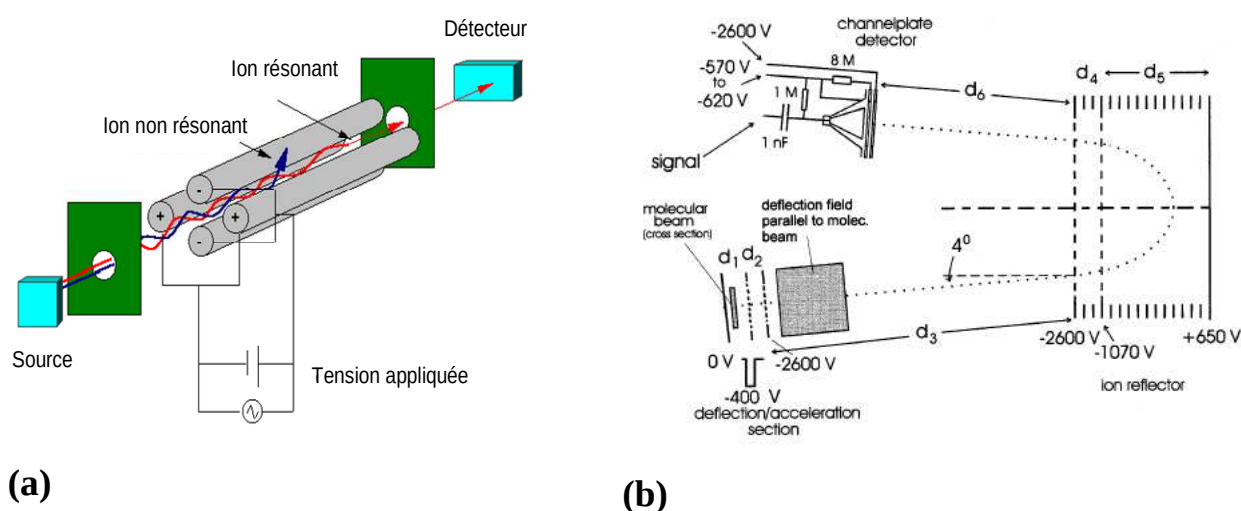


Figure II.3 : Schéma d'un spectromètre de masse quadripolaire (a) et d'un spectromètre de masse à temps de vol utilisant un mode réflectron (b) [Weilmunster1999]

I.3.1 Mesure par TOF/MS

L'utilisation de la technique TOF/MS permet d'améliorer la détection pour des HAP plus lourds du fait de la meilleure sensibilité et résolution de cette technique. Ainsi, cette technique permet l'observation de HAP de poids supérieurs à 300 u.m.a. Hepp et al. [Hepp1995] ont pu identifier dans une flamme laminaire de diffusion 13 espèces aromatiques allant du benzène (78 u.m.a) au circobiphenyl ($M = 472$ u.m.a) et tracer les profils relatifs (non quantitatifs) pour 9 de celle-ci (cf. Figure II.4). Le problème majeur reste la quantification des profils qui est soumise aux mêmes problèmes que les mesures par GC/MS. Malgré cela, l'utilisation de ce type de dispositif permet une sélectivité en masse pour une

 CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

plus large gamme de masse moléculaire. En effet, nous pouvons citer Siegmann et al. [Siegmann2000] qui ont pu identifier des HAP très lourds jusqu'à 788 u.m.a (HAP de formule brute $C_{64}H_{20}$) dans une flamme laminaire de diffusion de méthane. Ainsi, ce type d'analyse permet d'avoir une meilleure connaissance des structures aromatiques des différents HAP présents dans une flamme. La technique de TOF/MS permet donc d'accéder à la mesure sélective par unité de masse mais non quantitative de HAP lourds.

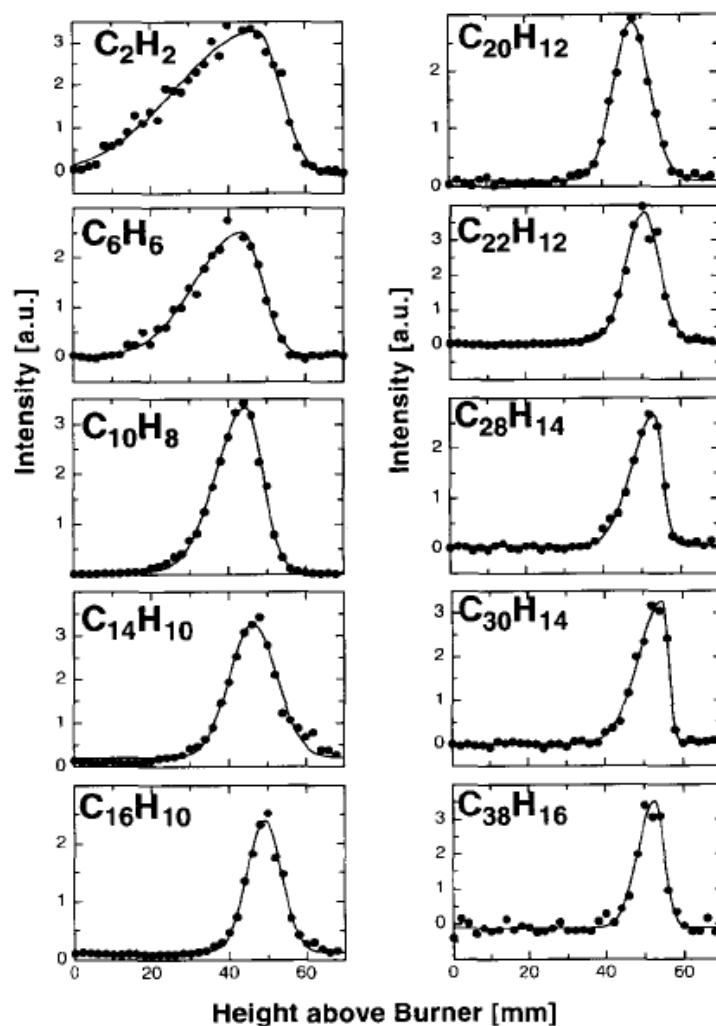


Figure II.4 : Profils relatifs d'évolution de 9 espèces aromatiques par TOF/MS dans une flamme CH_4/Ar à $P = 1 \text{ atm}$ issus des travaux de [Hepp1995]

I.3.2 Mesure par spectrométrie de masse à faisceau moléculaire

La spectrométrie de masse peut être associée à un prélèvement par cône puis refroidissement par création d'un faisceau moléculaire. C'est la technique de spectrométrie de

 CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

masse à faisceau moléculaire (Molecular Beam Mass Spectrometry (MBMS)). L'utilisation du faisceau moléculaire permet d'une part de limiter les variations de composition chimique du mélange pendant le prélèvement et d'autre part de pouvoir étudier les espèces radicalaires et ioniques en plus des espèces stables. Notons que ce type de prélèvement permet également de limiter la dégradation des dispositifs par les suies du fait de la forte diminution de pression après prélèvement. Ainsi, par EI/MBMS, Bittner et al. [Bittner1981] ont identifié dans une flamme de benzène à basse pression tout une gamme de HAP entre 78 et 228 u.m.a (Chrysène ou Benz(a)anthracène) et tracer les profils de fraction molaire des espèces majoritaires ainsi des espèces aromatiques de C_6H_6 à $C_{16}H_{10}$ (cf. Figure II.5) avec une sensibilité de l'ordre du ppm sans toutefois séparer les isomères massiques. Notons que la phase de quantification passe par une estimation des sections efficaces d'ionisation et que la précision sur les valeurs de fraction molaire n'est que d'un facteur 2. Plus récemment, Kamphus et al. [Kamphus2008] ont amélioré la sélectivité de la détection par EI/MBMS en ajustant l'énergie d'ionisation en fonction de la molécule sondée de manière à obtenir une sélectivité au niveau des isomères de masse. Grâce à cela, ils détectent différentes espèces aromatiques allant du benzène au fluoranthène (isomère du pyrène, $M = 202$ u.m.a) dans une flamme de propène. Ils en déduisent les profils de fraction molaire, du benzène, du naphthalène et du phenylacétylène avec une incertitude restant tout de même importante d'un facteur 2 voire 3 selon ces auteurs.

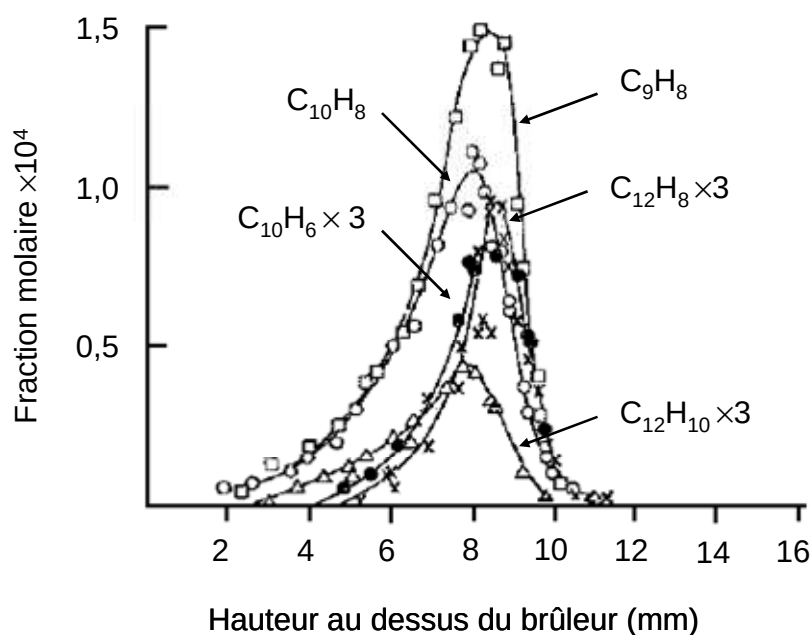


Figure II.5 : Profils de fraction molaire de HAP provenant d'une flamme de benzène à $P = 2,67 \cdot 10^3$ Pa mesuré par [Bittner1981]

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

De nombreuses études font état de l'utilisation d'un faisceau moléculaire couplé à la TOF/MS pour l'analyse des HAP dans les flammes riches [Weilmünster1999], [Keller2000], [Lamprecht2000], [Kasper2007]. Lamprecht et al. [Lamprecht2000] ont réalisé les profils de fraction molaire de différentes espèces aromatiques jusqu'au naphthalène dans une flamme laminaire de prémélange de cyclopentène stabilisée à basse pression avec une sensibilité de inférieure au ppm. De même [Kasper2007] a pu par cette méthode déterminer le profil de fraction molaire du benzène d'une flamme de propène stabilisée à basse pression (cf. Figure II.6). Weilmünster et al. [Weilmünster1999] se sont intéressés à la présence de HAP ionique dans une flamme de prémélange d'acétylène stabilisée à basse pression. Ils ont pu détecter grâce à la TOF/MBMS une très vaste gamme de HAP ionique jusqu'à 10^4 u.m.a (HAP possédant plus de 400 atomes de carbone). Ils ont également pu réaliser des profils de densité moléculaire de HAP ionique connaissant la densité moléculaire totale des espèces ioniques et le débit total de prélèvement. Grâce à cela, ils mesurent des concentrations en ion HAP de l'ordre de 10^6 molécules/cm³. L'incertitude quant aux profils relatifs est estimée à $\pm 25\%$ mais l'incertitude sur la phase de quantification est elle d'un facteur 2.

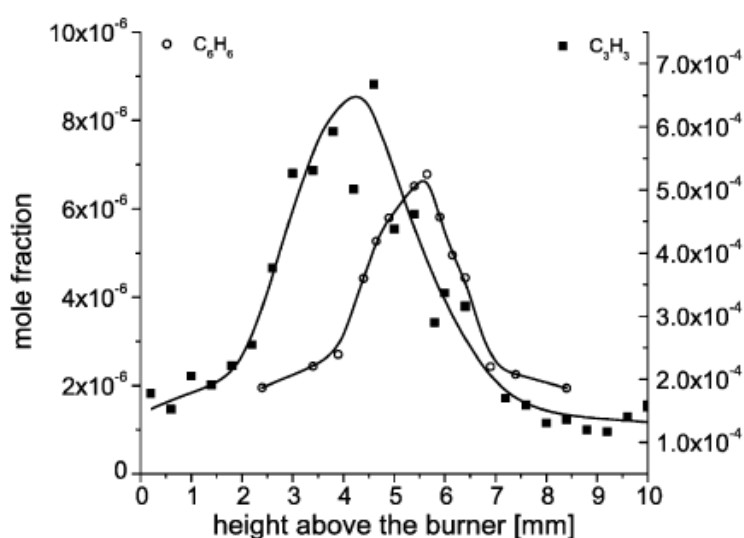


Figure II.6 : Profils de fraction molaire du benzène et du propargyl provenant d'une flamme de propène à $P = 5.10^{-3}$ Pa mesuré par [Kasper2007]

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

I.3.3 Mesure par GC/MS

Le couplage GC/MS est la principale méthode de détection des espèces aromatiques dans les flammes. Ceci s'explique par le fait que cette technique allie la sélectivité de la GC à l'identification par masse de la MS permettant ainsi d'accéder à une grande variété d'espèces. De nombreuses études [Castaldi1996a], [Ciajolo2001], [Huang1996], [Kitajima2005], [Melton1998], [Melton2000], [Senkan1996] font état de la détection d'espèces aromatiques dans les flammes par GC/MS. Ainsi, Castaldi et al. ont mesuré dans une flamme riche d'éthylène à pression atmosphériques les profils de fraction molaire de différentes espèces aromatiques possédant entre 6 et 10 atomes de carbone (soit du benzène au benzo(g,h,i)fluoranthène) avec une limite de sensibilité de l'ordre du ppm. Grâce à cette technique, Melton et al. [Melton2000] ont également pu retracer les profils de concentration de différentes espèces aromatiques allant du benzène au benzo(a)pyrène dans une flamme d'éthane à pression atmosphérique. La Figure II.7 présente les résultats obtenus par Melton et al. pour les HAP les plus lourds mesurés.

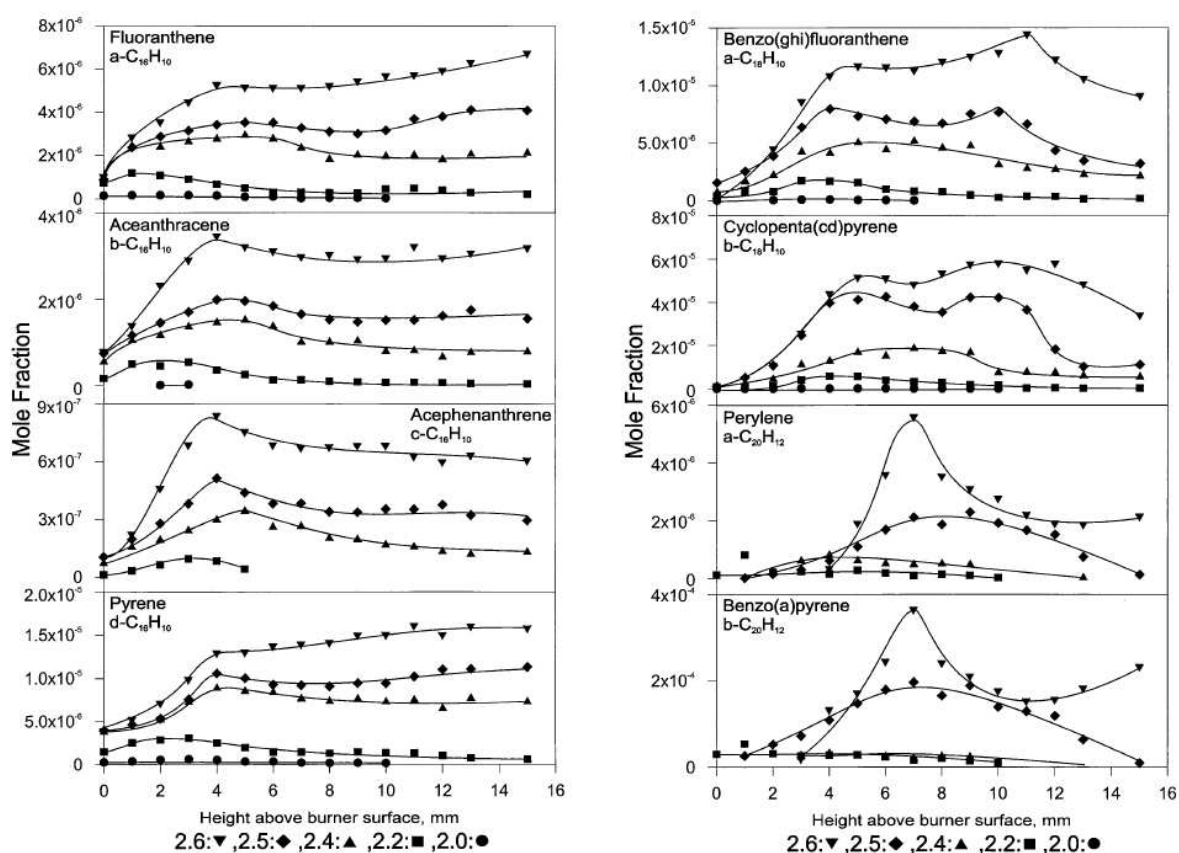


Figure II.7 : Profils de fraction molaire de différents HAP provenant d'une flamme d'éthane à $P = 1$ atm mesuré par [Melton2000]

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

Comme il est montré sur la figure, la GC/MS permet d'accéder au profil de fraction molaire d'espèces aromatiques relativement lourdes avec un seuil de détection de l'ordre de la centaine de ppb comme par exemple pour le cyclopenta(c,d)pyrène dans la publication de **[Melton2000]** (cf. Figure II.7). Au regard de la littérature, il apparaît que les mesures d'espèces par GC/MS semble limitée en terme de masse ne pouvant à priori détecter des espèces plus lourdes que 300 u.m.a. peut être liée à un défaut de sensibilité de la MS ou par la difficulté d'extraction et d'élution par GC. La principale difficulté de la GC/MS concerne la quantification des signaux par spectrométrie de masse. En effet, la quantification du spectre de masse passe soit par la comparaison des signaux obtenus avec ceux provenant de mélanges de gaz de composition et de quantités connues **[Biordi1977]**, **[Kasper2007]**, soit par une estimation des sections efficaces d'ionisation de chaque espèce par le biais de sources bibliographiques ou d'application de lois empiriques dans le cas où les espèces sont instables ou impossibles à obtenir en mélange de composés purs. C'est le cas notamment des HAP du fait de leur très faible tension de vapeur. A titre d'exemple, nous pouvons citer **[Melton1998]** qui indique, dans ces travaux sur une flamme de méthane, que la précision sur les fractions molaires des espèces calibrées directement par comparaison avec des composés purs est de $\pm 15\%$ alors que l'estimation à partir des sections efficaces d'ionisation est effectuée à un facteur 2 près. La deuxième difficulté concerne la sélectivité des techniques GC/MS. En effet, les spectres de masse ne permettant de discriminer les molécules que par valeurs de m/z , la séparation par isomères massiques s'avère difficile à obtenir. Ceci peut être problématique pour les études de flammes riches et plus particulièrement pour la mesure d'espèces aromatiques qui possèdent pour la plupart un certain nombre d'isomères massiques. Cet effet est d'ailleurs bien mis en évidence dans les travaux de **[Siegmann2000]** qui a estimé l'évolution du nombre d'isomères de HAP en fonction du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, illustrée sur la Figure II.8. Ceci met en évidence la difficulté de séparation des HAP lourds, le nombre d'isomères massiques augmentant avec le nombre d'atomes de carbone par HAP. Dans certain cas, il est possible d'estimer l'espèce majoritaire détectée pour chaque valeur de m/z connaissant les seuils d'ionisation de chaque isomère massique.

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

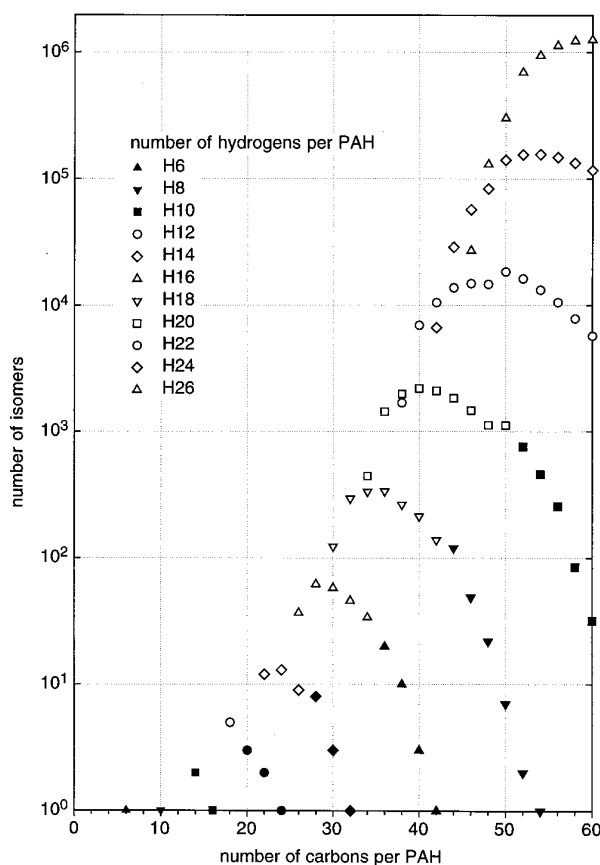


Figure II.8 : Evolution du nombre d'isomères de HAP (échelle logarithmique) en fonction du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène [Siegmán2000]

En conclusion, les techniques de détection analytiques sont des outils de détection puissants permettant de sonder les espèces aromatiques dans les flammes riches de manière quantitative, sélective sur une vaste gamme d'espèces stables et radicalaires à de faibles concentrations (< ppm). Les principales limitations liées à l'utilisation de ces techniques restent la sélectivité qui peut être limitée notamment pour la séparation des isomères de masses et la quantification des mesures généralement affectée d'un facteur 2 voire 3 sur la précision pour les espèces lourdes.

II Détection des espèces aromatiques par des techniques spectroscopiques

II.1 Analyse par Fluorescence Induite par Laser

Outre les méthodes analytiques, la technique de Fluorescence Induite par Laser (Laser Induced Fluorescence (LIF)) est très largement utilisée dans le domaine de la combustion pour l'analyse de structure de flamme dans le cadre de mesure in situ d'espèces réactives. En effet, cette technique est particulièrement sensible et sélective, bien adaptée pour la mesure d'espèces minoritaires et/ou radicalaires tels que OH, CH, CN,... ayant des temps de vie très courts et difficilement accessibles par les techniques précédemment décrites. La sélectivité de la technique LIF repose sur la structure et la résolution des spectres d'excitation et d'émission des espèces sondées. Dans le cas de petites molécules, le nombre restreint de possibilités de transitions électroniques après excitation laser induit des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence bien structurés, constitués de raies fines, caractéristiques de la molécule étudiée et ce même en condition de flamme lors d'analyses in situ. En revanche, pour l'analyse d'espèces aromatiques directement en condition de flamme, ce type de mesure est moins bien adapté du fait de la complexité des spectres de ces molécules à haute température. En effet, même si les espèces aromatiques possèdent des propriétés spectroscopiques intéressantes (section efficace d'absorption et rendement quantique de fluorescence importants [Petarca1989]) qui permettraient en principe leur mesure à de faibles concentrations, il est très difficile de les distinguer clairement par mesure directe dans les flammes (spectre large bande, peu de structures caractéristiques). Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter la spectroscopie des espèces aromatiques afin de mettre en évidence les difficultés rencontrées lors de la détection des espèces par LIF. Ce paragraphe fait appel à des notions relatives aux différents processus mis en jeu lors de l'émission de fluorescence. Pour une meilleure compréhension des difficultés liées aux mesures par fluorescence, le lecteur peut se référer au chapitre III qui traite de la spectroscopie des espèces aromatiques.

Les espèces aromatiques sont constituées d'au moins une dizaine d'atomes possédant une structure moléculaire complexe et un nombre d'états d'énergie très important [Ossler2001] et conduisent à un nombre de transitions possibles plus élevé que dans le cas de molécules diatomique et triatomique. Les spectres obtenus après excitation laser sont donc

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

larges bandes (pouvant s'étaler sur une gamme de plusieurs centaines de nanomètres), peu structurés, difficilement attribuables à une espèce, limitant l'aspect sélectif de la LIF. L'influence de l'élargissement spectral est d'autant plus important que celui-ci augmente avec la température du milieu [Ossler2001]. En effet, la population de chaque niveau rovibronique peuplé étant dépendante de la température d'après la loi de répartition de Boltzmann, une augmentation de la température induit une augmentation du nombre de transitions provoquant un élargissement des spectres. Cet effet de température est bien mis en évidence dans l'étude de Chi et al. [Chi2001] sur la mesure de spectre d'émission de fluorescence de deux HAP (le pyrène et l'anthracène) dilués dans un flux d'azote pour différentes températures comprises entre 150 et 650°C, présenté sur la Figure II.9.

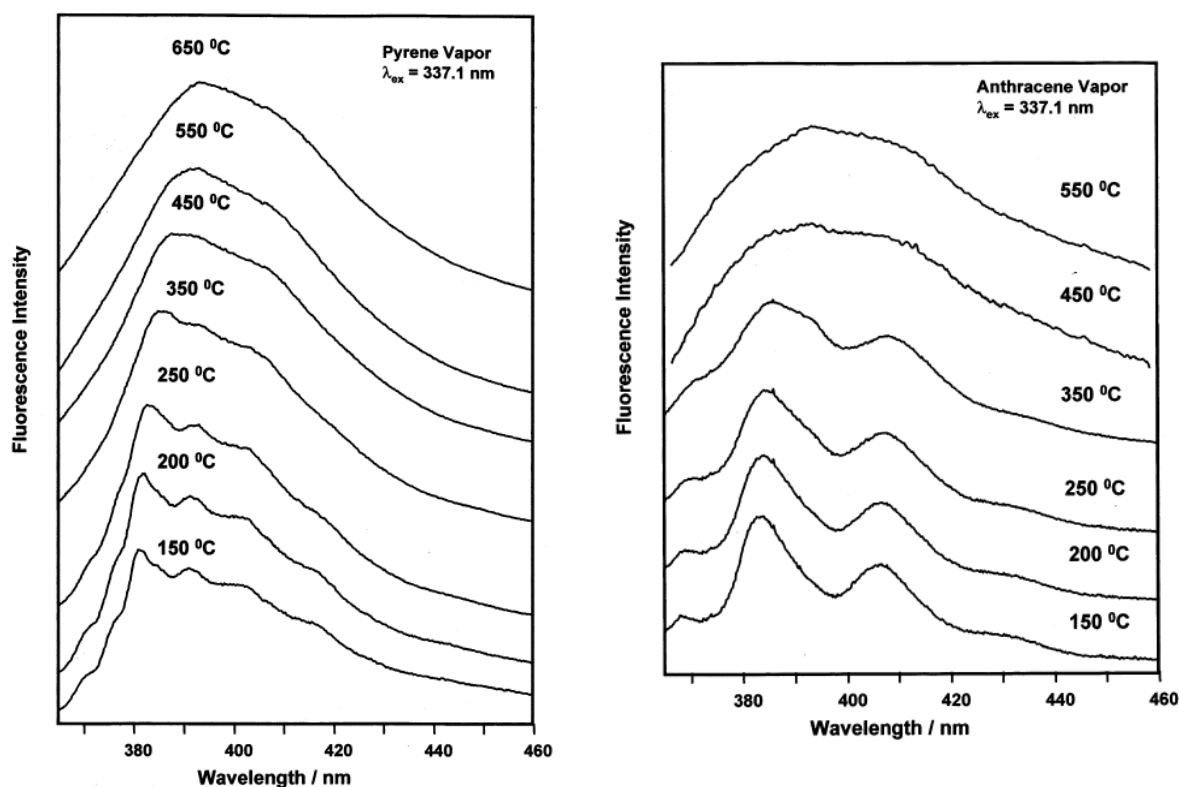


Figure II.9 : Evolution des spectres d'émission de fluorescence de vapeur de pyrène (A gauche) et de l'anthracène (A droite) en fonction de la température pour une excitation laser à $\lambda = 337.1$ nm [Chi2001]

Dans ce travail, l'évolution de température entre 150 et 650°C affecte sensiblement les spectres d'émission de ces deux espèces, ce qui se traduit par un élargissement du domaine spectral d'émission de fluorescence avec une perte progressive d'une structure spectrale

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

caractéristique. Les espèces présentes dans une flamme étant soumises à des températures avoisinant les 1500 à 2000 K, on comprend donc bien la réelle difficulté d'accéder à une mesure sélective de ce type d'espèces pour des mesures in situ. Outre cet effet, l'augmentation de température induit également une forte diminution du temps de vie et de l'intensité de fluorescence de ces espèces [Ni1996]. Ainsi Ossler et al., dans le cadre de la mesure de décroissance temporelle de signaux de fluorescence du naphthalène dilué dans de l'azote, ont démontré que l'évolution de température de 430 K à 1280 K provoque une importante diminution du temps de décroissance de fluorescence (de quelques dizaines de ns à moins de 1 ns) [Ossler2001]. Ceci peut donc induire une perte de sensibilité importante pour la mesure de ces espèces dans les flammes, particulièrement si la mesure est basée sur le signal de fluorescence temporellement intégré.

En plus de l'influence de la température, les espèces aromatiques sont également très sensibles aux collisions (quenching) avec d'autres espèces présentes dans le mélange gazeux. Plusieurs espèces sont susceptibles d'être des partenaires de collision avec les espèces aromatiques. Martinez et al. [Martinez2004], par exemple, identifient l'oxygène, l'azote et l'eau comme étant les composés susceptibles d'être des "quencher" avec le naphthalène, ceux-ci étant des espèces moléculaires pouvant être présentes en quantité importante dans l'atmosphère et dans les flammes. Ils observent par comparaison des taux de quenching que l'oxygène est le principal quencher du naphthalène, le quenching du naphthalène avec l'eau et N_2 étant négligeable. Les espèces aromatiques sont très sensibles au quenching de l'oxygène qui affecte la fluorescence de ces espèces. En effet, l'intensité du signal de fluorescence est dépendante du rendement quantique de fluorescence dans lequel intervient le taux de collision ou taux de quenching. Le quenching étant un processus de désexcitation non radiatif et compétitif à la fluorescence, une augmentation de celui-ci entraîne une diminution du rendement quantique et en conséquence du signal de fluorescence. En d'autre terme, pour une même concentration d'espèce, le signal de fluorescence mesuré diminue sensiblement quand la concentration en oxygène augmente. Cet effet est d'autant plus important et difficile à quantifier dans le cadre d'analyse de flamme où la concentration en oxygène varie fortement en fonction de la hauteur par rapport au brûleur. Par ailleurs, l'influence du quenching peut affecter également la structure des spectres obtenus. Par exemple, Ossler et al. [Ossler2001] observent, lors de la mesure de spectre d'émission de fluorescence du naphthalène et du pyrène dans de l'azote pour différentes proportions en oxygène comprise entre 2 et 10%, que l'ajout d'oxygène provoque un décalage de 4 nm du spectre vers les hautes longueurs d'onde.

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

La dernière limitation de la technique LIF pour l'analyse d'espèces aromatiques dans les flammes concerne la composition même du mélange gazeux car celui-ci est un mélange complexe d'une grande variété d'espèces aromatiques et de HAP. Ces structures complexes possèdent une densité de niveaux rovibroniques peuplés élevée lorsqu'elles sont soumises à de hautes températures avec des écarts énergétiques très faibles. Dans ces conditions, l'émission de fluorescence de ces espèces sous l'effet d'une impulsion laser peut conduire à l'apparition de transitions mettant en jeu des niveaux ayant les mêmes écarts énergétiques pour des espèces différentes. Il en résulte que, pour une même longueur d'onde d'excitation à haute température, une grande variété d'espèces aromatiques est susceptible d'émettre de la fluorescence dans la même gamme spectrale. Le spectre d'émission obtenu correspond alors à la superposition de bandes vibroniques de différentes espèces aromatiques présentes dans le milieu sondé. En conséquence, l'excitation sélective d'une espèce dans un mélange gazeux composé d'une grande variété d'espèces aromatiques s'avère compromise. Malgré ces limitations, plusieurs études font état de l'analyse d'espèces aromatiques et plus particulièrement de HAP dans les flammes. Deux principaux types d'expérience ont été menés sur ces espèces : soit par mesure directe dans la flamme, soit par mesure ex-situ après prélèvement, lavage et dissolution de ces espèces dans un solvant.

II.1.1 Analyse des HAP par LIF in situ

La manière la plus simple d'aborder la mesure des espèces aromatiques produites dans une flamme est d'exciter celles-ci par une source lumineuse (à longueur d'onde fixe) directement in situ et de recueillir le spectre d'émission de fluorescence. Ce dernier correspond alors dans ces conditions à la somme des spectres d'émission de fluorescence des espèces aromatiques présentes dans la flamme excitées à la longueur d'onde du laser (au prorata de leur quantité et de leur efficacité d'émission à la longueur d'onde d'excitation). Plusieurs sources laser peuvent être utilisées pour l'excitation des HAP dans les flammes. Les premiers travaux sur l'étude des HAP par LIF utilisaient des lasers continus à argon pour générer des longueurs d'onde d'excitation de 458, 488 et 514,5 nm [Coe1981], [Miller1982], [Beretta1985], [Petrarca1989] avec une détection des HAP large bande, typiquement entre 200 et 700 nm correspondant à la zone spectrale allant du proche UV au visible. Certaines études font état également de l'utilisation de lampe à Mercure [Beretta1985] ou à Xénon

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

[Petrarca1989] pour générer des excitations à plus basse longueur d'onde entre 254 et 460 nm. Les études plus récentes utilisent préférentiellement le laser Nd : YAG pouvant générer une deuxième harmonique à 532 nm **[D'Alessio1992]**, **[SchoemaekerMoreau2002]**, **[Thersen2007]**, une troisième harmonique à 355 nm et une quatrième harmonique à 266 nm **[Ciajolo2001]**, **[Ossler2001a]**, **[Wu2006a]**. La grande variété de longueur d'onde d'excitation laser utilisée pour l'analyse des HAP dans une flamme provient du fait que, selon la longueur d'onde d'excitation choisie, les espèces excitées réémettant un signal de fluorescence sont de poids moléculaire différent. La gamme spectrale d'émission de fluorescence varie avec la taille de l'espèce, l'augmentation du poids moléculaire des HAP décalant progressivement la gamme d'émission vers le rouge. Ceci est d'ailleurs bien mis en évidence dans les travaux de Zizak et al. **[Zizak1996]** en phase liquide qui montre une évolution des gammes de fluorescence en fonction du nombre de cycles aromatiques (Figure II.10), ceci se vérifiant également en phase gaz.

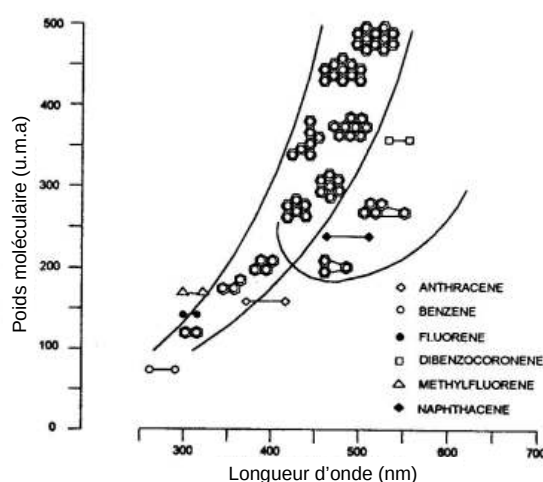


Figure II.10 : Position des gammes spectrales de fluorescence de HAP en fonction de leurs poids moléculaires ([Zizak1996])

Ainsi, Beretta et al. **[Beretta1985]** dans leurs travaux sur la détection des HAP dans une flamme de diffusion de méthane ont mesuré à une hauteur donnée le spectre de fluorescence de ces espèces pour différentes excitation laser entre 250 et 514,5 nm, ceux-ci sont représentés sur la Figure II.11. Dans cette étude, il apparaît que pour une même hauteur dans la flamme c'est à dire pour une même composition des gaz, la variation de longueur d'onde d'excitation induit un décalage de la gamme spectrale d'émission des HAP dans la flamme vers les hautes longueurs d'onde, l'intensité du signal de fluorescence diminuant au

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

fur et à mesure que l'on excite vers des plus hautes longueurs d'onde. Fort de ce constat, ces auteurs ont proposé une identification des HAP responsables de ces émissions dans la flamme en comparant les spectres obtenus avec des données spectroscopiques (rendement quantique de fluorescence, absorptivité molaire et maximum d'émission) de HAP standard supposés les plus abondants dans la flamme, considérant que l'émission large bande correspond à la somme des émissions de HAP individuels. Ils ont pu ainsi réaliser une distinction partielle des HAP en fonction de leur gamme d'excitation et d'émission mettant en évidence que les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de fluorescence de ces espèces se décalent vers le rouge quand leur poids moléculaire augmente.

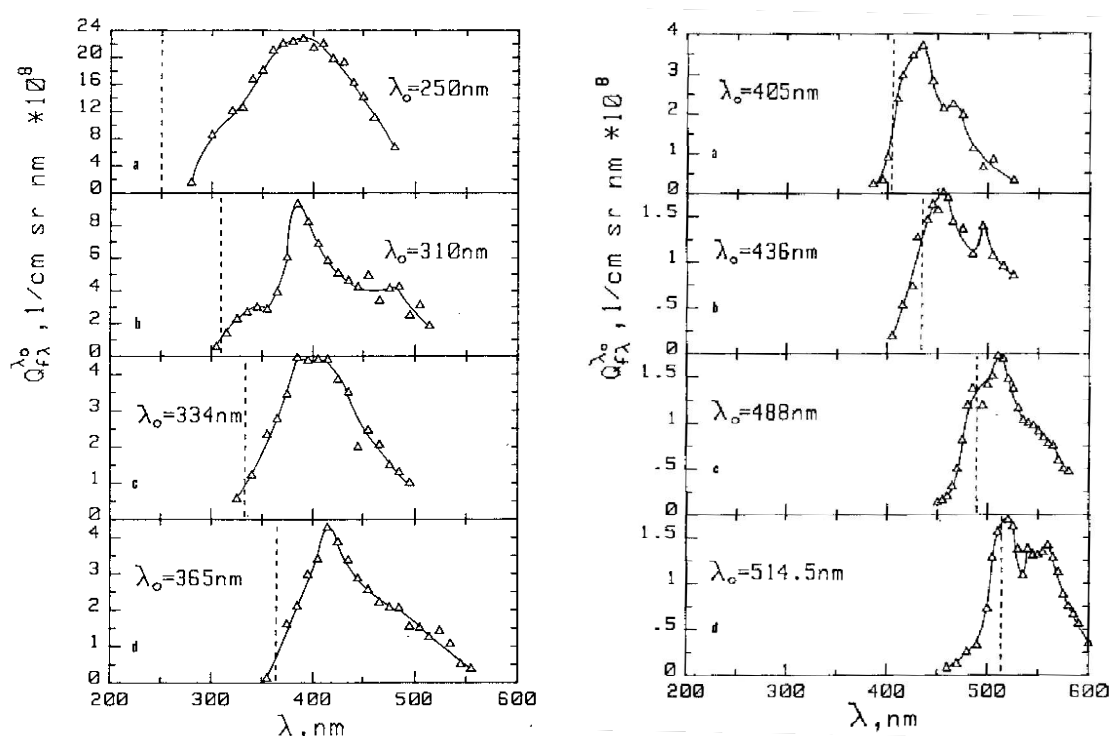


Figure II.11 : Spectres d'émission de fluorescence d'une flamme de diffusion de méthane excités à différentes longueurs d'onde [Beretta1985]

A partir de ces observations sur les propriétés photophysiques de ces espèces, de nombreuses études ont mis en évidence que l'émission de fluorescence de ces espèces à différentes longueurs d'onde peut être attribuée à des structures aromatiques spécifiques. Ainsi, Vander Wal et al. [VanderWal1997] observent que le maximum d'émission de fluorescence autour de 400 nm correspond à l'émission d'espèces aromatiques à 2 ou 3 cycles aromatiques alors que la fluorescence entre 500 et 600 nm correspond plutôt à des HAP

 CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

contenant typiquement 5 cycles et plus. Plus récemment, Wu et al [Wu2006a] attribuent la fluorescence autour de 340 nm à des espèces aromatiques composées de 1 ou 2 cycles alors que la fluorescence autour de 540 nm est plus apparentée à l'émission de fluorescence des HAP de 3 cycles ou plus. En s'appuyant sur ces considérations de taille, ces auteurs réalisent dans une flamme éthylène/air la mesure de spectres d'émission de fluorescence de la flamme pour une excitation à 266 nm à différentes hauteurs par rapport au brûleur. En suivant l'évolution de l'intensité du signal de fluorescence aux alentours de 340 et 540 nm, ils retracent ainsi l'évolution du profil des HAP en fonction de leur taille pour différentes hauteurs, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.12.

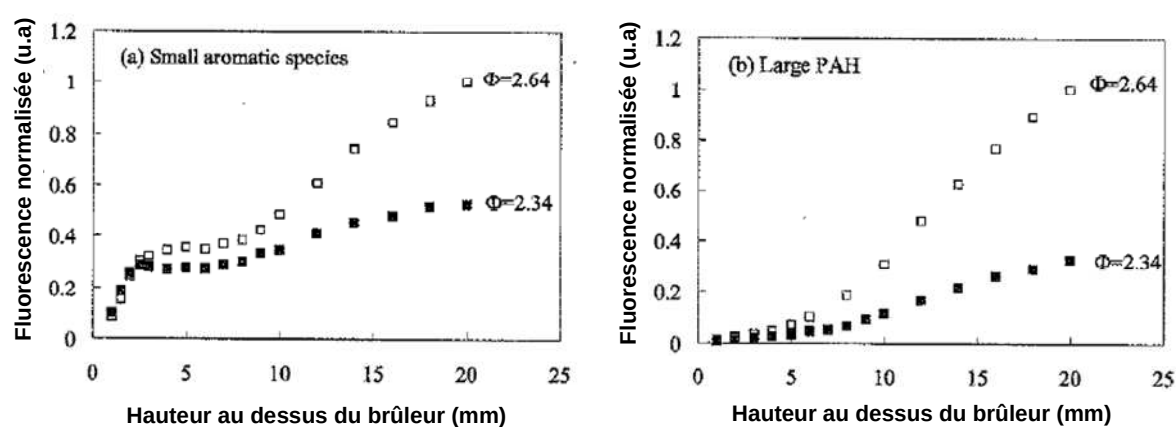


Figure II.12 : Profils relatifs de l'évolution des petites espèces aromatiques (a) et des grandes espèces aromatiques (b) mesurés dans une flamme éthylène/air [Wu2006a]

A partir de ces profils relatifs, il est donc possible de suivre l'évolution des HAP globaux dans une flamme et de pouvoir ainsi comparer avec d'autres espèces et notamment les particules de suie. Par couplage de détection de HAP par LIF avec la détection des suies par incandescence induite par laser, des cartographies 2D de flamme sont réalisées afin de comparer les zones de formation des HAP et de suies dans une flamme. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de thèse de [Lemaire2008] qui a déterminé des profils relatifs d'évolution et des cartographies 2D d'évolution des HAP et des suies dans différentes flammes de kérosène, de gazole, d'essence, de biocarburants ainsi que dans des carburants modèles (surrogates).

Concernant la mesure de profil quantitatif de ces espèces, Petarca et al. dans une étude de spectre de fluorescence des HAP dans une flamme de diffusion de n-heptane, tentent à partir de la méthode développée par [Beretta1985], de mesurer les profils de concentration

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

des HAP les plus abondants dans flamme par comparaison entre les spectres obtenus dans la flamme et les données spectroscopiques de HAP pur. Ils parviennent donc, grâce à cette technique, à retracer des profils quantitatifs des HAP les plus abondants (entre 2 et 7 cycles aromatiques) dans cette flamme **[Petarca1989]**. Toutefois cette méthode présente quelques limitations qui peuvent induire une forte incertitude sur les concentrations mesurées. Premièrement, la comparaison des spectres des HAP mesurés dans la flamme avec les données spectroscopiques des composés purs est forcément biaisée par l'effet de température puisque les données spectroscopiques des HAP standards sont déterminées à température ambiante. Deuxièmement, l'effet de l'environnement moléculaire influe également sur ces données spectroscopiques puisque le rendement quantique de fluorescence est dépendant de l'environnement gazeux. Troisièmement, seuls quelques HAP très abondants sont pris en compte pour la quantification. La quantification des HAP dans ces conditions s'avère en conséquence très difficile puisque cela nécessite de connaître avec précision l'ensemble des données spectroscopiques de chaque espèce considérée aux températures de flamme.

II.1.2 Analyse des HAP par LIF ex situ

Pour s'affranchir en partie des problèmes liés à l'utilisation de la LIF in situ pour le dosage des HAP dans les flammes, on peut réaliser l'analyse après prélèvement, lavage des condensats et redissolution dans un solvant (DCM, cyclohexane, n-hexane,...). L'analyse des HAP par LIF ex-situ apporte plusieurs avantages. En effet, les spectres d'émission de fluorescence mesurés en solution ne sont pas affectés des variations de température et de quenching avec l'oxygène, ceux-ci étant mesuré en phase liquide et à température ambiante. Il en résulte que les spectres d'émission de fluorescence présentent une structure plus fine qu'en analyse in situ **[Minutolo1998]**, **[Sgro2001]**. Par ailleurs, dans le cadre d'étude de flammes suitées, cette méthode permet de s'affranchir des signaux parasites provenant de l'incandescence des particules de suie qui peuvent émettre un signal dans la même gamme spectrale que l'émission de fluorescence des HAP **[Ni1994]**.

Toutefois les spectres ne permettent pas une mesure sélective puisque les spectres d'émission de fluorescence restent large bande. Une alternative possible est l'utilisation de solvants différents après extraction qui permet de séparer les espèces condensées selon leur solubilité dans ces solvants afin de distinguer les espèces aromatiques de la phase gaz des

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

NOC (cf. chapitre I) et des suies. Ainsi, plusieurs études dont celle de Ciajolo et al. **[Ciajolo1998]** sur une flamme d'éthylène, opèrent ainsi cette distinction avant la mesure de spectre d'émission de fluorescence. Après prélèvement, ces auteurs séparent les espèces extraites par dissolution dans du DCM, ils obtiennent ainsi des espèces condensées (notées CS). Cette fraction CS est ensuite éluée après passage dans une HPLC pour récupérer une deuxième phase dissoute dans ce solvant, ils obtiennent ainsi une solution contenant des HAP non substitués et substitués (notées ARM). Les espèces non solubles dans le n-hexane sont quant à elles relavées par du DCM pour obtenir les espèces aromatiques résiduelles assimilées à des NOC (notées tar). Après mesure du spectre d'émission de fluorescence de la fraction ARM issu d'une excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$, ces auteurs mettent en évidence deux principales régions spectrales, une première entre 300 et 350 nm correspondant à l'émission de HAP à 2 et 3 cycles aromatiques et une deuxième région spectrale entre 350 et 500 nm due à l'émission de HAP à 4 et 5 cycles benzéniques. Grâce à cette technique de mesure ex-situ, on peut ainsi obtenir une sélectivité partielle pour la mesure des HAP par LIF.

La sélectivité de la fluorescence des mesures ex-situ par LIF peut être affinée en appliquant la méthode de fluorescence synchrone (Synchronous Luminescence Spectrometry). Cette technique consiste à effectuer un balayage simultané des longueurs d'onde d'excitation et d'émission de fluorescence en imposant un écart de longueur d'onde $\Delta\lambda$ entre l'excitation et l'émission constant **[Dinh1978]**. Cette méthode permet une importante simplification spectrale garantissant une meilleure sélectivité et donc offre la possibilité de réaliser des analyses de mélange complexe de HAP. La Figure II.13 illustre le gain de sélectivité de la fluorescence synchrone lors de la mesure par **[Ciajolo1998]** de spectres de fluorescence de la phase condensée ARM issu d'une flamme d'éthylène prélevée à différentes hauteurs. Bien qu'imparfaite, la sélectivité obtenue permet une meilleure identification des structures spectrales mesurées et de faire correspondre chacun des pics observés à une classe de HAP par comparaison des spectres de mélanges de composés purs **[Ciajolo2001]**, **[Apicella2004]**. Cette méthode permet donc une estimation des principaux HAP formés dans la flamme cependant celle-ci n'est que partiellement sélective et quantitative du fait notamment des effets du solvant et des interactions possibles entre HAP en phase liquide.

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

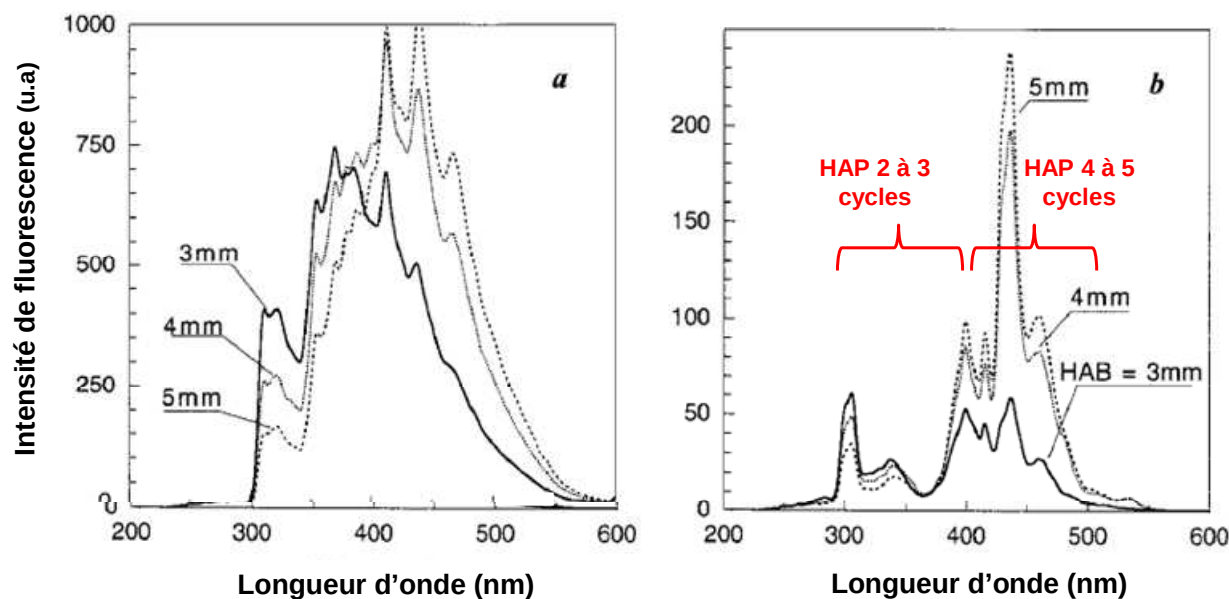


Figure II.13 : (a) Spectres d'émission de fluorescence ($\lambda_{exc} = 266\text{nm}$) de la phase condensée ARM à $h = 3, 4$ et 5 mm . (b) Spectres de fluorescence synchrone ($\Delta\lambda = 10\text{ nm}$) de la phase condensée ARM à $h = 3, 4$ et 5 mm [Ciajolo1998]

En conclusion, l'analyse des HAP par LIF, que ce soit par mesure in situ ou après prélèvement ne permet donc qu'une mesure partiellement sélective et semi-quantitative des profils de concentration de ces espèces dans les flammes du fait de la complexité des structures spectrales correspondantes. L'analyse est d'ailleurs rendue plus difficile encore de par la nature du milieu d'étude que représente une flamme dans laquelle température et partenaires de collision sont susceptibles de varier très rapidement entraînant des modifications spectrales (changement d'intensité, décalage spectral) difficiles à prendre en compte.

II.2 Analyse par couplage des techniques de photoionisation et de spectrométrie de masse

L'ionisation photonique ou photoionisation peut être utilisée à la place de l'ionisation par impact d'électron en spectrométrie de masse. Il existe deux techniques de photoionisation : la photoionisation à un photon (Single Photon PhotoIonization (SPPI)) ou l'ionisation multiphotonique (MultiPhoton Ionization (MPI)) dont les principes sont illustrés sur la Figure II.14. Associé à la spectrométrie de masse, ces techniques permettent une

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

ionisation sélective des espèces, causent moins de fragmentations tout en offrant une meilleure sensibilité.

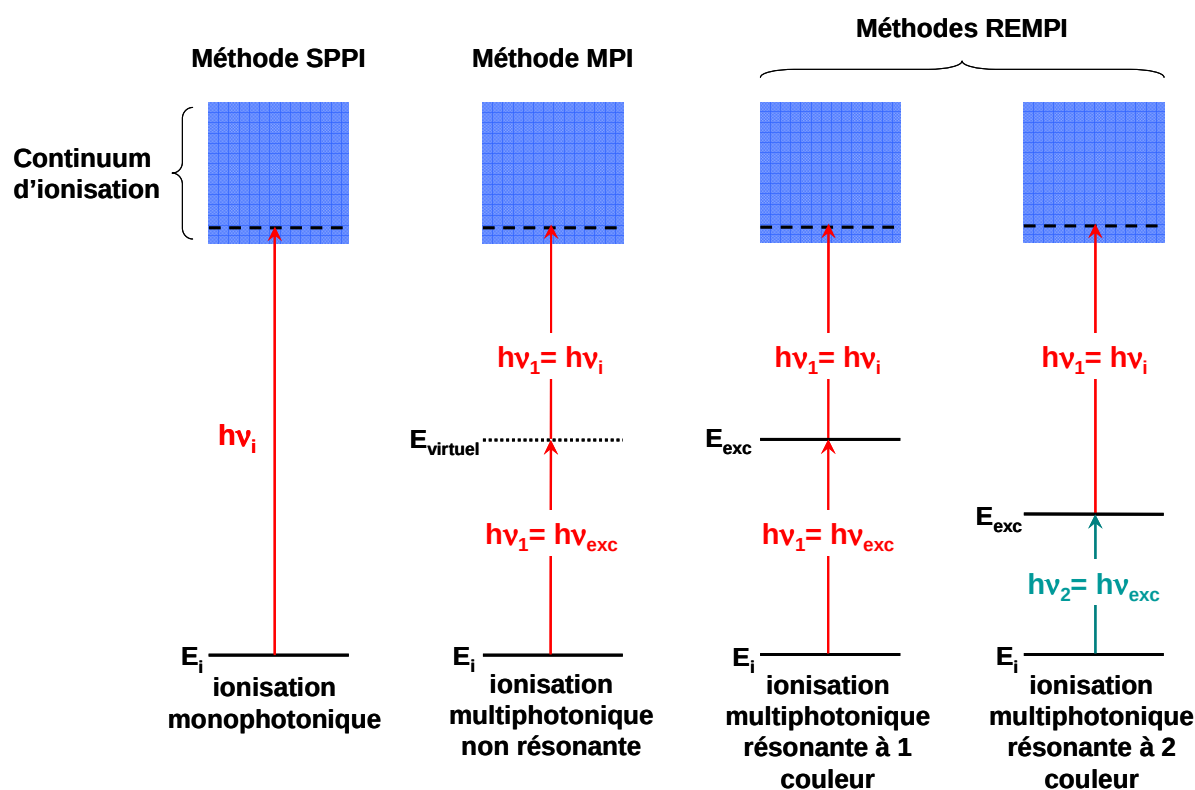


Figure II.14 : Illustration du principe de photoionisation par les techniques SPPI, MPI et REMPI

La méthode SPPI est basée sur l'ionisation des espèces sondées par un photon dont l'énergie est supérieure aux énergies d'ionisation des espèces sondées. Comme les molécules absorbent toutes les énergies supérieures à leur énergie d'ionisation, la technique SPPI peut sonder un large éventail d'espèces aromatiques. De manière alternative, les isomères peuvent être détectés séparément en accordant la longueur d'onde d'excitation à l'énergie d'ionisation de chaque isomère. Notons que cela requiert en conséquence d'avoir une source laser accordable en longueur d'onde si l'on désire sonder plusieurs espèces. De plus, la technique SPPI requiert des photons très énergétiques donc à basses longueurs d'onde difficilement accessibles par laser.

Une alternative consiste à ioniser l'espèce par un processus d'absorption simultanée de plusieurs photons correspondant à la technique MPI. Dans ce cas, la molécule sondée est en premier lieu excitée électroniquement par un ou plusieurs photons jusqu'à un niveau

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

d'énergie virtuel puis ionisée ensuite par d'autres photons de même énergie que celle employée pour l'excitation. Plus généralement, la technique de photoionisation multiphotonique résonante (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization (REMPI)) est utilisée à la place du MPI pour des raisons de sensibilité. En REMPI, l'étape d'excitation est réalisée par un flux de photons ayant une énergie correspondant à une transition électronique propre de l'espèce. La molécule excitée électroniquement est ensuite ionisée par un ou plusieurs autres photons. Si les photons servant à l'excitation sont de même longueur d'onde, on parle de REMPI à une couleur. Inversement, si la longueur d'onde pour l'excitation et l'ionisation est différente, il s'agit de REMPI à deux couleurs. La technique REMPI peut être hautement sélective si la transition électronique de la molécule sondée est choisie de manière à ne pas avoir de recouvrement avec des transitions électroniques d'autres espèces.

II.2.1 Exemples d'applications des techniques multiphotoniques

Le MPI a été appliqué par Keller et al. **[Keller2000]** à une flamme de benzène stabilisée à basse pression afin d'analyser les HAP lourds stables et radicalaires en utilisant une longueur d'onde fixe de 208 nm. Ils ont pu ainsi identifier un certain nombre de HAP possédant jusqu'à 70 atomes de carbone de manière quantitative à différentes hauteurs dans la flamme. Ils ont pu retracer l'évolution des profils de fraction molaire de différents HAP lourds avec une très bonne sensibilité capable de détecter des HAP ayant des concentrations de l'ordre du ppb. Kamphus et al. **[Kamphus2002]** ont mis en avant la sélectivité accrue de la technique REMPI pour la détection sélective du benzène de ses autres isomères massiques dans une flamme de propène par comparaison du spectre de benzène pur avec celui provenant du benzène du prélèvement. Concernant la sensibilité de la technique REMPI, Kasper et al. **[Kasper2007]** ont mis en évidence une efficacité de détection du benzène dans une flamme d'éthanol à basse pression 10 fois supérieure de la technique REMPI par rapport à l'ionisation EI. Ils ont ainsi pu déterminer les profils de fraction molaire du benzène dans une flamme de benzène dopée à l'éthanol stabilisée à basse pression (cf. Figure II.15).

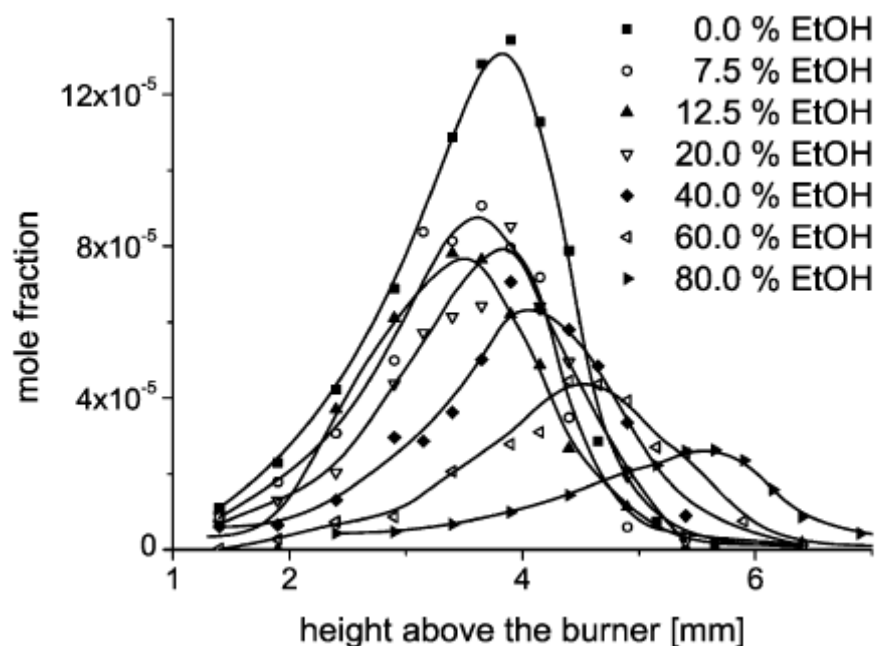


Figure II.15 : Profils de fraction molaire du benzène issus d'une flamme de propène à basse pression mesuré par REMPI/TOF/MS pour différents ajouts d'éthanol [Kasper2007]

Gittins et al. [Gittins1997] ont exploité les propriétés de résonance de la technique REMPI à deux couleurs pour détecter trois HAP dans une flamme de méthane à pression atmosphérique. Par couplage de la technique REMPI/TOF/MS avec un prélèvement par microsonde, thermalisation des gaz prélevé et refroidissement au sein d'un jet supersonique, ils ont pu obtenir les profils de fraction molaire du naphtalène, du fluorène (cf. Figure II.16) et de l'anthracène. La quantification de ces espèces a été réalisée de manière originale selon la méthode des ajouts dosés dont le principe repose sur l'addition de ces trois composés purs à des concentrations connues au mélange gazeux prélevé dans la flamme. Cette étude met bien en évidence l'excellente sélectivité et sensibilité de la technique REMPI, capable de mesurer des concentrations en naphtalène entre 6 et 100 ppmV, en fluorène inférieures à 50 ppbV et en anthracène entre 5 et 40 ppbV.

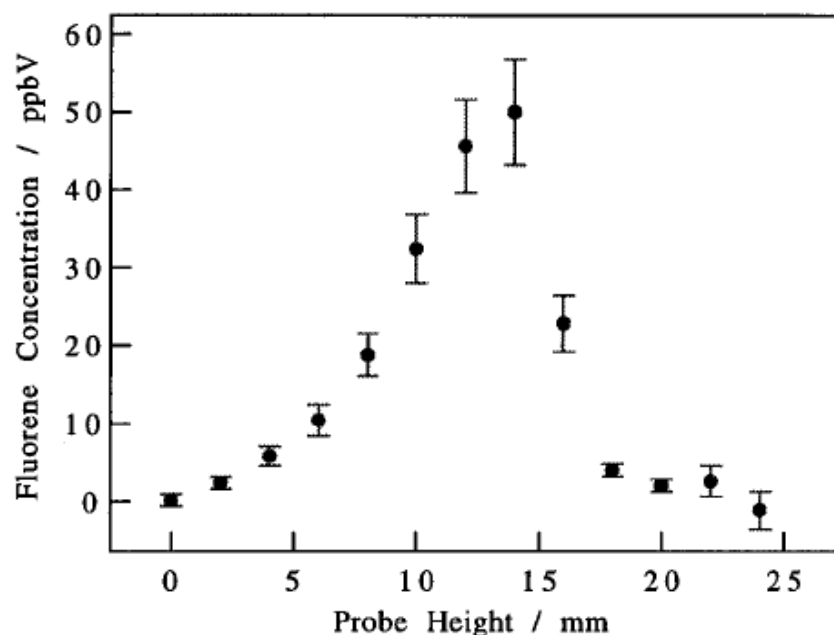


Figure II.16 : Profils de fraction molaire du fluorène issu d'une flamme de méthane à basse pression mesuré par REMPI/TOF/MS [Gittins1997]

La technique REMPI reste cependant peu utilisée pour la détection des HAP car celle-ci nécessite des temps d'expérience très longs pour détecter seulement une seule espèce puisque, d'une part la longueur d'onde doit être changée pour obtenir une sélectivité isomérique et d'autre part les données spectroscopiques relatives aux espèces aromatiques sont souvent indisponibles [McEnally2006].

II.2.2 Technique d'ionisation VUV/Synchrotron

La nécessité de posséder une source UV accordable pour utiliser la technique SPPI a été résolue grâce à la combinaison de l'ionisation UV par synchrotron avec la spectrométrie de masse. L'avantage de cette technique est que le rayonnement synchrotron émis lors de l'accélération des électrons est une source polychromatique permettant de générer des rayonnements dans toute la gamme spectrale de l'UV après séparation par un système dispersif (réseau, prisme,...). Le rayonnement synchrotron s'avère donc être une source lumineuse parfaitement accordable, bien résolue et hautement énergétique. Cette technique de photoionisation VUV synchrotron (Synchrotron Vacuum UltraViolet Photionization Mass Spectrometry (SVUV/PIMS)) a été appliquée récemment au domaine de la combustion pour la détection d'espèces stables et radicalaires dans les flammes [Song2009], [Yao2009] puisque

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

celle-ci permet à la fois de minimiser les interférences liées aux fragmentations, de distinguer les isomères massiques (ionisation sélective pour chaque espèce sondée) et détecter les espèces radicalaires (dans le cadre de l'utilisation d'un faisceau moléculaire). Li et al. [Li2009] ont récemment appliquée la technique de SVUV/PIMS à la détection des espèces aromatiques dans une flamme d'éthylbenzène à basse pression. Ils ont ainsi mesuré les profils de fraction molaire de près de 40 espèces aromatiques jusqu'au $C_{19}H_{12}$ ($M = 240$ u.m.a). Un exemple de profil obtenu pour les HAP les plus lourds est présenté sur la Figure II.17.

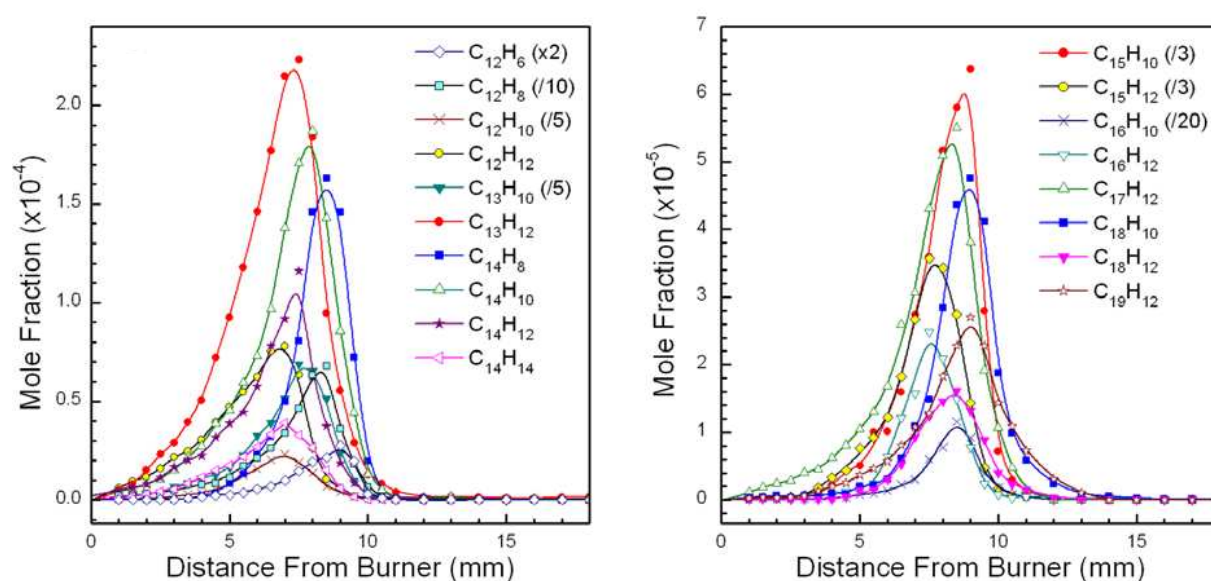


Figure II.17 : Profils de fraction molaire de HAP issus d'une flamme d'éthylbenzène à basse pression mesuré par SVUV/PIMS [Li2009]

Cette technique permet l'obtention de profil de fraction molaire avec une excellente sensibilité inférieure au ppm et une très faible dispersion des points. L'incertitude sur la détermination de la fraction molaire est de $\pm 5-10\%$ pour les espèces stables et de $\pm 25\%$ pour les intermédiaires de combustion dont la section efficace d'ionisation est connue. Cependant, l'erreur reste tout de même d'un facteur 2 si les sections efficace d'ionisation sont estimées [Li2009]. La sélectivité des isomères est également assurée par cette technique par discrimination selon leur efficacité de photoionisation en fonction de l'énergie des photons. La Figure II.18 présente le spectre d'efficacité de photoionisation des isomères massique de C_6H_6 et le profil de fraction molaire des deux isomères de C_6H_6 (le benzène et le fulvène) dans une flamme d'éthylbenzène stabilisée à basse pression. Cette figure illustre bien le

CHAPITRE II : Etude bibliographique des techniques d'analyse des HAP

bénéfice de cette méthode qui permet donc la mesure à la fois sensible et sélective d'espèces aromatiques dans les flammes.

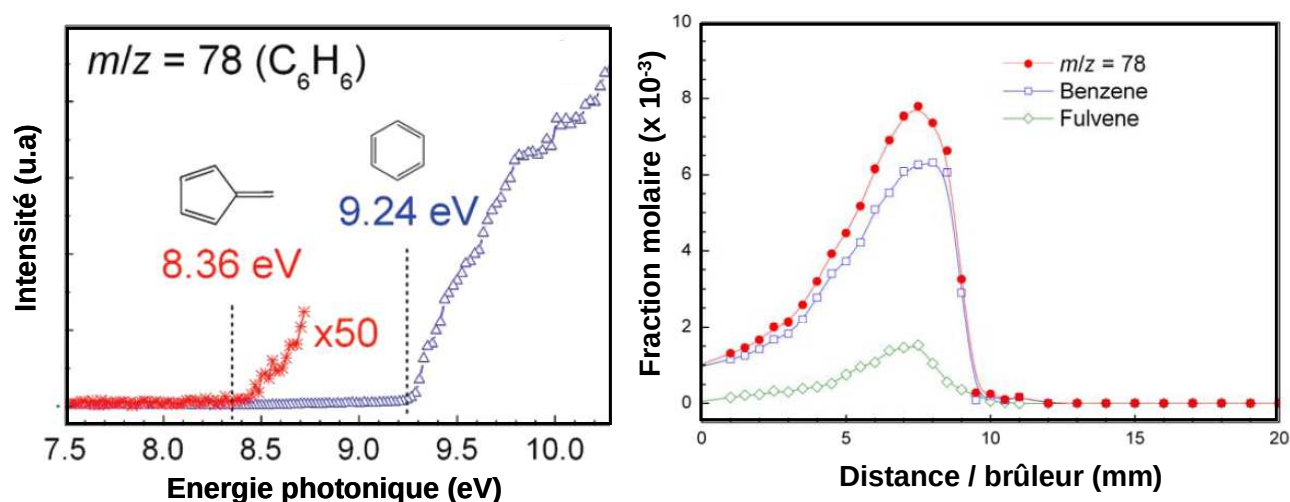


Figure II.18 (A gauche) spectres d'efficacité de photoionisation des isomères de C_6H_6 [Li2010]. (A droite) Profils de fraction molaire des isomères de C_6H_6 issus d'une flamme d'éthylbenzène à basse pression mesuré par SVUV/PIMS [Li2009]

La technique SVUV/PIMS s'avère en conséquence être une technique des plus prometteuses pour la détection des HAP dans les flammes. Il existe cependant deux limitations majeures à l'utilisation de cette technique. La nécessité de connaître les sections efficaces d'ionisation des espèces pour aboutir à une mesure quantifiée et le manque d'accessibilité de ce type d'installation étant donnée le nombre restreint d'installations synchrotron. Pour de plus amples explications concernant les récentes applications de la SVUV/PIMS dans le domaine de la combustion, le lecteur intéressé peut se référer à la revue détaillée de Li et Qi [Li2010].

III Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre un bilan général des techniques de détection des espèces aromatiques et plus particulièrement des HAP dans les flammes riches qui représentent des milieux d'étude des plus complexes. Nous avons pu mettre en lumière les progrès constants effectués dans cette thématique afin d'améliorer les capacités des méthodes de détection en termes de sensibilité et de sélectivité. Notre projet de recherche s'inscrit dans cette volonté de développer de nouvelles techniques de mesure capable de résoudre en partie les problèmes rencontrés encore actuellement quant à la détection de ce type d'espèce dans les flammes. Le chapitre suivant présente les principes de la fluorescence des espèces aromatiques et de génération de jets supersoniques liés au développement de la technique de LIF en jet froid, méthode d'analyse mise au point dans le cadre de cette thèse. .

Chapitre III : Principe de la méthode de mesure par Fluorescence Induite par Laser en jet froid

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes principalement appliqués à développer une nouvelle méthode de détection des espèces aromatiques dans les flammes par utilisation de la fluorescence induite par laser en jet supersonique. Afin de mieux comprendre les enjeux de cette technique, nous présentons dans ce chapitre les aspects fondamentaux de la spectroscopie de fluorescence des espèces aromatiques type HAP. Nous décrivons ensuite le principe de fonctionnement du jet supersonique et des intérêts de l'utilisation de cette technique de refroidissement pour la mesure de profil de fraction molaire dans une flamme.

I Spectroscopie des molécules aromatiques

I.1 Généralités

L'analyse d'espèces aromatiques par des méthodes spectroscopiques est de manière générale très délicate car ce sont des composés de poids moléculaires importants possédant des structures complexes. Chaque molécule est définie par une énergie totale E_{totale} qui, selon l'approximation de Born Oppenheimer, correspond à la somme des énergies électronique E_e , vibrationnelle E_v et rotationnelle E_r :

$$E_{\text{totale}} = E_e + E_v + E_r \quad (\text{en Joules}) \quad \text{équation III-1}$$

En spectroscopie, cette égalité s'écrit sous cette forme :

$$S_n = T(n) + G(v) + F(J) \quad (\text{en cm}^{-1}) \quad \text{équation III-2}$$

avec $T(n) = \frac{E_e}{h \cdot c}$: Terme électronique (cm^{-1}) où n est le nombre quantique électronique

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

$G(v) = \frac{E_v}{h \cdot c}$: Terme vibrationnel (cm^{-1}) où v est le nombre quantique vibrationnel

$F(J) = \frac{E_r}{h \cdot c}$: Terme rotationnel (cm^{-1}) où J est le nombre quantique rotationnel

I.1.1 Généralités sur les états électroniques

Les molécules aromatiques possèdent différents niveaux électroniques : un niveau fondamental singulet S_0 , des niveaux excités singulet S_i et des niveaux triplet T_i caractérisés par des énergies $E_{e,i}$. Les états électroniques ayant chacun une symétrie propre dépendant du groupe de symétrie de la molécule, on peut donc attribuer une espèce de symétrie à chaque niveau électronique de la forme :

$$^{2s+1}\Gamma_{ab} \quad \text{équation III-3}$$

avec $2s+1$: la multiplicité de spin de l'état i , s étant le nombre quantique de spin

Γ : la symétrie de l'état électronique par rapport à l'axe de rotation principal (de plus grand ordre). A pour un état symétrique, B pour un état antisymétrique, E pour un état doublement dégénéré et T pour un état triplement dégénéré.

a : la symétrie de l'état par rapport aux plans verticaux de la molécule ($a = 1, 2$ ou 3)

b : la symétrie de l'état par rapport à l'inversion. g pour "gerade" symétrique, et u pour "ungerade" antisymétrique ($b = g$ ou u)

Ainsi, les premiers états singulets excités S_1 du benzène (du groupe D_{6h}) et du pyrène du groupe D_{2h}) sont de symétrie $^1B_{2u}$ alors que celui du naphthalène (du groupe D_{2h}) est $^1B_{3u}$.

I.1.2 Généralités sur la spectroscopie de vibration

A chaque état électronique sont associés des niveaux vibrationnels correspondant à une combinaison linéaire de modes de vibration. Ces modes de vibrations proviennent des différentes vibrations possibles des atomes les uns par rapport aux autres, chaque mode de

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

vibration étant considéré comme un oscillateur harmonique indépendant dans lequel tous les atomes vibrent en phase à la même fréquence. A partir de la résolution de l'équation de Schrödinger, l'énergie vibrationnelle entre deux atomes dans le cas de l'oscillateur harmonique s'écrit sous cette forme :

$$E_v = h \, c \, \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{équation III-4}$$

où ω est le nombre d'onde de vibration entre les deux atomes (cm^{-1}). Celui-ci peut être calculé par cette relation :

$$\omega = \frac{1}{2 \, \pi \, c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{équation III-5}$$

avec k : la constante de force (kg.s^{-2})

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} : \text{la masse réduite (kg) pour deux noyaux de masse } m_1 \text{ et } m_2$$

Le nombre de modes de vibration possibles dépend du nombre d'atomes N constituant les molécules. Ainsi, le nombre de degrés de liberté est de $3N - 5$ pour des molécules linéaires et de $3N - 6$ dans le cas de molécules non linéaires. A titre d'exemple, le benzène de formule brute C_6H_6 compte 30 modes normaux de vibration alors que le pyrène de formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ en compte lui 72. Chaque mode normal de vibration correspond à un mouvement particulier de la molécule, ceux-ci sont notés ν_i . De la même manière que pour les espèces diatomiques, les règles de sélection concernant les transitions permises entre niveaux vibrationnels d'espèces polyatomiques sont les suivantes [Hollas2003] :

$$\Delta \nu_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad \text{équation III-6}$$

Dans le cas de molécules polyatomiques, plusieurs vibrations peuvent être excitées simultanément et conduire à l'apparition de transitions vibrationnelles correspondant à la combinaison de modes normaux de vibration. La notation des transitions vibrationnelles des espèces polyatomiques utilise la convention de Wilson [Wilson1935] définie de la façon

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

suivante : chaque transition vibrationnelle est caractérisée par un terme X_m^n . X correspond au mode de vibration considéré selon sa symétrie, ayant une valeur comprise entre 1 et N . m et n définissent respectivement le nombre de quanta d'énergie associés aux modes de vibrations des états électroniques initiaux et excités. Grâce à cette nomenclature, il est également possible de définir des séquences $X_m^n Y_m^n Z_m^n$ correspondant au couplage de différents modes de vibration. Par exemple, la transition vibronique $S_1 \leftarrow S_0$ $6_0^1 1_0^1$ du benzène correspond au couplage des modes de vibration ν_6 et ν_1 où $\nu_6'' = 0$ et $\nu_1'' = 0$ sur le niveau électronique S_0 et $\nu_6' = 1$ et $\nu_1' = 1$ sur le niveau S_1 .

Dans le cas d'un oscillateur anharmonique polyatomique possédant des vibrations dégénérées, le terme vibrationnel $G(v)$ et donc l'énergie vibrationnelle de la molécule est définie à partir des termes vibrationnels $G(v_i)$ associés à chaque vibration normale i :

$$G(v) = \sum_i G(v_i) = \sum_i \omega_i (v_i + \frac{d_i}{2}) + \sum_{i \leq j} x_{ij} (v_i + \frac{d_i}{2})(v_j + \frac{d_j}{2}) + \sum_{i \leq j} g_{ij} l_i l_j + \dots \quad \text{équation III-7}$$

avec v_i et v_j : les nombres quantiques vibrationnels associées à chaque vibration i et j

ω_i : le nombre d'onde vibrationnel de la vibration i (cm^{-1})

d_i et d_j : les degrés de dégénérescence associés à chaque vibration i et j

x_{ij} : les constantes anharmoniques (cm^{-1})

$g_{ij} l_i l_j$: les constantes anharmoniques liées aux vibrations dégénérées (cm^{-1})

Concernant les écarts énergétiques entre deux niveaux vibroniques, ceux-ci diminuent au fur et à mesure que v_i augmente. A partir d'une certaine valeur de v_i , le nombre de niveaux vibroniques par unité d'énergie est tel qu'il devient impossible d'opérer une distinction entre chaque niveau. On parle alors de continuum de niveaux vibrationnels où la densité de niveaux $\rho(E)$ par unité d'énergie (en cm^{-1}) est définie par la relation suivante :

$$\text{Ln}(\rho(E)) = \alpha_v \cdot E \quad \text{équation III-8}$$

où α_v représente l'ordre du nombre de modes de vibration. Ce sont donc ces nombres importants de modes de vibration très proches énergétiquement qui explique en partie la

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

complexité de la spectroscopie des espèces aromatiques. En effet, les niveaux propres de vibration de chaque niveau électronique peuvent se superposer et provoquer de nombreux couplages entre états vibrationnels de différents niveaux électroniques.

I.1.3 Généralités sur la spectroscopie de rotation

En plus des vibrations, la molécule est soumise à différentes rotations selon les trois axes géométriques notés A, B et C. On peut donc définir trois moments d'inertie distincts relatifs à ces axes respectivement I_a , I_b et I_c . Ces moments d'inertie s'expriment suivant la relation :

$$I = \sum_i m_i \cdot r_i^2 \quad \text{équation III-9}$$

avec m_i : la masse de l'atome i (kg)

r_i : la distance de l'atome i par rapport à l'axe (m)

La valeur du moment d'inertie varie selon l'axe considéré. Par convention, les 3 moments d'inertie I_a , I_b et I_c sont définis selon la convention : $I_c \geq I_b \geq I_a$. A partir de cela, les molécules peuvent être classées en cinq catégories :

- Les molécules linéaires pour lesquelles $I_c = I_b > I_a = 0$
- Les toupies sphériques pour lesquelles $I_c = I_b = I_a$
- Les toupies symétriques aplaties ou prolates pour lesquelles $I_c = I_b > I_a$
- Les toupies symétriques allongées ou oblates pour lesquelles $I_c > I_b = I_a$
- Les toupies asymétriques pour lesquelles $I_c > I_b > I_a$

I.1.3.1 Molécules linéaires

Pour les molécules linéaires, l'énergie rotationnelle dans le cas du rotateur rigide est donnée par la relation :

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

$$F(J) = \frac{h}{8 \pi^2 c I_b} J(J+1) = B J(J+1) \quad \text{équation III-10}$$

avec $I = \mu r^2$: le moment d'inertie (kg.m²), r est la distance internucléaire (m)

B : la constante rotationnelle (m⁻¹)

En réalité, les molécules sont considérées comme des rotateurs non rigides car les liaisons interatomiques peuvent à la fois faire l'objet de vibrations et de rotations simultanées. L'augmentation de la rotation induit un étirement de la distance internucléaire sous l'effet de la force centrifuge et diminue donc la valeur de B . Notons également que la distance r dépend également de l'état vibrationnel. L'énergie rotationnelle pour un rotateur non rigide pour un état vibrationnel v_i s'écrit :

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad \text{équation III-11}$$

avec $B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$: la constante rotationnelle dans laquelle est prise en compte la

distorsion centrifuge. B_e est la constante rotationnelle (cm⁻¹) à la distance d'équilibre r_e et α_i une constante rendant compte de l'interaction vibration-rotation (cm⁻¹)

D_v : une constante de distorsion centrifuge d'ordre supérieur (cm⁻¹)

Les règles de sélection pour les transitions rovibroniques sont $\Delta J = -1, 0, +1$ qui donnent respectivement les branches P, Q et R de la structure rotationnelle. Notons que les toupies sphériques ont la même expression de l'énergie rotationnelle que les molécules diatomiques ou polyatomiques linéaires si on néglige les distorsions. Ils obéissent donc aux mêmes règles de sélection rotationnelle que les molécules linéaires.

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques et polycycliques appartiennent dans la grande majorité des cas à des toupies symétriques ou asymétriques.

I.1.3.2 Rotateurs symétriques

Il existe deux types de rotateurs symétriques de type oblate ou prolata selon qu'il existe un ou deux moments d'inertie principaux. Si on se place dans le cas d'un rotateur rigide, l'énergie rotationnelle pour un état vibrationnel donné s'écrit :

- pour un rotateur de type oblate :

$$F(J, K) = B.J.(J + 1) + (C - B).K^2 \quad \text{équation III-12}$$

- pour un rotateur de type prolata :

$$F(J, K) = B.J.(J + 1) + (A - B).K^2 \quad \text{équation III-13}$$

avec A, B et C : les constantes rotationnelles (cm^{-1}) liées aux trois moments d'inertie I_a , I_b et I_c

K : un nombre quantique supplémentaire de rotation correspondant à la projection du moment angulaire sur l'axe de symétrie ($0 < K < J$)

Les règles de sélection dépendent du fait que la transition du moment dipolaire est parallèle ou perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule. Les règles de sélection sont les suivantes :

- Pour les transitions parallèles

$$\Delta K = 0 \text{ et } \Delta J = \pm 1 \text{ si } K = 0$$

$$\Delta K = 0 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1 \text{ si } K \neq 0$$

- Pour les transitions perpendiculaires:

$$\Delta K = \pm 1 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1$$

I.1.3.3 Rotateurs asymétriques

La plupart des molécules polyatomiques font partie de la catégorie des rotateurs asymétriques. La formulation de l'énergie rotationnelle pour une toupie asymétrique est bien

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

plus complexe que dans le cas des molécules linéaires ou symétriques car il n'existe pas de solutions analytiques générales. Chaque niveau rotationnel est dégénéré en $2J+1$ niveaux qui sont spécifiés par les nombres quantiques K_a et K_c représentant respectivement la projection du moment angulaire sur l'axe de symétrie si la molécule était une toupie symétrique de type prolate et oblate. Les niveaux rotationnels sont notés J_{K_a, K_c} . Le degré d'asymétrie peut être évalué par le paramètre d'asymétrie de Ray κ défini par cette relation :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad \text{équation III-14}$$

Ainsi, quand A tend vers B , κ tend vers $+1$ correspondant à la toupie symétrique oblate et quand B tend vers C , κ tend vers -1 correspondant ainsi à une toupie symétrique prolate. Pour une toupie asymétrique, les transitions rotationnelles peuvent être classées en trois types : type a, type b et type c. Les règles de sélection correspondantes sont :

- Pour les transitions de type a

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = 0, \pm 2, \dots, \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$$

- Pour les transitions de type b

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots, \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$$

- Pour les transitions de type c

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots, \Delta K_c = 0, \pm 2, \dots$$

Dans le cas de notre étude, les espèces sondées sont des rotateurs de classe différente : le benzène est rotateur symétrique alors que le naphthalène et le pyrène sont des rotateurs asymétriques proches prolate avec respectivement $\kappa = -0,68$ et $-0,41$.

1.2 Processus photophysiques

Le nombre important d'états vibrationnels et rotationnels au sein de chacun de ces états électroniques induit donc tout un ensemble de processus photophysiques sous l'effet d'une impulsion laser. Ceux-ci sont présentés schématiquement par le diagramme de

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

Jablonski reporté sur la Figure III.1. Les différents processus mis en jeu lors de l'étude par fluorescence induite par laser sont les suivants :

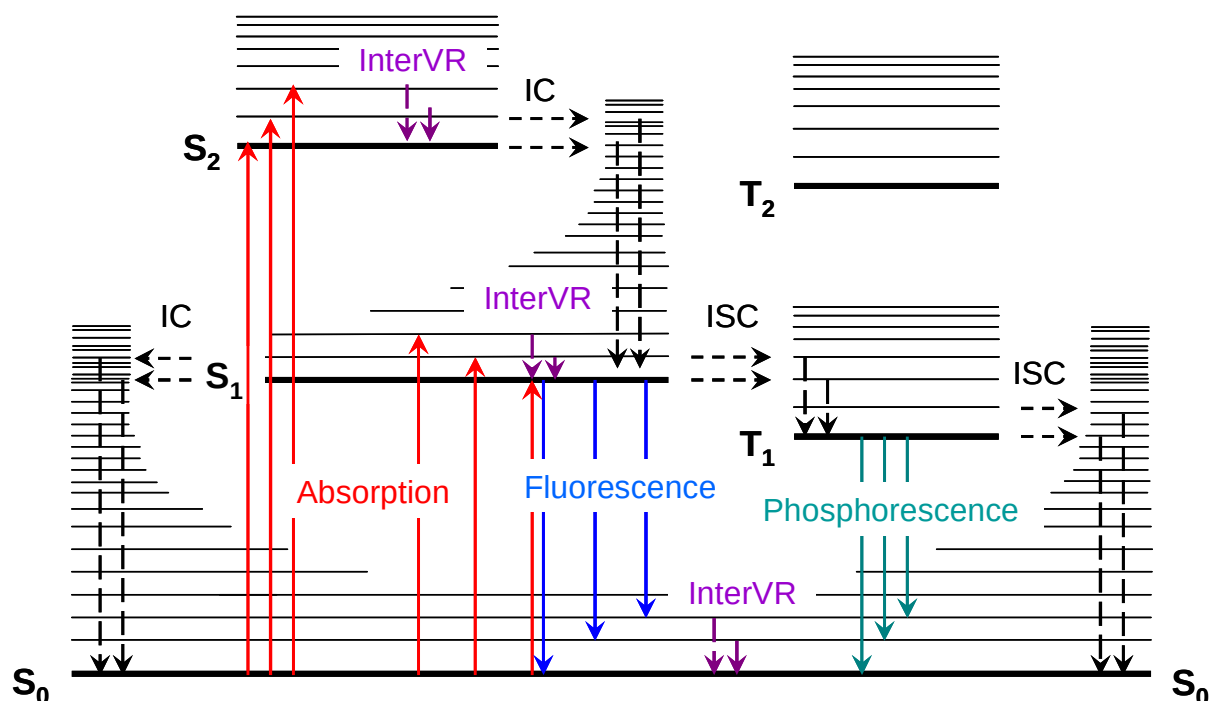


Figure III.1 : Diagramme de Jablonski représentant les processus photophysiques dans le cas d'une excitation unimoléculaire et uniphotonique (d'après [Valeur2004]), les traits pleins correspondant à des transitions radiatives et les traits discontinus à des transitions non radiatives. IC : conversion interne, ISC : croisement inter-système, InterVR : relaxation vibrationnelle intermoléculaire

I.2.1 Absorption

L'absorption correspond au passage d'une partie de la population d'un état initial vers un état excité par absorption de photons d'énergie correspondant à l'écart énergétique entre les deux niveaux soit à une longueur d'onde λ . L'absorption se caractérise par un temps très court de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s). Considérant une source de lumière incidente d'irradiance $I(\lambda, z)$ sur un axe de propagation z , la variation de l'irradiance due à l'absorption des molécules présentes le long de l'axe z peut s'écrire sous la forme :

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

$$\frac{dI(\lambda, z)}{dz} = -\sigma(\lambda, T) n_0 I(\lambda, z) \quad \text{équation III-15}$$

avec $\sigma(\lambda, T)$: la section efficace d'absorption (m^2) de l'espèce à la longueur d'onde

d'absorption λ à une température T

n_0 : la densité de molécules (molécule.m^{-3}) se trouvant dans l'état S_0

$I(\lambda, z)$: l'irradiance du rayonnement incident (W.m^{-2})

La section efficace d'absorption intègre la fraction de population de l'état S_0 à la température T , la force d'oscillateur des transitions électroniques, le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des états électroniques S_0 et S_1 selon le principe de Frank-Condon et le facteur de Hönl London qui correspond à la force de raie d'une transition rotationnelle. La proportion de population excitée par le rayonnement laser dépend de la probabilité d'absorption P_{nm} d'une transition entre l'état initial n et final m . Celle-ci dépend de deux principaux facteurs : l'amplitude du champ électrique proportionnel à l'intensité du rayonnement incident et le moment dipolaire de transition M_{nm} entre états initial et final. Ce moment dipolaire de transition correspond au recouvrement entre les fonctions d'onde moléculaires ψ_m et ψ_n des états m et n selon cette équation :

$$M_{nm} = \langle \psi_m | p | \psi_n \rangle \quad \text{équation III-16}$$

où p est l'opérateur dipolaire. Dans l'approximation de Born Oppenheimer, ces fonctions d'onde moléculaires peuvent être séparées en fonctions d'onde électroniques ϕ , fonctions d'onde nucléaires η et fonctions d'onde de spin électroniques χ :

$$\psi = \phi \eta \chi \quad \text{équation III-17}$$

Le moment dipolaire de transition peut donc se réécrire sous cette forme :

$$M_{nm} = \langle \phi_m | p | \phi_n \rangle \langle \eta_m | \eta_n \rangle \langle \chi_m | \chi_n \rangle \quad \text{équation III-18}$$

La probabilité de transition étant proportionnelle au carré du moment dipolaire de transition, on peut donc écrire :

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

$$P_{nm} \propto |M_{nm}|^2 = \langle \phi_m | p | \phi_n \rangle^2 \langle \eta_m | \eta_n \rangle^2 \langle \chi_m | \chi_n \rangle^2 \quad \text{équation III-19}$$

Ces trois facteurs vont donc déterminer l'amplitude de la transition :

- La contribution électronique $\langle \phi_m | p | \phi_n \rangle^2$ dépend du recouvrement spatial et de la symétrie des états électroniques.
- La contribution de Franck Condon $\langle \eta_m | \eta_n \rangle^2$ dépend du recouvrement spatial des fonctions d'onde nucléaire entre l'état initial et l'état final.
- La contribution des fonctions d'onde de spin électronique $\langle \chi_m | \chi_n \rangle^2$ qui peut prendre deux valeurs : 0 pour des transitions singulet-triplet et 1 pour des transitions de même multiplicité de spin (singulet-singulet ou triplet-triplet).

La contribution de ces trois facteurs est à l'origine des règles de sélection à savoir que les transitions sont favorisées entre états rovibroniques de même symétrie présentant un bon recouvrement spatial et de même multiplicité de spin ($\Delta S = 0$).

I.2.2 Processus non radiatifs

On considère dans la suite de ce paragraphe que l'absorption du rayonnement engendre l'excitation d'un niveau vibronique unique noté $|s\rangle$, notation quantique utilisée dans les ouvrages de spectroscopie et correspondant à un niveau radiant ayant une énergie E . Les espèces aromatiques ayant une densité de niveaux vibrationnels très importante, il peut exister d'autres niveaux vibrationnels proches, dit non radiant (notés $|l\rangle$) ayant une énergie voisine de E [Avouris1977], [Hermine1994]. En conséquence, ces niveaux vibrationnels proches donnent naissance à tout un ensemble d'interactions par couplages qui sont à la base des processus non radiatifs.

1.2.2.1 Les redistributions vibrationnelles intramoléculaires et intermoléculaires

Dans le cas où les niveaux $|s\rangle$ et $|l\rangle$ appartiennent à un même état électronique, un couplage anharmonique entre ces niveaux est à l'origine de **redistributions vibrationnelles** (Vibrationnal Redistribution (VR)). Dans un système isolé, à basse pression ou au sein d'un jet supersonique, l'absence de collision ne permet que des **redistributions vibrationnelles intramoléculaires** (Intramolecular Vibrationnal Redistribution (IntraVR)) se caractérisant par des redistributions d'énergie sur des niveaux vibrationnels proches du niveau radiant au sein d'un même état électronique. Il s'agit donc de transfert d'énergie entre niveaux vibrationnels à énergie interne moléculaire constante. Ce processus non radiatif, plus court que la fluorescence (10^{-15} à 10^{-12} s) est responsable de la nature diffuse des spectres d'émission de fluorescence. En effet, une augmentation de l'IntraVR induit un élargissement de la distribution des bandes d'émission et donc des spectres peu structurés correspondant à un quasi continuum de bande d'émission [**Hermine1994**]. En phase condensée, à forte pression ou en solution, il existe des pertes d'énergies vibrationnelles par collisions entre molécules. Il s'agit dans ce cas de **redistributions vibrationnelles intermoléculaires** (Intermolecular Vibrationnal Redistribution (InterVR)) caractérisant une perte d'énergie interne de la molécule et se traduisant par des relaxations non radiatives des niveaux vibrationnels de hautes énergies vers ceux de plus basses énergies.

1.2.2.2 Les conversions internes

Pour des niveaux $|s\rangle$ et $|l\rangle$ appartenant à des états électroniques différents mais de même multiplicité de spin, on parle de **conversion interne** (Internal Conversion (IC)). L'IC traduit un couplage non adiabatique dissipant l'énergie avec l'environnement sous forme de chaleur et permettant la désexcitation entre états électroniques de même spin de manière non radiative suivi en général d'une relaxation vers les plus bas niveaux vibrationnels de l'état électronique final. Ces processus de conversion interne ont des temps caractéristiques de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-10} s. Ce sont donc des processus photophysiques compétitifs à la fluorescence. L'IC est dépendant à la fois de l'écart énergétique entre les deux niveaux électroniques considérés et du recouvrement vibrationnels de Franck Condon. En règle générale, la constante de vitesse d'IC a tendance à stagner voire diminuer avec l'augmentation

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

de l'énergie vibrationnelle en excès du fait de la diminution du recouvrement vibrationnel (principe de Frank Condon). Cependant, lorsque l'excès d'énergie vibrationnel devient assez important, la constante de vitesse d'IC réaugmente avec l'énergie car la diminution du recouvrement est compensée par une augmentation de la densité d'états vibrationnels [Hermine1994].

1.2.2.3 Les croisements inter-systèmes

Il existe également des couplages spin-orbite possibles entre niveaux $|s\rangle$ et $|l\rangle$ appartenant à des états électroniques différents de spin singulet et triplet. On parle ici de **croisements inter-systèmes** (InterSystem Crossing (ISC)). Le passage entre états électroniques de spin différents est en principe interdit mais le couplage spin-orbite qui correspond au couplage entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin peut être suffisamment important pour le rendre possible. Le processus d'ISC correspond donc à une relaxation non radiative entre deux états électroniques de spin différent dans lequel s'ensuit généralement une désexcitation vers les plus bas niveaux vibrationnels de l'état électronique final. L'ISC a des temps caractéristiques compris entre 10^{-11} et 10^{-8} s ce qui en fait un deuxième processus non radiatif compétitif de la fluorescence [Hermine1994], [Valeur2004]. C'est d'ailleurs ce processus qui favorise l'émission de phosphorescence lorsque celui-ci est suffisamment important.

1.2.2.4 Processus collisionnels

En phase gaz, les espèces aromatiques entrent en collisions avec d'autres molécules provenant du mélange gazeux. Dans le cas d'une flamme, les principaux partenaires de collisions peuvent être d'autres espèces aromatiques, des espèces aliphatiques, de l'azote, des oxydes d'azote ou encore de l'oxygène. On définit généralement deux types de collisions. Dans le premier cas, l'espèce aromatique collisionne avec une ou des molécules dites neutres n'engendrant pas la formation de complexes. Ceci est par exemple le cas de N_2 , de H_2O et des espèces aliphatiques [Melton1984b]. Ce type de collision est à l'origine du phénomène de thermalisation au cours duquel les énergies vibrationnelles et rotationnelles en excès se dissipent sous forme de chaleur et d'énergie cinétique jusqu'à atteindre un équilibre

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

thermodynamique. La deuxième possibilité est que ces collisions entraînent la formation de complexes entre la molécule aromatique est le partenaire de collision. On parle alors dans ce cas de **quenching**. Selon [Birks1970], des collisions successives entre espèces aromatiques peuvent mener à la formation de dimères et de polymères (dans le cas de combinaisons de molécules identiques) ou à la formation d'exciplexes (dans le cas d'association de molécules aromatiques différentes) dont les propriétés photophysiques changent dans les deux cas. D'autres espèces sont susceptibles de former des complexes avec les espèces aromatiques par collision. C'est notamment le cas de l'oxygène moléculaire qui est un partenaire de collision privilégié des espèces aromatiques. Notons que l'oxygène n'est pas la seule espèce ayant des affinités avec les espèces aromatiques. A titre d'exemple, [Birks1970] indique que NO est également susceptible d'être un partenaire de collision efficace des espèces aromatiques.

La très grande propension de l'oxygène à former des complexes avec les espèces aromatiques par collision est appelé communément le quenching avec l'oxygène. Le quenching des espèces aromatiques avec l'oxygène est très favorisé car celui-ci facilite le passage des espèces aromatiques d'un état singulet excités ($^1M^*$) vers un état triplet (^3M). Sachant que l'état fondamental de l'oxygène est un état triplet, le quenching des espèces aromatiques avec l'oxygène peut être décrit par deux réactions de transfert d'énergie [Birks1970] :



Les collisions entre les espèces aromatiques et l'oxygène forment des exciplexes de durée de vie très courte facilitant les transferts d'énergie entre états singulets et triplets. Ceci peut donc s'apparenter à des croisements inter-systèmes favorisés par collisions. Cette affinité des espèces aromatiques au quenching de l'oxygène provient des écarts énergétiques proches entre les états électroniques de l'oxygène et ceux des états singulets et triplets des molécules aromatiques. En effet, les gaps d'énergie entre le niveau fondamental triplet $^3\Sigma_{g^-}$ de l'oxygène et ses deux premiers états excités singulets $1\Delta_{g^-}$ et $^1\Sigma_{g^+}$ sont respectivement de 7882 cm^{-1} et 13121 cm^{-1} [Herzberg1950], alors que les écarts énergétiques entre états S_1 et T_1

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

du benzène, du naphthalène et du pyrène par exemple sont respectivement de 8770 cm^{-1} [Nijegorodov1997], 10620 cm^{-1} [Crepin2001] et 10000 cm^{-1} [Ham1956]. Le quenching des espèces aromatiques avec l'oxygène est un processus collisionnel qui affecte la fluorescence des espèces aromatiques et donc potentiellement leur détection dans les flammes où l'oxygène est présent en grande quantité et variable en fonction de la position dans la flamme.

I.2.3 Processus radiatifs

I.2.3.1 La fluorescence

La fluorescence correspond à l'émission spontanée de photons par relaxation des molécules depuis des états excités singulets vers l'état fondamental ayant même multiplicité de spin. Le temps de passage entre les deux états est très rapide, de l'ordre de l'absorption soit 10^{-15} s . Cependant, les espèces ayant absorbé le rayonnement restent dans le niveau excité pendant une certaine durée avant d'émettre de la fluorescence. Ce temps de vie radiatif τ_{rad} est plus ou moins variable selon le type de molécule mais également selon le type de transition. En effet, ce processus radiatif est lié au coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{mn} qui reflète la probabilité de transition de l'espèce entre deux états m et n . le temps de vie radiatif correspond à l'inverse du coefficient d'Einstein d'émission spontanée selon la relation :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A_{mn}} \quad \text{équation III-20}$$

avec τ_{rad} : le temps de vie radiatif de l'espèce pour une transition donnée (s)

A_{mn} : le coefficient d'Einstein d'émission spontanée pour une transition donnée entre un état m et un état n (s^{-1})

La probabilité d'émission de fluorescence est soumise aux mêmes règles de sélection que pour l'absorption à savoir que celle-ci est favorisée par un bon recouvrement des fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles (conservation de la symétrie), un facteur de Hönl London important ainsi que la conservation du spin. Ainsi, les transitions pour lesquelles les coefficients d'Einstein d'émission spontanée sont importants conduisent à des

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

temps de vie très courts. Par exemple, l'excitation du benzène à 260 nm conduit à l'émission de fluorescence avec un temps de vie radiatif relativement long d'environ 414 ns car interdite par symétrie alors que pour l'anthracène, l'excitation à 375 nm conduit à une émission de fluorescence plus courte, d'environ 14 ns car cette transition est totalement vibroniquement autorisée [Birks1970].

1.2.3.2 La phosphorescence

La phosphorescence correspond à l'émission radiative par relaxation des molécules depuis des états excités triplet vers l'état fondamental singulet. Ce type de transition radiatif, normalement interdite par les règles de sélection à cause du changement de spin électronique, est une émission moins intense que la fluorescence. Néanmoins, ce phénomène peut être favorisé dans le cas d'un fort couplage spin-orbite ou lorsque les écarts énergétiques entre états électroniques singulets et triplets sont faibles, favorisant le processus de croisement inter-système. La phosphorescence se caractérise par des temps de relaxation beaucoup plus long que la fluorescence, typiquement entre 10^{-6} et 1 s.

1.2.4 Caractéristiques spectrales d'excitation et d'émission radiative

Les transitions électroniques des espèces aromatiques se situent dans la gamme spectrale correspondant au domaine du proche UV et du visible. La spectroscopie des espèces aromatiques a ceci de particulier que la grande majorité de celles-ci respectent la **règle de Kasha** à savoir que l'émission de fluorescence a lieu depuis les plus bas niveaux rovibrationnels du premier état excités singulet S_1 vers les états rovibroniques du niveau fondamental S_0 quel que soit l'état excité initialement par rayonnement. Cette règle de Kasha traduit le fait que les processus photophysiques non radiatifs tels que l'InterVR, l'IC et l'ISC sont plus rapides que les processus photoniques tels que la fluorescence et la phosphorescence et provoque donc un dépeuplement des hauts niveaux rovibrationnels de S_1 au profit des plus bas niveaux de ce même niveau électronique. En conséquence, le spectre de fluorescence des espèces aromatiques représente une image symétrique du spectre d'absorption comme présentée sur la Figure III.2. Il existe cependant quelques espèces faisant exception à la règle de Kasha comme l'azulène [Beer1955] ou le pyrène [Geldof1969]. Notons que l'écart entre

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

le maximum d'absorption et le maximum d'émission de fluorescence est appelé **déplacement de Stokes**. L'émission de phosphorescence respecte également cette même règle, l'émission de phosphorescence ayant lieu depuis le niveau T_1 vers le niveau S_0 . Celle-ci est alors décalée spectralement vers de plus hautes longueurs d'onde par rapport au spectre d'émission de fluorescence (cf. Figure III.2) car les écarts énergétiques entre les niveaux électroniques T_1 et S_0 sont plus faibles qu'entre S_1 et S_0 .

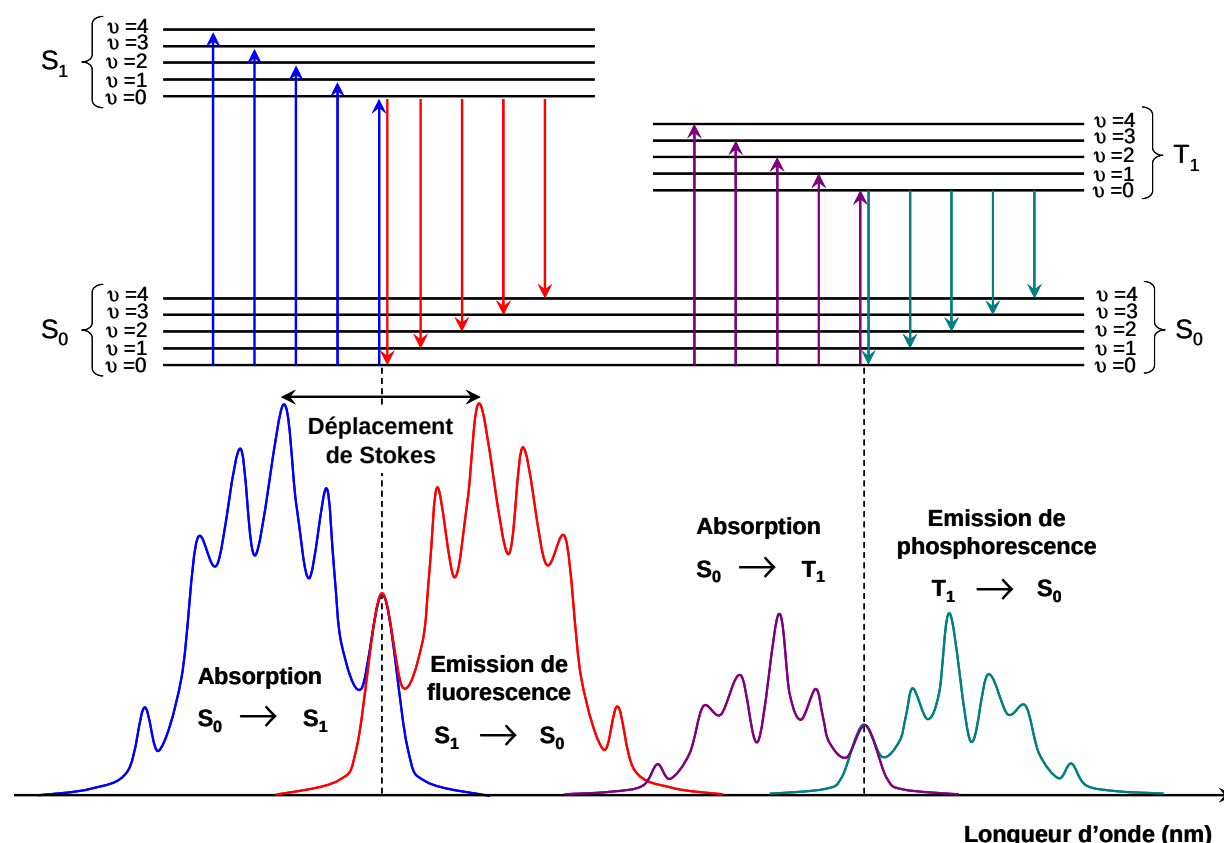


Figure III.2 : Position relative des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence

La gamme spectrale des transitions électroniques des espèces aromatiques se situe dans le domaine de l'UV-visible, typiquement entre 250 et 700 nm. L'émission de fluorescence dans cette gamme provient du fait que ces espèces possèdent des électrons délocalisés par recouvrement des orbitales atomiques p de chaque atome de carbone hybridé sp^2 constituant les cycles benzéniques. Cet effet de conjugaison d'orbitales atomiques par recouvrement crée ainsi un système d'électrons délocalisés sur le cycle dans des orbitales moléculaires de type π . C'est d'ailleurs cet effet de recouvrement d'orbitales atomiques qui rend les espèces aromatiques relativement stables avec une énergie de cohésion augmentant

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

avec le nombre de cycles. Comme indiqué sur la Figure III.3, les espèces aromatiques absorbent et émettent donc un rayonnement de photons par transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ à savoir entre orbitales moléculaires π liantes (correspondant au premier état fondamental singulet S_0) et orbitales moléculaires π^* anti liantes (correspondant aux premiers états singulets excités S_1 ou S_2). Le recouvrement des orbitales atomiques p augmentant avec le nombre d'atomes de carbone hybridés sp^2 c'est à dire avec le nombre de cycles aromatiques, le nombre d'orbitales moléculaires de type π augmente lui aussi induisant donc des écarts énergétiques entre états électroniques de plus en plus faibles sous l'effet de cette conjugaison. En conséquence, les transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \leftrightarrow S_i$ avec $i = 1, 2, \dots$) présentent des écarts énergétiques de plus en plus faibles au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente (cf. Figure III.3). C'est ce phénomène qui explique que la gamme spectrale d'absorption et d'émission de fluorescence se décalent vers les plus hautes longueurs d'onde quand le nombre de cycles aromatiques des molécules augmente.

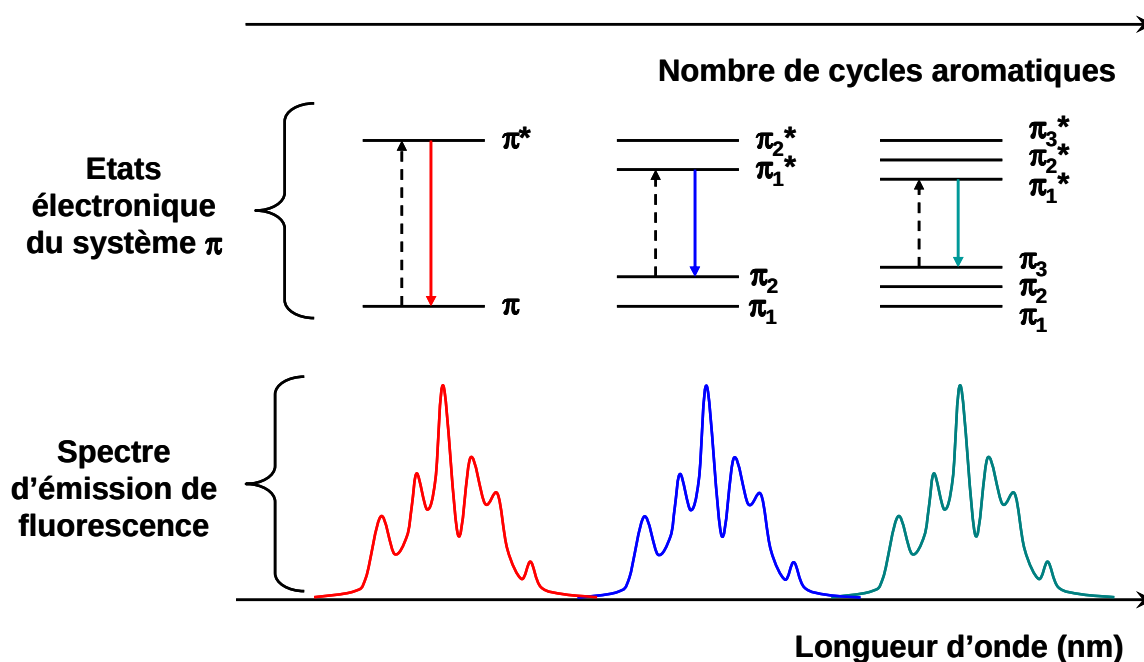


Figure III.3 : Influence de l'effet de conjugaison sur la spectroscopie de fluorescence des espèces aromatiques

I.3 Cinétique du processus de fluorescence

I.3.1 Expression du temps de vie radiatif et effectif

Comme toutes les méthodes de spectroscopie laser, la fluorescence induite par laser est basée sur l'interaction rayonnement/matière. Le processus de fluorescence est constitué de 2 étapes. Dans un premier temps, la molécule absorbe un photon qui la conduit dans un état rovibronique excité. Puis, la molécule se relaxe vers son état initial par des processus photophysiques non radiatifs et radiatifs ($N^* \rightarrow N + h\nu$). La cinétique de dépeuplement de l'état rovibronique excité après la phase de pompage laser s'écrit ainsi :

$$\frac{dN^*}{dt} = - (k_r + k_{nr} + k_{coll}) N^* \quad \text{équation III-21}$$

avec N^* : la densité de population de l'état rovibronique excité (molécule.m^{-3})

k_r : le taux de relaxation par des processus photophysiques radiatifs (s^{-1})

k_{nr} : le taux de relaxation par des processus photophysiques non radiatifs (s^{-1})

k_{coll} : le taux de relaxation par quenching (s^{-1})

Le taux de relaxation par des processus radiatifs regroupe le taux de relaxation par fluorescence k_{fluo} (s^{-1}) et par phosphorescence k_{phos} (s^{-1}):

$$k_r = k_{fluo} + k_{phos} \quad \text{équation III-22}$$

Le taux de relaxation par processus non radiatifs englobe toutes les contributions non radiatives exceptées le quenching :

$$k_{nr} = k_{VR} + k_{IC} + k_{ISC} + k_I + k_P \quad \text{équation III-23}$$

avec k_{VR} : le taux de relaxation par redistribution vibrationnelle (s^{-1})

k_{IC} : le taux de relaxation par conversion interne (s^{-1})

k_{ISC} : le taux de relaxation par croisement inter-système (s^{-1})

k_I : le taux d'ionisation (s^{-1})

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

k_p : le taux de prédissociation (s^{-1})

Nous considérons dans la suite de ce développement que les taux d'ionisation et de prédissociation sont négligeables (k_i et $k_p = 0$). Le taux de quenching correspond à la contribution au quenching de chaque espèce i présente dans le mélange gazeux, fonction du taux de quenching de chaque partenaire de collision au prorata de leur concentration :

$$k_{\text{coll}} = \sum_{i=1}^n \tilde{k}_{\text{coll},i} N_{\text{coll},i} \quad \text{équation III-24}$$

avec $\tilde{k}_{\text{coll},i}$: le taux de quenching de chaque partenaire de collision ($m^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot s^{-1}$)

$N_{\text{coll},i}$: la densité moléculaire du partenaire de collision ($\text{molécule} \cdot m^{-3}$)

Ainsi, nous pouvons écrire la variation de population de l'état excité à chaque instant t après l'impulsion laser sous cette forme :

$$N^*(t) = N^*(t_0) \exp(-(k_r + k_{nr} + k_{\text{coll}})t) = N^*(t_0) \exp(-t/\tau_{\text{eff}}) \quad \text{équation III-25}$$

où τ_{eff} (s) représente le temps de vie effectif d'émission de fluorescence prenant en compte toutes les contributions des autres processus photophysiques. Le temps t_0 définit l'origine des temps situé juste à la fin de l'impulsion laser. Le lien entre la population de l'état excité à t_0 ($N^*(t_0)$) et la population initiale N_0 de l'état pompé par le laser nécessite de modéliser la cinétique de pompage se produisant lors de l'interaction laser/molécule. Dans le cas de molécules polyatomique de type HAP, le couplage entre le niveau initial et excité est retardé par l'existence de transferts non radiatif importants (IC, ISC, VR ...) présentés précédemment. Considérant que la cinétique de peuplement de l'état excité s'écrit ainsi :

$$\frac{dN^*}{dt} = k_{\text{abs}}(\lambda) N U_{\lambda} \quad \text{équation III-26}$$

avec $k_{\text{abs}}(\lambda)$: le taux d'absorption de l'espèce à la longueur d'onde d'excitation λ ($m^2 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$)

N : la densité de population de l'état rovibronique initial ($\text{molécule} \cdot m^{-3}$)

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

U_λ : la densité d'énergie à la longueur d'onde d'excitation λ (J.m^{-2})

et que la cinétique de dépeuplement obéit à la relation définie dans l'équation III.21, une solution simplifiée du transfert de population pendant le couplage laser peut être obtenue en s'inspirant des travaux de [Birks1970] et [Koban2005] qui considèrent qu'un état stationnaire est rapidement atteint ($dN^*/dt = 0$). Il s'agit dans ce cas du régime de fluorescence linéaire en énergie où la population stationnaire excitée est définie par la relation :

$$N^*(t_0) = N_0 \frac{k_{\text{abs}}(\lambda)}{k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{coll}}} U_\lambda \quad \text{équation III-27}$$

Ainsi, la décroissance de la population de l'état excité après l'impulsion laser s'écrit :

$$N^*(t) = N_0 \frac{k_{\text{abs}}(\lambda)}{k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{coll}}} U_\lambda \exp(-t/\tau_{\text{eff}}) \quad \text{équation III-28}$$

I.3.2 Expression du signal de fluorescence

Le signal de fluorescence collecté est proportionnel au flux de photons de fluorescence provenant de la relaxation entre les deux niveaux d'énergie considérés :

$$\Phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = G \iiint_V \frac{k_{\text{fluo}} \Omega}{4\pi} N^*(t) dV \quad \text{équation III-29}$$

avec $\Phi_{\text{fluo}}(t)$: le flux de photons de fluorescence ($\text{photon.m}^3.\text{s}^{-1}$)

G : le gain optique lié à la collection du signal de fluorescence

V : le volume de collection de la fluorescence (m^3)

$\Omega/4\pi$: l'angle solide de collection de la fluorescence

Considérant une densité de population de l'état excité constant sur le volume de mesure, on peut écrire :

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

$$\phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G \Omega V}{4\pi} k_{\text{fluo}} N^*(t) \quad \text{équation III-30}$$

Connaissant l'expression de la population de l'état excité à l'instant t (cf. équations III-28), on peut alors réécrire l'expression du flux de photons de fluorescence recueilli après l'impulsion laser sous la forme :

$$\phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G \Omega V}{4\pi} \frac{k_{\text{fluo}}}{k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{coll}}} k_{\text{abs}}(\lambda) U_{\lambda} N_0 \exp(-(t / \tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation III-31}$$

La population totale de l'espèce est directement liée à N_0 suivant le facteur de Boltzmann qui tient compte de la répartition de population sur chaque niveau rovibronique :

$$f_b(\lambda, T) = \frac{N_0}{N_{\text{totale}}} = \frac{g_{n,0} g_{e,0} g_{v,0} (2J_0 + 1) \exp\left(-\frac{T(n_0)}{k_b T_{\text{elec}}} - \frac{G(v_0)}{k_b T_{\text{vib}}} - \frac{F(J_0)}{k_b T_{\text{rot}}}\right)}{\alpha_s \sum_{e,v,J} g_e g_v (2J + 1) \exp\left(-\frac{T(n)}{k_b T_{\text{elec}}} - \frac{G(v)}{k_b T_{\text{vib}}} - \frac{F(J)}{k_b T_{\text{rot}}}\right)} \quad \text{équation III-32}$$

avec g_n : la dégénérescence nucléaire

g_e : la dégénérescence du niveau électronique

g_v : la dégénérescence du niveau vibrationnel

$(2J+1)$: la dégénérescence du niveau rotationnel

T_{elec} : la température électronique (K)

T_{vib} : la température vibrationnelle (K)

T_{rot} : la température rotationnelle (K)

α_s : le facteur de symétrie de la molécule. $\alpha_s = 1$ ou 2 selon que les molécules sont de type homonucléaire ou hétéronucléaire

Ainsi :

$$N_0 = f_b(\lambda, T) \cdot N_{\text{total}} \quad \text{équation III-33}$$

On en déduit donc que le flux de photons de fluorescence s'écrit de la manière suivante :

$$\phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G \Omega V}{4\pi} U_{\lambda} \frac{k_{\text{fluo}}}{k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{coll}}} k_{\text{abs}}(\lambda) f_b(\lambda, T) N_{\text{total}} \exp(-(t / \tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation III-34}$$

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

Le terme $k_{\text{fluo}} / (k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{coll}})$ correspond au rendement quantique de fluorescence $\phi(\lambda, T)$ qui détermine l'efficacité de la fluorescence par rapport aux autres processus photophysiques. Celui-ci est une grandeur sans dimension prenant des valeurs comprises entre 0 et 1 selon la contribution de chaque type de relaxation. Il dépend donc lui aussi de la longueur d'onde d'excitation et de la température. A partir du taux d'absorption et du facteur de Boltzmann, on peut introduire la section efficace d'absorption de l'espèce $\sigma(\lambda, T)$ pour une longueur d'onde et une température considérée :

$$\sigma(\lambda, T) = \frac{h}{\lambda} k_{\text{abs}}(\lambda) f_b(\lambda, T) g(\lambda) \quad \text{équation III-35}$$

avec $\sigma(\lambda, T)$: la section efficace d'absorption de l'espèce (m^2)

$g(\lambda)$: la fonction de recouvrement entre la raie laser et l'absorbant (m)

Le gain optique de collection et la fonction de recouvrement de la raie laser par rapport à l'absorbant peut être incorporé dans le terme $G(\lambda) = G / g(\lambda)$ défini comme étant l'efficacité de collection du signal de fluorescence pour la transition donnée. En définitif, le flux de photons de fluorescence après l'impulsion laser s'écrit donc :

$$\varphi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G(\lambda) \Omega V U_{\lambda} \lambda}{4\pi h} \phi(\lambda, T) \sigma(\lambda, T) N_{\text{total}} \exp(-(t / \tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation III-36}$$

Le signal de fluorescence décroît de manière exponentielle avec un temps caractéristique du temps de vie effectif de fluorescence τ_{eff} qui rend compte des différents processus photophysiques mis en jeu pendant et après l'impulsion laser. Ce temps de vie effectif de fluorescence représente un paramètre important puisque celui-ci tient compte à la fois du type de transition excitée, de la pression, de la température et de l'environnement gazeux de l'espèce sondée par fluorescence. Concernant l'intensité du signal de fluorescence, on peut noter que celui-ci dépend également de plusieurs facteurs :

- Les conditions expérimentales liées à l'excitation laser ($\lambda, U_{\lambda}, \dots$)
- Les conditions expérimentales liées à la collection du signal de fluorescence ($G(\lambda), V, \Omega$)

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

- Les propriétés spectroscopiques de l'espèce pour une transition donnée ($\phi(\lambda, T)$, $g(\lambda)$, $f_b(\lambda, T)$)

Ainsi, de la même manière que pour la durée de relaxation effective de la fluorescence, l'intensité du signal de fluorescence sera affectée par le type de transition excitée et par l'environnement dans lequel évolue l'espèce sondée à savoir, la pression, la température et la composition du mélange gazeux.

I.3.3 Quantification du signal de fluorescence

La fluorescence induite par laser est une méthode qui ne permet pas en général d'accéder à des concentrations absolues d'espèces de manière directe. Ceci est lié à la dépendance de la fluorescence à un certain nombre de paramètres énoncés précédemment dans l'équation III-36 ($G, V, \Omega, \dots$) difficiles à estimer. C'est pourquoi, les signaux de fluorescence mesurés sont généralement calibrés soit au moyen d'une autre technique de mesure (absorption, CRDS,....) soit comme nous l'avons effectué dans cette étude par comparaison avec des signaux LIF provenant de quantités connues de l'espèce à doser. Les méthodes de calibrage utilisées pour la quantification des espèces étudiées au cours de ce travail sont présentées dans le chapitre suivant.

II Application de la technique de fluorescence induite par laser en jet froid

L'idée de cette technique de mesure vient de la volonté de développer une technique de mesure sélective et quantitative de HAP dans une flamme riche. Nous avons opté pour l'utilisation de la technique de fluorescence induite par laser car celle-ci est particulièrement adaptée et sensible à la mesure d'espèces aromatiques, ces composés possédant des propriétés spectroscopiques intéressantes. La principale difficulté de mesure des HAP provient de la forte dépendance du signal de fluorescence aux différents paramètres expérimentaux tels que la température, la pression et la composition des gaz. En effet, nous avons vu au cours du chapitre II que l'utilisation des techniques lasers est fortement compromise par les structures spectrales large bande et peu résolues des HAP obtenus en mesure que ce soit par mesure ex situ ou in situ. Il a donc fallu trouver une méthode permettant un fort abaissement de

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

température de manière à obtenir une sélectivité dans la mesure. De nombreuses études disponibles dans la littérature font état de l'utilisation d'un jet supersonique pour la caractérisation spectroscopique d'espèces moléculaires [Behlen1981a], [Greenblatt1987], [Cheatham1996], [Ramathan2006] ou encore pour la caractérisation d'espèces aromatiques présentes dans le milieu interstellaire [Hermine1994], [Clairemidi2004]. Dans ce dernier cas, le jet supersonique est utilisé car il présente des caractéristiques de température et de pression proches de celles rencontrées dans le milieu interstellaire. L'utilisation d'un jet supersonique s'avère donc être une solution adéquate pour satisfaire le besoin de diminution de la température des espèces avant leur mesure par fluorescence. L'avantage de l'utilisation d'un jet supersonique est très bien illustré sur la Figure III.4 qui compare les spectres d'excitation de fluorescence de NO_2 à température ambiante et au sein d'un jet supersonique [Smalley1977]. Cette figure met bien en évidence l'avantage de l'utilisation d'un jet supersonique. Celui-ci permet un fort abaissement de température qui permet d'obtenir des spectres ayant pour particularité d'être fins et bien structurés, caractéristiques de la molécule étudiée.

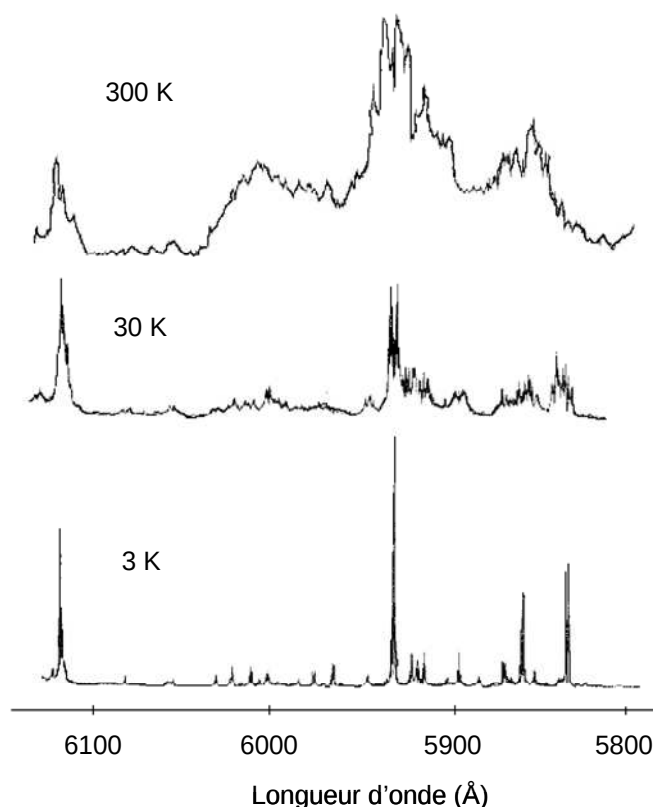


Figure III.4 : Comparaison des spectres d'excitation de fluorescence de NO_2 à température ambiante (en haut), de NO_2 pur dans un jet supersonique (au milieu) et de NO_2 dilué dans le d'argon au sein d'un jet supersonique (en bas) [Smalley1977]

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

Nous avons donc choisi d'adapter ce type de mesure par jet supersonique pour l'étude d'espèces aromatiques. Notre dispositif expérimental se base donc sur l'extraction des espèces provenant d'une flamme de méthane à basse pression par le biais d'une microsonde. Les espèces prélevées sont ensuite envoyées par le biais d'une ligne de transfert vers une chambre d'analyse dans laquelle est généré le jet supersonique. Les espèces y sont à des températures de l'ordre de la centaine de Kelvin et sont ensuite analysées par fluorescence induite par laser. Dans ces conditions les spectres des espèces obtenus sont fins et structurés permettant ainsi leur détection sélective.

II.1 Principe du jet supersonique

Une expansion supersonique est définie comme étant une détente brutale d'un gaz par passage entre deux zones présentant un rapport de pression supérieur ou égal à 2. Cette brusque détente a pour conséquence d'expulser les molécules du mélange gazeux à des vitesses supérieures à la vitesse du son d'où le terme d'expansion supersonique. Un jet supersonique est donc caractérisé par une grandeur sans dimension appelé **nombre de Mach** M qui correspond au rapport de la vitesse locale d'écoulement des gaz v_g sur la vitesse locale de propagation du son v_s :

$$M = \frac{v_g}{v_s} \quad \text{équation III-37}$$

Les propriétés physiques de l'expansion des gaz au sein d'un jet supersonique dépendent de nombreux facteurs liés notamment aux caractéristiques du mélange gazeux (nature des molécules, densité de molécules, pression, température, ...) ainsi qu'aux conditions expérimentales dans lesquelles est réalisée l'expansion (dimension de la chambre, diamètre de l'orifice,...). Une détente supersonique est obtenue par détente des gaz initialement à l'équilibre thermodynamique à P_0 et T_0 à travers un orifice vers une enceinte dans laquelle est générée une pression P_1 plus faible, d'au moins un facteur 2 par rapport à la pression initiale P_0 . Le jet supersonique, dont la structure est schématisée sur la Figure III.5, est créé lors du brutal rétrécissement de la section de la buse au passage des gaz dans l'orifice. A ce niveau, les gaz subissent un nombre important de collisions à fréquence très élevée,

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

ayant pour conséquence de réduire la distribution de vitesse dans la direction perpendiculaire à la détente. En sortie de l'orifice, la détente des gaz provoque une accélération progressive des molécules à des vitesses supérieures à la vitesse du son ainsi qu'un abaissement de la température (par conversion de l'énergie thermique sous forme d'énergie cinétique dirigée par collision) et de la densité moléculaire du gaz. Au sein de cette expansion supersonique se situe la "**zone de silence**" appelée également zone de gel. Elle correspond à une zone sans collisions où les molécules du jet se déplacent de manière unidirectionnelle, parallèle à l'axe du jet.

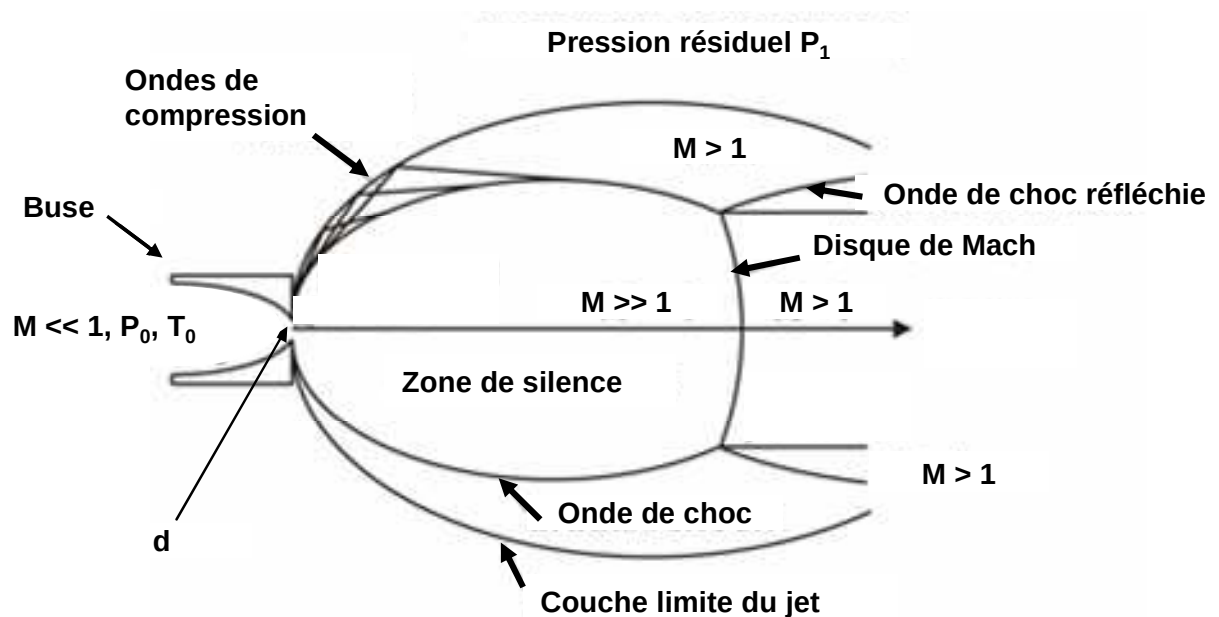


Figure III.5 : Structure d'un jet supersonique

Du fait de la présence de molécules résiduelles dans la chambre, les molécules du jet soumises à des vitesses bien supérieures à la vitesse d'écoulement des molécules du gaz résiduel (écoulement dû à l'aspiration du système de pompage), celles-ci entrent en collisions avec les molécules du jet supersonique. Ceci entraîne une décélération brutale des molécules dans l'expansion se traduisant par une rapide augmentation de la pression et de la température. Il s'agit donc d'une onde de choc qui met fin à la zone de silence. Dans le cas où le vecteur de vitesse du gaz est normal au front du choc, on parle alors d'onde de choc normale appelée également **disque de Mach** (voir Figure III.5). La position du disque de Mach le long de l'axe du jet x_m peut être évaluée à partir des conditions de pression initiale et dans la chambre selon la relation donnée par [Campargue1984] :

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

$$x_m = \frac{2}{3} d_0 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{équation III-38}$$

Concernant notre dispositif, la pression initiale P_0 a été fixée pour l'ensemble des mesure à 10 Torr (1,33 kPa), la pression résiduelle dans la chambre est quant à elle aux alentours de $4 \cdot 10^{-3}$ Torr (0,53 Pa). A partir de ces conditions de pression, nous pouvons estimer la position du disque de Mach aux alentours de 33 mm. Les caractéristiques du jet dans la chambre dépendent de la nature de l'écoulement des gaz au niveau de l'orifice de la buse définie par le nombre de Knudsen Kn_0 . C'est une grandeur dépendante du libre parcours moyen des molécules du gaz dans la buse τ_0 et du diamètre de l'orifice en sortie de buse d_0 :

$$Kn_0 = \frac{\tau_0}{d_0} \quad \text{équation III-39}$$

Pour générer un jet supersonique, il est nécessaire de s'assurer que le régime d'écoulement est laminaire à savoir que l'écoulement est limité par les collisions entre les molécules du gaz et non par collisions entre les molécules et les parois de l'orifice. Ce régime d'écoulement est donc atteint lorsque le libre parcours moyen des molécules est bien inférieur au diamètre de l'orifice, typiquement pour des valeurs de $Kn_0 < 10^{-2}$. Pour satisfaire ce critère, il faut donc choisir un diamètre d'orifice assurant la détente adapté aux conditions initiales de pression, de température et du type de gaz. Dans le cadre de ce travail, nous avons estimée le nombre de Knudsen relatif au type d'écoulement au passage de l'orifice. L'échantillonnage des espèces prélevées a été effectué à une pression initiale $P_0 = 10$ Torr, à une température de $T_0 = 430$ K avec un diamètre d'orifice $d_0 = 1$ mm. Connaissant les conditions initiales, il est possible de déterminer le libre parcours moyen des molécules dans la source de gaz par la relation :

$$\tau_0 = \frac{1}{\rho_0 \sigma_0 \sqrt{2}} \quad \text{équation III-40}$$

avec τ_0 : le libre parcours moyen des molécules dans la source de gaz (m)

ρ_0 : la densité de molécules de la source de gaz (molécules/m³)

σ_0 : la section efficace de collision des molécules (m²)

 CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

La densité de molécules se calcule en assimilant le flux de gaz à un mélange de gaz parfait :

$$P_0 = \rho_0 k_b T_0 \quad \text{équation III-41}$$

Dans le cadre de ce travail, nous estimons donc une densité moléculaire aux alentours de $2,25 \cdot 10^{23}$ molécules/m³. La section efficace de collision peut être calculée connaissant le type de molécule qui constitue le gaz par la relation :

$$\sigma_0 = \pi d_{\text{coll}}^2 \quad \text{équation III-42}$$

où d_{coll} est le diamètre de collision de la molécule. Ce paramètre dépend de la nature du gaz considérée. Dans ce travail, la nature complexe des gaz prélevés ne permet pas d'avoir une valeur moyenne de diamètre de collision. Au regard de la nature complexe du mélange de gaz prélevés dans la flamme, nous avons choisi dans la suite de ce paragraphe de caractériser notre jet supersonique en assimilant de façon très approximative notre mélange de gaz à un flux de gaz uniquement composé d'azote. Connaissant la valeur du diamètre de collision de l'azote issu du Handbook of Chemistry and Physics [Lide2001] et sachant que le diamètre d'ouverture de l'orifice est de 1 mm dans le cadre de nos expériences, nous pouvons en déduire que le nombre de Knudsen Kn_0 vaut environ $7,3 \cdot 10^{-3}$ dans nos conditions. Ainsi nous avons pu déterminer que notre écoulement semble bien laminaire en sortie de l'orifice de la buse.

La théorie relative à la caractérisation de l'évolution d'une expansion supersonique est décrite classiquement par le modèle du gel soudain ou "Sudden freeze" considérant deux régimes d'écoulement successif selon la distance le long de l'axe du jet : le régime hydrodynamique et le régime moléculaire.

II.2 Le régime hydrodynamique

Le régime hydrodynamique débute en sortie de l'orifice de la buse où la fréquence des collisions entre molécules du jet est suffisante pour assurer la thermalisation du jet qui voit

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

ainsi sa température, sa pression et sa densité de molécule diminuer au cours de l'expansion. L'écoulement supersonique s'apparente dans ce cas à une détente isentropique et peut être décrite par les équations thermodynamiques relative à ce type de détente. Il est donc possible à partir de ces équations de décrire l'évolution de pression, de température et de densité de molécules dans le jet en fonction de la distance x le long de l'axe du jet. En supposant qu'il n'y ait pas d'échange de chaleur avec les parois de la buse, on peut écrire l'équation de conservation de l'énergie suivante :

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P_0}{\rho_0} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{\rho} + \frac{v_g^2}{2} \quad \text{équation III-43}$$

où P_0 et ρ_0 désigne la pression et la densité au niveau de la buse, P et ρ représente les mêmes grandeurs dans la détente définies localement en chaque point de l'axe du jet. γ désigne le coefficient isentropique défini par le rapport $\gamma = C_p/C_v$, C_p et C_v étant les capacités thermiques massiques isobare et isochore ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La vitesse du son v_s dans un gaz parfait est définie par cette équation :

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} \quad \text{équation III-44}$$

Connaissant l'expression de la vitesse locale du son (équation III-44) et l'expression du nombre de Mach (équation III-37), on peut réécrire l'équation de conservation de l'énergie sous cette forme :

$$\frac{v_s^2}{v_{s,0}^2} = \frac{2}{2 + (\gamma-1)M^2} \quad \text{équation III-45}$$

Où $v_{s,0}$ représente la vitesse du son au niveau de la buse. En réutilisant la loi de vitesse du son d'un gaz parfait et en considérant que pour un gaz parfait $v_s = \sqrt{\gamma k_b T}/m$, on peut alors écrire l'évolution de température en fonction du nombre de Mach :

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

$$\frac{T}{T_0} = \frac{2}{2 + (\gamma - 1)M^2} \quad \text{équation III-46}$$

Considérant les relations qui régissent une détente isentropique $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$, $PV^\gamma = \text{cste}$ et $\rho = P/RT$, on peut donc en déduire que **[Shapiro1953]** :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{2}{2 + (\gamma - 1)M^2} \quad \text{équation III-47}$$

Le nombre de Mach permet de caractériser le type de jet généré, si $M > 1$, le jet est dit supersonique. Pour $1 < M < 4$, l'évolution du nombre de Mach le long de l'axe du jet s'exprime sous la forme d'un polynôme de degrés 3 **[Stearns1979]** :

$$M = a_0 + a_1 \left(\frac{x}{d_0}\right) + a_2 \left(\frac{x}{d_0}\right)^2 + a_3 \left(\frac{x}{d_0}\right)^3 \quad \text{équation III-48}$$

Les coefficients a_0 , a_1 , a_2 et a_3 sont fonction à la fois du type de gaz (γ) et de la valeur de x/d_0 **[Stearns1979]**. Pour $M > 4$, le jet est dit hypersonique. Dans ce cas, le nombre de Mach s'exprime selon une loi empirique définie par Ashkenas et Sherman **[Ashkenas1966]** :

$$M = A \left(\frac{x - x_0}{d_0}\right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}{2.A \left(\frac{x - x_0}{d_0}\right)^{\gamma-1}} \cong A \left(\frac{x - x_0}{d_0}\right)^{\gamma-1} \quad \text{équation III-49}$$

où A et x_0/d_0 sont des constantes dépendant du type de gaz ($A = 3,65$ et $x_0/d_0 = 0,04$ pour un gaz composé de molécules diatomique ($\gamma = 7/5$)). D'un point de vue physique, x_0/d_0 correspond approximativement à la distance pour laquelle le régime hydrodynamique débute réellement par rapport à l'orifice. En combinant les équations III-47 et III-49, on peut montrer que la température, la pression et la densité de gaz décroissent respectivement le long de l'axe du jet selon ces équations :

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

$$T \cong T_0 \frac{2}{(\gamma-1).A^2} \left(\frac{d_0}{x-x_0} \right)^{2(\gamma-1)} \quad \text{équation III-50}$$

$$P \cong P_0 \left(\frac{2}{(\gamma-1).A^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left(\frac{d_0}{x-x_0} \right)^{2\gamma} \quad \text{équation III-51}$$

$$\rho \cong \rho_0 \left(\frac{2}{(\gamma-1).A^2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \left(\frac{d_0}{x-x_0} \right)^2 \quad \text{équation III-52}$$

Cela montre ainsi que la densité moléculaire du gaz au cours de l'expansion décroît rapidement selon une loi en $1/x^2$. Dans le cadre de l'étude du benzène, nous avons tenté de caractériser la répartition de la densité moléculaire le long de l'axe du jet dans nos conditions d'expérience. Pour cela, nous avons utilisé une caméra CCD pour enregistrer le profil 1D spectral à différentes distances x par rapport à l'orifice de la buse. Une image 2D a ensuite été reconstruite en sommant les profils 1D spectraux à l'aide d'un programme sous Matlab. Cette expérience a été effectuée en utilisant un mélange benzène/azote avec une fraction molaire en benzène de 10^{-3} . L'image reconstituée est présentée sur la Figure III.6.a.

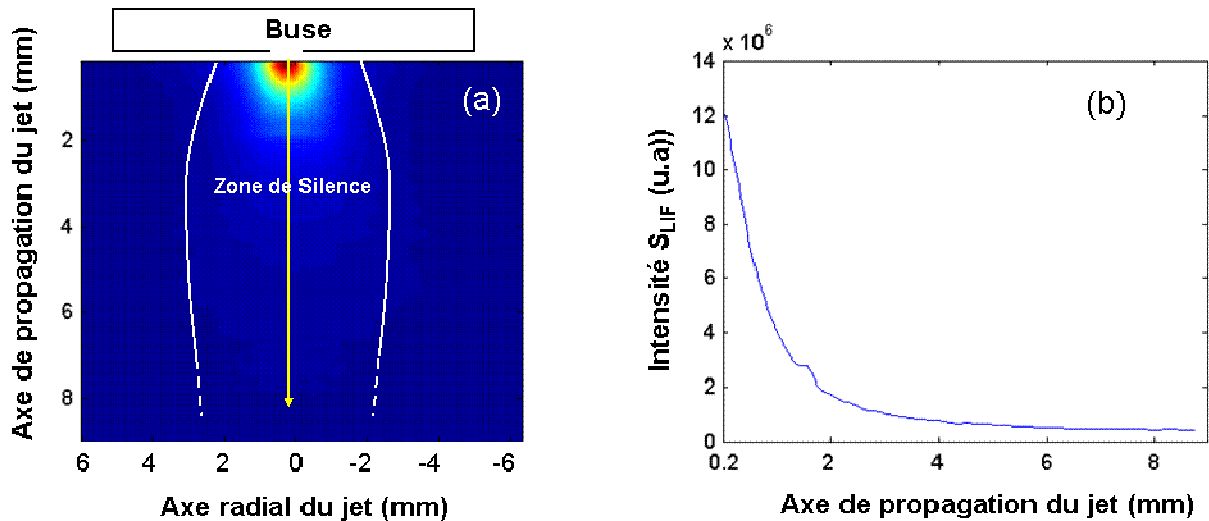


Figure III.6 : étude expérimentale de mesure de l'évolution de la densité de molécules au sein de l'expansion supersonique reconstituée à partir de profils 1D spectraux obtenus par LIF
[Mercier2008]

Cette figure montre que la densité moléculaire est de forme axisymétrique centrée sur l'orifice de la buse. Nous pouvons ainsi définir qualitativement la zone de silence de notre jet

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

supersonique et l'évolution de l'intensité du signal de fluorescence le long de l'axe du jet qui diminue très rapidement, conformément à la diminution attendue en $1/x^2$ de la densité moléculaire au cours de l'expansion.

II.3 Le modèle de conduction thermique

La densité de molécule diminuant rapidement au sein de l'expansion, il existe une distance x_g à partir de laquelle, le nombre de collisions est trop faible pour assurer une thermalisation du jet et les gaz ne peuvent plus être considérés comme un flux continu. A partir de cette distance, les propriétés thermodynamiques du jet ne sont plus modifiées marquant le début de la zone de silence. Cette distance correspond donc à la transition entre le régime hydrodynamique et le régime moléculaire. La transition entre le régime hydrodynamique et le régime moléculaire est progressive, commençant à la distance x_g et se terminant au niveau de la dernière collision à une distance x_{dc} à partir de laquelle la température est considérée comme constante. Le régime moléculaire caractérise la zone de silence dans lequel le flux de gaz est hautement unidirectionnel. Il en résulte que les gaz sont dans un état dit gelé caractérisé par une forte diminution des degrés de liberté de translation, de vibration et de rotation des molécules. Cette transition progressive du régime hydrodynamique au régime moléculaire a été développée dans les travaux de **[Beijerinck1981]** par le modèle de conduction thermique. Le jet supersonique n'étant pas un système à l'équilibre thermodynamique, l'étude de ce type d'expansion nécessite de distinguer les températures translationnelles, vibrationnelles et rotationnelles. La distribution de température translationnelle à une position donnée au sein de l'expansion supersonique est classiquement décrite en considérant deux températures : la première décrit la fonction de distribution dans l'axe du jet et est appelée température radiale T_{rad} et la deuxième perpendiculaire à l'axe de propagation du jet appelée température orthogonale T_{orth} . La description du refroidissement translationnel le long de l'axe du jet passe par la définition du paramètre source Ξ , grandeur qui caractérise les conditions initiales des gaz avant l'expansion ainsi que le diamètre d'ouverture de l'orifice :

$$\Xi = 3,189 ((\gamma - 1) / \gamma)^{1/2} x_{ref} \rho_0 \left(\frac{C_6}{k_b T_0} \right)^{1/3} \quad \text{équation III-53}$$

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

avec Ξ : le paramètre source

x_{ref} : la distance de référence (m)

C_6 : le paramètre de Lennard-Jones ($\text{J}^{-1}.\text{K}^2.\text{m}^6$) correspondant au terme d'attraction intermoléculaire de Van der Waals.

La distance de référence x_{ref} correspond à la distance à partir de laquelle commence la détente, définie en fonction de la nature du gaz et du diamètre d'ouverture de l'orifice selon la relation :

$$x_{\text{ref}} = \alpha(\gamma) \times \frac{d_0}{2} \quad \text{équation III-54}$$

où $\alpha(\gamma)$ est une constante dépendante du type de gaz. Les valeurs de celles-ci calculées par [Beijerinck1981] sont présentées sur le Tableau III.1.

Type de gaz	monoatomique	diatomique	polyatomique
γ	5/3	7/5	9/7
$\alpha(\gamma)$	0,806	0,591	0,490

Tableau III.1 : Valeur du paramètre $\alpha(\gamma)$ selon le type de gaz considéré [Beijerinck1981]

Beijerinck et al. montrent qu'en connaissant la valeur du paramètre source Ξ et en introduisant deux variables réduites τ et ζ caractéristiques de la température et de la distance le long de l'axe du jet :

$$\tau = \frac{T}{T_0} \Xi^{6(\gamma-1)/(\gamma+2)} \quad \text{équation III-55}$$

$$\zeta = \frac{x}{x_{\text{ref}}} \Xi^{-3/(\gamma+2)} \quad \text{équation III-56}$$

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

il est possible de caractériser l'évolution des températures radiales et orthogonales en tout point de l'axe du jet en résolvant analytiquement le système d'équation suivant (dans le cas d'un gaz monoatomique) :

$$\frac{d\tau_{\text{orth}}}{d\zeta} = -\frac{2}{\zeta} \tau_{\text{orth}} + \frac{\bar{\tau}^{1/6}}{2 \zeta^2} (\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}) \quad \text{équation III-57}$$

$$\frac{d\tau_{\text{rad}}}{d\zeta} = -\frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2} (\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}) \quad \text{équation III-58}$$

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_{\text{rad}} + 2 \tau_{\text{orth}}}{3} \quad \text{équation III-59}$$

avec pour condition limite :

$$\tau_{\text{rad}} = \tau_{\text{orth}} = \zeta^{-4/3} \text{ quand } \zeta \rightarrow 0 \quad \text{équation III-60}$$

On aboutit alors aux solutions suivantes :

$$\tau_{\text{orth}} = 0,54/\zeta \text{ pour } \zeta > 10 \quad \text{équation III-61}$$

$$\tau_{\text{orth}} = \zeta^{-4/3} \text{ pour } \zeta < 10 \quad \text{équation III-62}$$

$$\tau_{\text{rad}} = q \zeta^{-4/3} + s \tau_{\infty} \quad \text{équation III-63}$$

$$\tau_{\infty} = \tau_{\text{rad},\infty} = 1,15 \quad \text{équation III-64}$$

Il est possible d'affiner quelque peu ces équations précédentes en introduisant des termes supplémentaires afin de rendre compte de la relaxation rotationnelle. Ainsi, d'après les travaux de [Klots1980], on peut définir l'ensemble des températures du jet suivant ces relations :

$$\frac{d\tau_{\text{orth}}}{d\zeta} = -\frac{2}{\zeta} \tau_{\text{orth}} + \frac{\bar{\tau}^{1/6}}{2 \zeta^2} (\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}) (1 + \xi \alpha) + \frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2} (\tau_{\text{rot}} - \bar{\tau}) \xi \beta \left[1 - \frac{1}{18} \left(\frac{\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}}{\bar{\tau}} \right) \right] \quad \text{équation III-65}$$

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

$$\frac{d\tau_{\text{rad}}}{d\zeta} = -\frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2}(\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}})(1 + \xi \alpha) + \frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2}(\tau_{\text{rot}} - \bar{\tau}) \xi \beta \left[1 + \frac{1}{9} \left(\frac{\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}}{\bar{\tau}} \right) \right]$$

équation III-66

$$\frac{d\tau_{\text{rot}}}{d\zeta} = -\frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2}(\tau_{\text{rot}} - \bar{\tau}) \left(\frac{3 \xi \beta}{r} \right)$$

équation III-67

avec r : le degré de liberté de rotation de chaque molécule ($r = 2$ pour un diatomique)

α : le premier coefficient de corrélation de formule $\alpha \cong 6,45 \cdot 10^{-2} r/(r+1)$

β : le deuxième coefficient de corrélation de formule $\beta \cong 0,33 r/(r+1)$

ξ : le paramètre de couplage translationnel-rotationnel. La valeur $\xi = 1$ correspond à une température radiale et rotationnelle identique.

La condition limite nécessaire à la résolution des équations devient alors :

$$\tau_{\text{rad}} = \tau_{\text{orth}} = \tau_{\text{rot}} = \zeta^{-2(\gamma-1)} \text{ quand } \zeta \rightarrow 0 \quad \text{équation III-68}$$

La résolution de τ en fonction de ζ permet ainsi de caractériser spatialement l'évolution de température le long de l'axe du jet. La détente supersonique se caractérise donc par quatre régimes d'écoulement distincts (cf. Figure III.7) définis selon les valeurs de ζ [Mazelly1988] :

- La région I pour $\zeta < 0,1$ correspondant au régime d'écoulement isentropique (flux hydrodynamique) dans laquelle $\tau_{\text{rad}} = \tau_{\text{orth}} = \zeta^{-2(\gamma-1)}$.
- La région II pour $0,1 < \zeta < 1$ où τ_{rad} commence à dévier du comportement isentropique. Cette zone correspond à la région dite de régime isentropique perturbé.
- La région III pour $1 < \zeta < 10$ dans laquelle τ_{rad} et τ_{rot} s'incurvent fortement pour tendre vers une valeur de température limite τ_{∞} . Il s'agit ici de la zone dite de régime moléculaire perturbé. La transition entre la région II et III se fait à une distance caractéristique correspondant à la distance de gel x_g .

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

- La région IV pour $\zeta > 10$ correspondant à la zone de régime moléculaire où τ_{rad} et τ_{rot} atteignent leurs valeurs limites et où τ_{orth} dévie de son comportement asymptotique en $\zeta^{-2(\gamma-1)}$. La limite entre la région III et IV définit la distance dite de dernière collision X_{dc} .

Ainsi, nous avons simulé l'évolution des températures translationnelles et rotationnelles dans nos conditions expérimentales afin d'évaluer approximativement les caractéristiques de température au sein de notre jet. Pour ce faire, nous avons déterminé le paramètre source Ξ connaissant les conditions initiales ($T_0 = 430$ K, $d_0 = 1$ mm) et assimilant nos gaz à un flux d'azote pur ($\gamma = 7/5$, $r = 2$). La Figure III.7 présente la comparaison des évolutions spatiales des températures radiales, orthogonales et rotationnelles simulées dans nos conditions de jet supersonique (à partir des considérations présentées précédemment) avec celles obtenues pour un gaz monoatomique (He, $\gamma = 5/3$) issues des travaux de [Mazely1988] correspondant à des conditions expérimentales classiques de génération de jet ($P_0 = 760$ Torr, $T_0 = 773$ K, $d_0 = 50$ μ m).

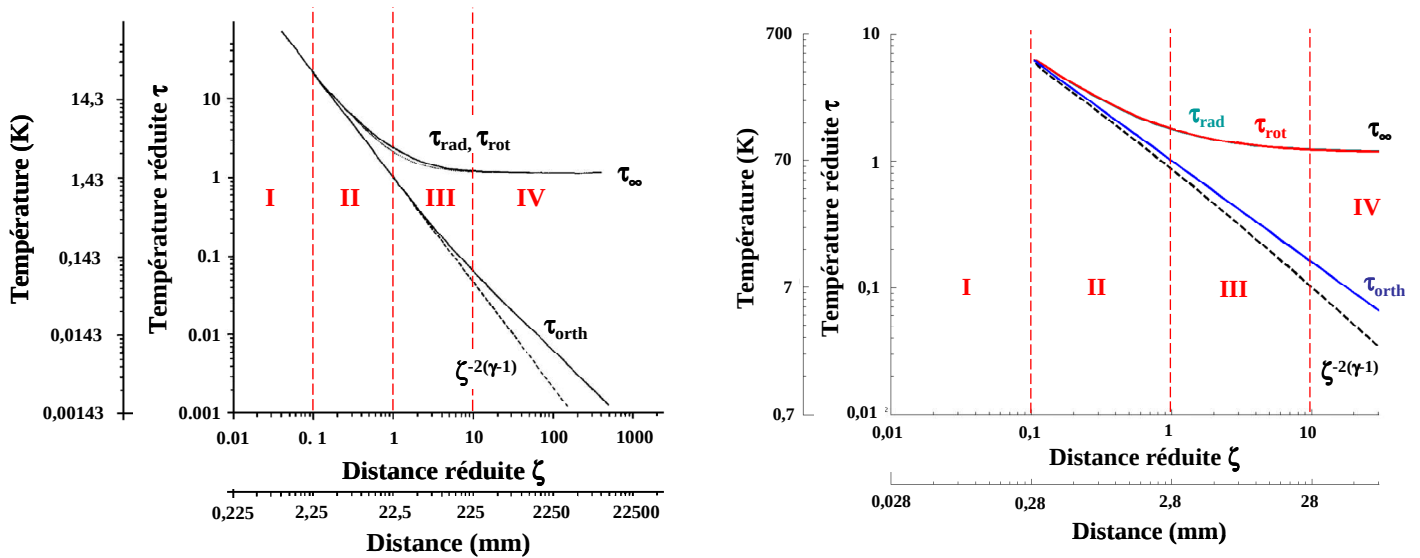


Figure III.7 : Dépendance spatiale des températures translationnelles radiales, orthogonales et la température rotationnelle. (A gauche) dans le cas d'un flux de gaz monoatomique [Mazely1988], (A droite) dans le cadre de notre étude à partir des équations différentielles de [Klots1980]

La figure ci-dessus montre, qu'étant données nos conditions expérimentales, notre détente supersonique permet un refroidissement translationnel et rotationnel moindre qu'en

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

conditions classiques de génération de jet. En effet, nous remarquons que nous ne pouvons atteindre une température rotationnelle minimale aux alentours de 85 K alors que dans les conditions de **[Mazely1988]**, cette température peut atteindre un minima de l'ordre de 1 K. de plus, la zone de détente isentropique n'apparaît pas sur la figure dans nos conditions de jet étant donnée que la limite entre celle-ci et le régime isentropique perturbé (zone II) définie à $\zeta = 0,1$ correspond à la distance à partir de laquelle commence la détente supersonique (x_{ref}). Ce régime existe évidemment mais le modèle de conduction thermique ne permet pas de reproduire le régime isentropique dans nos conditions de jet.

Ceci étant, nous pouvons malgré tout évaluer approximativement les positions de la zone de gel x_g (à $\zeta = 1$) et de la zone de dernière collision x_{dc} (à $\zeta = 10$) dans nos conditions aux alentours de 2,8 et 28 mm respectivement (par rapport à l'orifice de la buse). Le point de mesure des espèces aromatiques (axe laser) au sein du jet se situe à une distance comprise entre 4 et 5 mm de l'orifice c'est-à-dire au niveau du régime moléculaire perturbé (région III). Celle-ci a été déterminée de manière à avoir des températures suffisamment basses pour obtenir des spectres d'excitation et d'émission assez structurés garantissant l'aspect sélectif de notre dispositif de détection. Outre l'aspect sélectif, nous avons choisi une distance relativement proche de l'orifice (zone de régime moléculaire perturbé) où résident encore quelques collisions afin d'avoir une densité moléculaire suffisante pour garantir la sensibilité de notre dispositif. Cette distance est donc bien un compromis entre sélectivité et sensibilité pour nos mesures. Notons qu'en ce point, nous pouvons estimer une température rotationnelle atteinte par les molécules au point de mesure de l'ordre de 105 à 115 K, intervalle de températures proche de celles mesurées à partir des expériences sur le benzène et le naphthalène présentées dans le chapitre VI.

Notons enfin qu'un autre avantage de l'utilisation du paramètre source Ξ est qu'il permet de définir les conditions de formation de clusters (complexes) lors de la détente. En effet, **[Beijerinck1981]** a ainsi déterminé que dans le cas d'une détente supersonique d'un flux d'azote, il y a apparition de clusters pour des valeurs de Ξ supérieures à 300. Notre très faible valeur de Ξ (aux alentours de 13) garantit donc l'absence de formation de complexes au sein de notre jet supersonique.

II.4 Intérêt de l'utilisation d'un jet supersonique

La détente supersonique d'un gaz provoque un fort abaissement de la température des molécules. Celle-ci peut chuter de plusieurs centaines de Kelvin au cours de l'expansion. La distribution des niveaux d'énergie (électronique, vibrationnelle, rotationnelle,...) suivant la loi de Maxwell-Boltzmann, celle-ci dépend fortement de la température du milieu. L'abaissement de température au sein du jet a donc pour conséquence un dépeuplement des états d'énergies élevées au profit d'états de plus basses énergies diminuant ainsi le nombre de transitions possibles. Par conséquent, une forte diminution de température amène une simplification spectrale importante. Cet effet est d'autant plus accentué pour des molécules de poids moléculaires relativement importants, possédant un grand nombre de modes de vibration ainsi que des constantes rotationnelles faibles.

L'utilisation d'un jet supersonique dans le cadre de travail est un point capital puisque d'une part l'abaissement des températures au sein de l'expansion confère le caractère sélectif de notre dispositif et d'autre part celui-ci permet en partie de rendre le signal de fluorescence mesuré proportionnel à la concentration de l'espèce sondée. En effet, le flux de photons de fluorescence exprimé au cours de ce chapitre par la relation :

$$\phi_{\text{fluor}}(\lambda, t) = \frac{G(\lambda)}{4\pi} \frac{\Omega}{h} \frac{U_{\lambda}}{\lambda} \phi(\lambda, T) \sigma(\lambda, T) N_{\text{total}} \exp(-(t/\tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation III-36}$$

peut se simplifier de la manière suivante :

- Premièrement, les conditions d'excitation laser étant exactement les mêmes au cours d'une expérience, le taux d'absorption, la fonction de recouvrement entre la raie laser et l'absorbant et la densité d'énergie laser demeurent constants d'où $k_{\text{abs}}(\lambda) = \text{cste}$, $g(\lambda) = \text{cste}$ et $U_{\lambda} \lambda/h = \text{cste}$.
- Deuxièmement, les conditions de collection de la fluorescence étant également identiques au cours de chaque expérience, le gain optique du système G , le volume de

CHAPITRE III : Principe de la méthode de mesure LIF en jet froid

collection V et l'angle solide de collection Ω sont aussi constants d'où $G = \text{cste}$, $V = \text{cste}$ et $\Omega = \text{cste}$.

- Troisièmement, la densité de gaz diminuant fortement au cours de l'expansion du jet supersonique, le nombre de collisions très restreint diminue considérablement le quenching des espèces aromatiques avec les gaz environnant. En conséquence, les valeurs de rendement quantique de fluorescence et de temps de vie effectif de fluorescence sont maximisées permettant une optimisation du signal de fluorescence.
- Quatrièmement, la thermalisation des gaz prélevés avant création du jet supersonique garantit une température au sein de la détente supersonique à une distance x donnée constante pendant les mesures. Grâce à cela, le facteur de Boltzmann demeure constant ($f_b(\lambda, T) = \text{cste}$). De plus, les taux de relaxation radiatif et non radiatif étant fonction de la pression et de la température, ceux-ci sont également constants lors de chaque expérience. Par conséquent, le rendement quantique de fluorescence et le temps de vie effectif de fluorescence sont eux aussi constants : $\phi_{\text{fluo}} = \text{cste}$ et $\tau_{\text{eff}} = \text{cste}$.

Sachant cela, nous pouvons en déduire de ces considérations que les termes $G(\lambda)$, Ω , $V/4\pi$ et $\sigma(\lambda, T)$ sont constants. En conclusion, l'utilisation du jet supersonique pour la détection des espèces par LIF s'avère très efficace dans nos conditions expérimentales où les conditions d'excitation, de collection de la fluorescence, de pression et de température étant constants à une position donnée dans le jet permettent de montrer la proportionnalité du signal de fluorescence à la population totale de l'espèce soit en d'autres termes à sa concentration :

$$S_{\text{LIF}} \propto \phi_{\text{fluo}}(t) = N_{\text{totale}} \times \text{cste} \quad \text{équation III-69}$$

L'utilisation de la technique de fluorescence en jet froid permet ainsi une quantification relativement simple des signaux de fluorescence par comparaison du signal de fluorescence de l'espèce provenant du mélange gazeux avec des signaux de fluorescence provenant de l'espèce en mélange dans un gaz diluant à concentrations connues. Grâce à cela, on peut accéder à la fraction molaire de l'espèce soit en d'autre terme à sa concentration dans la flamme.

III Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principaux aspects spectroscopiques liés à la détection des espèces aromatiques type HAP par fluorescence induite par laser ainsi que le principe de génération d'un jet supersonique. Nous avons ainsi mis en évidence les enjeux et l'intérêt du couplage de la LIF avec une détente supersonique permettant une détection à la fois sélective et quantitative des espèces aromatiques prélevées dans une flamme. Dans le chapitre suivant, nous décrivons l'ensemble du dispositif expérimental à savoir les conditions de génération de flamme, de génération du jet froid, d'excitation laser et de collection de fluorescence utilisées pour permettre de mettre en pratique cette technique afin de mesurer des profils de fraction molaire d'espèces aromatiques type HAP provenant d'une flamme plate laminaire de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à basse pression.

Chapitre IV : Présentation du dispositif expérimental de mesure d'espèces aromatiques par LIF en jet supersonique

Ce chapitre a pour objectif de décrire le dispositif expérimental utilisé pour la mesure des espèces aromatiques par fluorescence induite par laser au sein d'un jet supersonique, nous expliquerons de façon détaillée les différentes parties du dispositif en mettant en avant les améliorations mises en place pour palier aux problèmes survenus au cours de ce projet.

Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure des espèces aromatiques est représenté dans son ensemble sur la Figure IV.1. Le schéma étant relativement complexe, celui-ci est divisé en deux parties principales : le dispositif de génération de la flamme et le système d'analyse des espèces par fluorescence induite par laser en jet froid.

Le système de génération de flamme est décomposé en trois principaux éléments :

- L'injection des gaz pour l'alimentation du brûleur
- Le brûleur et son enceinte pour la stabilisation des flammes
- La sonde de prélèvement des espèces pour l'analyse

Le dispositif d'analyse des espèces aromatiques par jet froid est quant à lui constitué de quatre principaux éléments :

- La source laser et son dispositif optique
- La chambre d'analyse où est généré le jet supersonique
- Le système de détection de la fluorescence
- Le système de quantification des signaux de fluorescence par étalonnage

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

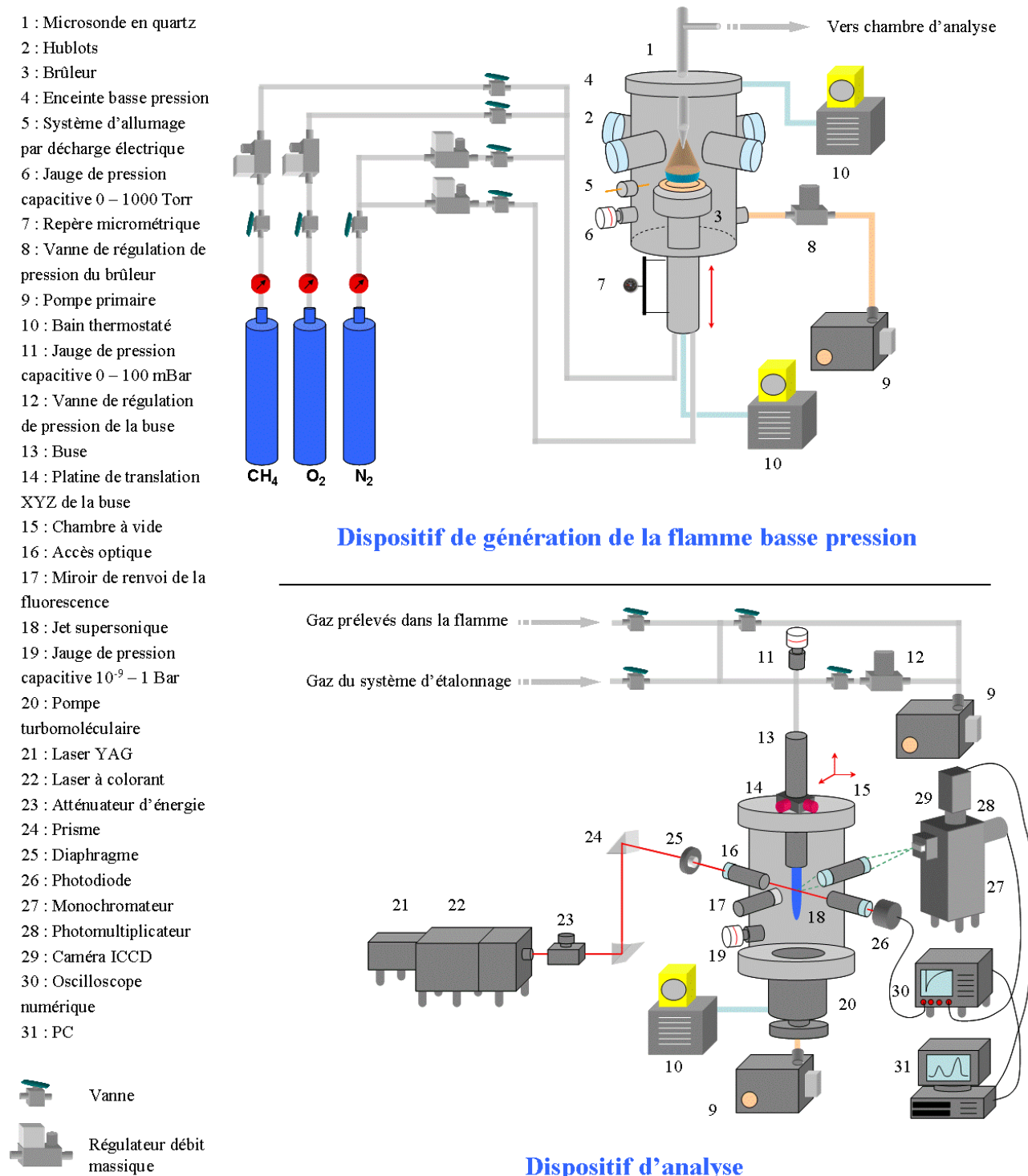


Figure IV.1 : Schéma général du dispositif expérimental de mesure des composés aromatiques

I Présentation du dispositif générant la flamme

I.1 Le brûleur et son enceinte

Le brûleur utilisé pour générer nos flammes à basse pression est un brûleur de type McKenna (The McKenna Flat Flame Burner, Holthuis and associates, P.O. Box 1531, Sebastopol, CA 95473), brûleur de référence couramment employé pour des études de structure de flamme. Une vue schématique de ce brûleur est présentée sur la Figure IV.2. Celui-ci est constitué d'un poreux en bronze de 6 cm de diamètre traversé par le mélange réactif et d'un poreux annulaire de 1cm de large pour le passage de la garde d'azote. Le brûleur est équipé d'un circuit de circulation d'eau fermée contrôlée par un cryothermostat (Lauda E100) afin de réguler la température du poreux à 50°C. La flamme se stabilise parallèlement à la surface du brûleur.

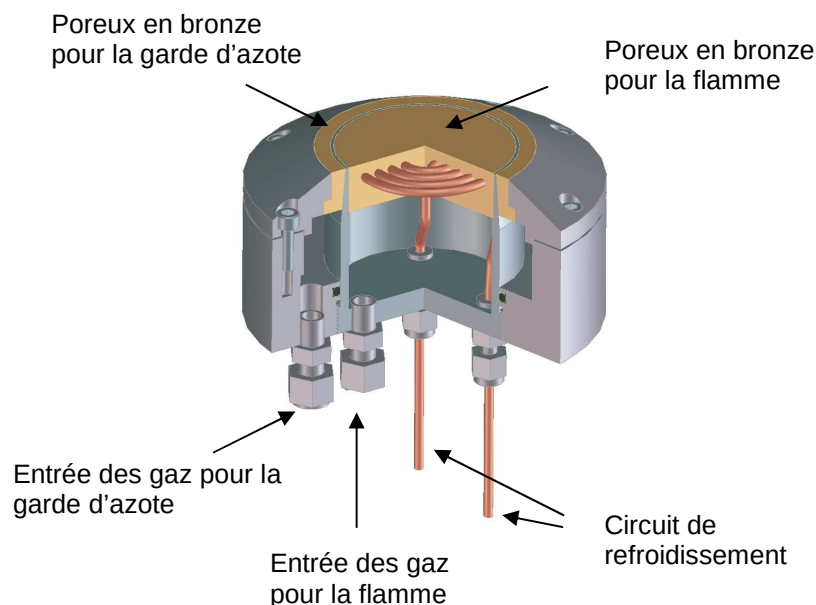


Figure IV.2 : Coupe schématique du brûleur McKenna

L'alimentation en gaz du brûleur est réglée par le biais de 4 régulateurs de débits massiques (RDM) : Un RDM Tylan 5 slpm N_2 , un RDM Tylan 2 slpm O_2 et un RDM Bronkhörst 2 slpm CH_4 pour l'alimentation de la flamme ainsi qu'un RDM Bronkhörst 10

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

slpm N₂ pour l'alimentation de la garde d'azote. Le brûleur est inséré dans une enceinte où règne une pression réduite. La pression dans l'enceinte est obtenue grâce à une pompe à vide à palette Leybold SV 25 qui a une capacité de pompage de 25m³/h. La régulation de pression est réalisée par une vanne de régulation de pression Bronkhörst (série F-001) associée à une jauge capacitive MKS (gamme 0 – 1000 Torr). L'enceinte est pourvue de 4 accès optiques nécessaires pour la visualisation de la flamme et la mesure in situ par diagnostic laser. Le brûleur est mobile selon un axe vertical. La position du brûleur est donc ajustable par rapport à la sonde de prélèvement fixe, permettant ainsi le prélèvement d'espèces à différentes hauteurs dans la flamme et l'établissement de profil de concentration d'espèces. Le déplacement du brûleur est effectué par le biais d'une translation micrométrique, permettant d'ajuster la hauteur avec une précision de l'ordre de $\pm 10 \mu\text{m}$. L'allumage de la flamme se fait quant à lui par décharge électrique en condition de richesse pauvre ($\phi < 1$).

1.2 Conditions expérimentales

Nous avons étudié une flamme plate laminaire de prémélange CH₄/O₂/N₂ stabilisée à basse pression pour différentes conditions expérimentales de richesse et de pression. Le facteur de dilution en azote a été fixé, dans le cadre de notre étude, aux alentours de 14% ce qui est relativement éloigné des conditions habituelles de combustion. Nous avons étudiés plusieurs flammes dans des conditions de pression et de richesse différentes. Pour l'analyse en pression, nous avons générés des flammes de richesse $\phi = 2,32$ pour une gamme de pression comprise entre 110 Torr (13,3 kPa) et 260 Torr (34,7 kPa), correspondant aux limites de stabilité de ces flammes pour un débit de 238 L.h⁻¹ et de richesse 2,32. Pour l'analyse en richesse, nous avons générés des flammes à 200 Torr à ce même débit total pour des richesses comprises entre 1,82 et 2,46 de manière à générer à la fois des flammes stables et non stables. La garde d'azote d'un débit d'environ 450 L.h⁻¹ a été placée autour de la flamme lors de toutes les expériences afin d'isoler la flamme des gaz brûlés accumulés dans l'enceinte. L'ensemble des caractéristiques des flammes étudiées pour un débit total de 3,96 L.min⁻¹ (en condition standard de pression et de température) est présenté dans le Tableau IV.1

 CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

ϕ	1.82	1.90	1.95	2.05	2.10	2.15	2.20	2.25	2.32	2.41	2.46
X_{CH_4}	41,0%	41,9%	42,5%	43,0%	44,0%	44,6%	45,0%	45,5%	46,2%	47,0%	47,4%
X_{O_2}	45,0%	44,1%	43,5%	42,0%	42,0%	41,4%	41,0%	40,5%	39,8%	39,0%	38,6%
X_{N_2}	14,0%	14,0%	14,0%	15,0%	14,0%	14,0%	14,0%	14,0%	14,0%	14,0%	14,0%

Tableau IV.1 : Caractéristiques principales des flammes étudiées à débit de 3,96 L.min⁻¹

1.3 Le système de prélèvement des gaz

L'extraction des espèces au sein la flamme s'opère par le biais d'une microsonde positionnée et centrée au dessus du poreux. Celle-ci est constituée d'un tube en quartz de 1 cm de diamètre sur 30 cm de longueur et prolongée d'une extrémité effilée de 3 cm de longueur. Le diamètre d'ouverture de la microsonde est de 300 μ m. Celui-ci est plus large que dans le cas d'études de flamme non suitée par GC ou MBMS pour lesquelles les diamètres sont en général inférieurs à 200 μ m [Huang1996], [Kamphus2008]. Un diamètre de 300 μ m a été choisi pour limiter l'obstruction de la microsonde par les suies et permettre la mesure d'espèces en condition de flamme suitée sans trop affecter la résolution spatiale de la technique.

1.4 Injection des gaz dans la chambre à vide

La ligne d'extraction est constituée d'un tube Téflon PTFE thermalisée à l'aide de cordon chauffant à une température comprise entre 110 et 130°C afin d'éviter la condensation des espèces prélevées. La pression dans la ligne de transfert est maintenue à 10 Torr (1,33 kPa) ce qui permet d'une part d'obtenir un débit suffisant de prélèvement pour générer le jet moléculaire et d'autre part de limiter la réactivité des espèces. La pression au niveau de la ligne d'extraction est contrôlée par une vanne de régulation de pression motorisée Pfeiffer RVC300 couplée à un système de pompage constitué d'une pompe à palette (Leybold Trivac E2, capacité de 2,5 m³/h) et d'une pompe turbomoléculaire (Leybold Turbovac50, capacité de 200 m³/h).

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

II Analyse des espèces aromatiques en jet supersonique

La chambre d'analyse utilisée pour la génération du jet supersonique se compose de deux principaux éléments : une buse servant à l'injection des gaz prélevés et la chambre d'analyse où est généré le jet supersonique. La chambre d'analyse est constituée de différents accès optiques permettant l'excitation laser et la collection du signal de fluorescence. Une vue générale du dispositif d'analyse par jet froid des espèces aromatiques est présentée sur la Figure IV.3.

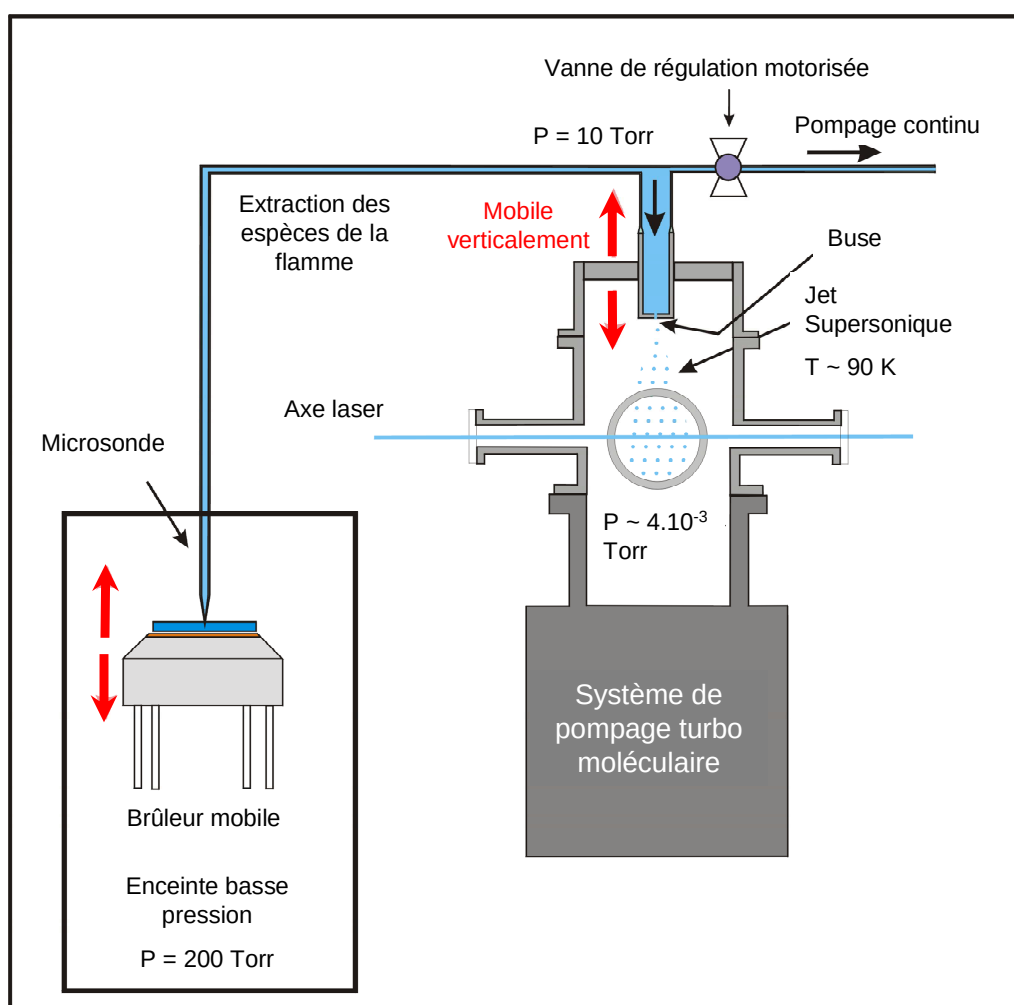


Figure IV.3 : Vue schématique du système de prélèvement des espèces et de la chambre d'analyse

 CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

II.1 La buse d'injection des gaz

Une buse est utilisée pour l'injection dans la chambre d'analyse des espèces prélevées dans la flamme. Elle est constituée d'un tube en inox de 40 cm de longueur pour 6 cm de diamètre terminée par un orifice circulaire de 1mm de diamètre afin de générer le jet supersonique. La pression le long de la ligne de prélèvement jusqu'à l'orifice d'injection des gaz est régulée par le biais d'une vanne motorisée (Pfeiffer Vacuum RVC300). Les propriétés de l'écoulement des gaz en jet supersonique étant très dépendantes des dimensions et de la géométrie de l'orifice, plusieurs diamètres d'orifice ont été testés afin d'optimiser le niveau de signal mesuré. Un diamètre de 1 mm s'est avéré être un bon compromis entre la capacité de pompage du système, l'intensité du signal mesuré et la qualité du refroidissement du jet (qui influe sur la simplification des spectres et donc détermine l'aspect sélectif de la méthode). La Figure IV.4 présente une vue schématique des différents éléments composant la buse d'injection des gaz. La géométrie de la buse a évolué tout au long de ce projet afin de minimiser les problèmes de condensation d'espèces dans ce système.

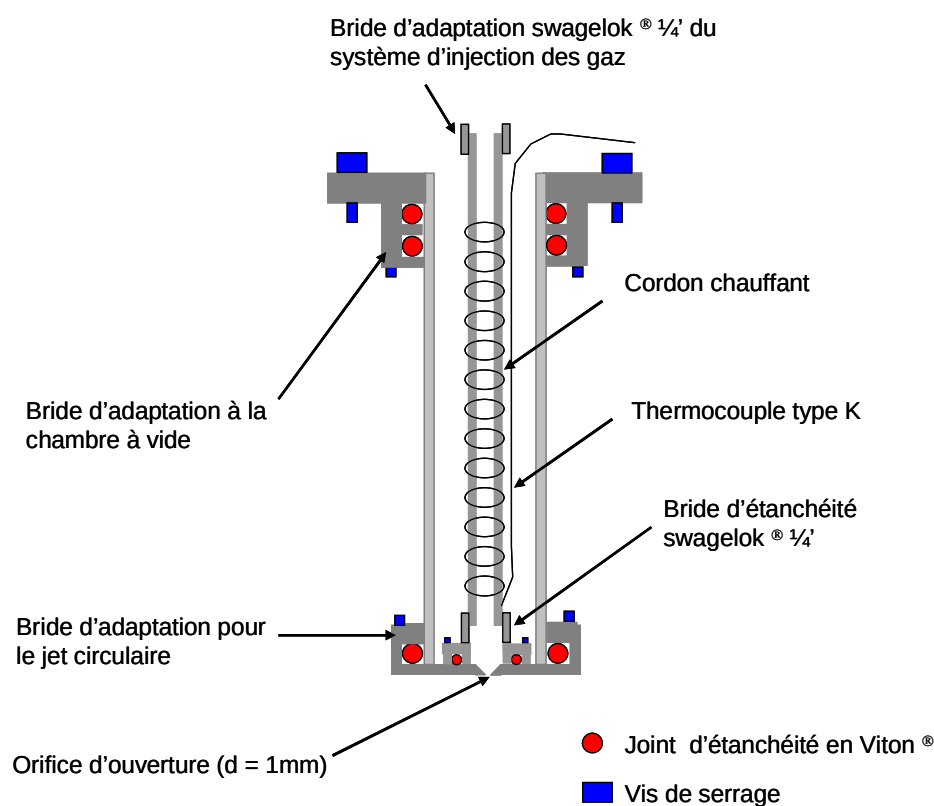


Figure IV.4 : Vue schématique de la buse d'injection

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

Dans un premier temps, les gaz prélevés étaient envoyés directement dans le tube, celui-ci étant chauffé indirectement par conduction de chaleur entre 80 et 100°C. Nous nous sommes rendu compte du manque d'efficacité de ce type de régulation qui laissait apparaître des résidus à l'intérieur du tube. Afin de palier ce problème, une ligne régulée en température par cordons chauffants entre 140 et 160°C contrôlés par une série de thermocouples a été placée à l'intérieur de ce tube permettant ainsi d'obtenir une température de thermalisation plus importante ainsi qu'un contrôle de température plus efficace. Par la suite, nous avons également amélioré la mobilité de la position de la buse à l'intérieur de la chambre en couplant celle-ci à un module de translation XYZ permettant le réglage de la position de la buse par rapport à l'axe laser et à l'axe de collection de la fluorescence.

II.2 La chambre à vide

La partie inférieure de la chambre d'analyse est constituée d'une chambre à vide de forme cylindrique ayant un volume approchant les 10 litres. Une vue schématique de la chambre à vide est présentée en Figure IV.5. Celle-ci possède trois accès optiques : deux pour le passage du faisceau laser et un autre positionné à 90° par rapport à l'axe laser pour la collection du signal de fluorescence. Un miroir de renvoi sphérique concave en aluminium de 5 cm de diamètre est placé en face du système de collection de manière à renvoyer une partie du signal de fluorescence et augmenter la sensibilité du dispositif expérimental. Les parois internes de la chambre sont recouvertes de peinture spéciale (dédiée à des applications aérospatiales) afin d'éviter les réflexions parasites du faisceau laser pouvant perturber les signaux de fluorescence.

La chambre d'analyse est reliée à un groupe de pompage turbomoléculaire constitué d'une pompe primaire à piston Pfeiffer Vacuum Xtradry 150-2 (capacité 7m³/h) et d'une pompe turbo Varian TV550 (capacité 2000m³/h) qui permet de générer dans cette chambre un vide poussé de l'ordre de 5.10⁻⁷ Torr (6,67 10⁻⁵ Pa). Lorsque l'on extrait des composés de la flamme et que l'on envoie ces espèces dans la chambre d'analyse par le biais de la buse située en amont, la pression remonte à 4.10⁻³ Torr (0,53 Pa).

 CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

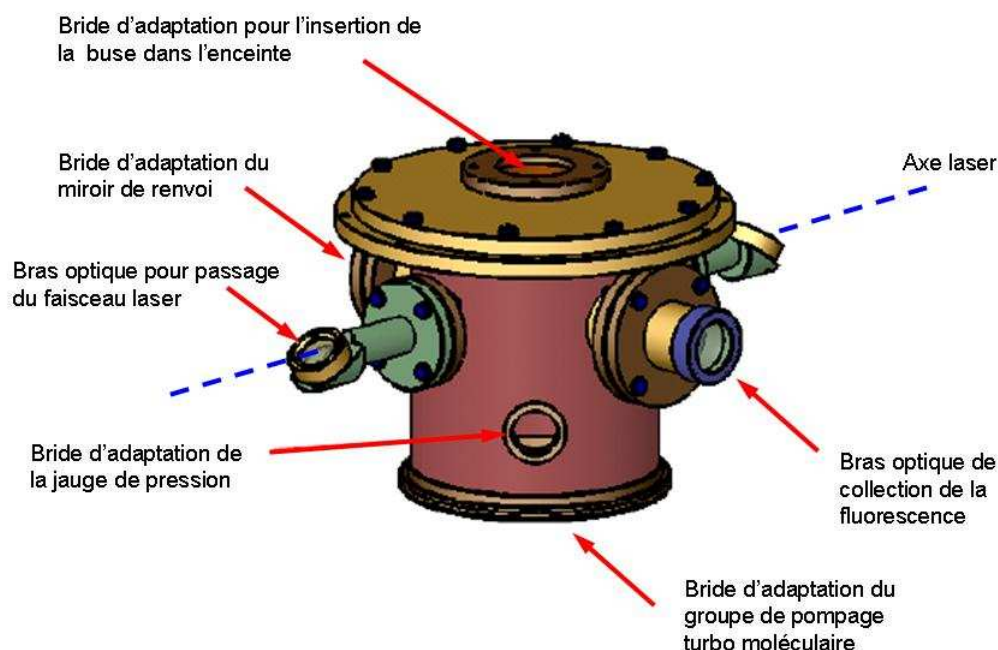


Figure IV.5 : Vue schématique de la chambre à vide

II.3 Les accès optiques

Les deux accès optiques pour le passage du faisceau laser sont constitués de deux bras cylindriques de 2 cm de diamètre possédant chacun un hublot en quartz incliné à l'angle de Brewster, ainsi que trois diaphragme de 5 mm de diamètre (cf. Figure IV.6). La combinaison de ces différents éléments permet d'optimiser la transmission du faisceau dans la cavité en limitant les phénomènes de réflexion et en diminuant la propagation de lumière parasite dans la chambre. L'accès optique de collection de la fluorescence est constitué de deux lentilles convexes L1 et L2, de focale 75 et 50 mm respectivement, permettant de focaliser la fluorescence au niveau de la fente d'entrée du spectromètre. Initialement, la configuration offre la possibilité de positionner un miroir de renvoi de la fluorescence à l'opposé du système de collection permettant de renvoyer une partie supplémentaire de la fluorescence vers le système de détection. Dans un premier temps, nous avons choisi une configuration des optiques de collection visant à maximiser la collecte des photons issus du jet. Pour ce faire, le miroir de renvoi et la première lentille de collection avaient été placés au plus près de l'axe du jet soit à 50 mm.

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

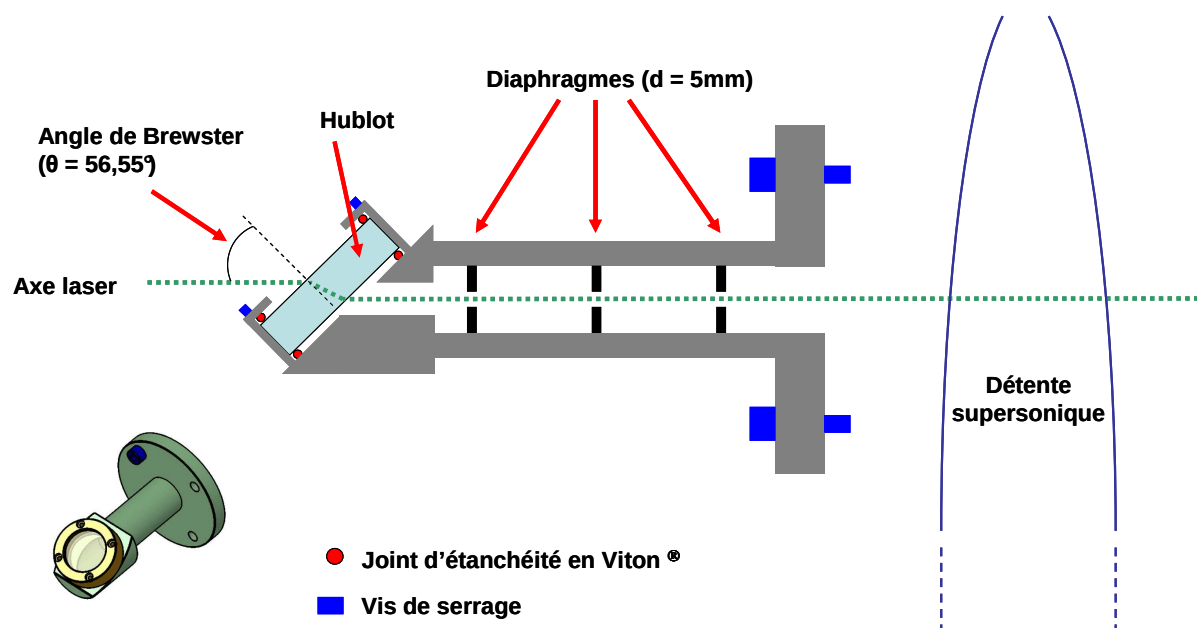


Figure IV.6 : Vue schématique des accès optique de passage du faisceau laser

Suite à une diminution progressive du signal de fluorescence mesuré pour des conditions expérimentales identiques, nous avons mis en évidence un phénomène de salissure de ce miroir sans doute lié à la condensation d'espèces aromatiques à sa surface ainsi que sur celle de la première lentille de collection. Pour limiter ce problème, nous avons donc opté pour une deuxième configuration. Le miroir de renvoi a été retiré, la première lentille L1 a été remplacée par une autre lentille de focale 100 mm et placée à cette distance par rapport à l'axe du jet. Cette deuxième configuration modifie sensiblement les paramètres expérimentaux de mesure du signal de fluorescence. Ce changement de système a pour conséquence de diminuer l'efficacité de collection des photons de fluorescence émis. Cependant cette perte de sensibilité s'effectue au profit d'une amélioration de la reproductibilité des mesures et d'un gain de temps important concernant l'entretien du système optique de collection. La Figure IV.7 illustre le changement de configuration de détection, la Figure IV.7.a correspondant au système de détection initial et la Figure IV.7.b à celui utilisé actuellement.

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

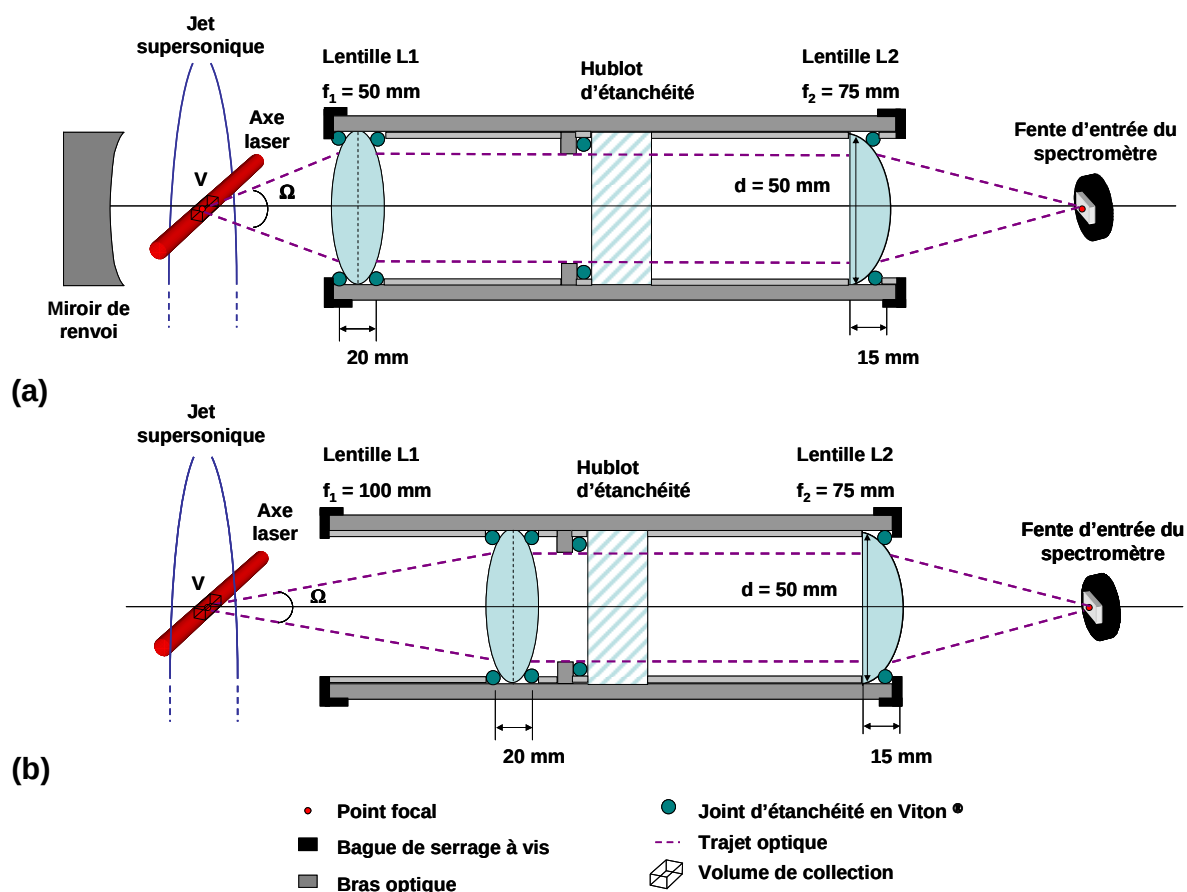


Figure IV.7 : Vue schématique des différents systèmes optiques de collection de la fluorescence.
 (a) : première configuration, (b) : deuxième configuration

III Présentation du dispositif optique d'excitation laser

III.1 La source laser

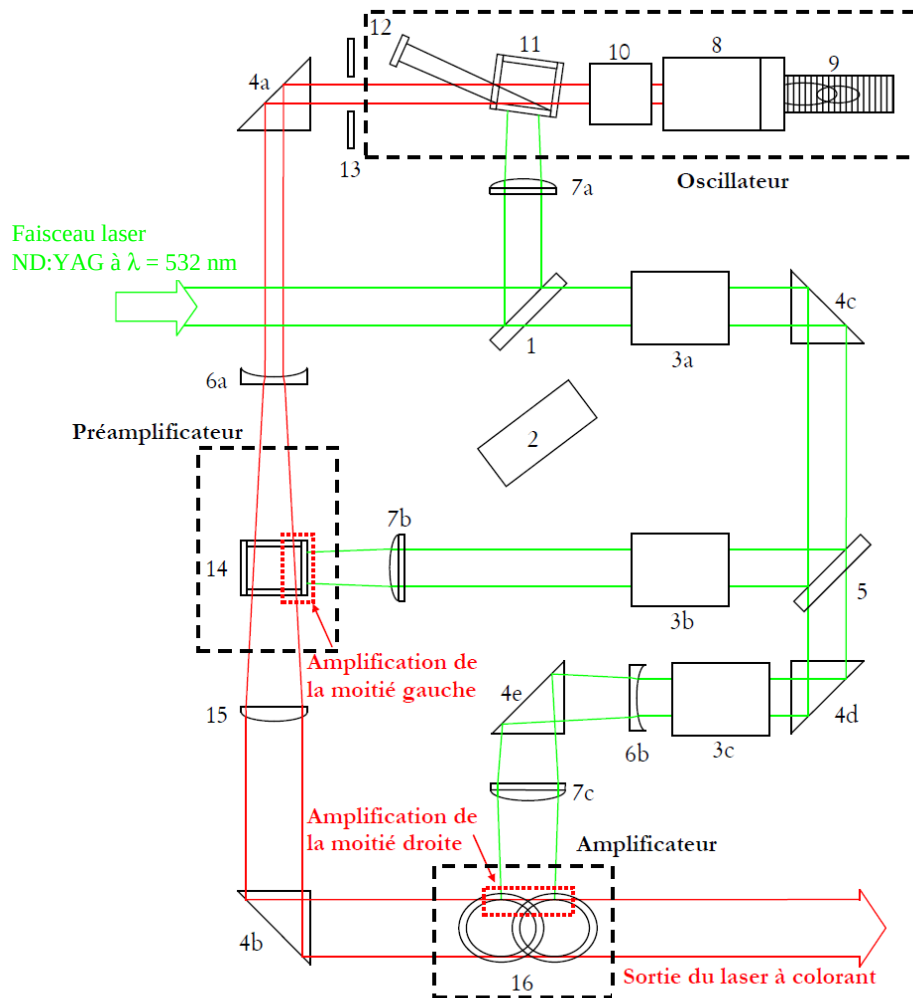
Le laser que nous avons utilisé est un laser à colorant pompé par un laser YAG à impulsions (durée de l'impulsion : 7 ns; fréquence de tir : 10 Hz). Le laser YAG (Quantel YG 781 C10) émet un faisceau dans l'infrarouge à une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm (≈ 1 J / impulsion) et est équipé d'une option de doublage de fréquence permettant de générer la deuxième harmonique à 532 nm (≈ 580 mJ / impulsion). Le cristal de doublage est thermostaté à l'aide de résistances électriques afin de limiter les fluctuations d'énergie dues

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

aux variations éventuelles de la température. Un système mécanique d'accord de phase manuel permet d'optimiser sa position.

Le schéma du fonctionnement du laser à colorant est présenté sur la Figure IV.8. Le laser à colorant (Quantel TDL 50) est pompé par le faisceau à 532 nm issu du YAG. Le faisceau laser du YAG vient exciter un colorant laser qui fluoresce dans le domaine du visible. La cavité oscillatrice permet de rejeter la fluorescence parasite afin de limiter le phénomène de fluorescence stimulée amplifiée (Amplified Stimulated Emission (ASE)). La sélection de la longueur d'onde s'opère par simple rotation du réseau intracavité. Cette sélection peut s'effectuer manuellement ou automatiquement. Le mode automatique permet un balayage précis et continu en longueur d'onde afin d'acquérir les spectres d'excitation par LIF. Le faisceau laser est ensuite amplifié dans le préamplificateur et l'amplificateur d'énergie afin d'obtenir un faisceau laser de 6 mm de diamètre dans le visible. Le faisceau UV est obtenu au moyen d'un cristal doubleur de fréquence (cristal KDP) dont la position angulaire est optimisée afin de réaliser l'accord de phase (processus d'optique non linéaire). Cette position est ajustée au cours du balayage en longueur d'onde du laser par une électronique d'asservissement (autotracking). Cet asservissement repose sur la réponse d'une biphotodiode calibrée qui recueille l'énergie transmise par le cristal lors de son déplacement angulaire. Celui-ci corrige également les problèmes de dérive thermique. La largeur spectrale à mi hauteur (FWHM) du faisceau UV varie selon le type de colorant utilisé. Celle-ci est d'environ $0,15 \text{ cm}^{-1}$ dans la gamme de longueur d'onde de ce travail. La séparation des composantes UV et visible après doublage de fréquence est effectuée par un système de quatre prismes Pellin Brocca qui assure également une stabilité du pointé lors du balayage en longueur d'onde.

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques



Légende :

- | | |
|--|-----------------------------------|
| (1) : lame séparatrice | (9) : Réseau |
| (2) : Cellule photoélectrique | (10) : Train de prismes |
| (3) : Bloqueur de faisceau | (11) : Cuve de l'oscillateur |
| (4) : Prisme à réflexion totale 90° | (12) : Miroir de sortie de cavité |
| (5) : lame séparatrice | (13) : Diaphragme |
| (6) : Lentille divergente | (14) : Cuve du préamplificateur |
| (7) : Lentille convergente | (15) : Lentille convergente |
| (8) : Miroir tournant | (16) : Cuve de l'amplificateur |

Figure IV.8 : Schéma de fonctionnement du laser à colorant pompé par le faisceau à 532 nm du laser YAG

III.2 Le dispositif optique

Le dispositif optique utilisé pour amener le faisceau laser dans la chambre à vide a fait l'objet de différentes configurations selon l'espèce étudiée.

 CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

III.2.1 Configuration pour la mesure du benzène

Pour générer la longueur d'onde d'excitation du benzène autour de 253 nm, une cellule de 86 cm contenant de l'hydrogène à la pression de 10 bars (1 MPa) a été placée en sortie du laser à colorant. L'effet Raman stimulé qui se produit lors de la focalisation du laser dans cette cellule permet de générer de nouvelles longueurs d'onde constituées de raies Stokes ($n < 0$) et Anti-Stokes ($n > 0$) éloignées de la raie Rayleigh selon la relation :

$$\omega = \omega_{\text{Rayleigh}} \pm n \times 4155 \text{ cm}^{-1} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2) \quad \text{équation IV-1}$$

Un système de deux lentilles convergentes de focale 500 mm, représenté sur la Figure IV.9, est placé de part et d'autre de la cellule pour à la fois focaliser le faisceau au centre de la cellule et ensuite obtenir un faisceau collimaté en sortie. La longueur d'onde désirée est obtenue en sélectionnant la fréquence du laser à colorant autour de 282 nm, ce faisceau passe ensuite dans la cellule pour générer des raies Stokes et Anti-Stokes. La première raie Anti-Stokes est sélectionnée en filtrant les autres radiations au moyen d'un filtre chevron centré à 250 nm. Ce système permet donc de générer un faisceau laser accordable autour de 253 nm servant à l'excitation du benzène. Le faisceau de 6 mm de diamètre passe ensuite par un système de 2 prismes et d'un diaphragme de 1 mm de diamètre sans focalisation puis est envoyé au centre de la chambre à vide. L'énergie laser utilisée pour la détection du benzène a été choisie de manière à se situer dans le régime de fluorescence linéaire en énergie, celle-ci est inférieure à 1 mJ/pulse.

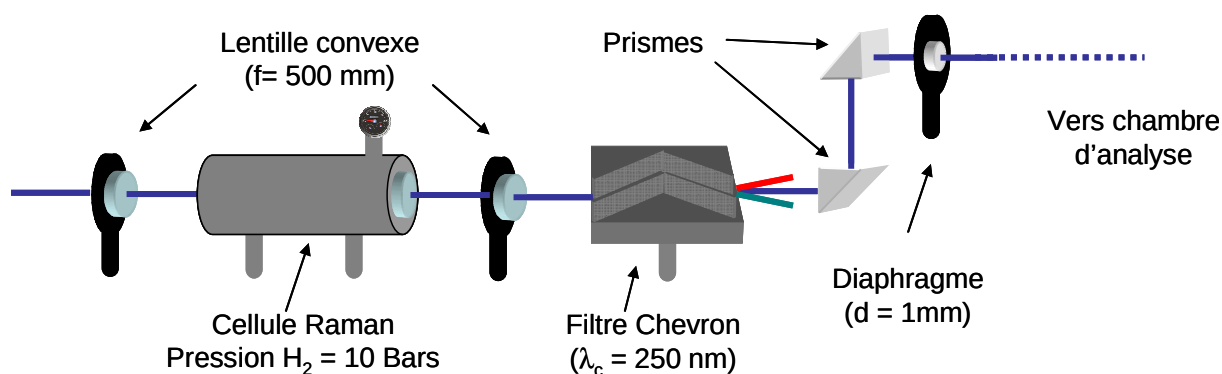


Figure IV.9 : Vue schématique de la configuration du dispositif optique d'excitation du benzène

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

Nous avons préféré opter pour cette configuration car l'utilisation de colorant laser coumarine après excitation par un laser YAG à 355 nm présente les inconvénients d'avoir une durée de vie d'utilisation très courte (de l'ordre d'une semaine) et d'engendrer d'importantes fluctuations d'énergie entre chaque tir laser.

III.2.2 Configuration pour la mesure du naphthalène

Dans le cas de l'étude du naphthalène, la source laser génère un faisceau laser autour de 308 nm. Le système optique présenté sur la Figure IV.10, est constitué simplement d'un système de deux prismes et d'un iris de 3,5 mm de diamètre de telle manière que l'on ait un faisceau collimaté au centre de la chambre d'analyse. L'énergie laser utilisée pour les mesures étant de l'ordre de 4 mJ/pulse. Ceci a été déterminé comme étant une énergie pour laquelle on se situe dans le domaine de fluorescence linéaire en énergie.

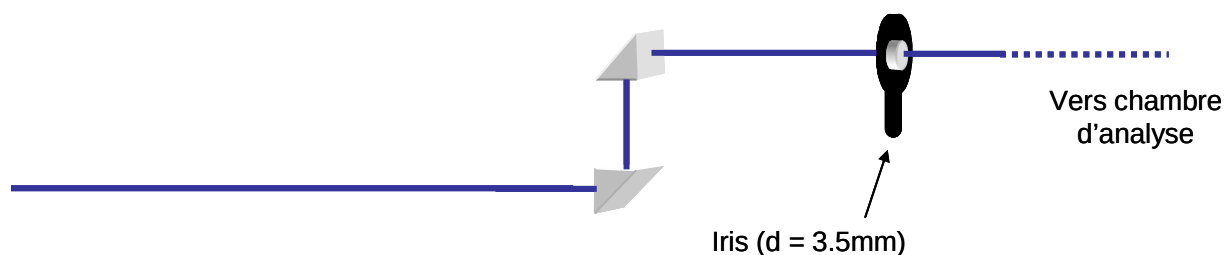


Figure IV.10 : Vue schématique de la configuration du dispositif optique d'excitation du naphthalène

III.2.3 Configuration pour la mesure du pyrène

Dans le cadre de l'étude du pyrène, la configuration est sensiblement différente de celle des deux autres espèces aromatiques étudiées (cf. Figure IV.11). La source laser génère dans ce cas-ci un faisceau autour de 321 nm. Afin de travailler en régime de fluorescence linéaire en énergie, un atténuateur d'énergie a été positionné en sortie de laser de manière à réduire l'énergie du faisceau laser. Le faisceau passe ensuite par un système composé de deux lentilles convergentes de focale 300 mm et de deux diaphragmes de 2 mm de diamètre dans le but d'obtenir une meilleure qualité de faisceau. Cette configuration génère donc un faisceau

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

laser de 2 mm de diamètre non focalisé au centre de la chambre d'analyse. Dans le cadre de notre étude, l'énergie laser du faisceau laser est de l'ordre de $30\mu\text{J/pulse}$, choisie de manière à se placer dans le régime de fluorescence linéaire en énergie.

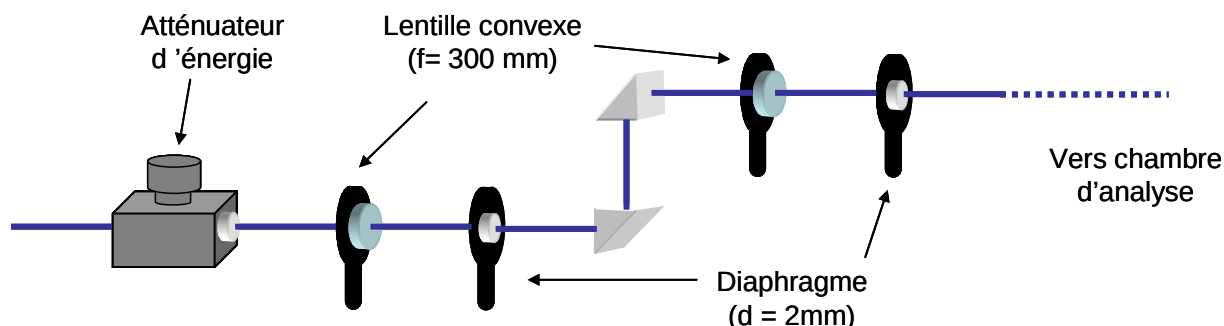


Figure IV.11 : Vue schématique de la configuration du dispositif optique d'excitation du pyrène

IV Présentation du dispositif optique de détection de la fluorescence

La fluorescence issue de l'excitation laser est collectée à 90° de l'axe laser et focalisée sur le système de détection par le biais d'un système de deux lentilles convergentes afin de récupérer le maximum de signal. Le système de détection de la fluorescence est constitué d'un spectromètre auquel sont associés deux détecteurs, un photomultiplicateur et une caméra ICCD.

IV.1 Le spectromètre

Le spectromètre ACTON SpectraPro 2500i utilisée pour les mesures est un monochromateur de type Czerny Turner d'une distance focale de 500 mm. C'est un spectromètre imageur équipé de trois réseaux fixés sur une tourelle et interchangeable par simple rotation de la tourelle. Les trois réseaux utilisés sont un réseau 300 tt/mm blazé à 500 nm, un réseau 1200 tt/mm blazé à 300 nm et un réseau 1200 tt/mm blazé à 500nm. Il est équipé de deux fentes rectilignes et réglables de $10\mu\text{m}$ à 3 mm en hauteur et ayant chacun une largeur de 14 mm. La dispersion linéaire des réseaux est respectivement de 1,4 nm/mm pour les réseaux à 1200 tt/mm et de 6,4 nm/mm pour le réseau à 300 tt/mm. Le

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

monochromateur est équipé de deux accès en sortie : un premier pour l'acquisition par la caméra ICCD et un deuxième muni d'une fente pour l'acquisition par un photomultiplicateur. Le passage de l'un à l'autre détecteur se fait par déplacement d'un miroir de renvoi.

IV.2 Le photomultiplicateur

Un photomultiplicateur Photonis XP 2020Q a été utilisé pour collecter les signaux temporels de fluorescence. Celui-ci est alimenté par un générateur haute tension variable (0 – 3000V) permettant une amplification de signal variable. Le temps de montée de ce type de photomultiplicateur est de 1,6 ns et sa gamme de mesure est comprise entre 150 et 650 nm avec une sensibilité maximale autour de 420 nm. La gamme spectrale de détection du photomultiplicateur ainsi que son principe de fonctionnement sont représentés sur la Figure IV.12.

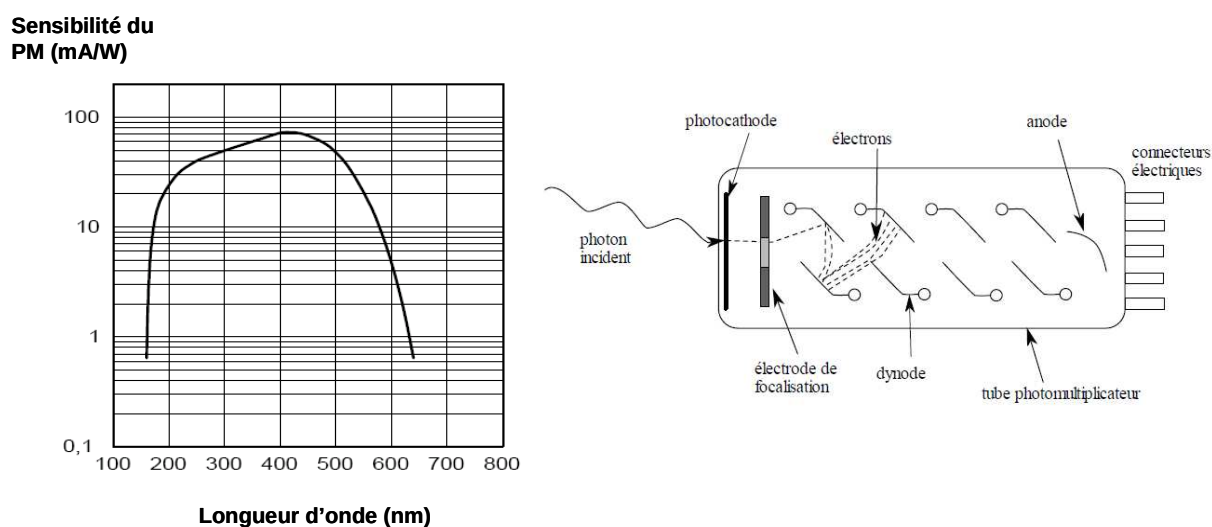


Figure IV.12 : Réponse spectrale du photomultiplicateur (A gauche) et son principe de fonctionnement (A droite)

L'acquisition temporelle de la réponse électrique du photomultiplicateur s'effectue à l'aide d'un oscilloscope numérique (LeCroy WaveRunner 6050 AM : 500MHz, fréquence d'échantillonnage 5 Giga Échantillons/s) et permet le suivi de l'évolution du signal de fluorescence des composés excités en fonction du temps. Le déclenchement de l'acquisition

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

du signal est effectué grâce à une photodiode (Hamamatsu SR 220) sur laquelle une fraction de l'impulsion laser est envoyée.

IV.3 La caméra ICCD

La caméra utilisée au cours de ce travail est une caméra CCD (Couple Charge Device) intensifiée et pulsée de marque Princeton Instrument PI MAX II équipé d'un intensificateur de type SB Gen II ayant une efficacité quantique optimale sur une gamme spectrale 200- 700 nm (cf. Figure IV.13). Nous avons opté pour ce type d'intensificateur car celui-ci est le plus sensible entre 200 et 500 nm, gamme spectrale correspondant à l'émission de fluorescence des espèces aromatiques étudiées. Cette caméra CCD se compose de deux parties principales : l'intensificateur et le capteur CCD.

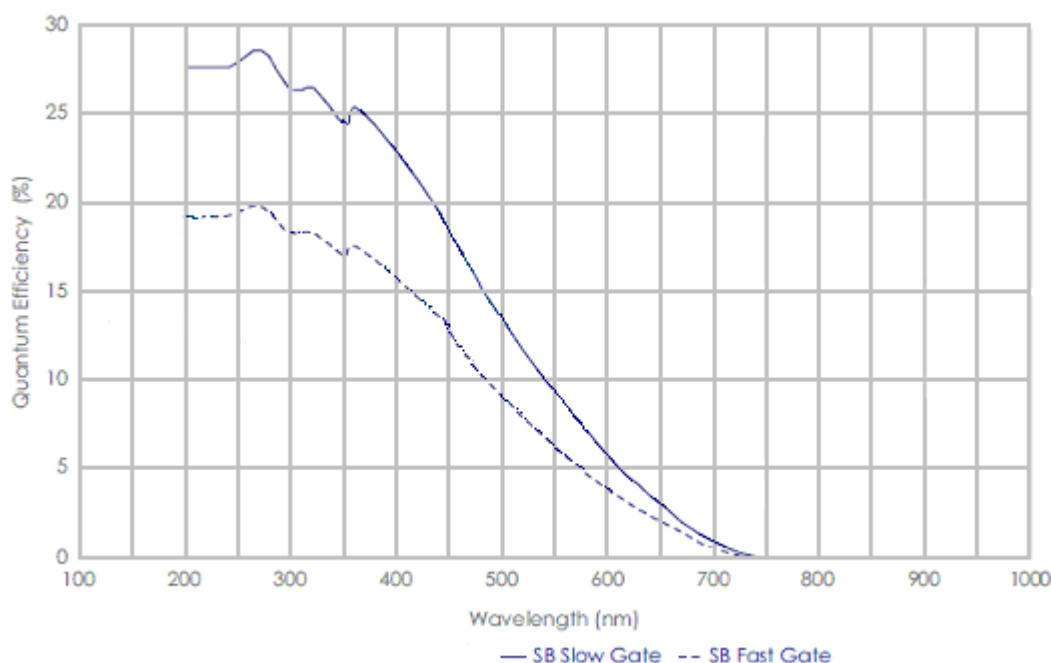


Figure IV.13 : Réponse spectrale de la caméra ICCD équipée d'un intensificateur SB Gen II

IV.3.1 L'intensificateur

L'intensificateur de la caméra, représenté de façon schématisée sur la Figure IV.14, est constitué d'une photocathode, d'une plaque de microcanaux (MicroChannel Plate ou

 CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

MCP) et d'un écran phosphorescent. Le fonctionnement de ce composant est le suivant : Une fraction des photons incidents entrant en contact avec la photocathode est convertie en électrons, ceux-ci sont ensuite multipliés par la plaque de microcanaux et viennent en contact avec un écran phosphorescent où ces électrons sont reconvertis en photons. Ces photons sont ensuite transférés vers le plan focal du capteur CCD par le biais de fibres optiques. Le gain de l'intensificateur est variable selon la tension appliquée sur le MCP et peut varier de 1 à 100 électrons/photons. L'utilisation de l'intensificateur permet également d'obtenir ou d'exposer la caméra à la lumière dans des temps très brefs (quelques nanosecondes) et permet donc de pouvoir utiliser celle-ci en mode pulsé.

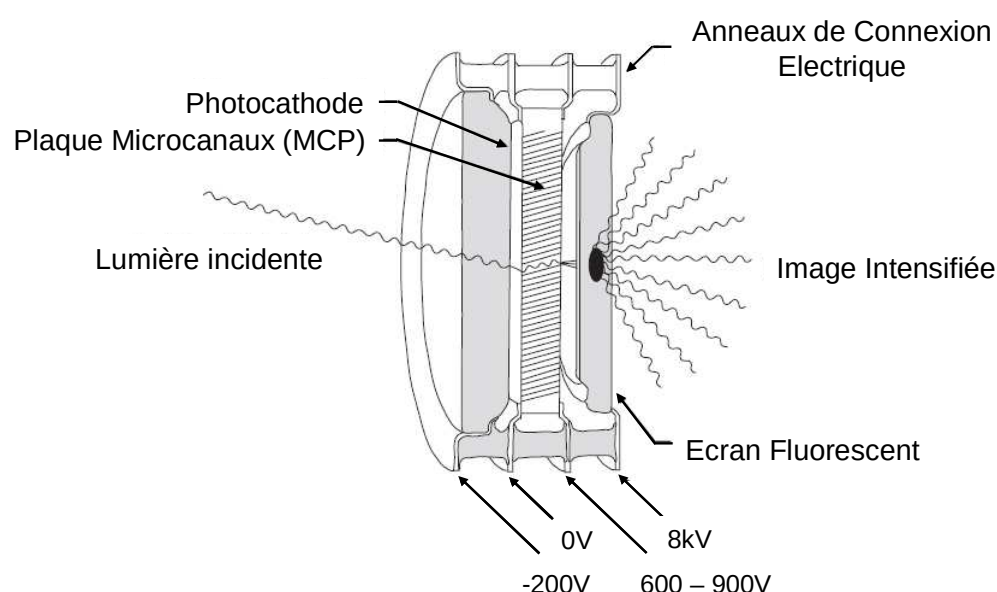


Figure IV.14 : Schéma de fonctionnement d'un intensificateur

IV.3.2 Le capteur CCD

Le capteur CCD est constitué d'un ensemble de récepteurs photoélectriques en silicium (pixels) placés côte à côte pour former une matrice bidimensionnelle. Chaque pixel est composé de deux parties : une cellule photosensible et un dispositif à transfert de charge. Lors d'une exposition, la cellule photosensible collecte la lumière incidente et génère un nombre d'électrons proportionnel à la quantité de photons reçus par effet photoélectrique. Les électrons sont transférés et stockés dans un condensateur associé à chaque photosite. Ainsi, la nuance de lumière correspond à une variation de la charge de chaque condensateur. A la fin

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

de l'exposition, les charges sont transférées de photosite en photosite vers le dispositif à transfert de charge par application d'impulsions électriques de commande. Les charges sont ensuite transformées en tension proportionnelle au nombre d'électrons et le signal sortant de la matrice CCD est filtré, amplifié et numérisé. L'utilisation de ce type de capteur permet donc de transformer une image optique en image électrique afin obtenir une image numérique.

Le détecteur CCD équipant cette caméra est constituée d'une matrice CCD 512×512 pixels carré de $19 \mu\text{m}$ de côté représentant une dimension globale de $94,6 \text{ mm}^2$. Compte tenu du fait que la résolution spectrale est fixée par le réseau utilisé, celle-ci est d'environ 156 pm / pixel pour le réseau 300 traits/mm et $36,4 \text{ pm}$ / pixel pour les deux réseaux à 1200 traits/mm. La caméra ICCD est refroidie en permanence à une température comprise entre -15 et -20°C par effet thermoélectrique Peltier de manière à limiter les signaux parasites et le signal d'obscurité (provenant de la création de charge par agitation thermique en absence de source lumineuse).

IV.4 Chronogramme de la caméra

L'acquisition des signaux de fluorescence se faisant dans des temps très brefs (quelques centaines de nanosecondes), il est nécessaire de synchroniser l'ouverture de la caméra ICCD sur le pulse laser. Pour cela, un signal électrique (Q-Switch out) de la source laser est envoyé au pulseur interne de la caméra à chaque impulsion laser afin de commander l'acquisition des signaux de fluorescence. La caméra est équipée d'un générateur de délai programmable (PTG) qui permet entre autre de sélectionner le délai d'ouverture de la caméra par rapport au pulse laser et de régler le temps d'ouverture de la porte caméra. L'utilisation du PTG permet donc de pouvoir effectuer une sélection temporelle des signaux que l'on collecte avec la caméra.

Selon les espèces étudiées, le délai et le temps d'ouverture de la caméra a été sélectionné de telle manière à optimiser l'intensité du signal de fluorescence des espèces tout en s'affranchissant des signaux parasites liés au passage du faisceau laser dans la chambre d'analyse. La Figure IV.15 illustre un exemple de processus de synchronisation de la caméra.

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

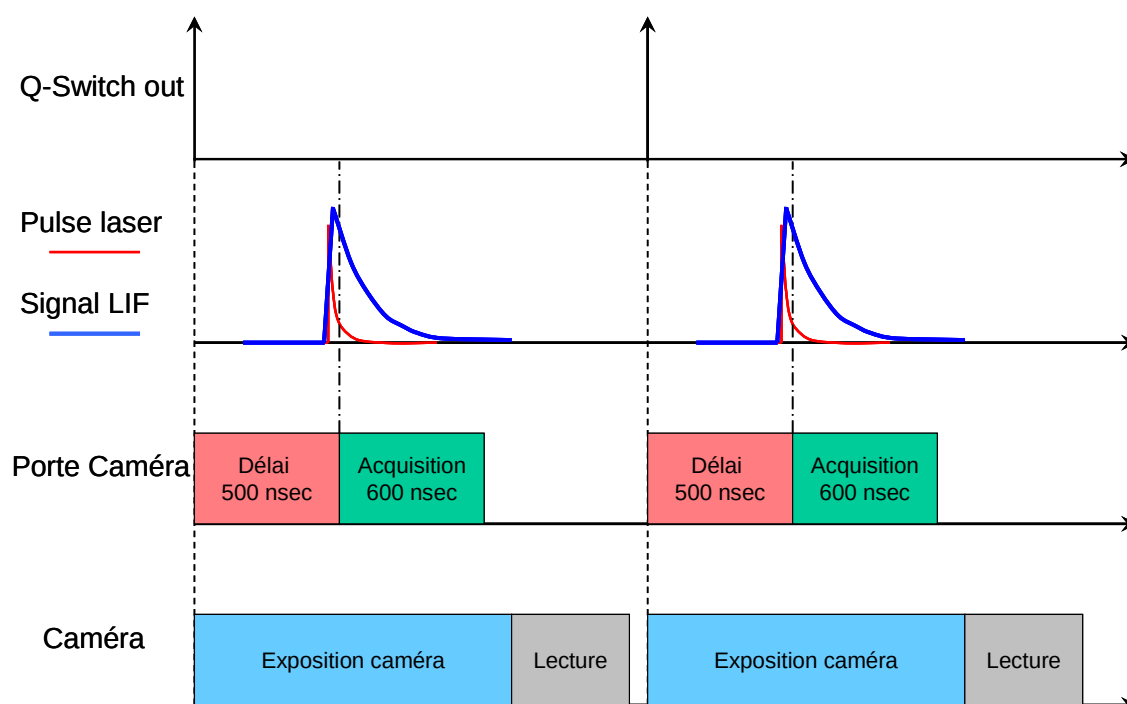


Figure IV.15 : Chronogramme de la caméra dans le cadre des expériences sur le naphthalène

IV.5 Acquisition des signaux de fluorescence

La caméra CCD intensifiée a été installée dans le plan focal image du spectromètre. Elle permet d'obtenir des images bidimensionnelles ou 1D spectrale lorsque celle-ci est associée à un spectromètre. Dans ce cas, la dimension horizontale de lecture (axe y) correspond à l'axe des longueurs d'onde et la dimension verticale de lecture correspond (axe x) à l'axe laser. On peut également sélectionner un mode spectroscopique qui permet de mesurer l'intensité de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde par intégration des intensités de chaque pixel de l'axe laser pour chaque longueur d'onde. L'image enregistrée représente la somme des intensités émises dans l'axe de collection de la fluorescence (axe z). Grâce à cette configuration, il est possible d'obtenir les spectres d'émission de fluorescence des espèces sondées. Les spectres d'excitation de fluorescence sont obtenus par intégration de l'aire sous le signal de décroissance temporelle du signal de fluorescence par le biais d'une routine Labview.

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

Le logiciel Winspec permet de contrôler à la fois le spectromètre et la caméra ICCD. Il nous permet donc de choisir de nombreux paramètres expérimentaux au niveau du spectromètre : choix du réseau et de la gamme spectrale de collection du signal de fluorescence. Le contrôle de la caméra permet quant à lui de choisir le mode, le délai et le temps d'acquisition, la soustraction du fond continu ou le nombre d'accumulations.

IV.6 Paramètres d'excitation et de collection de la fluorescence des espèces étudiées

Le dispositif expérimental ayant fait l'objet de diverses adaptations en fonction de l'espèce sondée, nous représentons dans le Tableau IV.2 un récapitulatif des principales conditions d'excitation et de détection utilisées dans le cadre de cette étude.

Espèce sondée	Benzène (C ₆ H ₆)	Naphtalène (C ₁₀ H ₈)	Pyrène (C ₁₆ H ₁₀)
Transition excitées	$S_1 \leftarrow S_0 \ 6_0^1 1_0^1$	$S_1 \leftarrow S_0 \ 8_0^1$	$S_2 \leftarrow S_0$
Longueur d'onde d'excitation	$\lambda_{\text{exc}} \cong 253 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} \cong 308,2 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} \cong 320,8 \text{ nm}$
Configuration du laser pour l'excitation de l'espèce			
Type de colorant	Rhodamine 590	Mélange Rhodamine 640 et DCM	DCM
Gamme spectrale d'émission du colorant ($I_{\text{laser}} > 50\% I_{\text{max}}$)	$555 < \lambda_{\text{laser}} < 570 \text{ nm}$	$605 < \lambda_{\text{laser}} < 650 \text{ nm}$	$615 < \lambda_{\text{laser}} < 650 \text{ nm}$
Configuration annexe	Cellule Raman		
Configuration de la collection de la fluorescence			
Gamme spectrale d'émission de fluorescence	$250 < \lambda_{\text{em}} < 320 \text{ nm}$ (max $\cong 261 \text{ nm}$)	$310 < \lambda_{\text{em}} < 360 \text{ nm}$ (max $\cong 320 \text{ nm}$)	$350 < \lambda_{\text{em}} < 450 \text{ nm}$ (max $\cong 385 \text{ nm}$)
Type de réseau utilisé	300 tts/mm BLZ 500 nm	300 tts/mm BLZ 500 nm	300 tts/mm BLZ 500 nm
Gamme spectrale de collection de la fluorescence	$250 < \lambda_{\text{coll}} < 320 \text{ nm}$	$310 < \lambda_{\text{coll}} < 330 \text{ nm}$	$380 < \lambda_{\text{coll}} < 400 \text{ nm}$

Tableau IV.2 : Configurations mise en œuvre pour l'excitation et la collection de la fluorescence du benzène, du naphtalène et du pyrène

V Quantification des signaux de fluorescence

La Fluorescence Induite par Laser ne permet pas d'accéder directement à la concentration des espèces. En effet le flux de photon de fluorescence (cf. chapitre III) dépend de nombreux facteurs expérimentaux tels que le gain optique du système, le volume de collection, la densité d'énergie laser utilisée, la température ou encore l'angle solide de collection de la fluorescence qui sont des paramètres difficilement quantifiables. Pour rendre cette technique quantitative, il est donc nécessaire de calibrer les signaux de fluorescence en travaillant avec des concentrations d'espèces connues.

La quantification des signaux de fluorescence a donc été réalisée en utilisant des méthodes de calibrage afin de relier l'intensité du signal de fluorescence à la concentration des espèces. Dans ce travail, deux méthodes de calibrage ont été utilisées pour quantifier les espèces : la méthode des ballons étalon dans le cadre de l'étude du benzène et du naphthalène et la méthode des ajouts dosés dans le cadre de l'étude du pyrène.

V.1 Quantification par utilisation de mélange étalon

V.1.1 Principe de la méthode

L'utilisation de la méthode des mélanges étalon a été utilisée pour l'étude du benzène et du naphthalène puisque leurs pressions de vapeur sont assez élevées pour la conception des ballons étalon. Elle consiste à concevoir dans un réservoir des mélanges gazeux contenant une concentration connue de ces espèces diluée dans de l'azote. Ce réservoir est relié par le biais d'une ligne de transfert à la chambre à vide et celui-ci est couplé à une ligne d'azote permettant une dilution du mélange afin de pouvoir générer des mélanges gazeux de différentes concentrations en benzène ou naphthalène dans la chambre d'analyse. Les courbes de calibrage sont réalisées immédiatement après la mesure d'un profil de concentration d'espèce. Ainsi, le ou les profils et l'étalonnage sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales à savoir même énergie laser, même longueur d'onde d'excitation et même configuration du système de détection. Le principe de remplissage des ballons d'étalonnage utilise la notion de pression de vapeur saturante. La pression de vapeur saturante appelée

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

également tension de vapeur est définie comme la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide. Celle-ci ne dépend uniquement que de la température du système.

V.1.2 Conception des mélanges étalons

Dans le cadre de l'étude du benzène [Mercier2008], les échantillons utilisés pour la conception des ballons proviennent d'une solution de benzène commerciale de chez Sigma Aldrich présentant une pureté supérieure à 99.9% caractérisée par une tension de vapeur $P_{\text{sat}} \cong 78 \text{ Torr}$ (10,4 kPa) à 20°C [Williamham1945]. Vu que la tension de vapeur est relativement élevée, le remplissage du ballon s'opère par simple équilibre de pression entre un ballon préalablement vidé avec un réservoir contenant du benzène sous forme liquide. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, correspondant à la pression de vapeur saturante du benzène, on complète le ballon avec de l'azote jusqu'à obtenir une pression totale de 1000 Torr. La fraction molaire en benzène du mélange gazeux est donc donnée par le rapport entre la pression de vapeur saturante P_{sat} et la pression totale P_{totale} .

Dans le cadre de l'étude du naphthalène [Wartel2010], les échantillons utilisés proviennent de chez Sigma Aldrich et se présentent sous forme de cristaux blancs, la pureté des échantillons étant de 99%. Le naphthalène est caractérisé par une pression de vapeur $P_{\text{sat}} \cong 5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ (6,7 Pa) à 20°C [Ruzicka2005], pression sensiblement plus faible que celle du benzène et rendant plus problématique la conception du ballon d'étalonnage. Au regard de la faible tension de vapeur du naphthalène et de sa tendance à s'hydrater rapidement au contact de l'air, il a été nécessaire de bien purifier nos échantillons solides afin de s'assurer que la phase gaz envoyée dans le ballon est du naphthalène exempt de toutes impuretés.

Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode classique de purification du composé pur qui consiste en trois phases :

- L'ensemble du système est en premier lieu complètement vidé par utilisation d'une pompe turbo moléculaire relié au système de manière à obtenir un vide suffisant. Dans ces conditions, il a été possible d'obtenir un vide limite $P_{\infty} \cong 10^{-4} \text{ Torr}$ ($7,5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$), soit deux ordres de grandeur plus faible que la tension de vapeur du naphthalène.

 CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

- Une certaine quantité de naphthalène sous forme solide est déposée dans une fiole puis plongée dans un bain d'azote liquide (à -196°C). On procède ensuite au pompage intense du système refroidi jusqu'à ce que la pression dans le système atteigne un équilibre.
- On enlève ensuite le bain d'azote liquide et on laisse le naphthalène contenu dans la fiole revenir à température ambiante tout en continuant le pompage permettant ainsi d'éliminer les impuretés présentes dans la phase gazeuse.

Pour une purification efficace, cette procédure est répétée 3 fois. Un schéma du dispositif utilisé pour la conception du ballon d'étalonnage du naphthalène est représenté sur la Figure IV.16.

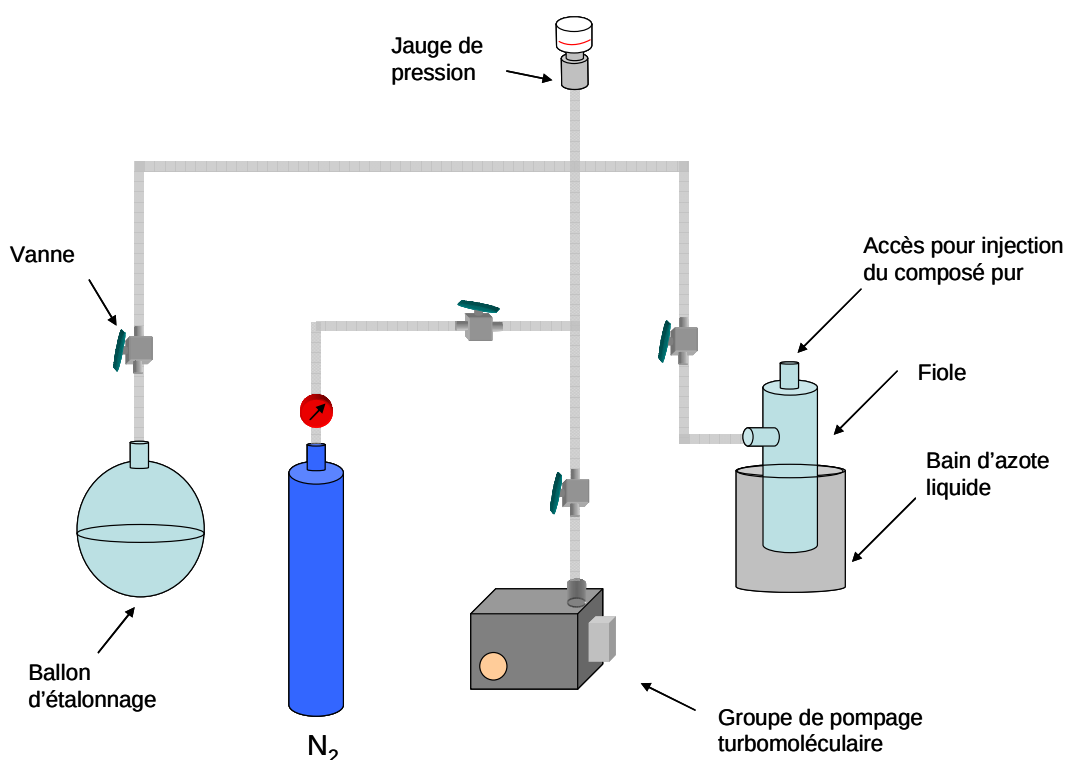


Figure IV.16 : Dispositif expérimental utilisé pour la conception d'un ballon d'étalonnage dans le cadre de l'étude du naphthalène

Le piège contenant le naphthalène purifié est ensuite connecté au réservoir. L'équilibre de pression est atteint lorsque celle-ci devient constante au cours du temps, elle correspond à

 CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

la pression de vapeur saturante du naphthalène à la température de l'expérience. Un exemple de courbe relative à l'évolution dans le temps de la pression de vapeur saturante du naphthalène dans le ballon est présenté en Figure IV.17. Une fois cet équilibre de pression atteint, correspondant typiquement à une durée d'environ 30 minutes pour le naphthalène (cf. Figure IV.17), on remplit le réservoir avec de l'azote jusqu'à une pression $P_{\text{totale}} \cong 1000 \text{ Torr}$ ($1,33 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Comme pour le cas du ballon rempli de benzène, la fraction molaire en naphthalène dans le ballon correspond au rapport $P_{\text{sat}}/P_{\text{totale}}$. Ce type de dispositif de remplissage permet donc de générer des mélanges gazeux contenant du naphthalène dilué avec de l'azote dans des fractions molaires de l'ordre de 55 ppm. L'exactitude du protocole expérimental a été vérifiée par comparaison entre la pression de vapeur saturante du naphthalène de $(5,57 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ ($7,43 \pm 0,07 \text{ Pa}$) obtenue lors de nos expériences à 21°C avec celle obtenue par Ruzicka et al [Ruzicka2005] qui est égale à $5,50 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ ($7,33 \text{ Pa}$) à cette même température.

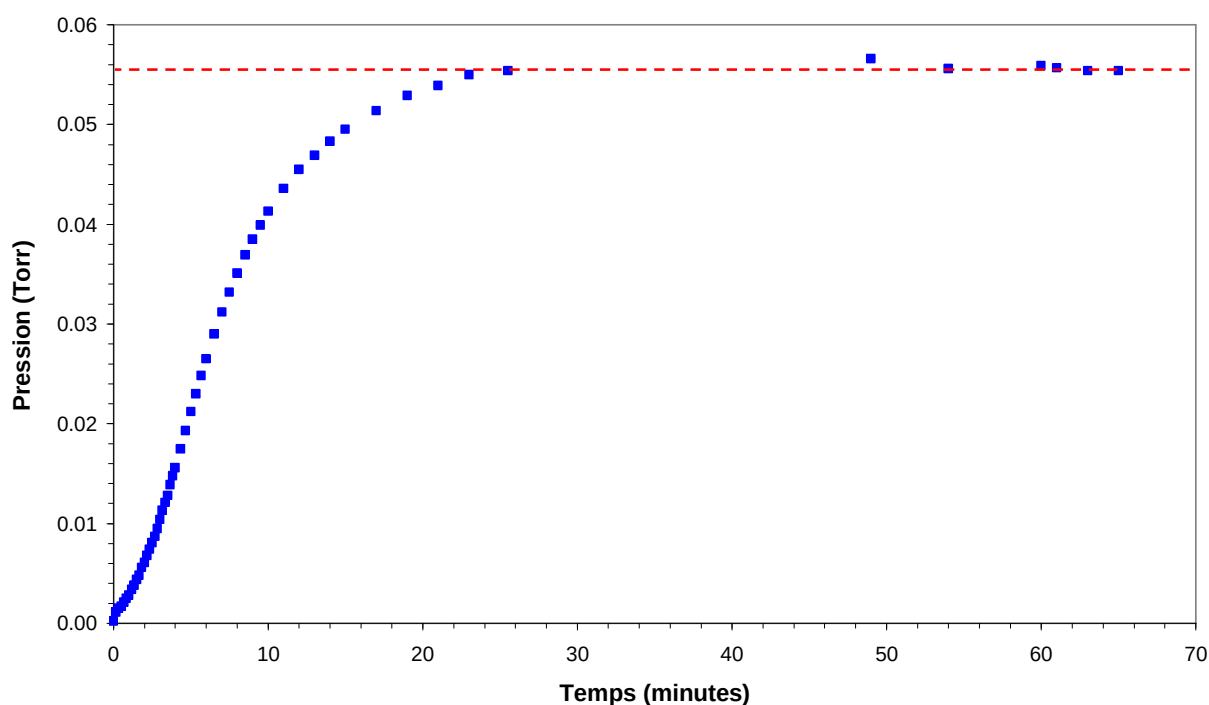


Figure IV.17 : Evolution temporelle de la pression de naphthalène au sein du ballon d'étalonnage

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

V.1.3 Etalonnage des signaux de fluorescence

Le ballon contenant le mélange de benzène (ou de naphthalène) et d'azote est relié par le biais d'une ligne de transfert à la chambre à vide. Cette ligne en Téflon est thermostatée aux alentours de 100°C pour éviter les phénomènes de condensation. Une ligne d'azote est également associée à cette ligne permettant de générer des concentrations variables de l'espèce mesurée. Le débit du mélange étalon ainsi que le débit d'azote de dilution sont contrôlés chacun par un régulateur de débit massique. Il est donc possible avec ce dispositif de créer des mélanges gazeux de différentes fractions molaires en benzène et naphthalène et ainsi de réaliser des droites de calibrage reliant le signal de fluorescence à la concentration de l'espèce, un exemple de droite d'étalonnage est présenté sur la Figure IV.18. Rappelons enfin ici que les droites d'étalonnage sont toujours mesurées après avoir enregistré un profil de concentration de l'espèce dans la flamme, les conditions d'excitation et de collection de la fluorescence étant strictement identiques et permettant ainsi de minimiser l'incertitude des mesures.

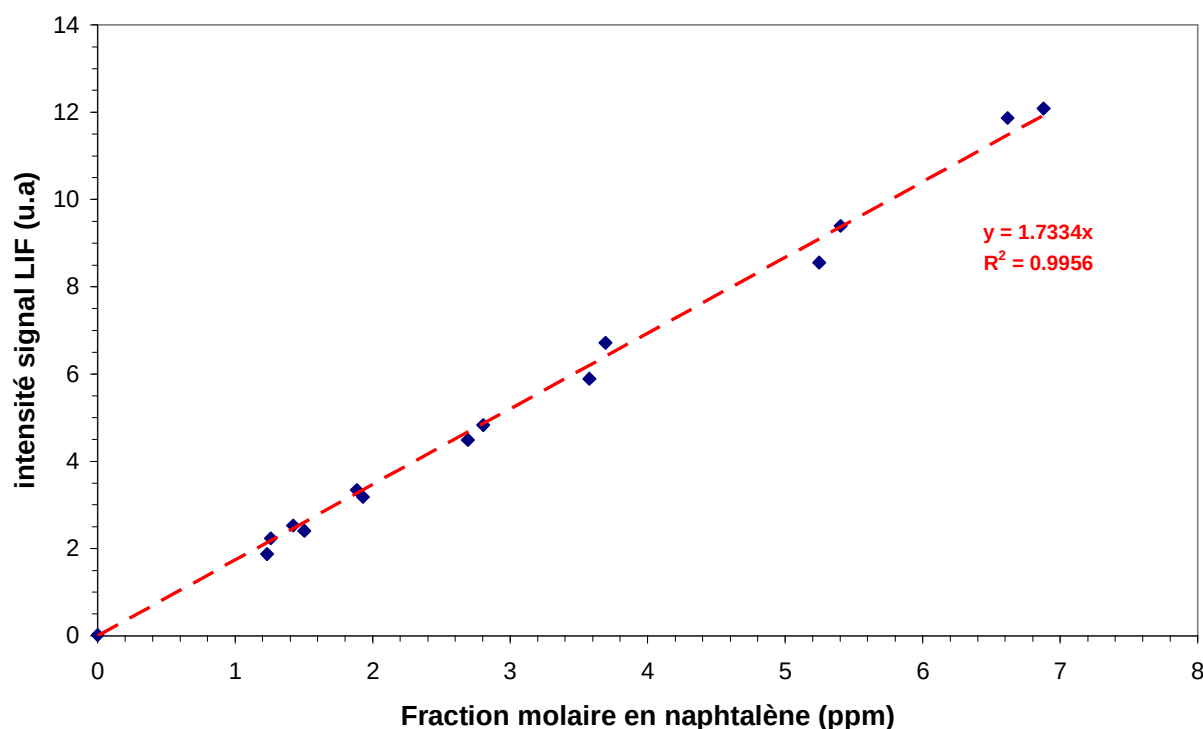


Figure IV.18 : Exemple de courbe d'étalonnage dans le cadre de l'étude du naphthalène

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

V.2 Quantification par utilisation de la méthode des ajouts dosés

V.2.1 Principe de la méthode

La méthode des ajouts dosés a été mise en œuvre dans le cadre de l'étude du pyrène car la pression de vapeur saturante du pyrène, estimée à $2.2 \cdot 10^{-6}$ Torr ($2.9 \cdot 10^{-4}$ Pa) à 20°C par Ruzicka et al [Ruzicka1998], est trop faible pour réaliser des ballons d'étalonnage. Cette méthode consiste à suivre l'évolution du signal de fluorescence de l'espèce dosée en ajoutant simultanément au prélèvement des espèces dans la flamme des quantités variables et connues de l'espèce. La droite d'étalonnage est alors réalisée dans les conditions de l'expérience et permet la détermination de la concentration de l'espèce issue du milieu d'étude. Dans le cadre du dosage d'espèces dans la flamme, cela revient à effectuer un prélèvement des espèces gazeuses à une hauteur donnée et à ajouter à ces espèces prélevées des quantités variables et connues de pyrène. On suit ainsi l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la quantité d'espèce ajoutée. Le signal de fluorescence d'une espèce dans le régime de LIF linéaire en énergie a été défini dans le chapitre III selon cette expression :

$$\phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G(\lambda)}{4\pi} \frac{\Omega V U_{\lambda}}{h} \phi(\lambda, T) \sigma(\lambda, T) N_{\text{total}} \exp(-(t/\tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation IV-2}$$

Grâce au dispositif mis en place, nous avons pu mettre en évidence que pour une expérience donnée, l'ensemble des paramètres $G(\lambda)/4\pi$, $\Omega V U_{\lambda}/h$, $\phi(\lambda, T)$, $\sigma(\lambda, T)$ et τ_{eff} sont constants. Ainsi, le signal de fluorescence est directement proportionnel à la densité de molécules par unité de volume N_i de l'espèce i :

$$S_{\text{LIF}} = K \cdot N_i = K \cdot n_i \cdot N_a \quad \text{équation IV-3}$$

où K représente une constante liée aux conditions expérimentales de mesure de l'espèce, n_i représente le nombre de mole de l'espèce i et N_a le nombre d'Avogadro. Considérant le mélange de gaz prélevé comme un gaz parfait, nous pouvons établir l'expression :

 CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

$$S_{LIF} = K \frac{N_a P_i}{R T} \quad \text{équation IV-4}$$

où P_i est la pression partielle de l'espèce i , R la constante des gaz parfait et T la température au sein du jet. Les gaz étant supposés parfait, la pression partielle d'un gaz dans la mélange est équivalente au produit de la pression totale P_{totale} et de sa fraction molaire X_i peut être appliquée :

$$S_{LIF} = K X_i \frac{N_a P_{totale}}{R T} \quad \text{équation IV-5}$$

Lors de la mise en œuvre de la méthode des ajouts dosés pour la mesure du pyrène, le signal de fluorescence est donc fonction du nombre de molécules de pyrène issues de la flamme $n_{i,flamme}$ et de l'ajout $n_{i,ajout}$, selon l'équation suivante :

$$S_{LIF} = K (n_{i,flamme} + n_{i,ajout}) \quad \text{équation IV-6}$$

Soit :

$$S_{LIF} = K \left[X_{i,flamme} \frac{N_a P_{totale}}{R T} + X_{i,ajout} \frac{N_a P_{totale}}{R T} \right] \quad \text{équation IV-7}$$

où $X_{i,ajout}$ correspond à la fraction molaire connue de pyrène ajoutée. La pression et la température étant constantes durant l'ensemble des expérimentations, le signal de fluorescence est donc proportionnel à la somme des fractions molaires du pyrène provenant du prélèvement et de l'ajout:

$$S_{LIF} = K'(X_{i,flamme} + X_{i,ajout}) \quad \text{équation IV-8}$$

où K' est une constante représentative des conditions expérimentales de la mesure.

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

V.2.2 Détermination de la concentration de l'espèce prélevée dans la flamme

V.2.2.1 Calcul de la fraction molaire ajoutée au prélèvement

La méthode des ajouts dosés nécessite de connaître très précisément la fraction molaire de l'espèce ajoutée au prélèvement dans la flamme. Pour cela, nous avons utilisé une méthodologie reposant sur l'utilisation d'une cellule chauffée et régulée en température contenant du pyrène solide. Un débit de gaz porteur (de l'azote dans le cadre de cette étude) est envoyé dans la cellule pour le transport de la phase vapeur du pyrène vers le système d'analyse. Le débit de gaz porteur ($D_{\text{gazporteur}}$) est suffisamment lent de manière à ce que la pression de vapeur du pyrène emportée corresponde bien à sa pression de vapeur saturante à la température de chauffe de la cellule. Dans ces conditions, la fraction molaire de pyrène initiale $X_{i,\text{ajout},0}$ est définie par le rapport de sa pression partielle dans la cellule $P_{i,\text{ajout}}$ sur la pression totale maintenue dans le système :

$$X_{i,\text{ajout},0} = \frac{P_{i,\text{ajout}}}{P_{\text{totale}}} \quad \text{équation IV-9}$$

Afin de générer des flux de pyrène de fraction molaire variable, cette 1^{ère} ligne est directement connectée à une seconde dans laquelle on fait passer un flux d'azote ajustable (D_{dilution}) permettant la dilution du pyrène à différents taux. C'est donc le flux de gaz résultant de ce mélange qui est ensuite connecté à la ligne de prélèvement des gaz dans la flamme ($D_{\text{prélèvement}}$). Ce qui s'apparente à une 2^{ème} dilution. La fraction molaire du pyrène ajoutée au prélèvement s'écrit donc sous la forme :

$$X_{i,\text{ajout}} = X_{i,\text{ajout},0} \times \underbrace{\left[\frac{D_{\text{gazporteur}}}{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}}} \right]}_{1^{\text{ère}} \text{ dilution}} \times \underbrace{\left[\frac{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}}}{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}} + D_{\text{prélèvement}}} \right]}_{2^{\text{ème}} \text{ dilution}} \quad \text{équation IV-10}$$

Soit :

$$X_{i,\text{ajout}} = X_{i,\text{ajout},0} \times \frac{D_{\text{gazporteur}}}{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}} + D_{\text{prélèvement}}} = X_{i,\text{ajout},0} \times \frac{D_{\text{gazporteur}}}{D_{\text{total}}} \quad \text{équation IV-11}$$

V.2.2.2 Calcul de la fraction molaire de l'espèce dans la flamme

De la même manière que pour le calcul de la fraction molaire ajoutée, il faut également prendre en compte la dilution opérée sur la fraction molaire du pyrène dans la flamme $X_{i,flamme,0}$ liée au débit d'ajout de pyrène pur au prélèvement. Dans ce cas, la fraction molaire de l'espèce déterminée par la méthode des ajouts dosés $X_{i,flamme}$ s'écrit sous cette forme :

$$X_{i,flamme} = X_{i,flamme,0} \times \frac{D_{\text{prélèvement}}}{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}} + D_{\text{prélèvement}}} = X_{i,flamme,0} \times \frac{D_{\text{prélèvement}}}{D_{\text{total}}} \quad \text{équation IV-12}$$

On peut alors réécrire l'équation IV.8 reliant le signal de LIF à la fraction molaire du pyrène :

$$S_{\text{LIF}} = K' \left[X_{i,ajout,0} \times \frac{D_{\text{gazporteur}}}{D_{\text{total}}} \right] + K' \left[X_{i,flamme,0} \times \frac{D_{\text{prélèvement}}}{D_{\text{total}}} \right] \quad \text{équation IV-13}$$

Moyennant la connaissance des différents débits mis en jeu, l'évolution du signal en fonction de la fraction molaire de l'espèce ajoutée peut donc s'écrire :

$$S_{\text{LIF}} = K' \underbrace{X_{i,ajout}}_{\text{variable}} + K' \underbrace{X_{i,flamme}}_{\text{constante}} \quad \text{équation IV-14}$$

En traçant l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la fraction molaire de l'espèce ajoutée, on obtient une droite dont la valeur absolue de l'intersection de la droite d'étalonnage avec l'axe des abscisses correspond à la valeur de la fraction molaire de l'espèce prélevée dans la flamme affectée du facteur de dilution correspondant à l'ajout de pyrène pur. Ceci est représenté schématiquement sur la Figure IV.19.

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

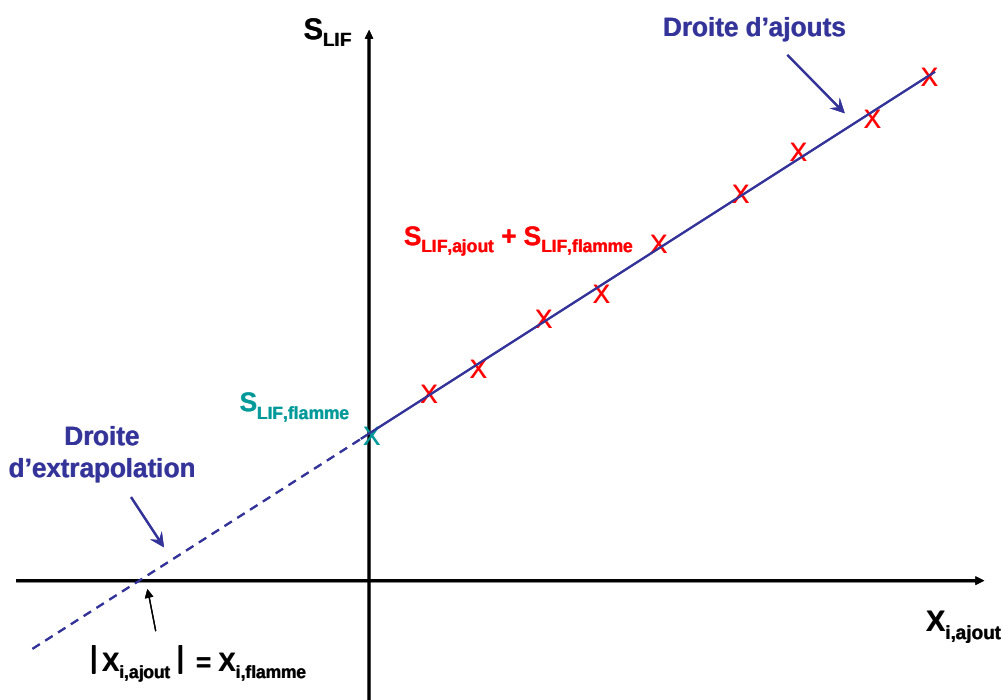


Figure IV.19 : Exemple de droite d'étalonnage de la méthode des ajouts dosés

D'un point de vue analytique, cela revient à considérer que pour un signal de fluorescence nul :

$$S_{LIF} = 0 = K' X_{i,ajout} + K' X_{i,flamme}$$

$$X_{i,flamme} = \left| X_{i,ajout} \right|_{y=0} = X_{i,flamme,0} \times \frac{D_{\text{prélèvement}}}{D_{\text{total}}} \quad \text{équation IV-15}$$

La fraction molaire de l'espèce dans la flamme est donc donnée par la relation :

$$X_{i,flamme,0} = \left| X_{i,ajout} \right|_{y=0} \times \frac{D_{\text{total}}}{D_{\text{prélèvement}}} \quad \text{équation IV-16}$$

Grâce à cette méthode, il est possible de déterminer de manière précise la fraction molaire de pyrène prélevée dans la flamme. Un avantage précieux de cette méthode est qu'elle permet de s'affranchir de la prise en compte de l'influence du milieu d'étude sur le signal de fluorescence puisque l'étalonnage des signaux LIF est effectuée dans les mêmes conditions

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

expérimentales (énergie laser, température, excitation et collection de la fluorescence, quenching éventuel, ...) que la mesure du profil de concentration dans la flamme. En revanche, la connaissance du débit de prélèvement des gaz dans la flamme, indispensable pour la quantification, s'est révélée quelque peu délicate lors des expériences (problème d'obstruction de la sonde par les suies) et constitue sans doute un des facteurs d'incertitude les plus importants quant à l'utilisation de cette méthode. Ce point particulier sera abordé de manière plus approfondie dans le chapitre VI.

V.2.3 Dispositif de génération de flux de pyrène pur

Le dispositif mis en place dans le cadre de l'étude du pyrène est représenté sur la Figure IV.20. Celui-ci se compose d'une cellule régulée en température (30 à 50°C) contenant du pyrène sous forme solide (Sigma Aldrich pureté 98%). Elle est équipée d'un filtre de 0,5 μm en sortie pour empêcher l'aspiration des particules par le système de pompage. La cellule est reliée à une ligne de transfert vers la chambre d'analyse. Le pyrène est amené dans cette chambre par passage d'un flux d'azote (gaz porteur) dans cette cellule. Le flux du gaz porteur est contrôlé par un RDM (Bronkhörst 20 sccm N_2). Une arrivée d'azote est également couplée à la ligne de transfert afin de générer différents débits de dilution, contrôlée par un RDM (Bronkhörst 100 sccm N_2). L'ensemble du réseau de gaz est thermostaté par le biais de cordons chauffants de telle manière que la température augmente progressivement entre 120 et 160°C entre la cellule et la chambre d'analyse, afin d'empêcher la condensation du pyrène dans la ligne de transfert.

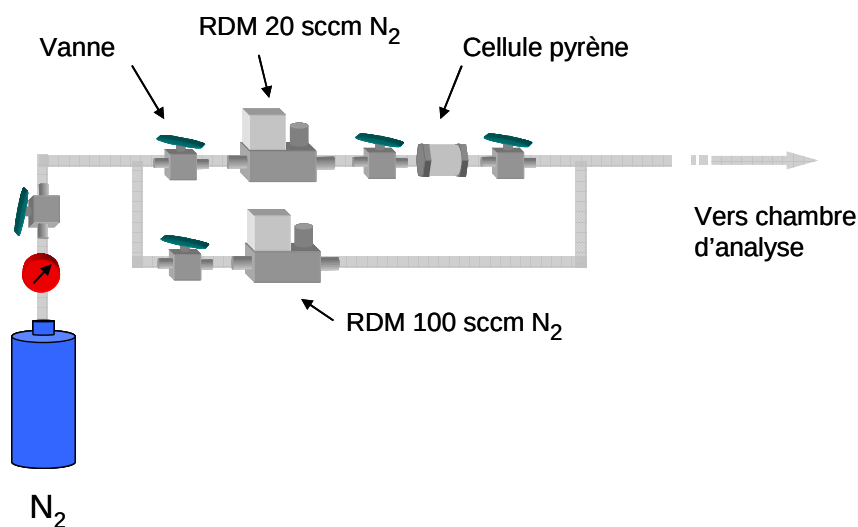


Figure IV.20 : Dispositif de quantification du pyrène par méthode des ajouts dosés

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

Pour générer un flux de pyrène dilué dans de l'azote avec une fraction molaire en pyrène connue, nous avons mis en œuvre la méthode de saturation de gaz, utilisé typiquement pour la mesure de pression de vapeur saturante de composé peu volatil [Wania1994]. Cette méthode implique la saturation d'un flux de gaz porteur par une phase gazeuse d'une molécule en équilibre thermodynamique avec sa phase solide. Il s'agit en l'occurrence dans notre étude de saturer un flux d'azote avec une phase vapeur de pyrène en équilibre avec sa phase solide contenue dans un réservoir thermostaté. La valeur de pression partielle du pyrène dans la cellule $P_{i,\text{pyrène}}$ est déterminée grâce à des données de courbe de pression partielle du pyrène en fonction de la température provenant des travaux de Ruzicka et al. [Ruzicka1998]. Pour l'ensemble de nos expériences, la cellule était thermalisée à une température de 50°C. La pression partielle de pyrène dans la cellule est donc de $9,67 \cdot 10^{-5}$ Torr ($1,29 \cdot 10^{-2}$ Pa). La pression totale P_{totale} correspond à la pression au niveau de la buse fixée à 10 Torr (1,33 kPa) pour l'ensemble des mesures.

Les deux méthodes d'étalonnage présentées permettent de quantifier les signaux de fluorescence obtenus et d'accéder ainsi aux valeurs de fractions molaires. La méthode basée sur l'utilisation de ballon d'étalonnage est une technique rapide et facile de mise en œuvre pourvue que la pression partielle de l'espèce sondée soit suffisamment importante à température ambiante. Grâce à celle-ci, il est possible de déterminer précisément la pression de vapeur saturante de l'espèce dans le ballon et la comparer aisément avec des valeurs issues la littérature connaissant la température lors de la réalisation du ballon d'étalonnage. La précision de cette méthode est tout de même limitée par le fait que le calibrage est effectué avec des mélanges d'espèce dilués dans de l'azote, condition de mélange différente de la composition des gaz prélevés dans la flamme. Le temps de vie de fluorescence variant avec la composition gazeuse, cela peut engendrer des incertitudes quant à la valeur de fraction molaire pour une intensité de signal LIF donnée. La méthode des ajouts dosés permet de limiter ce problème puisque les faibles ajouts au débit de prélèvement n'engendrent que de faibles variations de la composition du mélange gazeux et permet ainsi la réalisation de la droite d'étalonnage dans les mêmes conditions d'environnement gazeux que pour la mesure des profils. La précision de la méthode des ajouts dosés est cependant limitée par le fait que la pression de vapeur saturante de l'espèce dans la cellule n'est pas mesurée expérimentalement mais déterminée à partir des données thermodynamiques disponibles dans la littérature. A ceci s'ajoute le problème de l'obstruction progressive de la sonde de prélèvement pendant

CHAPITRE IV : Dispositif expérimental de détection des espèces aromatiques

l'étalonnage qui induit une variation du débit de prélèvement et donc une incertitude analytique lors de la détermination de la valeur de la fraction molaire (cf. chapitre 6).

VI Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes parties (génération de flamme, chambre d'analyse, ...) qui composent la technique de détection des espèces aromatiques par LIF en jet supersonique. Nous avons pu mettre en avant les enjeux et les solutions apportées tout au long de ce travail pour optimiser ce système de mesure en termes de sensibilité et de sélectivité. Grâce au développement de cette méthode nous avons donc pu mesurer de manière sélective et quantitative trois espèces aromatiques : le benzène, le naphthalène et le pyrène dans une flamme plate laminaire de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à basse pression. Nous avons au cours de ce travail couplé cette méthode de dosage d'espèces aromatiques à la technique d'incandescence induite par laser pour la mesure des profils de fraction volumique de suie dans ce type de flamme afin d'acquérir des informations complémentaires et essentielles pour la compréhension des processus de formation des particules de suie dans les flammes.

Chapitre V : Caractérisation des particules de suie dans les flammes par LII

En complémentarité des mesures de profils de fraction molaires d'espèce aromatiques par LIF en jet supersonique, nous avons mis en place un dispositif expérimental de mesure de fraction volumique de suie. Il existe tout un ensemble de méthodes d'analyse (gravimétrie, diffusion Rayleigh, absorption/extinction, Cavity Ring down Spectroscopy (CRDS), Laser Induced Incandescence (LII), ...) permettant de quantifier et de caractériser les suies produites dans une flamme. Le descriptif détaillé de ces techniques est d'ailleurs disponible dans plusieurs thèses issues de notre laboratoire [SchoemaekerMoreau2002], [Bouvier2006], [Delhay2007], [Lemaire2008]. Dans le cadre de cette thèse, la caractérisation des particules de suie dans nos flammes a été effectuée par utilisation de la technique d'Incandescence Induite par Laser (Laser Induced Fluorescence (LII)). Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord brièvement le principe de fonctionnement de cette technique. Nous présenterons ensuite le dispositif expérimental développé pour la mesure des profils de fraction volumique de suies par LII dans nos conditions de flamme.

I Principe de l'Incandescence Induite par laser (LII)

Le phénomène d'Incandescence Induite par Laser a été mis en évidence pour la première fois par Eckbreth en 1977 [Eckbreth1977], l'émission d'incandescence est alors interprétée comme un signal parasite apparaissant lors de la mesure d'espèces par diffusion Raman dans une flamme suitée. Ce n'est qu'en 1984 que Melton [Melton1984a] démontre que le signal d'incandescence induite par laser est proportionnel à la fraction volumique de suie. Il a également mis en équation le phénomène de LII et a pu montrer entre autre que la durée du signal d'incandescence peut être reliée à la taille de la particule de suie. Cette technique s'est largement développée depuis ces vingt dernières années pour la mesure de fraction volumique de suie dans les flammes et les moteurs du fait de son extrême sensibilité (de l'ordre de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en émission (source : www.artium.com)), de son caractère non intrusif (absence de sonde de prélèvement) et de sa relative simplicité de mise en œuvre. Le principe

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

d'incandescence a été largement étudié dans la littérature. On peut citer à titre d'exemple les travaux de [Melton1984a], [Shaddix1996], [DeIuliis2007] et [Hadeef2010].

Le principe de la LII consiste à porter à très haute température des particules de suies présentes dans une flamme sous l'action d'un rayonnement laser. Les particules de suie se comportant comme un corps gris, celles-ci vont absorber le flux de photons incidents et atteindre des températures proches de leur température de sublimation ($\cong 4000\text{K}$). Les particules de suie ayant accumulé l'énergie laser sous forme de chaleur, se refroidissent par trois types de transfert thermique (Figure V.1) :

- La conduction de chaleur qui correspond à l'échange d'énergie sous forme de chaleur avec les molécules et particules environnantes.
- La sublimation qui correspond au changement d'état de la matière de la particule chauffée (transformation solide $\rightarrow$ gaz).
- Le rayonnement thermique qui correspond au phénomène d'incandescence.

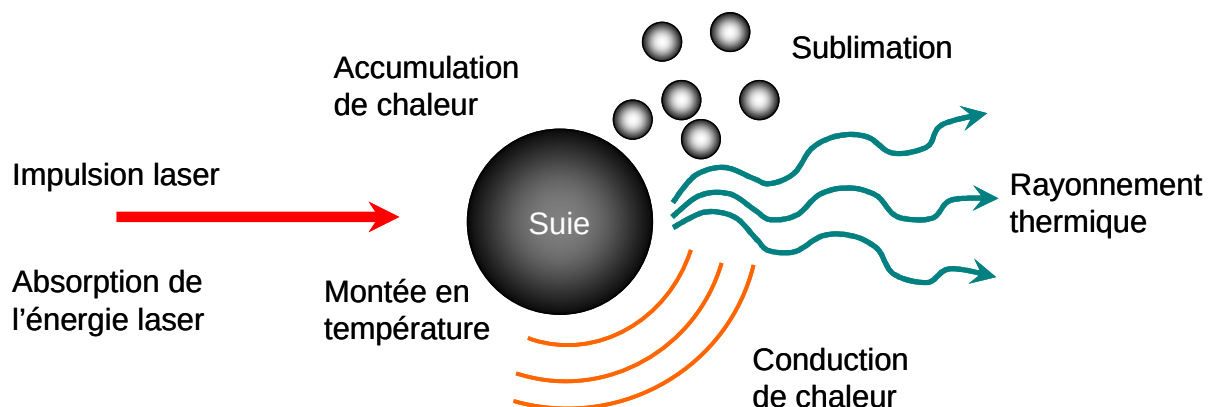


Figure V.1 : Principe de l'échange d'énergie lors de l'interaction laser-particule

I.1.1 Mise en équation du phénomène d'incandescence

Le développement qui suit s'appuie sur la présentation détaillée du phénomène LII dans la thèse de R. Lemaire [Lemaire2008]. Considérant tout d'abord que les particules de suie sont assimilables à des corps noirs, le signal LII peut s'exprimer selon la loi de Planck relative à l'émission thermique d'un corps noir dans laquelle interviennent le nombre de particules, le diamètre des particules ainsi que leurs propriétés optiques. Un corps noir est

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

défini comme un corps ayant la propriété d'absorber et de réémettre la totalité de l'énergie incidente sans perte par réflexion ou transmission. La puissance rayonnée par unité de surface $E(\Delta\lambda_{em}, T)$ à la température T sur une gamme spectrale d'émission $\Delta\lambda_{em}$ s'obtient à partir de la loi de Planck intégrée sur la gamme spectrale d'émission $[\lambda, \lambda + \Delta\lambda_{em}]$:

$$E(\Delta\lambda_{em}, T) = \int_{\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda_{em}} \frac{2 \pi h c^2}{\lambda_{em}^5} \left[\exp\left(\frac{h c}{\lambda_{em} k_b T}\right) - 1 \right]^{-1} d\lambda \quad \text{équation V-1}$$

avec $E(\Delta\lambda_{em}, T)$: la puissance rayonnée ou émittance ($W.m^{-2}$)

$\Delta\lambda_{em}$: la gamme spectrale d'émission (m)

T : la température du corps noir (K)

h : la constante de Planck ($6,62.10^{-34}$ J.s)

k_b : La constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23}$ J.K⁻¹)

c : la vitesse de la lumière (3.10^8 m.s⁻¹)

Le signal LII peut être déduit de la loi de Planck en considérant que les particules de suie sont des corps noirs dont la température $T_p(t)$ varie au cours du temps. L'autre approximation est que les particules de suie sont supposées de forme sphérique de rayon $r_p(t)$ ayant une surface émettrice de $4 \pi r_p^2(t)$. Le diamètre et la surface sont fonction du temps car le phénomène de sublimation de la particule engendre une réduction de son diamètre. Considérant un nombre N_p de particules sphériques présentes au niveau du milieu sondé, le signal d'incandescence $S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T_p(t))$ dans le cadre de l'hypothèse du corps noir peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda_{em}} N_p \frac{2 \pi h c^2}{\lambda_{em}^5} \left[\exp\left(\frac{h c}{\lambda_{em} k_b T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} 4 \pi r_p^2(t) d\lambda \quad \text{équation V-2}$$

En réalité, les particules de suie se comportent comme des corps gris sous l'effet d'une impulsion laser à savoir que seulement une partie de l'énergie lumineuse absorbée est réémise sous forme de rayonnement thermique. Il faut donc intégrer dans l'équation ci-dessus leur émissivité $Q_{em}(t)$ ayant une valeur comprise entre 0 et 1. L'expression du signal LII devient alors :

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T) = \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} Q_{em}(t) N_p \frac{2 \pi h c^2}{\lambda_{em}^5} \left[\exp\left(\frac{h c}{\lambda_{em} k_b T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} 4 \pi r_p^2(t) d\lambda$$

équation V-3

L'expression de l'émissivité peut être déterminée par application de la loi de Kirchhoff qui précise que les particules sont en équilibre thermique avec le rayonnement électromagnétique. Dans ce cas, l'émissivité $Q_{em}(t)$ est égale à l'efficacité d'absorption $Q_{abs}(t)$. Lorsque la particule de suie est de dimension nanométrique (typiquement de quelques dizaines de nanomètre), l'approximation de Rayleigh spécifiant que la longueur d'onde est grande devant le rayon de la particule ($2 \pi r_p / \lambda \ll 1$) est respectée. Ainsi, le coefficient d'absorption est exprimé d'après la théorie de Rayleigh-Debye-Gans relative aux agrégats fractaux polydisperse de la manière suivante :

$$Q_{abs}(t) = \frac{4 E(m)}{\lambda_{abs}} 2 \pi r_p(t) = \frac{4 E(m)}{\lambda_{em}} 2 \pi r_p(t) = Q_{em}(t) \quad \text{équation V-4}$$

avec $E(m)$: une fonction de l'indice de réfraction des suies représentative de la morphologie des suies. $E(m)$ est défini par la relation $E(m) = -\text{Im}[(m^2 - 1)/(m + 2)]$, m étant l'indice de réfraction complexe des particules de suie.

λ_{abs} : la longueur d'onde du rayonnement absorbé (m)

λ_{em} : la longueur d'onde du rayonnement émis (m)

Le signal LII peut donc se réécrire sous cette forme :

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T) = \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda_{em}} 64 E(m) \frac{\pi^3 h c^2}{\lambda_{em}^6} \left[\exp\left(\frac{h c}{\lambda_{em} k_b T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} N_p r_p^3(t) d\lambda$$

équation V-5

En introduisant l'expression de la fraction volumique de suie en fonction du rayon et du nombre de particules $f_v = \frac{4}{3} \pi N_p r_p^3$ (cf. chapitre I), l'expression du signal LII devient :

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T) = \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} 48.E(m). \frac{\pi^2 . h . c^2}{\lambda_{em}^6} \cdot \left[\exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em} . k_b . T_p(t)} \right) - 1 \right]^{-1} f_v(t). d\lambda \quad \text{équation V-6}$$

Le signal LII dépend donc de différents paramètres : T_p , $E(m)$, λ_{em} et f_v . La température atteinte par les suies T_p dépend du coefficient d'absorption des particules à la longueur d'onde considérée et de l'irradiance du faisceau laser. En effet, la puissance absorbée par les particules de suie est donnée par la relation :

$$H_a(t) = Q_{abs}(t) . \pi . r_p^2(t) . q(t) \quad \text{équation V-7}$$

avec $H_a(t)$: la puissance absorbée par les particules (W)

$q(t)$: l'irradiance du faisceau laser ($W.m^{-2}$)

I.1.2 Caractéristiques spectrales du signal d'incandescence

La représentation des courbes de Planck d'un corps noir présentée pour différentes températures sur la Figure V.2 montre la forte dépendance en température de l'émittance spectrale d'un corps noir. Le signal LII émis par les particules de suie est donc lui aussi directement fonction de la température atteinte par les particules. Sous l'effet de l'impulsion laser, les suies s'échauffent fortement et peuvent atteindre des températures bien supérieures à la température du milieu environnant, typiquement aux alentours de 4000K [DeIulio2007]. On peut d'ailleurs noter que ces valeurs de température sont proches de la température minimale de sublimation du carbone graphite à pression atmosphérique qui est de 3915K [Eckbreth1977]. Comme le montrent les courbes d'émittance d'un corps noir sur la Figure V.2, l'émission d'incandescence des particules de suie est très large spectralement. Par conséquent, la détection du signal LII peut se faire sur une gamme de longueur d'onde étendue allant du visible au proche infrarouge. Les détecteurs couramment utilisés (Photomultiplicateur, caméra ICCD) ayant une sensibilité dans le domaine du visible, permettent la détection de l'incandescence induite par laser des suies.

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

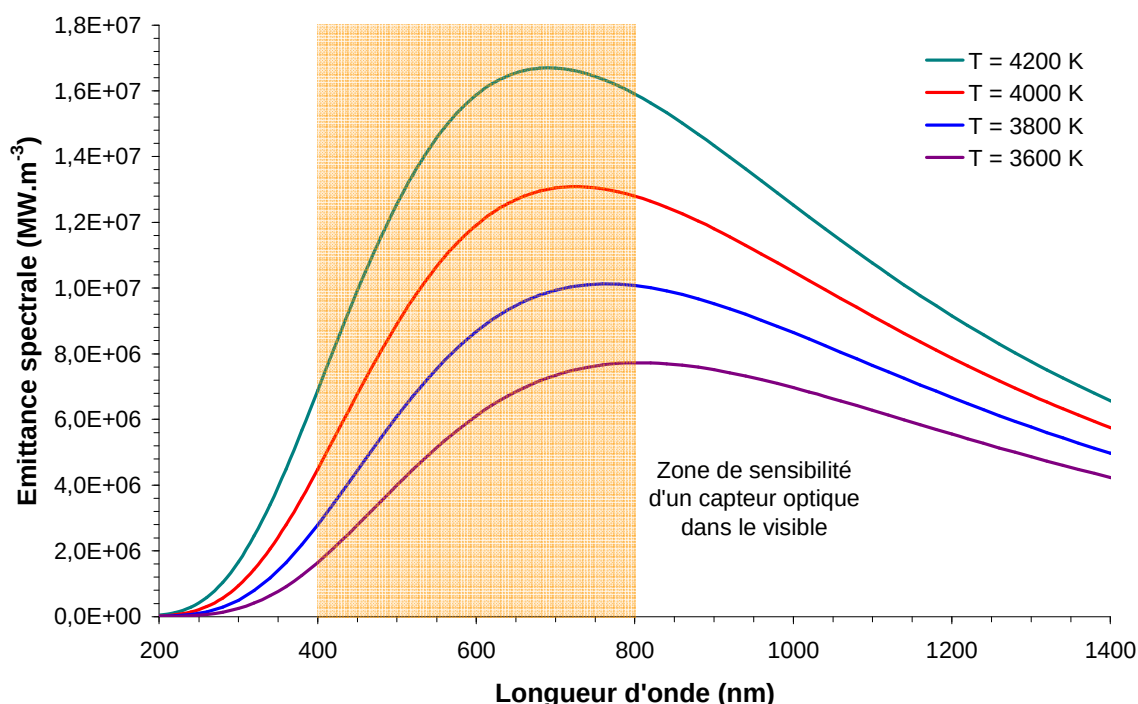


Figure V.2 : Représentation graphique de la loi de Planck pour différentes températures

Concernant l'excitation laser, celle-ci peut être réalisée sur une large gamme de longueurs d'onde à condition que l'absorption de l'impulsion laser par les particules suie soit suffisamment efficace pour émettre un rayonnement thermique. Le flux d'énergie laser employé pour chauffer les particules de suie peut être variable s'étalant sur une vaste gamme allant de $0,01 \text{ J/cm}^2$ à plus de 1 J/cm^2 (selon la longueur d'onde d'excitation). Plusieurs sources laser pulsées ou continues peuvent être utilisées pour l'excitation des particules de suie. Des sources lasers pulsées de type Nd :YAG et leurs harmoniques sont souvent utilisées pour exciter les particules de suie à $\lambda = 1064 \text{ nm}$ [Therssen2007], à $\lambda = 532 \text{ nm}$ [Appel1996], [Axelsson2000] ou à $\lambda = 266 \text{ nm}$ [Lemaire2008]. L'utilisation de rayonnement laser dans le visible peut engendrer l'apparition de signaux d'interférence provoqués par l'émission de fluorescence des HAP (importante dans le cas de flamme riche pour une excitation laser dans l'UV-visible) ou encore des bandes de Swan de C_2 (espèce présente dans la flamme ou générée par sublimation des suies) [SchoemaekerMoreau2004]. C'est pour cette raison qu'il est recommandé de travailler dans l'infrarouge, par exemple à l'aide un laser Nd : YAG à sa longueur d'onde fondamentale ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) de manière à éviter ces perturbations.

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

I.1.3 Caractéristiques temporelles du signal d'incandescence

Le signal d'incandescence mesuré par un détecteur est associé au rayonnement thermique de la particule pendant et après l'impulsion laser. Le signal LII se présente sous la forme d'une impulsion temporelle dont la durée peut atteindre plusieurs centaines de nanosecondes. La durée dépend de la température atteinte par les suies, de leurs distributions de tailles ainsi que de leurs propriétés optiques. La Figure V.3 illustre un exemple de décroissance temporelle de signal LII obtenue dans une flamme de diffusion pour différents combustibles [VanderWal1999]. La forme du signal débute avec une augmentation rapide de l'intensité du signal LII correspondant à l'augmentation de la température des particules de suie sous l'effet du pulse laser, puis d'une décroissance plus ou moins rapide du signal LII qui correspond au refroidissement des particules de suie.

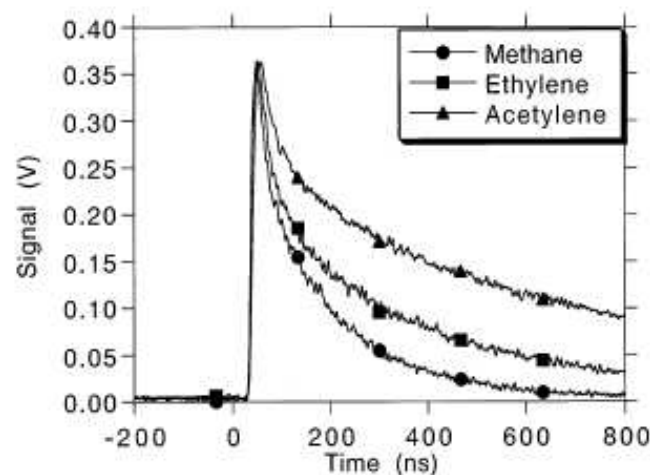


Figure V.3 : Exemple de signal temporel LII provenant de l'émission de particules de suie pour différents combustibles dans une flamme de diffusion [VanderWal1999]

La durée de la décroissance est représentative de la taille de la particule. En effet, la vitesse de refroidissement de la particule étant fonction du rapport surface/volume, une particule de suie de gros diamètre possède un temps de refroidissement plus long qu'une petite particule. C'est pour cette raison qu'il est préconisé de réaliser les mesures LII au pic de l'impulsion laser, plutôt que décalé temporellement, afin que le signal LII ne soit pas affecté par la distribution de tailles des particules de suie (et par leur refroidissement différent). Notons que ce décalage peut s'avérer nécessaire dans le cas d'un échauffement des particules dans le domaine de l'UV et du visible afin de s'affranchir de la fluorescence induite par laser

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

de certaines molécules présentes dans le milieu (par exemple les HAP). Dans ce cas, une prise en compte de la distribution de taille des particules de suie doit être réalisée.

II Présentation du dispositif expérimental de mesure de fraction volumique de suie par LII

Pour des raisons de commodité, les mesures de fraction volumique de suie ont été réalisées sur une réplique du brûleur basse pression identique à celui utilisé pour la mesure des espèces aromatiques par LIF en jet froid. Le dispositif expérimental de mesure de fraction volumique de suies, représenté sur la Figure V.4, est principalement constitué de 3 parties :

- Le brûleur et son enceinte pour la stabilisation des flammes
- La source laser et son dispositif optique
- Le système de collection de l'incandescence

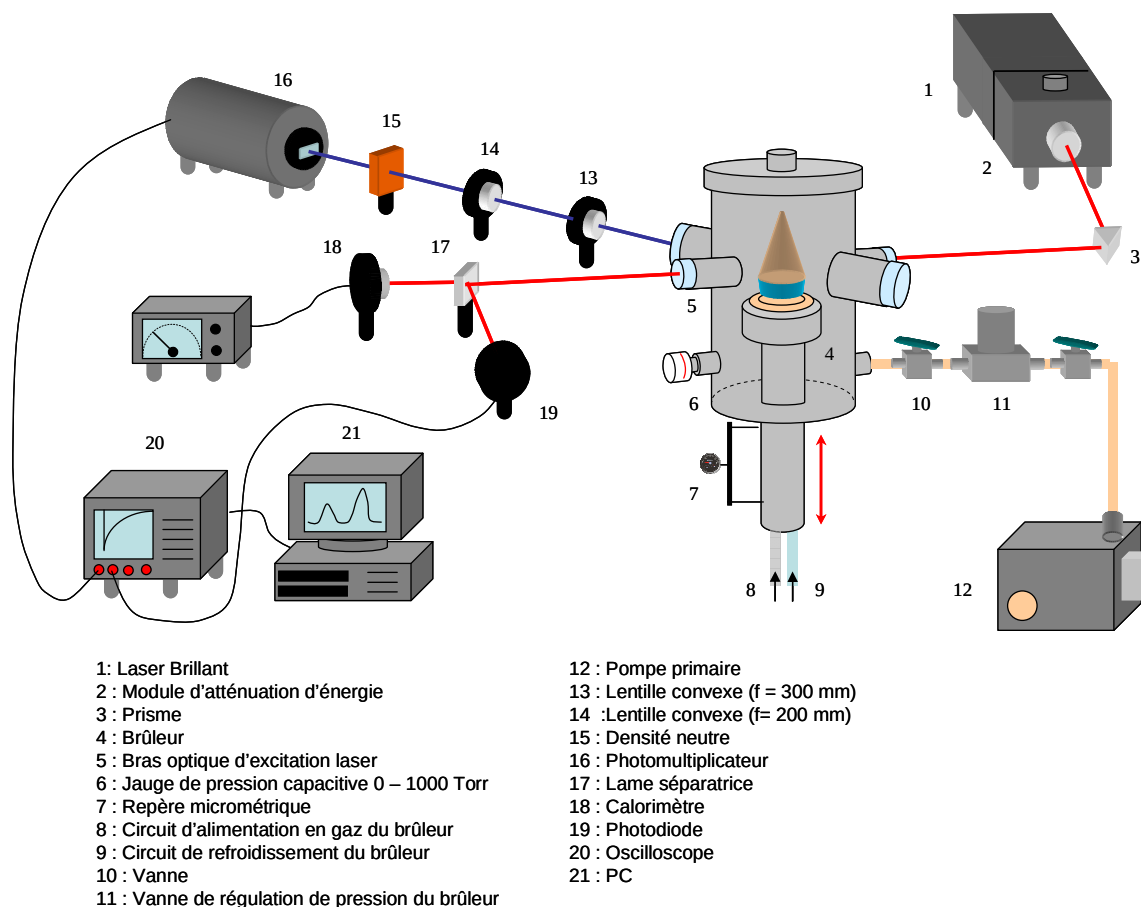


Figure V.4 : Schéma général du dispositif expérimental de mesure de fractions volumiques de suies

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

II.1 Le brûleur et son enceinte

Le brûleur et son enceinte possèdent les mêmes caractéristiques (dimension de l'enceinte, type de poreux, système d'injection des gaz et refroidissement du brûleur) que le dispositif utilisé dans le cadre de la mesure des HAP (cf. chapitre IV). La seule modification apportée concerne les accès optiques de l'enceinte du brûleur pour le passage du faisceau laser. Nous nous sommes aperçus de la présence de phénomènes de dépôts de particules de suie à la surface des hublots pendant les phases de mesure provoquant non seulement une perte d'énergie laser mais également une usure irréversible des hublots due au piquage sous l'effet de l'impulsion laser. Pour remédier à ce problème, chaque bras optique est équipé d'une ligne d'azote de manière à maintenir un flux d'azote devant les hublots. Ce flux isole la surface des hublots des gaz de combustion permettant ainsi de limiter le dépôt de suie à leur surface. Le flux d'azote des deux hublots est contrôlé par un régulateur de débit massique Tylan 3 slpm N₂. Le flux total passant dans les deux bras est fixée à 2 L/min pour l'ensemble des expériences.

II.2 Le système d'excitation

II.2.1 La source laser

La source laser utilisée est un laser Nd : YAG (Quantel brillant) qui génère un faisceau laser cadencé à 10 Hz à une longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm pour un diamètre de faisceau $d = 6$ mm avec une répartition en énergie de type gaussien. La puissance du laser à 1064 nm est de 400 mJ/pulse pour une durée d'impulsion de 6 ns. Celui-ci est équipé d'un atténuateur d'énergie permettant de réduire et d'ajuster l'intensité du faisceau laser en sortie. La gamme d'énergie utilisée pour les expérimentations est comprise entre 8 et 200 mJ/pulse.

II.2.2 Le dispositif optique d'excitation

Le faisceau laser d'excitation est envoyé sans focalisation au centre du brûleur, le réglage se faisant simplement à l'aide d'un prisme. En sortie de l'enceinte, le faisceau est divisé en deux par une lame séparatrice de manière à récupérer simultanément le faisceau

 CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

sur une photodiode et sur un calorimètre. La photodiode (Hamamatsu SR 220) synchronise le déclenchement de la mesure du signal LII au niveau de l'oscilloscope alors que le calorimètre (Gentec TPM-310) permet le contrôle de l'énergie laser (Figure V.4).

II.3 Le système de détection

II.3.1 Le dispositif optique de collection

La détection du signal LII s'effectue perpendiculairement au faisceau laser. Pour focaliser les signaux sur le photomultiplicateur, nous utilisons un système optique constitué de deux lentilles plan-convexe de diamètre 50 mm et de focale $f_1 = 200$ mm et $f_2 = 300$ mm (cf. Figure V.5). La première lentille est placée de manière à ce que son plan focal se situe au centre du brûleur alors que la deuxième lentille est positionnée de sorte que son plan focal se situe sur la fente d'entrée horizontale placée à l'entrée du photomultiplicateur.

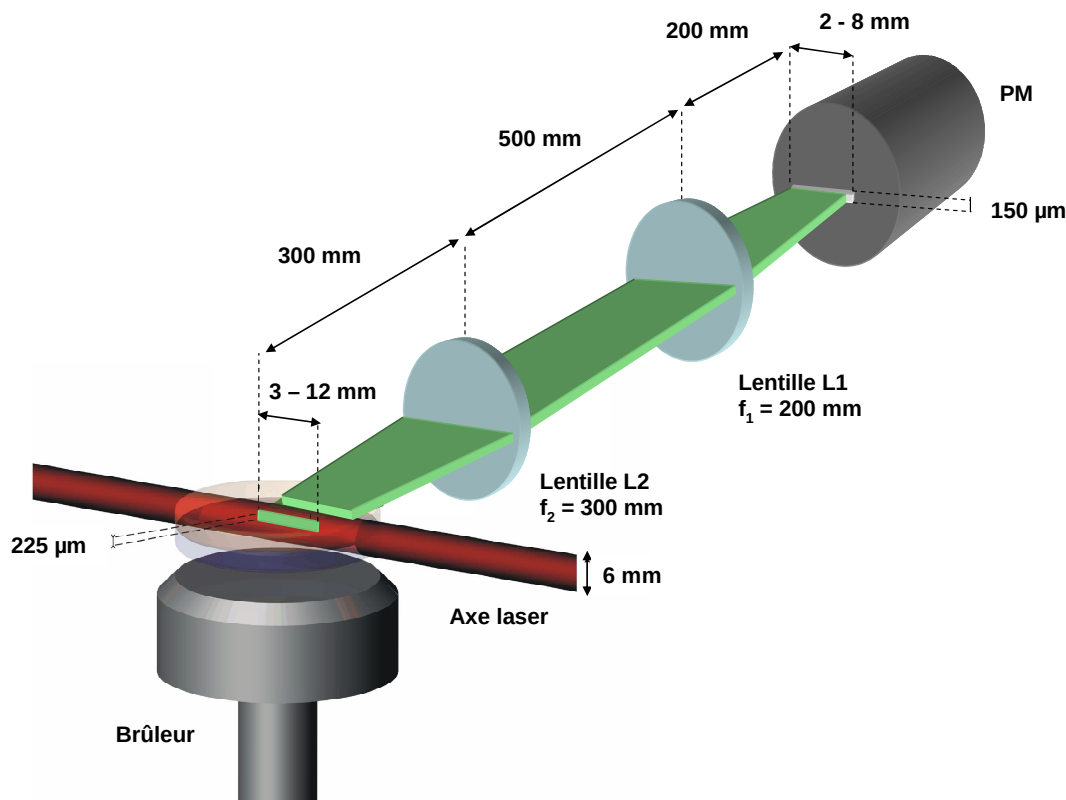


Figure V.5 : Schéma du système de focalisation

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

Compte tenu de la configuration du système de focalisation, le grandissement linéaire G lié à l'utilisation de ce système est donnée par la relation $G = f_2/f_1$. Dans le cadre de notre étude, le grandissement linéaire est fixe et égal à 1,50.

II.3.2 Le photomultiplicateur

La détection du signal d'incandescence des suies se fait à l'aide d'un photomultiplicateur (Photonis XP 2237B). Une fente micrométrique ajustable en largeur et hauteur est installée en entrée du photomultiplicateur parallèlement à l'axe laser de manière à limiter le volume de collection du signal d'incandescence. Dans le cadre des mesures dans la flamme de référence, la largeur de fente a été fixée à $l = 150 \mu\text{m}$ pour une hauteur de fente $h = 2 \text{ mm}$, ces paramètres étant choisis de manière à optimiser la résolution spatiale verticale tout en gardant une sensibilité suffisante pour les mesures. La profondeur de champ est quant à elle limitée par le diamètre du faisceau laser, soit $d_{\text{laser}} = 6 \text{ mm}$. Connaissant la hauteur et la largeur de fente, le diamètre du faisceau laser et le grandissement du système de focalisation, on peut estimer le volume de mesure $V = (G \times l) \times (G \times h) \times d_{\text{laser}} \cong 4,05 \text{ mm}^3$. Nous avons choisi une hauteur de fente relativement petite de manière à limiter les possibles inhomogénéités de fraction volumique de suie le long du diamètre de la flamme [Migliorini2008].

Dans le cadre de l'étude en pression et en richesse, la collection du signal d'incandescence pour de faibles pressions ou richesses a nécessité quelques changements au niveau de la collection pour compenser le manque de sensibilité du dispositif expérimental. Tout d'abord, nous avons opté pour un élargissement de la hauteur de fente à 8 mm au lieu de 2 mm, ce qui permet d'augmenter le volume de collection à environ $16,20 \text{ mm}^3$ le long du diamètre de la flamme sans dégrader la résolution spatiale verticale du dispositif.

Par ailleurs, en fonction des conditions de pression et de richesse du mélange et de la sensibilité requise par l'expérience, la tension du photomultiplicateur pouvait être ajustée entre 1400 et 2200 Volts. La linéarité du gain du photomultiplicateur en fonction de la tension appliquée a été vérifiée pour cette gamme de tension en mesurant l'évolution du signal LII dans la flamme de référence à une hauteur donnée. Celle-ci est représentée sur la Figure V.6. Le gain en signal du photomultiplicateur dans nos conditions expérimentales est de 1,7 pour

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

une augmentation de tension de 100 Volts dans cette gamme de travail. Enfin, pour les études aux pressions et richesses les plus élevées, des densités neutres pouvaient être ajoutées de manière à atténuer le signal d'incandescence sans changer la gamme spectrale de collection du signal d'incandescence.

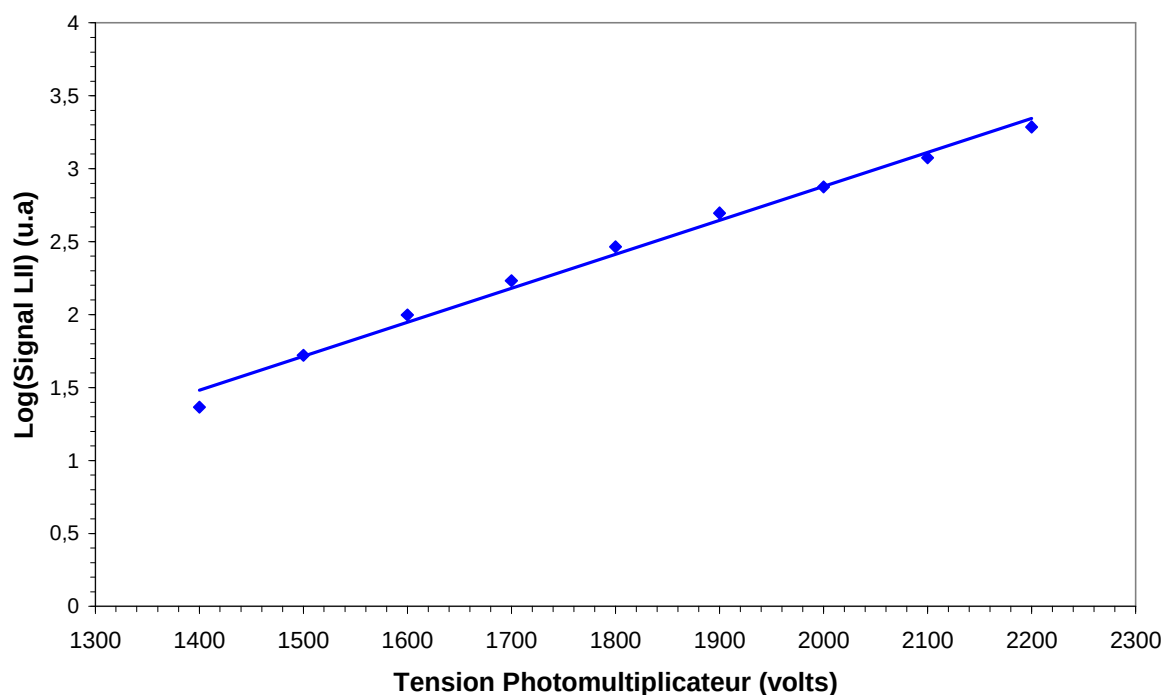


Figure V.6 : Courbe de gain du photomultiplicateur Photonis XP 2237B mesurée à partir du signal LII dans la flamme de référence.

II.3.3 Acquisition des signaux d'incandescence

La tension délivrée par le photomultiplicateur est digitalisée par un oscilloscope numérique (LeCroy WaveRunner 6050 AM : 500MHz, fréquence d'échantillonnage 5 Giga Échantillons/s) qui permet l'acquisition des signaux temporels d'incandescence. Le déclenchement de l'acquisition des signaux se fait par le biais d'une photodiode. Typiquement, une mesure nécessite un moyennage de 500 tirs laser. L'évolution du signal LII et donc de la fraction volumique de suie se fait en suivant l'évolution du pic du signal d'incandescence. Ce choix se justifie par le fait que le temps de décroissance de l'incandescence étant dépendant du temps de refroidissement des particules et en conséquence

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

de leur taille, une mesure intégrée sur l'aire du signal de décroissance pourrait biaiser la valeur du signal d'incandescence.

II.4 Choix de conditions expérimentales

Il existe très peu d'études de mesure de fraction volumique de suie par LII dans des flammes à basse pression dans la littérature [**Appel1996**]. La mise en place du système de mesure LII a donc fait l'objet d'un travail préliminaire dans la flamme de référence ($\Phi = 2.32$, $P = 200$ Torr (26.6 kPa), $Q_t = 4.35$ L.min⁻¹ et $\alpha(N_2) = 14$ %) afin de définir les conditions expérimentales (choix de l'énergie laser, de la gamme spectrale de collection du signal LII, ...) les plus adéquates pour cette étude.

II.4.1 Conditions d'excitation laser

Toutes les mesures relatives à l'analyse des particules de suie ont été effectuées en utilisant un laser pulsé ayant une distribution spatiale d'irradiance de type gaussienne à une longueur d'onde de 1064 nm. Concernant la longueur d'onde d'excitation, l'analyse des HAP par LIF révèle que ces espèces sont présentes dans les mêmes régions de la flamme que les particules de suie (cf. chapitre VII). En conséquence, nous avons opté pour une excitation dans l'infrarouge à 1064 nm afin d'éviter les interférences liées à l'émission de fluorescence des HAP apparaissant dans le cas d'excitation des suies par des sources laser dans le domaine de l'UV-visible. En absence d'interférence avec les HAP, la détection temporelle du signal LII s'effectue au pic de son intensité (prompt LII) de manière à limiter l'influence de la distribution de taille des particules sur le signal LII.

II.4.2 Choix de la gamme spectrale de collection

Considérant l'évolution des courbes d'émission de type corps noir issues de la loi de Planck (cf. Figure V.2), le spectre du rayonnement thermique d'incandescence induite par laser s'étend sur une vaste gamme spectrale de 250 nm jusqu'à plus de 4 μ m dans le cas où les particules de suie atteignent une température de 4000 K. Le maximum de rayonnement thermique des suies se situe dans le domaine du visible et du proche infrarouge

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

essentiellement. Considérant cela, la collection du signal a été réalisée par le biais d'un photomultiplicateur Photonis XP 2237B puisque celui-ci a une sensibilité maximale dans une gamme spectrale allant de 250 à 900 nm. L'utilisation de ce type de photomultiplicateur permet donc une mesure du rayonnement thermique des particules de suie avec une sensibilité suffisante pour notre étude. Nous avons porté une attention particulière aux sources possibles d'interférences avec la mesure du signal LII. Il apparaît que la principale source d'interférences possibles avec les signaux LII est l'émission propre des flammes provenant de la désexcitation radiative des radicaux carbonés et de l'incandescence naturelle des particules de suie. Pour palier ce problème, un profil d'émission propre de la flamme a été réalisé pour chaque condition de pression et de richesse. La tension appliquée au photomultiplicateur a ainsi été ajustée pour chaque condition de flamme de manière à ce que le signal LII ne soit pas affecté par l'émission propre de la flamme.

II.4.3 Choix de l'intensité de l'excitation laser

Le choix de l'énergie laser utilisée pour l'obtention du signal LII est un paramètre important pour la mesure de profil de fraction volumique de suie dans une flamme. Dans la littérature, la dépendance du signal LII à l'énergie laser incidente est présentée sous la forme de courbe de fluence liant le signal LII à la densité d'énergie laser ou fluence (J.m^{-2}). Dans le cas d'un faisceau laser dont la distribution spatiale d'irradiance est de type créneau ou top hat [Zizak1996], la fluence est facilement calculable connaissant l'énergie totale servant à l'échauffement des particules. Dans le cas d'un faisceau laser de type gaussien, l'énergie totale de l'impulsion est par convention divisée par la section du faisceau mesuré à $1/e^2$ de son pic d'irradiance. Dans notre cas, l'énergie laser utile est délimitée par l'image de la fente au sein de l'impulsion laser non mis en forme en aval du brûleur (cf. Figure V.5). Par souci de simplification, nous avons fait le choix d'indiquer l'énergie laser totale par pulse. Le choix de l'énergie laser dépend de la réponse LII à une impulsion laser. La Figure V.7 présente la réponse du signal LII à l'énergie laser pour différentes hauteurs dans la flamme de référence. On constate que les courbes d'énergie obtenues sont très différentes selon la position dans la flamme. Des études rapportées dans la littérature mettent en évidence que la distribution spatiale de l'énergie laser avait une influence très importante sur la forme de la courbe de fluence. Avec une impulsion gaussienne, le signal augmente rapidement à partir d'un seuil (cf. Figure V.7) pour atteindre un plateau. Au contraire, avec une impulsion de type créneau,

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

on peut mettre en évidence une diminution du signal à haute énergie du fait de l'existence du phénomène de sublimation [Bladh2006]. Un autre paramètre important est la longueur d'onde du laser. En effet, l'efficacité d'absorption Q_{abs} étant proportionnel à $E(m)/\lambda$, pour une même énergie incidente, une particule de suie sera chauffée avec une meilleure efficacité à basse longueur d'onde qu'à haute longueur d'onde. Ceci se traduit par des déplacements des courbes de fluence [Therssen2007]. La même remarque existe en ce qui concerne les courbes d'énergie des suies dites "chaudes" dans la flamme et "froides" à l'émission. En effet, il faudra apporter plus d'énergie laser pour chauffer des particules de suie froides [Delhay2009].

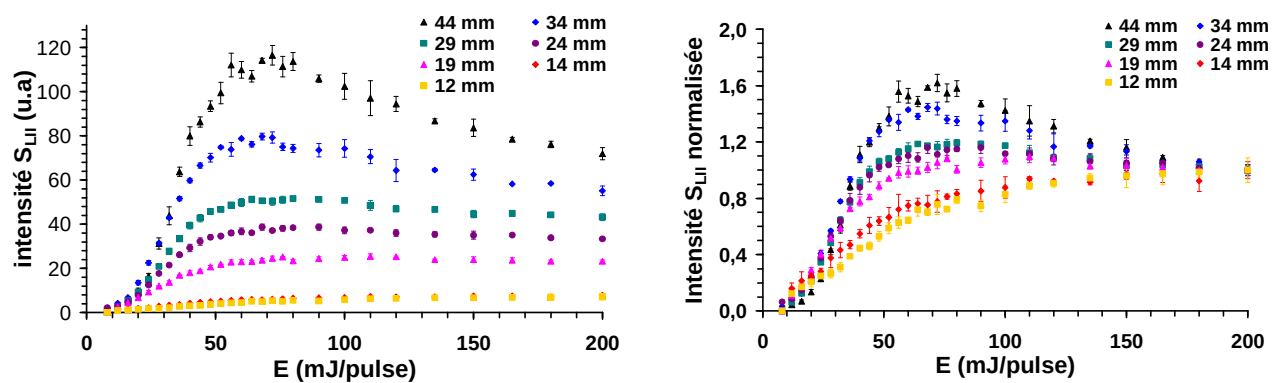


Figure V.7: Evolution des signaux LII en fonction de l'énergie laser pour différentes hauteurs dans la flamme de référence pour une excitation à $\lambda = 1064$ nm. Courbe de fluence non normalisée (A gauche) et normalisée par rapport à $E = 200$ mJ/pulse (A droite)

Les effets de température et de longueur d'onde modifient la position des courbes de fluence en fonction de l'énergie laser mais n'affecte pas leur forme. La littérature rapporte peu d'exemple de courbes de fluence et généralement celles-ci sont réalisées à une seule position dans la flamme. Lemaire dans ses travaux de thèse [Lemaire2008] a déjà observé des variations de courbes de fluence en fonction de la hauteur dans des flammes turbulentes de 7 carburants liquides. Dans une étude antérieure réalisée au laboratoire [Desgroux2008], il avait déjà été montré que la forme des courbes d'énergie dans une flamme $CH_4/O_2/N_2$ à basse pression était très dépendante de la hauteur au dessus du brûleur. Compte tenu de la variation importante des courbes d'énergie en fonction de la hauteur au dessus du brûleur dans nos flammes à basse pression, il est difficile de sélectionner une énergie laser adéquate permettant

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

de garantir la proportionnalité du signal LII avec la fraction volumique de suie. Nous rappelons que le signal LII s'exprime de manière simplifiée sous cette forme :

$$S_{LII}(\Delta\lambda_{em}, T) = K f_v(t) \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda_{em}} E(m) \frac{1}{\lambda_{em}^6} \left[\exp\left(\frac{h c}{\lambda_{em} k_b T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} d\lambda \quad \text{équation V-8}$$

Les courbes de fluence traduisent donc en fait l'évolution de l'intégrale en fonction de l'énergie laser. Si ces courbes sont superposables, on peut considérer que pour une énergie laser donnée, l'intégrale est identique c'est-à-dire que la température atteinte par les particules de suie est identique elle aussi. Ceci conduit donc à considérer les variations du signal LII comme étant directement égales à celles de la fraction volumique de suie. Afin de s'affranchir des fluctuations d'énergie du laser et garantir un signal LII ayant un bon rapport signal/bruit, on choisit préférentiellement une énergie laser au seuil d'apparition du plateau de la réponse LII. Dans notre cas, les courbes d'énergie pour une hauteur au dessus du brûleur de 19 mm présentent un changement de pente important aux alentours de 50-60 mJ/pulse. Au delà de cette énergie, la réponse est constante ou diminue. Au contraire, en deçà de 19 mm, le signal augmente continuellement. Notons que cette tendance est conforme aux résultats obtenus antérieurement [Desgroux2008].

Afin de sélectionner une énergie laser "optimale", nous avons réalisé plusieurs profils de signal LII pour différentes énergies laser dans la flamme de référence ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr), représentés sur la Figure V.8. Les profils sont normalisés par rapport à la valeur du signal LII à $h = 44$ mm. On constate que les profils sont en bon accord pour des énergies laser inférieures à 100 mJ/pulse. Au contraire, avec une énergie laser de 200 mJ/pulse, une très nette déformation apparaît. La bonne concordance des profils LII dans la gamme d'énergie laser 40-100 mJ/pulse permet de considérer que, bien que le signal soit dépendant de la hauteur au dessus du brûleur, la température atteinte par les suies, chauffée par le laser, est relativement constant pour une énergie laser donnée en chaque point de la flamme. Dans ces conditions, le profil LII est représentatif du profil de fraction volumique de suie. Par conséquent, nous avons appliqué dans ce travail la technique LII en utilisant une énergie laser de 50 mJ/pulse. Le signal LII est collecté large bande au pic de l'impulsion temporelle (prompt-LII). Ceci représente le meilleur compromis entre une sensibilité suffisante pour la

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

mesure de profil de fraction volumique de suie dans nos conditions tout en limitant les sources de perturbations liées notamment aux interférences et à la sublimation des particules de suie.

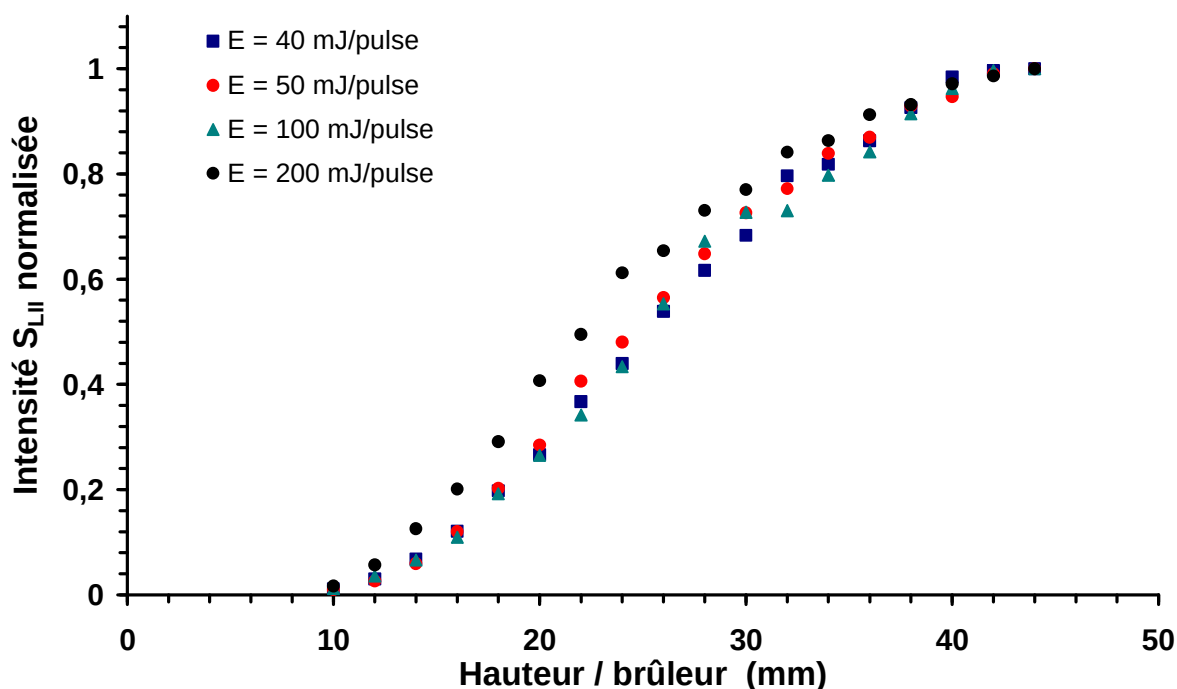


Figure V.8 : Evolution des signaux LII en fonction de la hauteur dans la flamme de référence pour différentes énergie laser à $\lambda = 1064 \text{ nm}$

II.4.4 Calibrage de la fraction volumique de suie

La technique d'Incandescence Induite par Laser n'est pas une technique directement quantitative. La quantification des signaux LII nécessite donc l'utilisation de technique complémentaire pour accéder aux valeurs absolues de fraction volumique de suie. Ce travail n'ayant pas été réalisé dans le cadre de cette thèse pour des raisons de temps, nous nous appuyons sur la valeur de fraction volumique de suie déterminée dans une étude précédente [Desgroux2008] sur ce même brûleur dans la flamme de référence.

Dans cette étude, la technique CRDS a été utilisée dans la flamme de référence pour déterminer le coefficient d'extinction K_{ext} des suies. N'ayant pas connaissance de la morphologie de particules de suie, les auteurs considèrent que les suies dans cette flamme respectent le critère de Rayleigh à savoir que le diamètre des particules de suie est très inférieur à la longueur d'onde d'excitation. Dans le cadre de cette approximation, on

 CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

considère les pertes par diffusion négligeables. Dans ce cas, le coefficient d'extinction K_{ext} est égal au coefficient d'absorption des suies K_{abs} . La fraction volumique peut ainsi être déterminée grâce au coefficient d'extinction mesuré par CRDS moyennant la connaissance de $E(m)$. La valeur de $E(m)$ utilisée pour ce travail était de $0,34 \pm 0,06$, valeur recommandée par [Schlutz2006] pour une gamme spectrale d'émission d'incandescence allant du visible à l'infrarouge. Grâce à cette technique CRDS, la valeur de fraction volumique de suie a été déterminée égale à $0,73 \pm 0,37$ ppb à une hauteur de 30 mm au dessus du brûleur dans la flamme de référence.

Afin de vérifier la cohérence de nos résultats avec ceux obtenus lors de l'étude antérieure, nous avons comparé le profil de fraction volumique de suie obtenu par Desgroux et al. dans la flamme de référence avec le profil d'évolution du signal LII mesuré dans le cadre de notre étude, dans des conditions de flamme identiques et normalisé à partir de la valeur de fraction volumique à $h = 30\text{mm}$. Ces deux profils sont présentés sur la Figure V.9.

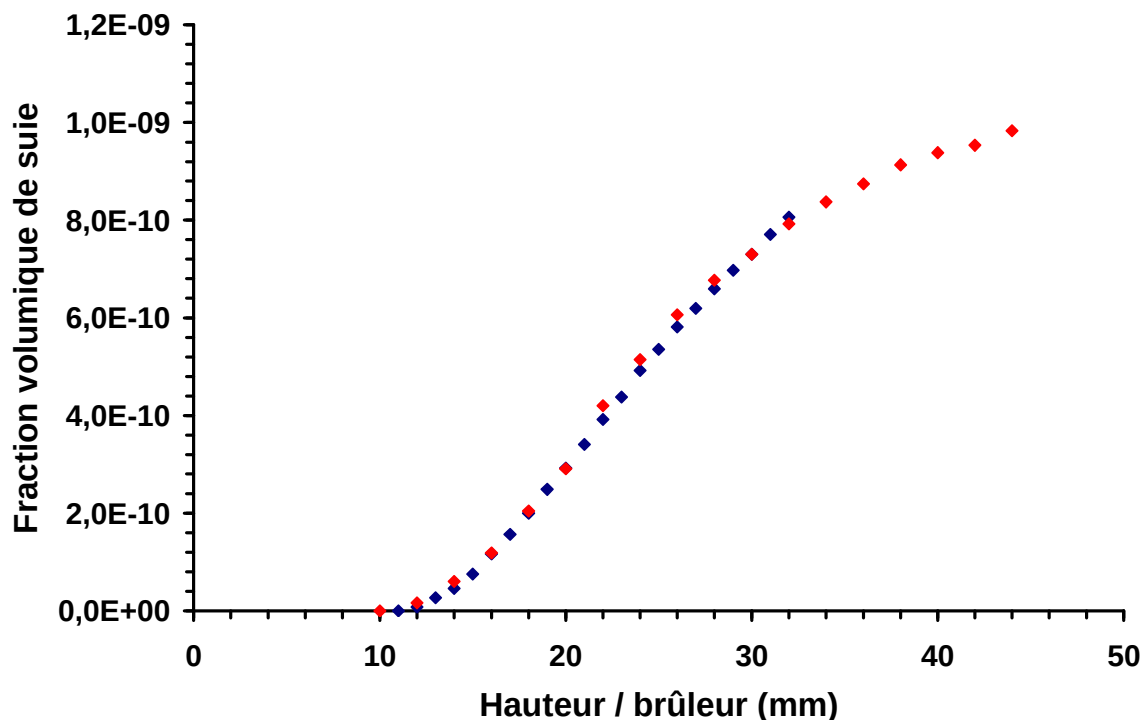


Figure V.9 : Profils de fraction volumique de suie dans la flamme de référence issu de la publication de [Desgroux2008] (en bleu) et obtenu dans le cadre de cette étude (en rouge)

CHAPITRE V : Caractérisation des particules de suie par LII in situ

Le bon accord entre les deux profils de fraction volumique de suie permet d'une part de justifier la bonne reproductibilité de ces expériences et d'autre part de conforter l'idée que nos conditions expérimentales permettent de suivre l'évolution de la fraction volumique de suie. L'ensemble des expériences de mesure de fraction volumique de suie par LII a été calibré à partir de cette valeur absolue à $h = 30$ mm. Pour cela, nous avons mesuré le profil de réponse LII pour chaque condition de flamme. Connaissant l'évolution relative de la réponse LII entre chaque condition de flamme à une hauteur donnée, nous pouvons ainsi retracer les profils de fraction volumique de suie pour chaque condition de flamme et pour chaque hauteur à partir de la valeur absolue de fraction volumique de suie.

III Conclusion

Nous avons mis en place un dispositif expérimental de mesure de fraction volumique de suie par la technique LII afin de pouvoir suivre l'évolution des particules de suies dans nos conditions de flamme et de les comparer avec les profils de fraction molaire du benzène, du naphthalène et du pyrène dosées par LIF en jet froid. Notre dispositif expérimental a fait l'objet de nombreux tests préliminaires afin de définir les conditions d'excitation et de collection de l'incandescence nécessaire pour une mesure de la réponse LII à la fois sensible (bon rapport signal/bruit) et bien représentative de l'évolution de la fraction volumique de suie (mesure prompt-LII). Grâce à ce dispositif, nous avons donc pu réaliser la mesure du profil de fraction volumique de suie pour tout un ensemble de condition de pression et de richesse dans notre flamme de méthane stabilisée afin de sonder l'influence de ses deux paramètres sur la formation des suies ainsi que leurs connexions avec les profils de fraction molaire des espèces aromatiques. Les résultats sont présentés dans le chapitre VII pour une meilleure comparaison avec les autres résultats de ce travail.

Chapitre VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

Le développement et la mise au point du dispositif expérimental de mesure par LIF en jet froid a été réalisé sur la base de l'étude de trois composés aromatiques d'importance dans les flammes : le benzène, le naphthalène et le pyrène. Malgré la limitation de la technique en termes de nombre d'espèces sondées (détection mono-espèce), celle-ci permet en revanche leur mesure rapide et quantitative quasiment en temps réel directement après leur prélèvement dans la flamme. Ainsi, nous avons pu étudier ces trois composés pour de nombreuses conditions de pression et de richesse. La gamme de richesse et de pression étudiée a par ailleurs été choisie de manière à générer des flammes non suitées et suitées. Ce chapitre a pour objectif de présenter les conditions expérimentales adéquates d'un point de vue spectroscopique pour l'étude de ces trois espèces dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.

I Etude du benzène

1.1 Données spectroscopiques sur la fluorescence du benzène

Le benzène est un hydrocarbure aromatique monocyclique (HAM) de symétrie D_{6h} possédant 30 modes normaux de vibration dont 10 sont des modes doublement dégénérés. La représentation de ces modes de vibration est disponible dans les travaux de Stephenson et al. [Stephenson1984a]. Le choix de la transition excitée pour la détection du benzène issu du prélèvement repose sur un compromis entre une excitation suffisamment intense de manière à obtenir une sensibilité suffisante de détection de cette espèce en condition de flamme tout en ayant une structure des spectres d'excitation et de fluorescence assez résolue afin de permettre une mesure sélective de cette espèce dans le mélange de gaz. Le Tableau VI.1 présente un récapitulatif des niveaux d'énergie relatif aux transitions électroniques entre l'état fondamental et les premiers états excités singulets et triplets du benzène provenant de diverses sources bibliographiques.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

Transitions électroniques (en cm^{-1})	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_3 \leftarrow S_0$	$T_1 \leftarrow S_0$	$T_2 \leftarrow S_0$	$T_3 \leftarrow S_0$
[Callomon1966]	38086,1					
[Doering1969]	40028,1	49949	55589	31420	37865	45116
[Herzberg1966a]	38187	48499	55186			
[Nijegorodov1997]	38240	47000	54400	29470		
[Smith1995]	38086					
[Stephenson1984a]	38086					

Tableau VI.1 : Récapitulatif des niveaux d'énergie des transitions entre l'état fondamental et les premiers états excités singulets et triplets du benzène provenant de la littérature

Au vu du tableau, trois transitions singulet-singulet sont potentiellement utilisables pour la détection du benzène. L'intensité du signal de fluorescence et donc la sensibilité de la mesure dépend en partie de la probabilité de transition entre les deux états électroniques qui est mesurée par la force d'oscillateur de la transition f_{osc} . Les valeurs de forces d'oscillateur de trois premières transitions $S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ et $S_3 \leftarrow S_0$ sont données dans une étude récente de Miura et al. **[Miura2007]** et sont respectivement $f_{\text{osc}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$ et $9 \cdot 10^{-1}$. Ces auteurs précisent que les deux premières transitions sont des transitions interdites par symétrie. Cependant des transitions sont possibles du fait du couplage entre les fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles. Les transitions $S_2 \leftarrow S_0$ et $S_3 \leftarrow S_0$ seraient donc les plus favorables en termes de sensibilité pour la mesure du benzène. Cependant, outre le fait que les longueurs d'onde d'excitation des bandes $S_2 \leftarrow S_0$ ou $S_3 \leftarrow S_0$ sont difficilement accessibles avec les lasers à disposition au laboratoire (~ 200 et 180 nm respectivement), la résolution spectrale offerte par ces deux transitions est bien moins bonne que celle atteignable par l'excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Le benzène étant une espèce respectant la règle de Kasha, l'émission de fluorescence a donc lieu toujours entre les états S_1 et S_0 . Le spectre de fluorescence obtenu pour ces trois excitations sera donc dans la même gamme de longueur d'onde. Cependant, la structure spectrale sera plus ou moins résolue selon la transition excitée car la structure du spectre de fluorescence dépend sensiblement de l'énergie en excès ΔE apportée par rapport à l'origine de la transition électronique $S_0 \leftarrow S_1$. En effet, l'excitation du benzène avec un excès d'énergie supérieur à $\Delta E = 3000 \text{ cm}^{-1}$ met en évidence une rapide dégradation de la structure spectrale provoquée par une soudaine augmentation des processus non radiatifs. Cette nouvelle voie de désexcitation non radiative appelée channel three (canal

 CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

3) a été observée par Callomon et al **[Callomon1972]** l'interprétant d'abord comme un phénomène de prédissociation du benzène. Cette hypothèse ayant été invalidée du fait de l'absence de formation d'hydrogène lors d'une irradiation prolongée, un changement au niveau des mécanismes de relaxation non radiative par IC, ISC et VR est évoqué **[Stephenson1984b]**, **[Longfellow1998]**. La conséquence de la présence de ce nouveau canal du benzène est d'une part un soudain élargissement spectral **[Longfellow1988]** et d'autre par une diminution sensible du rendement quantique de fluorescence du benzène (de 0,18 pour $\Delta E = 2367 \text{ cm}^{-1}$ à 0,0025 à $\Delta E = 3290 \text{ cm}^{-1}$) **[Sumitani1983]**. En conséquence, l'étude de la fluorescence du benzène pour des longueurs inférieures à 240 nm s'avère compromise dans nos conditions d'étude en termes de sensibilité. Ainsi, nous avons choisi l'excitation de la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ essentiellement pour les raisons suivantes :

- La structure spectrale présente une résolution satisfaisante en excitation et émission afin de bien caractériser le benzène en condition de flamme.
- La raie d'excitation est suffisamment intense au regard des quantités de benzène présentes dans nos conditions de flamme.
- La transition électronique est très étudiée dans la littérature permettant une bonne identification des raies d'excitation et d'émission facilitant la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature **[Callomon1966]**, **[Pantos1978]** et donc l'identification certaine de l'espèce.
- la transition dont la longueur d'onde est accessible avec la source laser utilisée contrairement aux deux autres transitions citées.

La Figure VI.1 représente un exemple de spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du benzène. Le spectre est constitué de plusieurs raies intenses, caractéristiques de la molécule et correspondant aux bandes vibrationnelles de la progression $6_0^1 1_0^n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Dans le cadre de cette étude, nous avons évidemment choisi d'exciter la raie la plus intense de manière à optimiser la sensibilité du dispositif soit la transition $S_1 (^1B_{2u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g})$ $6_0^1 1_0^1$ à 39530 cm^{-1} (soit à 252,97 nm) située à 1444 cm^{-1} au dessus de l'origine de la transition.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

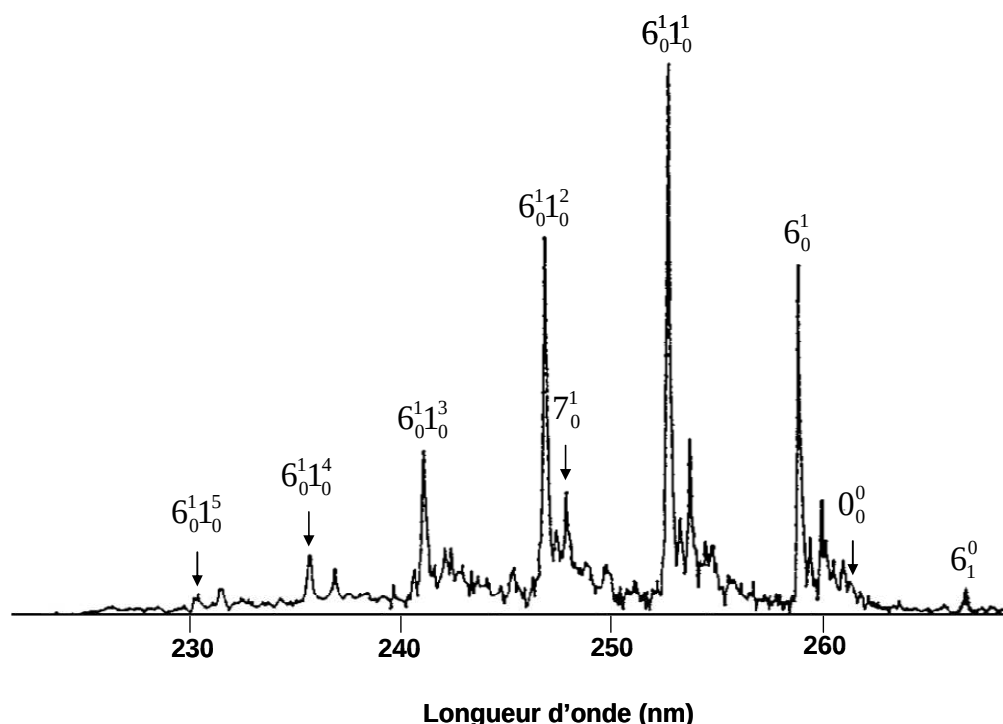


Figure VI.1 : Spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du benzène à 300 K
[Pantos1978]

I.2 Analyse spectrale du benzène

I.2.1 Spectre d'excitation de fluorescence

Avant de réaliser la détection du benzène provenant du prélèvement dans une flamme, plusieurs investigations ont été réalisées à partir de benzène pur dilué dans de l'azote afin de vérifier les caractéristiques spectroscopiques de cette espèce en condition de jet supersonique. Pour cela, nous avons réalisé la mesure du spectre d'excitation du benzène dans une gamme spectrale aux alentours de la transition $S_1 (^1B_{2u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g})$ $6_0^1 1_0^1$ à 252,97 nm. Nous avons collecté la fluorescence par le biais de notre spectromètre dans une gamme spectrale centrée à 261 ± 4 nm, conditions de collection identiques à celle de [Knight1975]. La Figure VI.2 représente le spectre d'excitation de fluorescence du benzène mesuré à pression atmosphérique et température ambiante [Hollas2003] avec celui obtenu dans nos conditions de jet supersonique. La simplification spectrale provoquée par le dépeuplement des plus hauts niveaux d'énergie de la molécule au profit des bas niveaux d'énergie est bien mis en évidence sur cette figure. En condition de jet supersonique, la structure spectrale mesurée autour de 253

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

nm (zoomé sur l'encart de la Figure VI.2) se simplifie de manière drastique par rapport au spectre de benzène mesuré à 300 K.

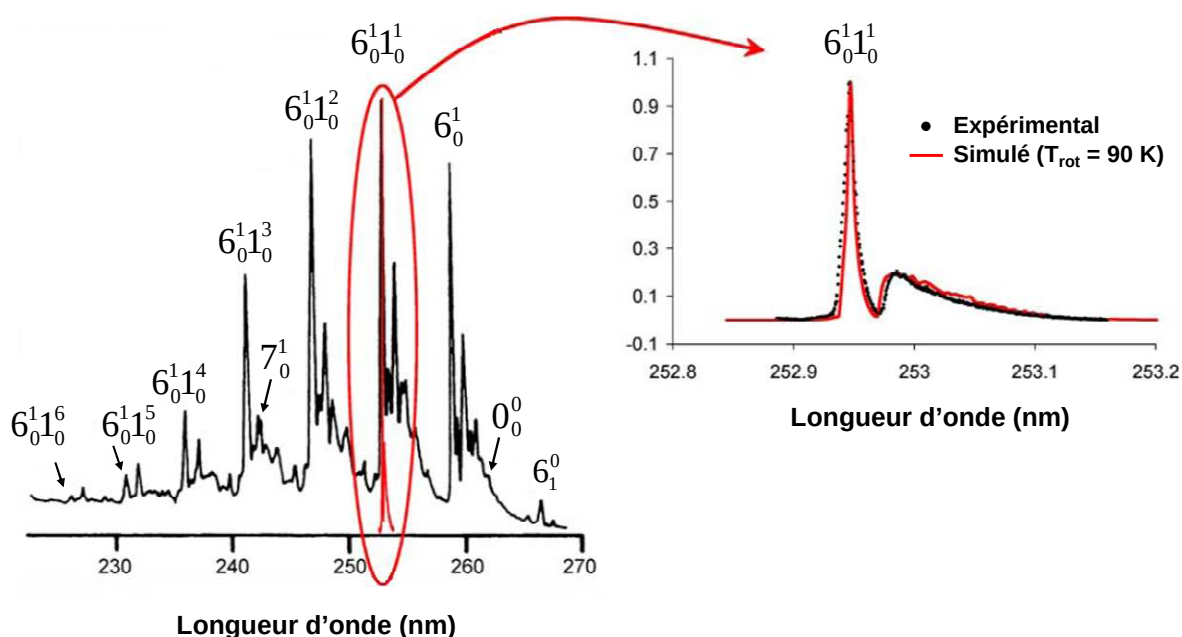


Figure VI.2 : Spectre d'excitation du benzène mesurés en condition de jet supersonique au cours de cette étude (en rouge) comparés à une spectre du benzène mesuré à 300K [Hollas2003] (en noir)

Grâce à ce spectre il a été possible par calcul de déterminer la température rotationnelle du benzène au sein de l'expansion supersonique. L'intensité d'une transition rovibronique est donnée par la relation suivante [Riedle1989], [Kamphus2002] :

$$I_{KJ} = C \nu'' A_{K''J''} (2J'' + 1) g_{K''J''} \exp(-E_{K''J''}/k_b T) \quad \text{équation VI-1}$$

avec C : la force de la transition vibronique (constant pour une transition donnée)

ν'' : le nombre d'onde de la transition (cm^{-1}) [Herzberg1966b]

$A_{K''J''}$: le facteur de Hönl-London [Herzberg1966b]

$g_{K''J''}$: la dégénérescence de spin nucléaire [Wilson1935], [Weber1980]

$E_{K''J''}$: l'énergie des niveaux rotationnels initiaux (J) [Riedle1989]

Le terme $\exp(-E_{K''J''}/k_b T)$ correspond au facteur de Boltzmann relatif à la population de l'état initial. Tous ces paramètres sont calculés en considérant les règles de sélection $\Delta J = -1, 0, +1$ correspondant aux branches rotationnelles P, Q et R. Chaque état rotationnel de l'état

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

$6_0^1 1_0^1$ est divisé en deux moments angulaires vibrationnels -1 et $+1$ correspondant à la règle de sélection $\Delta K = \pm 1$ [Callomon1966]. Le spectre d'excitation simulé a été calculé en choisissant une résolution spectrale correspondant à nos conditions d'excitation laser, soit une largeur spectrale à mi hauteur de $0,15 \text{ cm}^{-1}$. La température rotationnelle a été déterminée par ajustement du spectre expérimental et du spectre simulé jusqu'à obtenir la meilleure concordance possible entre ces deux spectres. La comparaison de ces deux spectres est présentée sur l'encart de la Figure VI.2. Nous avons ainsi déterminé une température rotationnelle de $90 \pm 10 \text{ K}$ pour le benzène à notre point de mesure dans le jet, valeur proche de celle calculée par la théorie du gel soudain (cf. chapitre III).

I.2.2 Spectre d'émission de fluorescence

Nous avons également réalisé la mesure du spectre d'émission de fluorescence du benzène dilué dans de l'azote et nous l'avons comparé au spectre d'émission de fluorescence obtenu par Knight et al. pour la même excitation [Knight1975]. La comparaison des deux spectres est présentée sur la Figure VI.3.

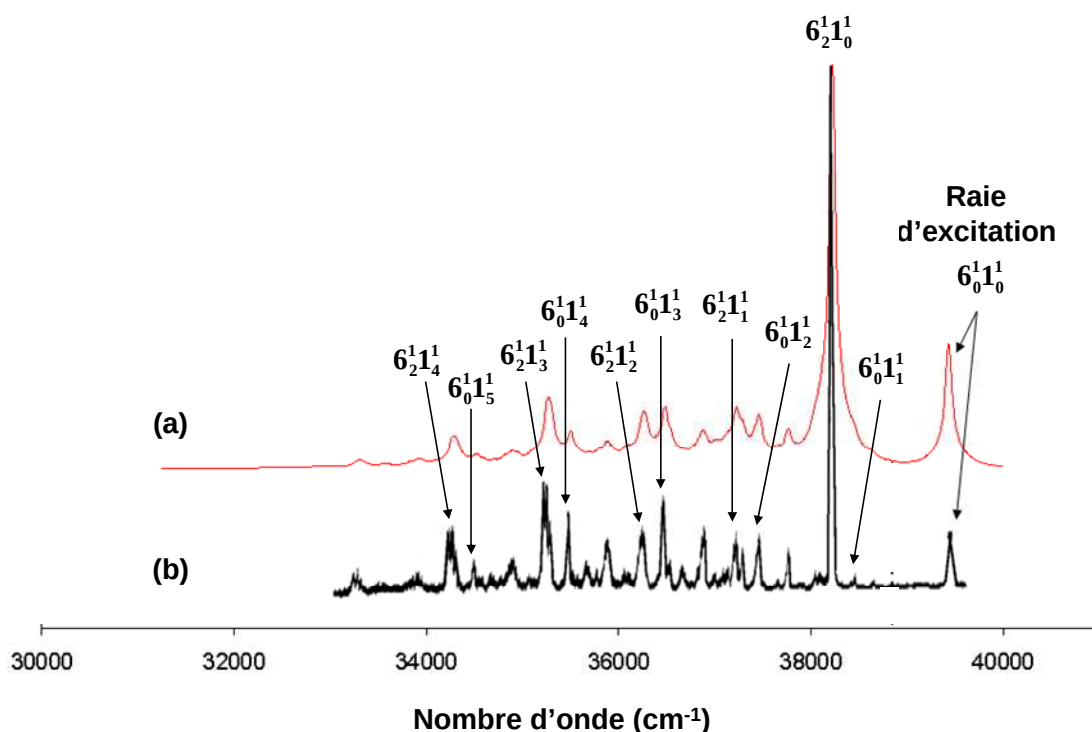


Figure VI.3 : Spectre d'émission de fluorescence du benzène mesuré en condition de jet supersonique dans le cadre de cette étude (a) comparés à celui provenant des travaux de [Knight1975] en cellule à $P = 10^{-6} \text{ Torr}$ (b)

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

Nous notons ainsi un bon accord entre les deux spectres faisant apparaître chacun les progressions $6_0^1 1_n^1$ et $6_2^1 1_n^1$. Néanmoins, notre spectre fait apparaître des structures spectrales un peu plus larges provenant sans doute des différences de conditions expérimentales de collection (type de spectromètre, ordre de diffraction,...) offrant une meilleure résolution spectrale dans leur étude. Ainsi, la structure bien spécifique des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence du benzène dans nos conditions de jet offre une double sélectivité qui permet d'envisager la détection de ce composé en condition de flamme. La Figure VI.4 présente les spectres d'émission de fluorescence du benzène pour différentes hauteurs au dessus du brûleur, comparés à un spectre de fluorescence du benzène dilué dans de l'azote (fraction molaire de l'ordre de grandeur de celles rencontrées dans la flamme).

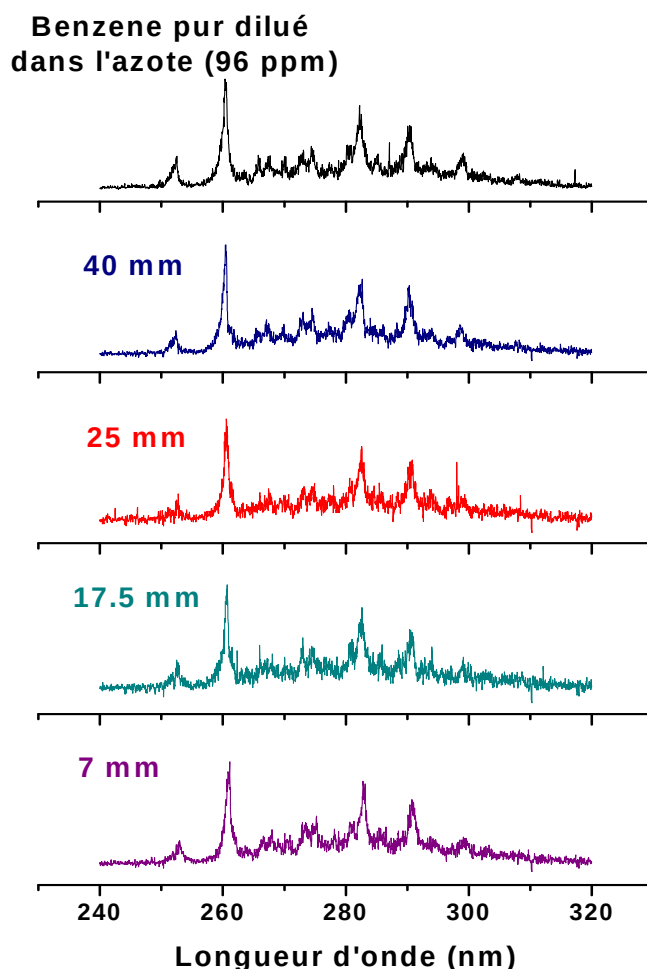


Figure VI.4 : Spectres d'émission de fluorescence du benzène mesurés en condition de jet supersonique dans le cadre de cette étude pour différentes hauteurs par rapport au brûleur dans la flamme de référence

 CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

La résolution spectrale est moindre que celle obtenue sur la Figure VI.3 du fait de l'ouverture plus importante de la fente d'entrée du spectromètre afin d'optimiser la collection des photons de fluorescence issu du jet. Grâce à ces spectres, nous avons pu nous assurer de l'absence d'interférences spectrales avec d'autres espèces tout le long de la hauteur de la flamme et confirmer l'excellente sélectivité de notre dispositif pour la mesure du benzène en condition de flamme.

I.2.3 Mesure de la décroissance temporelle du signal de fluorescence

Nous avons également procédé à la mesure de la décroissance temporelle du signal de fluorescence du benzène après excitation de la transition $6_0^1 1_0^1$. Un exemple de décroissance obtenue est présenté sur la Figure VI.5. La décroissance du signal de fluorescence est de type monoexponentiel, caractérisée par un temps de vie de fluorescence correspondant de 75 ns, valeur très proche de celles issues de la littérature, présentées dans le Tableau VI.2.

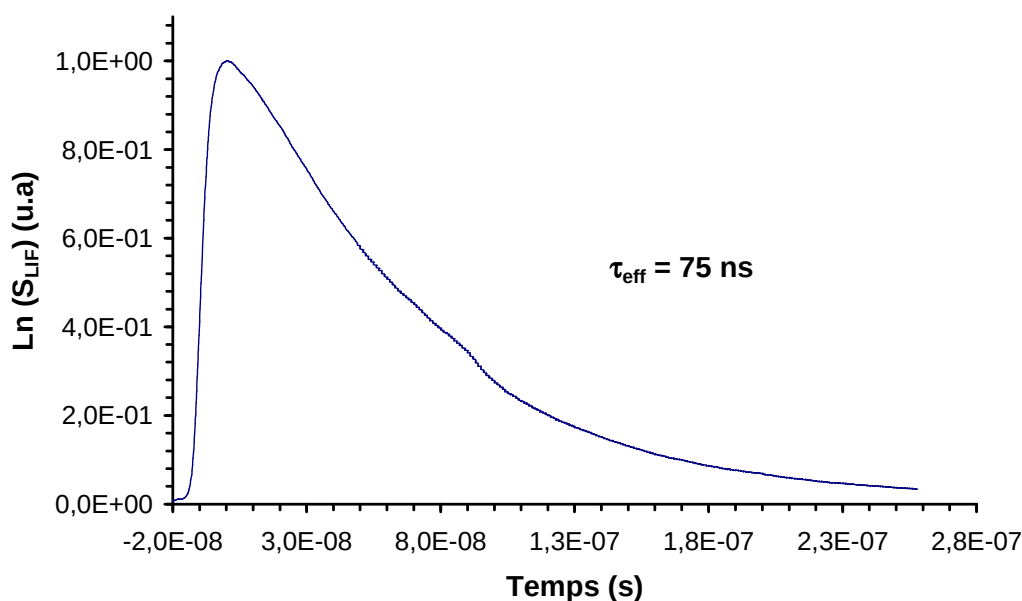


Figure VI.5 : Décroissance temporelle du signal de fluorescence de l'état vibronique $6_0^1 1_0^1$ du benzène

Notre valeur est légèrement inférieure à celles mesurées en condition de jet supersonique par [Riedle1989] ($\tau_{\text{eff}} = 80$ ns) et [Stephenson1984b] ($\tau_{\text{eff}} = 82$ ns). Cet écart de valeur de temps de vie est probablement lié à un refroidissement plus efficace dans leur condition de jet ($T_{\text{rot}} = 7,6$ K pour [Riedle1989]) garantissant une absence totale de collision.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

Notons que la durée de vie radiative du benzène de 414 ns, bien supérieur à valeurs mesurées par ces auteurs en jet supersonique (en absence de collision) indique qu'une part importante du transfert d'énergie s'effectue par le biais de relaxations non radiatives (IC, ISC,...). Ainsi, au regard de cette mesure, nous pouvons donc conclure quant à la quasi-absence de collision au point de mesure dans notre jet supersonique. En d'autres termes, la mesure du signal de fluorescence du benzène ne sera pas ou peu affectée par le quenching des autres espèces présentes dans le mélange de gaz prélevé.

Références	ϕ_{fluo}	$\tau_{\text{eff}} (10^{-9} \text{ s})$	$k_r (s^{-1})$	$k_{nr} (s^{-1})$
[Breuer1969] (BP, P < 10 Torr)	0,18	74	$2,4 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$
[Nishikawa1970] (BP, P = 7,5 Torr)	0.39	77		
[Riedle1989] (JS)		80		
[Smith1971] (BP, P = 0,1 Torr)	0,12	73,5	$1,6 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^7$
[Stephenson1984b] (JS)	0,24	82	$2,9 \cdot 10^6$	$9,3 \cdot 10^6$

Tableau VI.2 : récapitulatif des données de rendement et de temps de vie de fluorescence ainsi que des taux de relaxation radiatif et non radiatif de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ $6_0^1 1_0^1$ du benzène à 252,97 nm. BP : à basse pression, JS : en jet supersonique

1.3 Application de la méthode pour la mesure de profil de fraction molaire du benzène en condition de flamme

1.3.1 Conditions d'obtention du profil du benzène

La mesure du profil de fraction molaire du benzène a été réalisée en suivant la fluorescence induite par l'excitation de la transition $S_1 (^1B_{2u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g})$ $6_0^1 1_0^1$ à 252,97 nm qui correspond à la transition la plus intense. Pour chaque distance par rapport au brûleur dans la flamme, nous avons réalisé l'acquisition du spectre d'émission de fluorescence du benzène grâce à la caméra ICCD. Le signal de fluorescence mesuré correspond à l'intégration mathématique du spectre de fluorescence sur une gamme comprise entre 240 et 320 nm et ceci pour chaque hauteur dans la flamme. Le signal de fluorescence ayant une durée plus longue que le signal de diffusion du laser dans la chambre (10 ns), nous pouvons isoler le

 CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

signal de fluorescence en appliquant un délai sur la caméra ICCD, afin de ne recueillir que la fluorescence du benzène provenant des molécules de benzène.

I.3.2 Calibrage des signaux de fluorescence

Afin de relier la fraction molaire de benzène au signal de fluorescence, nous avons effectué une phase d'étalonnage de ces signaux grâce à la procédure décrite dans le chapitre IV. Chacun des profils de fluorescence a été calibré directement après leur mesure dans la flamme afin d'être exactement dans les mêmes conditions expérimentales de mesure (longueur d'onde laser, énergie laser, condition de collection de la fluorescence). De cette manière, nous pouvons ajuster précisément la droite d'étalonnage sur les valeurs de signaux de fluorescence mesurés en condition de flamme. Un exemple de courbe d'étalonnage est représenté sur la Figure VI.6.

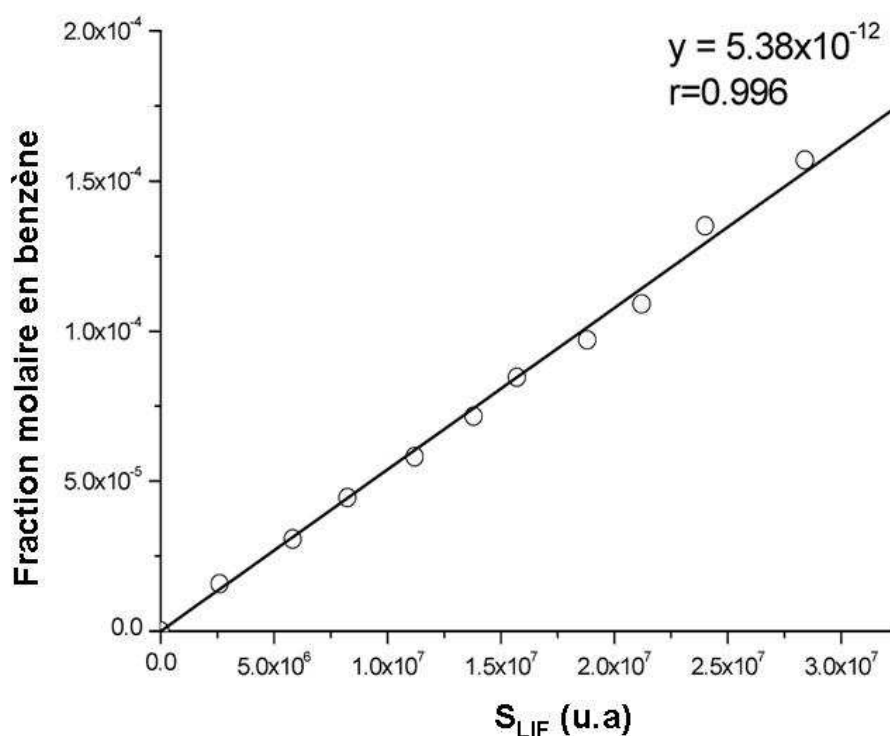


Figure VI.6 : Exemple de courbe d'étalonnage des signaux de fluorescence du benzène

Cette courbe de calibrage souligne la bonne linéarité du signal de fluorescence sur une large gamme de fraction molaire. Grâce à cette technique, il est possible de quantifier les signaux de fluorescence du benzène sur une vaste gamme de fraction molaire allant de

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

quelques ppm à plusieurs centaines de ppm, ce qui correspond à la gamme de concentration de benzène rencontrée dans nos conditions de flamme.

I.3.3 Profils de fraction molaire de benzène

Les profils de fraction molaire du benzène ont été mesurés dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, à $\phi = 2,32$ pour trois conditions de pression ($P = 140, 160$ et 200 Torr) et à $P = 200$ Torr pour trois conditions de richesse ($\phi = 1,82, 2,05$ et $2,32$). Les profils sont mesurés dans les mêmes conditions expérimentales de prélèvement à savoir une pression dans la ligne d'extraction de 10 Torr et une pression dans la chambre d'analyse autour de 6.10^{-3} Torr. Les profils obtenus dans le cadre de ce travail seront présentés dans le chapitre suivant. La Figure VI.7 présente les profils de fraction molaire du benzène mesurés dans les flammes [$\phi = 2,32, P = 200$ Torr] et [$\phi = 1,82, P = 200$ Torr], cette dernière condition de flamme présentant les plus faibles concentrations en benzène mesurées.

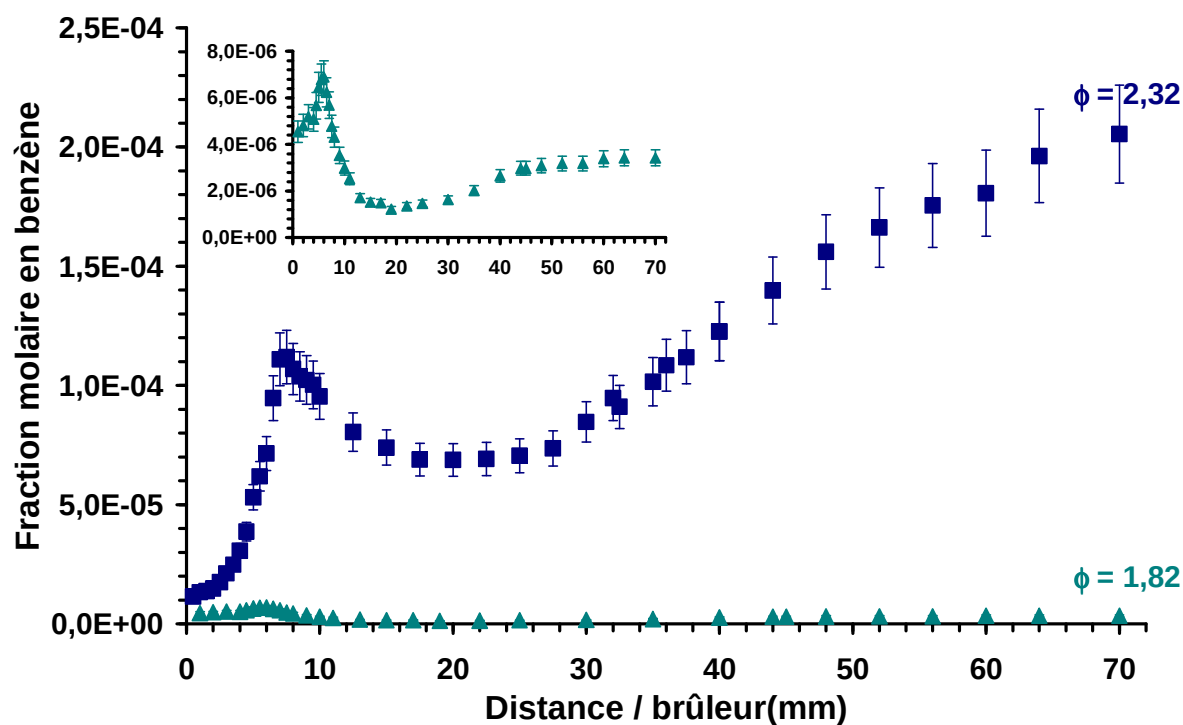


Figure VI.7 : Profils de fraction molaire du benzène de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Profil à $\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr (en bleu). Profil à $\phi = 1,82$ et $P = 200$ Torr (en vert)

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

Cette figure met bien en évidence les possibilités de cette technique d'analyse par LIF en jet froid capable de mesurer des profils de fraction molaire de benzène sur une large gamme de fraction molaire avec une faible dispersion des points de mesure. En effet, grâce à cette méthode, il est possible de détecter des fractions molaire de benzène limite de l'ordre du ppm et de distinguer des variations de concentration de cette espèce très faible, inférieure au ppm. Au regard des incertitudes sur la mesure du signal LIF et sur la quantification du signal de fluorescence, nous estimons une précision des mesures d'approximativement $\pm 10\%$. Il apparaît cependant que la concentration de benzène pour la flamme de richesse 1,82 n'est pas nulle dans la zone des gaz frais (0-3 mm). Ceci pourrait s'expliquer par une réactivité des espèces du mélange gazeux à l'intérieur de la sonde de prélèvement provoquée par un fort gradient de température entre la sonde de prélèvement (chauffée par la flamme) et les gaz en sortie du brûleur. En conséquence, on formerait du benzène et augmenterait de manière artificielle les concentrations mesurées près du poreux.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

II Etude du naphthalène

II.1 Données spectroscopiques sur la fluorescence du naphthalène

Le naphthalène est le premier représentant de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques possédant deux cycles benzéniques non substitués. C'est une molécule de symétrie D_{2h} ayant 48 modes normaux de vibrations dont 24 sont de type gerade. Le naphthalène est parmi les espèces aromatiques les plus étudiées au même titre que le benzène. En conséquence les niveaux électroniques singulet et triplets sont bien connus. Le Tableau VI.3 présente un récapitulatif des niveaux d'énergie relatif aux transitions électroniques entre l'état fondamental et les premiers états excités singulets et triplets.

Transitions électroniques (en cm^{-1})	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_3 \leftarrow S_0$	$T_1 \leftarrow S_0$	$T_2 \leftarrow S_0$	$T_3 \leftarrow S_0$
[Beck1980a]	32020,2	35900		21398		
[Behlen1981a]		35806				
[Birks1970]	32200	35000	45300	21300		
[Crepin2001]	32018	35870		21398		
[Gattermann1977]	32020	35910	47530			
[Hollas1971]	32018,5					
[Joo2002]	32018,5					
[Reyle2000]	32019,3					
[Stokburger1975a]	32000	35900	47500	21400	31700	33100
[Suzuki1986]	32020					

Tableau VI.3 : Récapitulatif des niveaux d'énergie des transitions entre l'état fondamental et les premiers états excités singulets et triplets du naphthalène provenant de la littérature

Le choix de la transition excitée pour l'analyse du naphthalène dans nos conditions de flamme a été réalisée de la même manière que pour l'étude du benzène c'est-à-dire une transition suffisamment intense pour des raisons de sensibilité et ayant une structure spectrale en excitation et émission de fluorescence suffisamment résolue de manière à garantir l'aspect sélectif de la méthode. Concernant les excitations possibles, les forces d'oscillateur des

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

transitions entre états singulets sont disponibles dans la littérature. Dans le manuscrit de thèse de [Hermine1994] sont fournis les forces d'oscillateur pour les trois premières transitions $S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ et $S_3 \leftarrow S_0$ qui sont respectivement de 2.10^{-3} , $1,8.10^{-1}$ et $1,7$. De la même manière que pour le benzène la force d'oscillateur et donc potentiellement la sensibilité du dispositif augmente avec l'écart énergétique entre les deux niveaux concernés. Le naphthalène respectant lui aussi la règle de Kasha, la fluorescence du naphthalène se fait depuis le niveau S_1 . Cependant, la fluorescence du naphthalène est soumise également à des changements de structure selon l'énergie en excès par rapport à l'origine de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Pour illustrer ce propos, on représente sur la Figure VI.8 les spectres d'émission de fluorescence pour deux énergies d'excitation avec $\Delta E = 435$ et 3068 cm^{-1} issus des travaux de [Beck1980b].

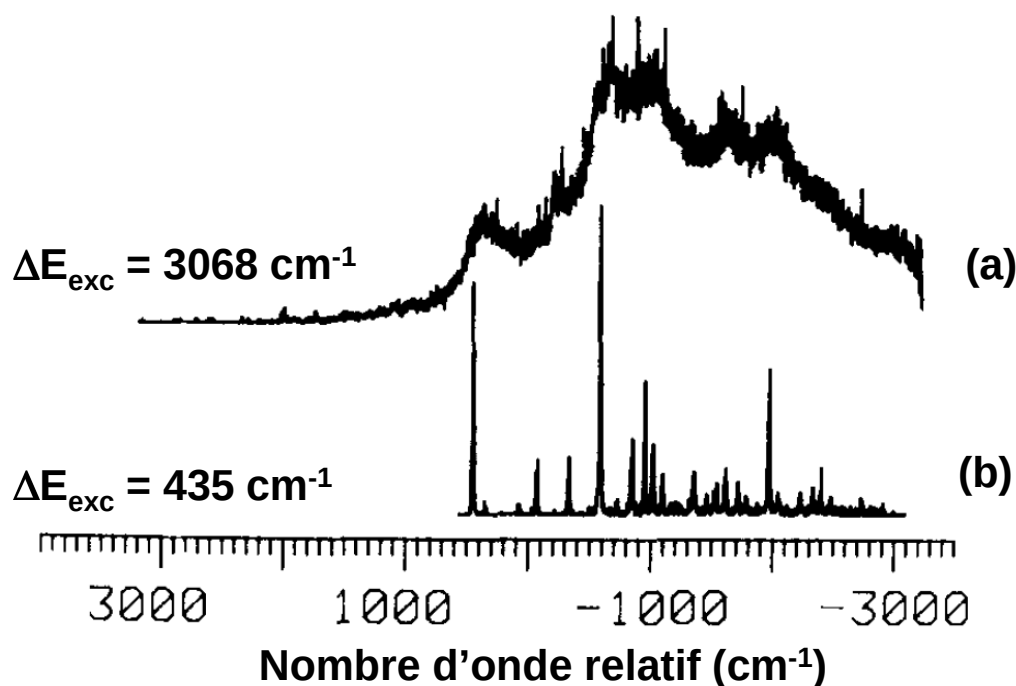


Figure VI.8 : Spectre d'émission de fluorescence du naphthalène. (a) excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ à $\Delta E = 3068 \text{ cm}^{-1}$ (shift de 500 cm^{-1} vers les bas nombre d'onde). (b) excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ à $\Delta E = 435 \text{ cm}^{-1}$.

La structure du spectre d'émission de fluorescence du naphthalène varie selon l'énergie en excès : Pour de basses énergies, le spectre est bien résolu faisant apparaître des structures caractéristiques de la molécule excitée alors que pour de plus fortes énergies en excès, les spectres sont plus diffus, moins intenses et décalés vers les hautes longueurs d'onde, ce qui

 CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

peut être préjudiciable en termes de sélectivité. Ces différences de structure peuvent s'expliquer par des contributions plus importantes des processus non radiatifs à de grands excès d'énergie, compétitifs de la fluorescence. Beck et al **[Beck1980a]**, **[Beck1980b]** ont étudiés la spectroscopie du naphthalène en jet supersonique pulsé. La première étude porte sur l'influence de l'IntraVR pour des énergies en excès jusqu'à 6000 cm^{-1} , celle-ci montre que l'IntraVR est le processus majoritaire, responsable de l'élargissement des structures vibrationnelles des spectres de fluorescence avec l'énergie en excès. La deuxième étude portant sur la fluorescence d'un niveau vibronique unique (Single Vibronic Level (SVL)) met en évidence quelques tendances du spectre de fluorescence avec l'augmentation de l'énergie en excès. La forme du spectre varie peu avec l'énergie, en revanche celui-ci se décale globalement vers le rouge (red shift) quand ΔE augmente. De plus, la structure des bandes vibronique tend à disparaître avec l'augmentation de l'énergie en excès au profit d'un spectre lissé et continu correspondant à la réorganisation de bande vibronique formant ainsi un continuum d'émission. Ils ont ainsi pu estimer que la largeur de bande à mi hauteur augmente de 0,4 à plus de 4 cm^{-1} quand l'énergie en excès augmente de 435 à 5205 cm^{-1} .

Les conclusions quant à l'excitation du naphthalène sont sensiblement identiques que pour l'excitation du benzène. Il est préférable, pour des raisons de sélectivité essentiellement, d'exciter à de faibles énergies en excès par rapport à l'origine de la transition puisque cela favorise la sélectivité de notre dispositif expérimental du fait de la meilleure structuration des spectres dans ces conditions. C'est donc pour cette raison que la mesure de la fluorescence du naphthalène a été effectuée après excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Le spectre d'excitation du naphthalène pour cette transition est facilement disponible dans la littérature. La nomenclature des bandes vibrationnelles varie d'une publication à une autre selon le choix des axes de coordonnées de la molécule et de la numérotation des modes de vibration. Il existe ainsi 3 conventions relatives aux choix des axes de coordonnées : la convention de Herzberg, la convention de Pariser et la convention de Mulliken. La correspondance entre les trois systèmes de notation est illustrée sur la Figure VI.9. Celle-ci est également disponible dans la publication de **[Joo2002]**. Ainsi, la bande vibrationnelle notée $\bar{8}_0^1(b_{1g})$ dans les articles de **[Beck1980a]** et **[Behlen1981a]** est notée $44_0^1(b_{3g})$ dans les travaux de **[Hollas1971]** et $33_0^1(b_{2g})$ dans ceux de **[Kabir2003]** ou **[Joo2002]**. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons utiliser la convention de Pariser afin de pouvoir comparer plus aisément nos résultats avec ceux issus des travaux de Beck et al. et de Behlen et al. utilisant ce système de notation.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

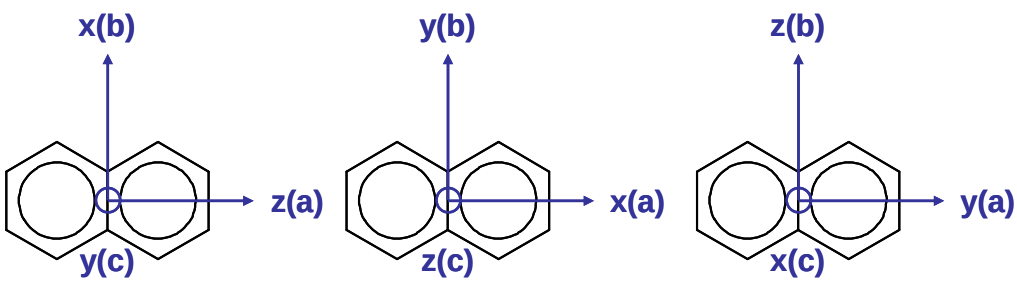
Choix des axes de coordonnées			
	Convention de Herzberg	Convention de Pariser	Convention de Mulliken
notations des modes de vibration	1 - 9 (a_{1g})	1 - 9 (a_{1g})	1 - 9 (a_{1g})
	10 - 13 (a_{1u})	1 - 4 (a_{1u})	10 - 13 (a_{1u})
	14 - 17 (b_{1g})	1 - 4 (b_{3g})	25 - 28 (b_{2g})
	18 - 25 (b_{1u})	1 - 8 (b_{3u})	29 - 36 (b_{2u})
	26 - 33 (b_{2g})	$\bar{1} - \bar{8}$ (b_{1g})	37 - 44 (b_{3g})
	34 - 37 (b_{2u})	1 - 4 (b_{1u})	45 - 48 (b_{3u})
	38 - 40 (b_{3g})	1 - 3 (b_{2g})	14 - 16 (b_{1g})
	41 - 48 (b_{3u})	1 - 8 (b_{2u})	17 - 24 (b_{1u})

Figure VI.9 : Equivalence des trois conventions relatives au choix des axes de coordonnées et de la numérotation des modes de vibration

La Figure VI.10 présente un spectre d'excitation de fluorescence du naphthalène pour cette transition provenant des travaux de [Beck1980b] en jet supersonique. Le spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_1 \leftarrow S_0$, bien résolu, est constitué de quelques raies très intenses correspondant à une combinaison des modes de vibration $\bar{8}$ et $\bar{7}$ (de type b_{1g}) avec des modes totalement symétriques 8, 7, 4 ou 9 (de type a_g). La raie la plus intense étant la transition impliquant le mode $\bar{8}_0^1$, c'est donc celle-ci qui a été choisie pour nos expériences pour des raisons de sensibilité. En conséquence, l'ensemble des mesures sur le naphthalène a été effectué en excitant la transition $S_1 (^1B_{3u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g}) \bar{8}_0^1(b_{1g})$ à 32455 cm^{-1} (soit $308,12 \text{ nm}$) située à $\Delta E = 435 \text{ cm}^{-1}$ de l'origine de la transition.

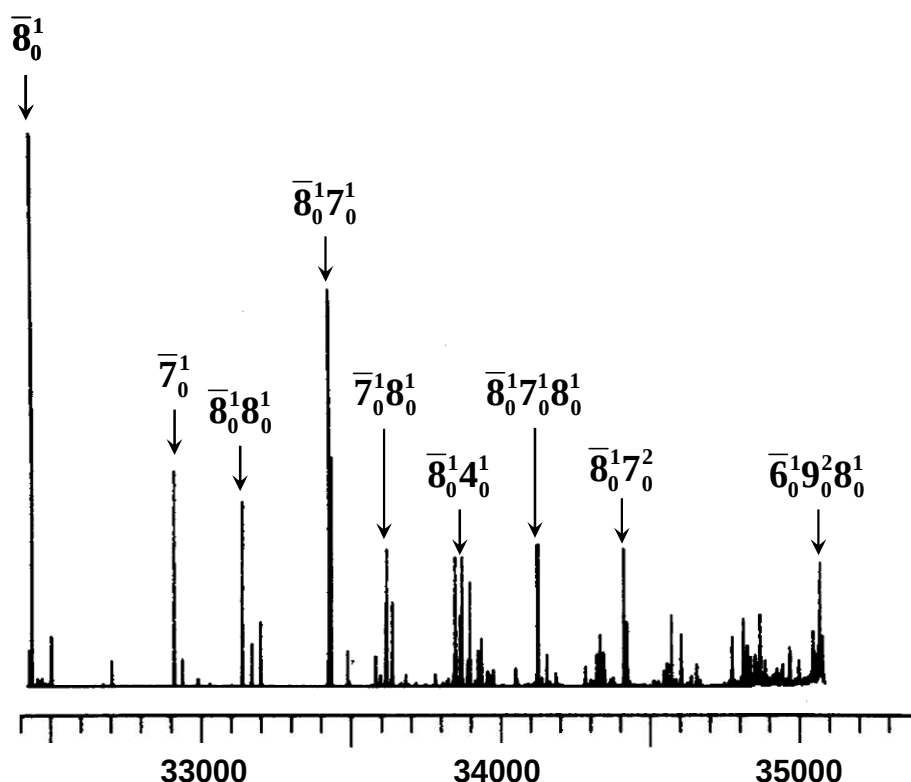


Figure VI.10 : Spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du naphthalène en jet supersonique [Beck1980a]

II.2 Analyse des spectres d'excitation et d'émission

II.2.1 Spectre d'excitation de fluorescence

Afin de s'assurer de la sélectivité de notre dispositif pour la mesure du naphthalène en condition de flamme, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la structure des spectres d'excitation du naphthalène issus du prélèvement dans la flamme. La Figure VI.11 présente une comparaison de spectres d'excitation de fluorescence du naphthalène issu des travaux de [Behlen1981a] avec ceux obtenus dans le cadre de notre étude en composé pur et prélevé dans la flamme mesuré en condition de jet supersonique. La structure des spectres (b) obtenus dans le cadre de notre étude est plus fine que celle de [Behlen1981a] montrant ainsi la simplification spectrale liée à l'abaissement de température en condition de jet.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

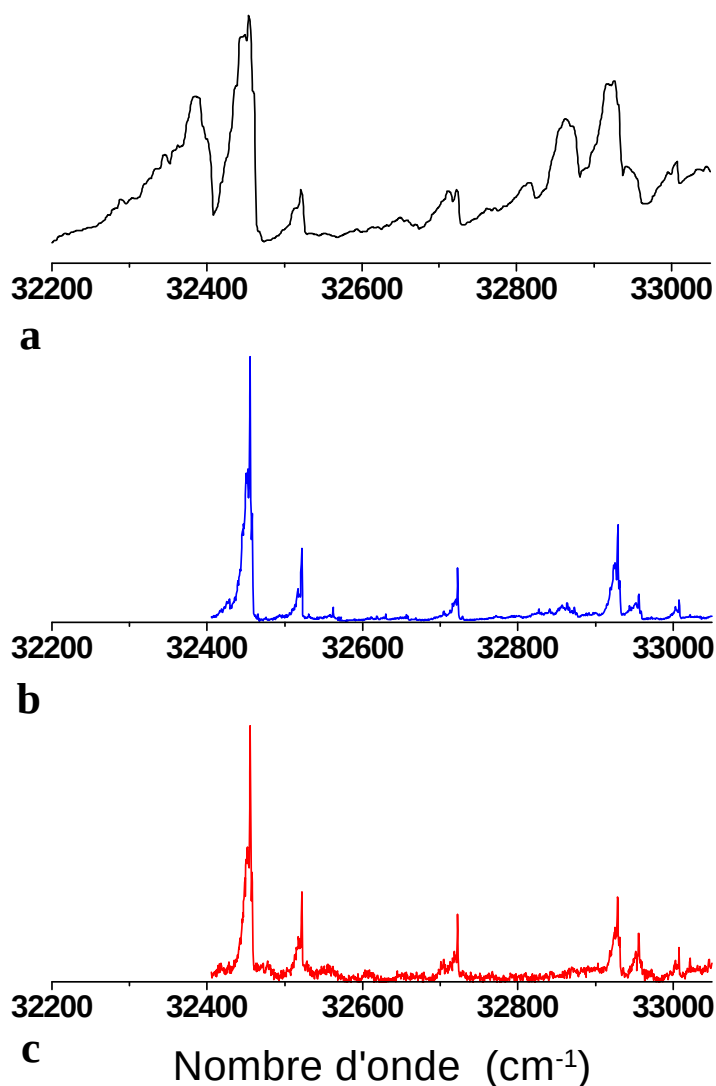


Figure VI.11 : Spectres d'excitation de fluorescence du naphthalène. (a) : Spectre à température ambiante à $P = 5.10^{-5}$ Torr issu des travaux de [Behlen1981a], (b) : Spectre de naphthalène pur dilué dans de l'azote mesuré dans cette étude en jet supersonique, (c) : Spectre de naphthalène issu du prélèvement dans la flamme mesuré dans cette étude en jet supersonique

Outre l'aspect sélectif lié à cette simplification spectrale, la comparaison des spectres du naphthalène dilué dans du diazote et issu du prélèvement met en évidence une structure spectrale similaire en termes de position et de forme de raies traduisant le fait qu'expérimentalement, les spectres mesurés ne sont pas ou peu altérés par le changement de composition des gaz lorsque l'on passe d'un environnement simple constitué de N_2 à un environnement plus complexe que représente une flamme. La sensible augmentation du bruit observable sur le spectre provenant du naphthalène de la flamme par rapport au spectre mesuré en composé pur provient de la concentration plus faible en naphthalène dans la

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

flamme et donc d'un moins bon rapport signal /bruit. La forte similarité entre les deux spectres indique également un refroidissement vibrationnel et rotationnel comparable.

II.2.2 Estimation de la température vibrationnelle et rotationnelle du naphthalène au sein du jet froid

Il est possible de déterminer les températures vibrationnelles et rotationnelles du naphthalène au sein du jet par comparaison entre le spectre d'excitation mesuré expérimentalement et simulé. Pour cela, nous avons utilisé le programme AsyrotWin [Judge2001] et les données spectroscopiques de Kabir et al [Kabir2003] afin de calculer le spectre correspondant à la bande vibrationnelle $\bar{8}_0^1(b_{1g})$. Cette bande est accompagnée par une série de séquences de bandes vibrationnelles caractéristiques d'un faible refroidissement vibrationnel. L'identification et la position spectrale de ces séquences de bandes vibrationnelles est basée sur le décalage relatif de celles-ci avec l'origine de la bande $\bar{8}_0^1(b_{1g})$. Nous avons pu ainsi identifier quatre séquences de bande $\bar{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})$, $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})$, $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})8_1^1(b_{2u})$ et $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_2^2(b_{1u})$ décalées respectivement de -5,7, -9,9, -15,98 et 19,87 cm^{-1} de l'origine de la bande, résultats cohérents avec les travaux de Hollas et al. [Hollas1971], [Hollas1982]. La comparaison du spectre d'excitation de fluorescence du naphthalène mesuré expérimentalement avec celui simulé est présentée sur la Figure VI.12. Cette simulation correspond au meilleur accord obtenu avec le spectre expérimental par ajustement successif de la température rotationnelle et des intensités relatives des quatre bandes vibrationnelles. Nous avons par ce biais déterminé une température rotationnelle T_{rot} de l'ordre de 90 K à notre point de mesure dans le jet. Les intensités relatives des séquences de bande $\bar{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})$, $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})$, $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})8_1^1(b_{2u})$ et $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_2^2(b_{1u})$ ont quant à elles été déterminées égales à 0,17, 0,15, 0,06 et 0,03 respectivement. Il est intéressant de noter que la température rotationnelle mesurée est identique à celle déterminée dans le cadre de l'étude du benzène.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

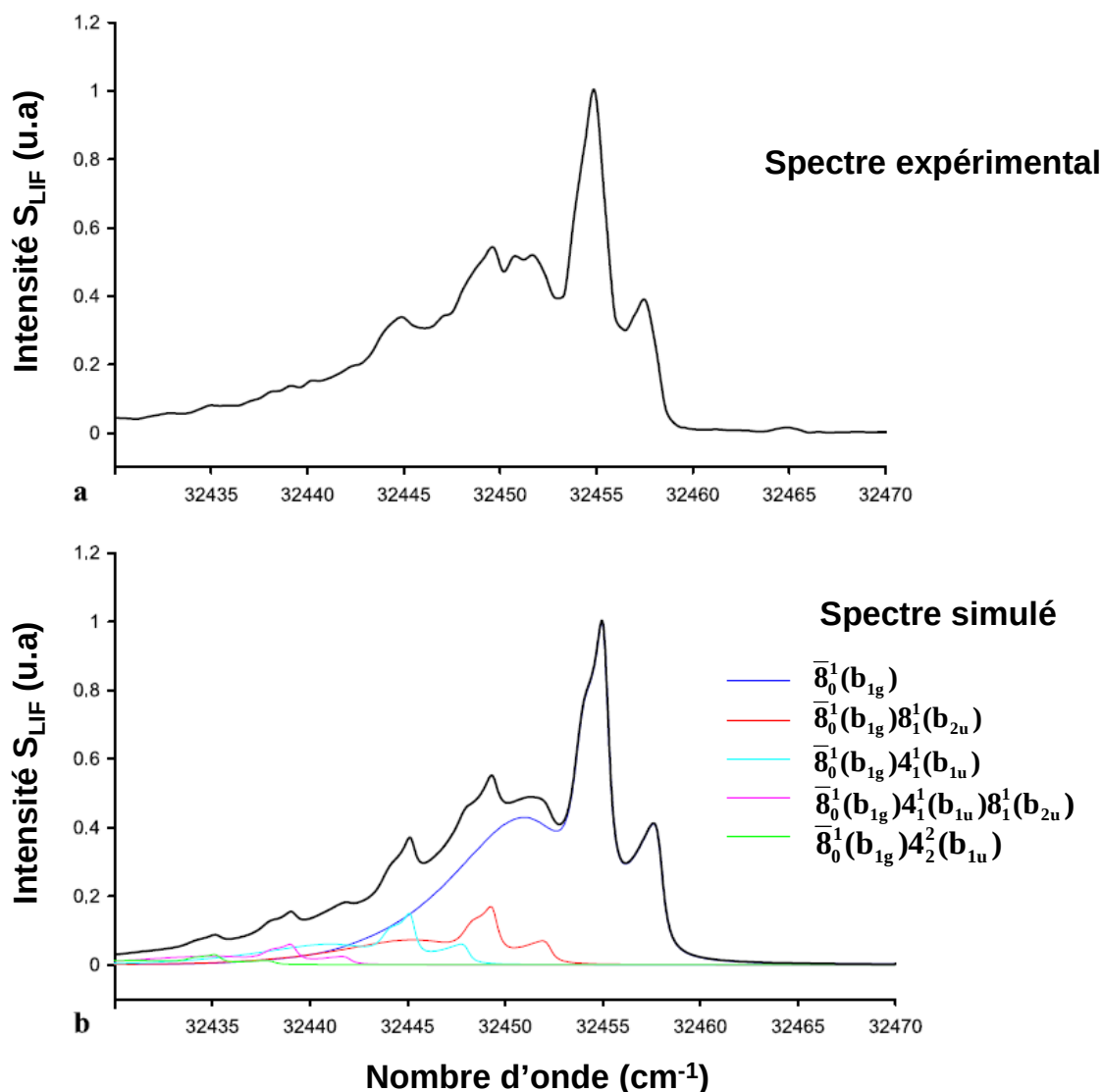


Figure VI.12 : Comparaison entre le spectre d'excitation de fluorescence du naphthalène autour de la bande $\bar{8}_0^1(b_{1g})$ mesuré expérimentalement (a) avec celui simulé à une température rotationnelle de 90 K en considérant 4 séquence de bandes additionnelles (b)

L'intensité relative de ces différentes séquences de bande vibrationnelles nous permet ainsi de déterminer les températures vibrationnelles T_{vib} des modes de vibration ν_i considérés. En effet, l'intensité des séquences de bande est directement proportionnelle au facteur de Boltzmann vibrationnelle $\exp(-\nu_i/k T_{\text{vib}})$ (avec $k = 0,6952 \text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$). On en déduit des températures vibrationnelles de 292 K pour le mode de vibration ν_8 (mode de vibration dans le plan de la molécule) et de 126 K pour le mode ν_4 (mode de vibration hors du plan de la molécule). Ces résultats sont en accord avec les conclusions d'études antérieures sur le naphthalène [Behlen1981a], [Hollas1971], [Hollas1982] mettant en évidence un

 CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

refroidissement plus efficace des modes de vibration hors du plan de la molécule par rapport aux modes de vibration dans le plan de la molécule. Le faible refroidissement vibrationnel du mode ν_8 est certainement lié à la relative faible pression de prélèvement des espèces dans la flamme ($P = 10$ Torr) utilisée pour générer le jet supersonique, insuffisant pour permettre un refroidissement vibrationnel efficace. Bien que relativement faible, ce refroidissement vibrationnel est suffisant pour nous offrir une résolution spectrale garantissant une excitation sélective du naphthalène extrait de la flamme.

II.2.3 Spectre d'émission de fluorescence

La mesure des profils de fraction molaire se faisant à longueur d'onde d'excitation fixe, la sélectivité de la méthode peut être vérifiée par l'étude de la structure des spectres d'émission de fluorescence. Comme pour le benzène, nous avons donc vérifié l'absence d'interférence spectrale dans les spectres de fluorescence du naphthalène extrait à différentes hauteurs au dessus du brûleur. Sur la Figure VI.13 sont représentées les spectres d'émission de fluorescence du naphthalène après excitation de la transition $S_1 (^1B_{3u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g}) \bar{8}_0^1(b_{1g})$ à 308,12 nm pour trois hauteurs au dessus du brûleur comparé au spectre issu du naphthalène pur dilué dans de l'azote et de l'air ainsi que celui issu de **[Stockburger1975a]** à basse pression. Précisons qu'afin de faciliter la comparaison, ces spectres sont normalisés sur le mode de vibration le plus intense et légèrement décalés verticalement par ajout d'un offset arbitraire. Les spectres obtenus en condition de jet supersonique sont bien structurés faisant apparaître des bandes d'intensités variables facilement identifiables et caractéristiques du naphthalène **[Stockburger1975a]**. Ces bandes vibrationnelles correspondent à différentes progressions impliquant le mode $\bar{8}_0^1$ (chacune étant représentée par un symbole). Cette symétrie entre l'excitation et l'émission de fluorescence provient de la faible énergie en excès par rapport à l'origine de la transition $S_1 \leftarrow S_0$, qui associée à une faible pression, n'induit pas de processus d'IntraVR. En conséquence, l'émission de fluorescence a lieu directement depuis le niveau vibrationnel excité $\bar{8}_0^1$. Par ailleurs, nous n'observons pas de changement de structure du spectre du naphthalène quelles que soient les conditions du milieu environnant le naphthalène confirmant l'absence d'interférence spectrale et la sélectivité de la méthode pour la détection du naphthalène.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

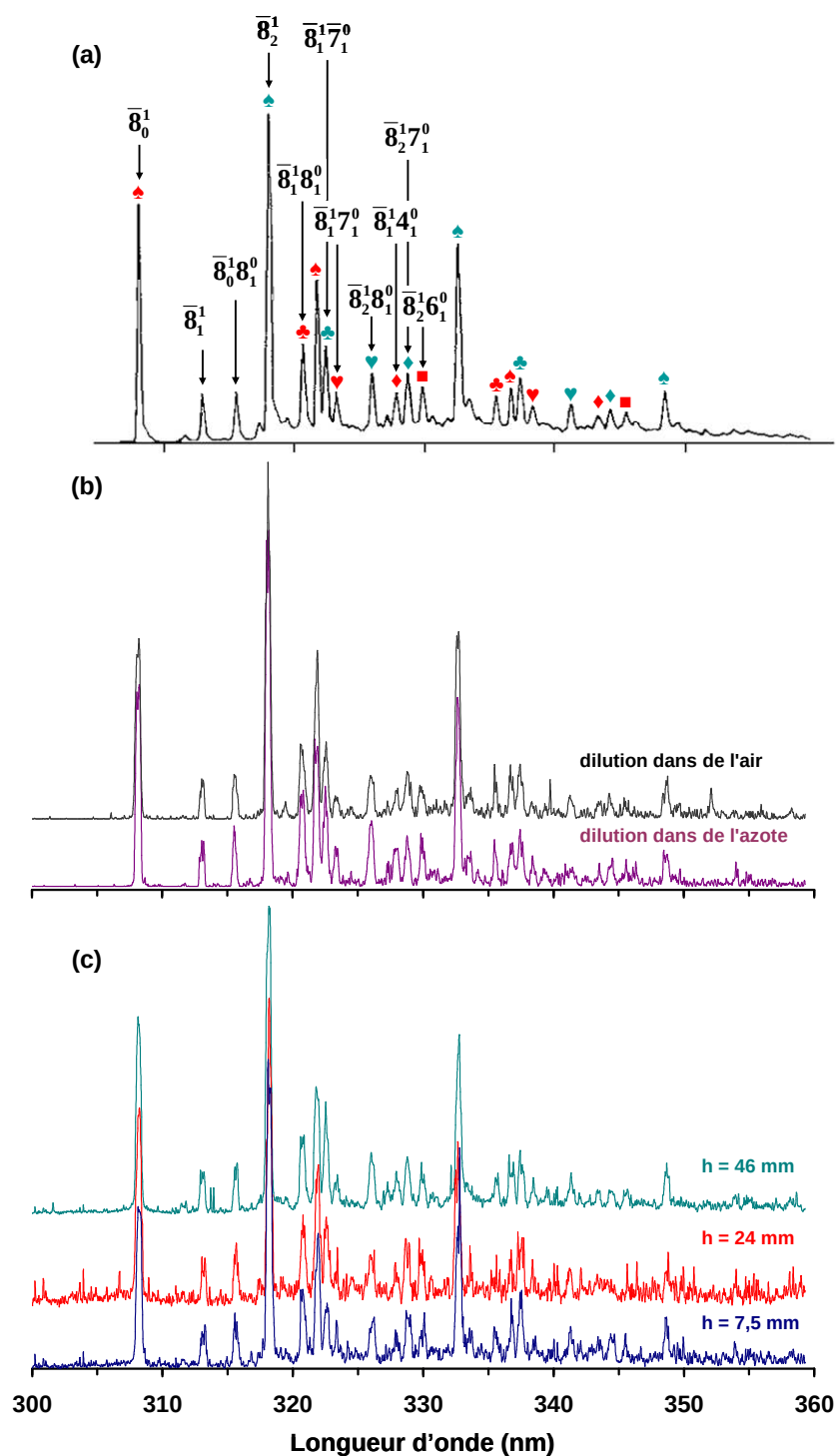


Figure VI.13 : Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène. (a) spectre du naphthalène pur mesuré à $T = 300\text{K}$ et $P = 6.10^{-2}$ Torr par [Stockburger1975a]. (b) spectre du naphthalène pur dilué dans de l'azote ou de l'air mesuré en condition de jet supersonique. (c) spectre de naphthalène extrait de la flamme à différentes hauteurs au dessus du brûleur mesuré en condition de jet supersonique

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

II.3 Analyse du temps de vie de fluorescence

La procédure de mesure de profil de concentration repose sur la mesure de l'aire signal temporelle de fluorescence du naphthalène. Celle-ci est donc dépendante du temps de vie de fluorescence et donc potentiellement du quenching du naphthalène avec les autres espèces présentes dans le milieu. L'oxygène moléculaire étant le principal quencher des espèces aromatiques, il s'est avéré important de nous assurer de sa non influence dans nos conditions expérimentales. Pour cela, nous avons réalisé un ensemble de mesures de temps de vie de fluorescence du naphthalène au sein du jet pour plusieurs mélange N_2/O_2 puis en condition de flamme afin de déterminer l'impact de l'environnement gazeux sur les signaux de fluorescence.

II.3.1 Effet de l'oxygène

Ainsi, nous avons effectué une série de mesure de temps de décroissance temporelle de fluorescence du naphthalène pur dilué dans différents mélanges gazeux constitués d'azote et d'oxygène pour des ratios N_2/O_2 allant de 1/0 à 0,5/0,5. Les temps de vie de fluorescence ont été déterminés au moyen d'une procédure basée sur l'utilisation d'un algorithme de régression non linéaire pour des fonctions de type monoexponentiel. En effet, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pas mis en évidence de comportement biexponentiel contrairement à [Hermine1994]. Les décroissances temporelles de fluorescence du naphthalène pour ces différents mélanges de gaz diluant et les temps de vie correspondants sont présentées sur la Figure VI.14. Nous observons que le temps de vie de fluorescence diminue légèrement avec la proportion d'oxygène dans le gaz diluant. Celui-ci passe d'une valeur maximale de 330 ns pour une dilution en azote pur et diminue jusqu'à 315 ns pour un mélange 50% N_2 /50% O_2 , ce qui ne représente qu'une variation de 4,5% de la valeur du temps de vie de fluorescence. D'après ces résultats, il apparaît que, dans nos conditions de jet supersonique, l'oxygène n'a qu'une faible influence sur le temps de vie de fluorescence.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

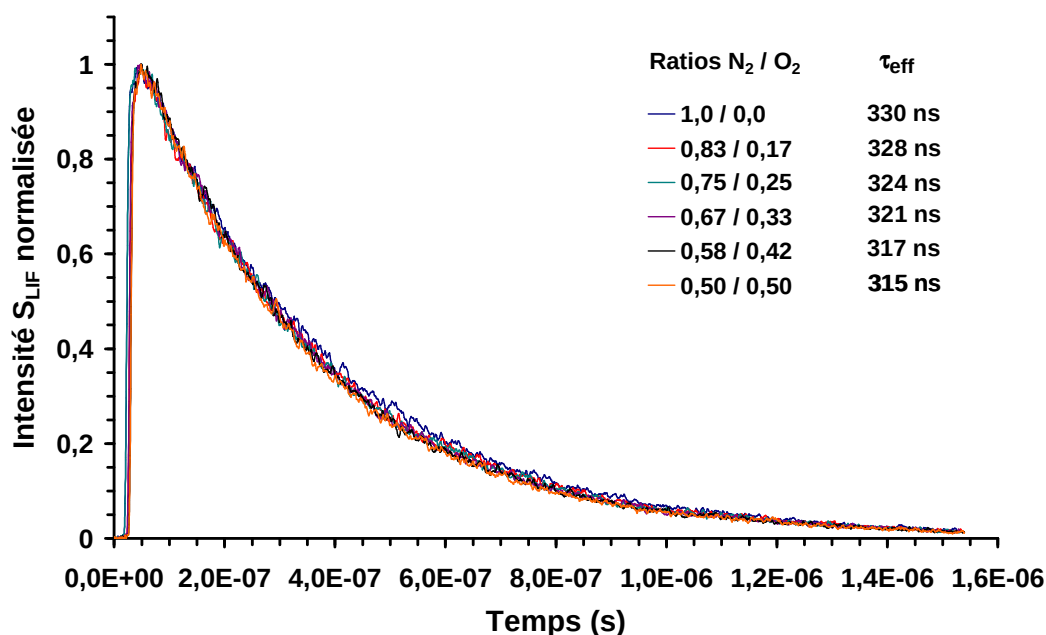


Figure VI.14 : Décroissances temporelles de la fluorescence du naphthalène pur mesurées pour différents ratios de gaz porteur N_2/O_2

Le Tableau VI.4 présente quelques valeurs de rendements quantique et temps de vie de fluorescence pour l'émission de fluorescence après excitation de cette transition issues de la littérature. Ainsi, en condition de basse pression, [Stoburger1975a] et [Ohta1982] mesurent des temps de vie de 270 et 275 ns respectivement alors que [Behlen1981b] observe des temps de vie de 317 ± 10 ns en condition de jet supersonique. Plus récemment, [Martinez2004] qui s'est intéressé à l'influence du quenching du naphthalène avec l'oxygène, l'azote et l'eau a pu déterminer un temps de vie de fluorescence extrapolé à pression nulle à 340 ± 10 ns. Notons également et auteur n'observe pas de quenching significatif de l'eau et de l'azote dans ces conditions de mélange. Cependant, il montre clairement une contribution plus importante de l'oxygène au quenching du naphthalène par rapport à l'azote.

Il apparaît que nos valeurs de temps de vie de fluorescence sont en bon accord avec les résultats de [Behlen1981b] et [Martinez2004] confirmant que nous sommes proches des conditions de zéro collision au sein du jet. Pour ce qui est des travaux de [Hermine1994] mettant en évidence une décroissance temporelle du signal de fluorescence de type biexponentiel, l'auteur privilégie l'hypothèse de Stockburger et al. [Stockburger1975b] expliquant que ce comportement atypique pourrait être lié à un effet de température sur la

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

constante de vitesse non radiative de l'ISC. A plus basse température, l'ISC favoriserait un couplage entre le niveau S_1 et des états triplets provoquant ainsi l'apparition d'une décroissance biexponentielle. Ceci expliquerait pourquoi nous n'observons pas de biexponentielle dans le cadre de nos mesures, les températures atteintes au point de mesure dans notre jet étant effectivement plus importantes que dans les travaux réalisés par Hermine.

Références	ϕ_{fluo}	$\tau_{\text{eff}} (10^{-9} \text{ s})$	$k_r (s^{-1})$	$k_{nr} (s^{-1})$
[Behlen1981b] (JS)	0,342	317 (monoexponentiel)	$1,26 \cdot 10^6$	$1,89 \cdot 10^6$
[Hermine1994] (JS)	0,3	170/2000 (biexponentiel)		
[Martinez2004] (BP, $2,1 < P < 8,7$ Torr)		340 (monoexponentiel)		
[Ohta1982] (BP, $P = 450$ Torr)	0,36	275 (monoexponentiel)	$1,31 \cdot 10^6$	$2,33 \cdot 10^6$
[Stockburger1975b] (BP, $P \cong 100$ Torr)	0,356	270 (monoexponentiel)	$1,32 \cdot 10^6$	$2,39 \cdot 10^6$

Tableau VI.4 : récapitulatif des données de rendement et de temps de vie de fluorescence ainsi que des taux de relaxation radiatif et non radiatif de la transition $S_1 \leftarrow S_0 \bar{g}_0^1(b_{1g})$ du naphthalène à $\lambda_{\text{exc}} = 308,12 \text{ nm}$. BP : mesure basse pression à 300K, JS : mesure au sein d'un jet supersonique

La grandeur expérimentale d'intérêt pour nos mesures de profils de concentration étant l'aire du signal temporel de fluorescence, nous avons estimé la variation de celle-ci liée au quenching de l'oxygène. Ainsi, l'aire sous la décroissance temporelle de fluorescence pour une même concentration en naphthalène ne varie que de 3% lorsque la concentration en oxygène dans le gaz diluant passe de 0 à 50%. Il est clair au regard des variations de concentration en O_2 attendues en condition de flamme lors de la détermination de profil de concentration que l'influence de l'oxygène peut être considérée comme une source d'erreur négligeable sur la mesure de fraction molaire de naphthalène.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

II.3.2 Vérification en condition de flamme

Une autre série de mesure de temps de vie de fluorescence a été réalisée avec du naphthalène prélevé dans la flamme de référence ($\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr) à trois hauteurs au dessus du brûleur ($h = 7,5$, 24 et 46 mm) afin de vérifier l'influence de l'environnement gazeux sur la fluorescence du naphthalène. Les décroissances temporelles de fluorescence du naphthalène pour ces trois hauteurs sont présentées sur la Figure VI.15. Les temps de vie correspondants ont été estimés à 322 , 326 et 326 ns respectivement. Ainsi, ces valeurs sont en bon accord avec celles mesurées avec du naphthalène pur dilué dans différents mélanges N_2/O_2 . Par ailleurs, nous n'observons qu'une légère variation de $\pm 1\%$ du temps de vie de fluorescence le long de la hauteur de prélèvement. Ceci suggère donc un très faible impact du quenching du naphthalène avec les autres espèces présentes dans le mélange prélevé.

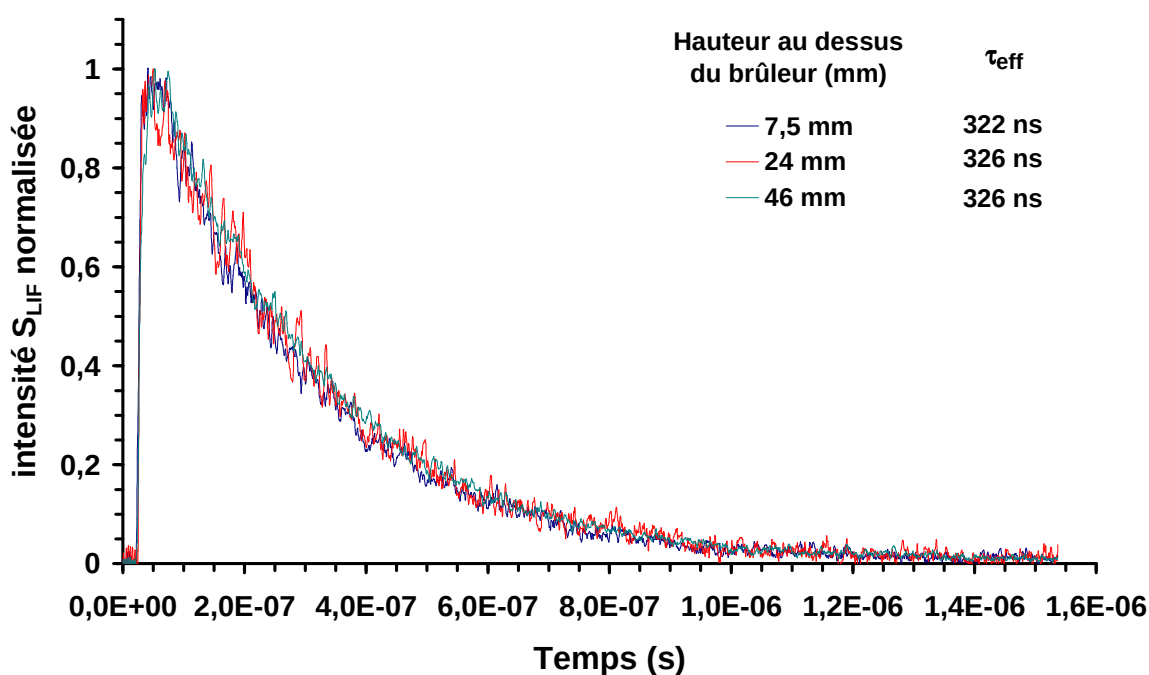


Figure VI.15 : Décroissances temporelles de la fluorescence du naphthalène prélevé à différentes hauteurs dans la flamme de référence

L'ensemble de ces résultats confirme donc l'aspect sélectif et quantitatif de notre dispositif pour l'obtention de profils de fraction molaire de naphthalène dans les flammes.

 CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

II.4 Application de la méthode pour la mesure de profil de fraction molaire du naphthalène en condition de flamme

II.4.1 Conditions d'obtention du profil du naphthalène

Les mesures de profils de fraction molaire du naphthalène ont été réalisées en suivant la fluorescence induite par laser, issue de la transition $S_1 (^1B_{3u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g}) \bar{8}_0^1(b_{1g})$. Pour chaque distance par rapport au brûleur, nous avons réalisé l'acquisition du signal de décroissance temporelle de la fluorescence au moyen du photomultiplicateur. Nous avons privilégié cette méthode d'acquisition à celle de mesure de spectres d'émission de fluorescence par ICCD pour des raisons de sensibilité. En effet, la sensibilité de détection du PM pour la collection des photons de fluorescence est plus importante que celle de la caméra ICCD dans cette région spectrale. Chaque point du profil correspond donc à l'intégration mathématique des décroissances temporelles du signal de fluorescence enregistrée pour différentes hauteurs dans la flamme. La gamme spectrale de collection était de 20 nm centrée autour de 320 nm.

II.4.2 Calibrage des signaux de fluorescence

La procédure d'étalonnage des signaux de fluorescence est identique à celle utilisée pour la quantification des signaux de fluorescence du benzène c'est à dire basée sur la comparaison des signaux de fluorescence du naphthalène issu du prélèvement dans la flamme avec des signaux de fluorescence de naphthalène pur dilué dans de l'azote à concentrations connues. Le calibrage a lieu juste après la mesure du profil de manière à être dans les mêmes conditions expérimentales d'excitation (λ_{exc} , E_{laser} , ...) et de collection de fluorescence (volume de collection, efficacité de collection, ...). Dans le cadre de l'étude du naphthalène, les profils de concentration correspondant aux profils de valeurs de signaux de fluorescence ont tout d'abord été calibrés entre eux par rapport au profil mesuré dans la flamme de référence ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr). Puis, grâce à l'étalonnage absolu en fraction molaire de ce profil, nous avons pu calibrer l'ensemble des autres profils mesurés en fraction molaire.

II.4.3 Profils de fraction molaire de naphthalène

Les profils de fraction molaire en naphthalène ont été mesurés pour différentes conditions de pression et de richesse. Concernant l'analyse de l'effet de pression, nous avons enregistré les profils pour quatre pressions comprises entre 140 et 200 Torr dans la flamme $\phi = 2,32$. Pour l'analyse en richesse, nous avons étudiées quatre flammes de richesse comprise entre 1,82 et 2,32 à une pression de 200 Torr. La Figure VI.16 présente les profils de fraction molaire du naphthalène mesurés pour la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à $\phi = 1,82$ et 2,32 à $P = 200$ Torr. Tous les profils présentés résultent de la moyenne d'au moins deux profils expérimentaux. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude statistique expérimentale. Le profil à richesse 1,82 est zoomé dans un graphe séparé pour une meilleure visualisation. Pour l'ensemble des profils l'incertitude moyenne sur la mesure est estimée à $\pm 10 \%$. Nous avons estimé au nombre de quatre les principales sources d'incertitudes de nos mesures. Tout d'abord l'erreur statistique liée à la procédure de mesure des profils relatifs. Ensuite, l'erreur liée à la précision sur la position de la sonde par rapport au brûleur qui constitue également un point important pour la précision de nos mesures. Ce point est clairement mis en évidence au niveau des barres d'erreur dans les zones de fort gradient de concentration. Notons également l'incertitude sur la valeur absolue du point de mesure comme nous l'avons vu au cours du chapitre III. Enfin, les mesures réalisées éloignée du brûleur peuvent être sujettes à de légères fluctuations liées à une stabilité moindre de la flamme dans ces régions.

Ainsi, sur la base des mesures réalisées dans la flamme de richesse 1,82, nous avons estimé une limite de détection du naphthalène en condition de flamme de l'ordre du ppb. Notons également que pour le profil mesuré dans cette flamme, on observe l'apparition de naphthalène très près du poreux, sans doute lié à un problème de réactivité de la sonde, déjà observé dans le cadre des mesures de profils de benzène à cette même richesse.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

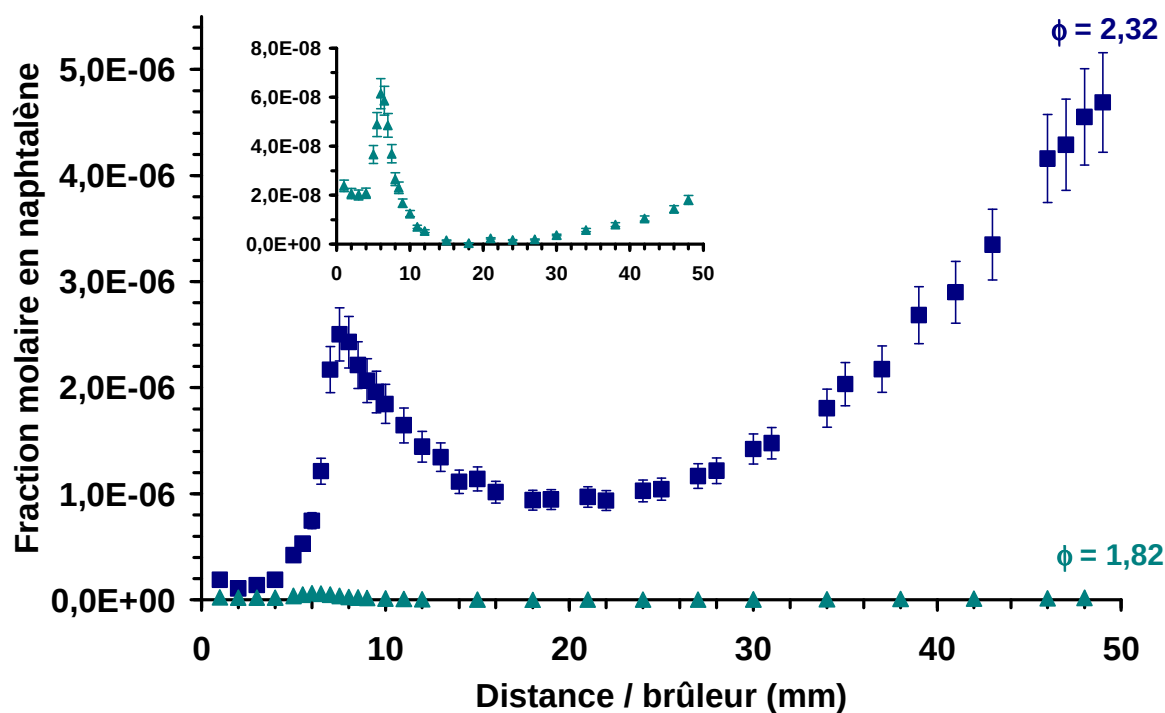


Figure VI.16 : Profils de fraction molaire du naphthalène de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Profil à $\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr (en bleu). Profil à $\phi = 1,82$ et $P = 200$ Torr (en vert)

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

III Etude du pyrène

III.1 Données spectroscopiques sur la fluorescence du pyrène

Le pyrène est une molécule aromatique constituée de quatre cycles benzéniques non substitués. C'est une espèce appartenant au groupe de symétrie D_{2h} qui possède 72 modes normaux de vibration. Le Tableau VI.5 liste les niveaux d'énergies électroniques des états singulets et triplets du pyrène issus de la littérature.

Transitions électroniques (en cm^{-1})	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_3 \leftarrow S_0$	$T_1 \leftarrow S_0$	$T_2 \leftarrow S_0$	$T_3 \leftarrow S_0$
[Baba1971]	27100	31000	37600			
[Borisevich1997]	27204	31160	37576			
[Geldof1969]		31000				
[Ham1956]	26500	30200		16500	24400	27100
[Hermine1994]	27216	31168	37600			
[Mangle1986]	27216	31177				
[Ohta1987]	27208	31150				
[Rouille2004]		31160,9				
[Stevens1966]	27000				24400	27100

Tableau VI.5 : Récapitulatif des niveaux d'énergie électroniques des états singulet et triplet du pyrène d'après des publications relatives à la spectroscopie du pyrène

De même que pour le benzène et le naphthalène, la force d'oscillateur du pyrène est plus forte pour les transitions $S_2 \leftarrow S_0$ et $S_3 \leftarrow S_0$ que pour la transition $S_1 \leftarrow S_0$. A titre indicatif, nous pouvons citer les forces d'oscillateur des trois premières transitions entre états singulets issus des travaux de [Yoshinaga1977] qui sont respectivement de $1,4 \cdot 10^{-3}$, $3,3 \cdot 10^{-1}$ et $4,2 \cdot 10^{-1}$. Les concentrations en pyrène étant supposées bien inférieures à celles du naphthalène, nous avons fait le choix d'une excitation de type $S_2 \leftarrow S_0$, privilégiant ainsi la sensibilité de la méthode au détriment (en partie) de la sélectivité. En effet, la structure du spectre de fluorescence est fortement affectée par l'énergie en excès par rapport à l'origine de

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

la transition $S_1 \leftarrow S_0$ et présente une structure bien moins résolue. Pour illustrer ce propos, nous présentons sur la Figure VI.17 la comparaison du spectre d'émission de fluorescence du pyrène pour une excitation de S_1 ($\Delta E = 0 \text{ cm}^{-1}$) et de S_2 ($\Delta E = 3956 \text{ cm}^{-1}$) [Borisevich1997]. Il apparaît que la structure du spectre de fluorescence du pyrène pour une excitation sur S_2 est beaucoup plus large bande que pour une excitation sur S_1 , le spectre apparaissant beaucoup moins résolu rendant par ailleurs difficile l'identification précise des structures le composant. La nature diffuse du spectre d'émission de fluorescence pour une excitation sur S_2 s'explique principalement par le fort excès d'énergie qui implique une contribution plus forte des processus non radiatifs tels que l'IC, l'ISC et le VR.

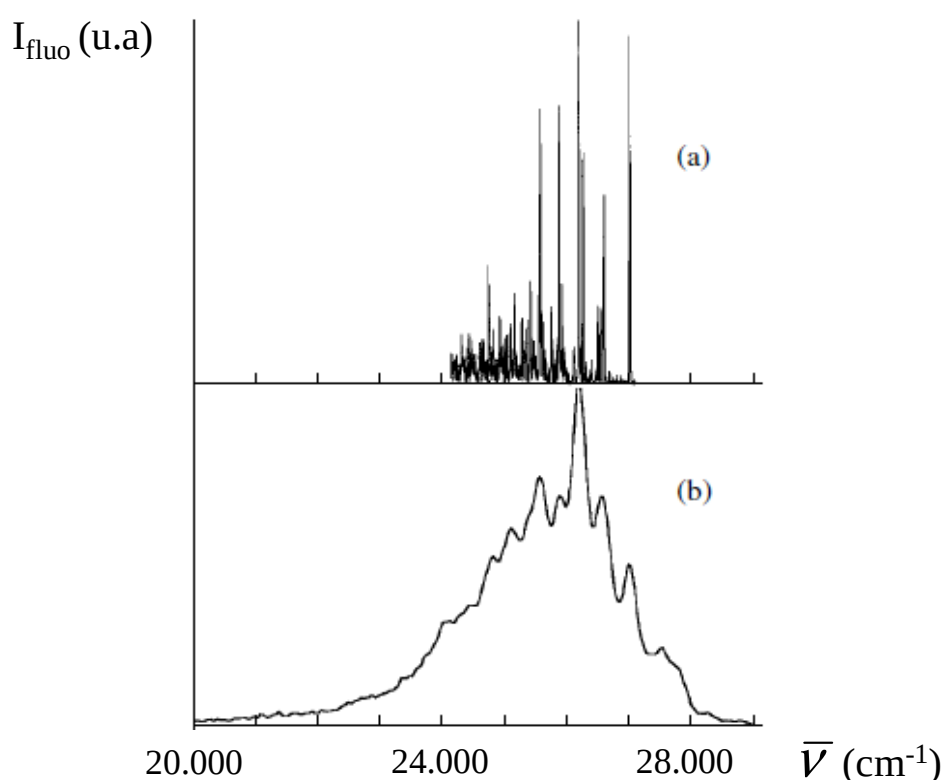


Figure VI.17 : Spectre d'émission de fluorescence du pyrène après excitation de S_1 à 27204 cm^{-1} (a) et de S_2 à 31160 cm^{-1} (b) [Borisevich1997]

Contrairement au benzène et au naphthalène, le pyrène ne respecte pas la règle de Kasha c'est-à-dire que pour une excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$, l'émission de fluorescence peut se faire simultanément depuis le niveau S_2 et S_1 . En effet, [Geldof1969] et [Baba1971], étudiant la fluorescence du pyrène en phase vapeur à basse pression, proposent deux types d'émission de fluorescence après excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$: une émission directe depuis le niveau S_2 et une émission indirecte depuis S_1 après conversion

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

interne entre S_2 et S_1 . Ils indiquent également que la première voie d'émission de fluorescence est indépendante de la température au contraire de la deuxième voie. Pour expliquer ce phénomène, ils postulent que, dans le cas du pyrène, l'IC est un processus réversible, très dépendant de la température et de l'énergie en excès et que cette réversibilité augmente avec ces deux paramètres. Le processus d'IC de S_2 vers S_1 est très rapide de 2.10^{12} s^{-1} selon **[Geldof1969]** alors que l'IC réversible de S_1 vers S_2 est lui beaucoup plus lent, de 10^7 s^{-1} selon ce même auteur. C'est cette réversibilité de l'IC qui est une des origines de la nature diffuse des spectres d'émission de fluorescence après excitation de S_2 . Ceci est confirmé par **[Mangle1986]** qui avance que la perte de structure provient d'un fort couplage vibronique entre les premiers états vibrationnels de S_2 avec le continuum de hauts états vibrationnels de S_1 créant ainsi ce qu'il appelle une "molécule chaude". Notons que ce phénomène est favorisé par le faible écart énergétique entre les niveaux électroniques S_1 et S_2 ($\Delta E \cong 4000 \text{ cm}^{-1}$).

La nature diffuse des spectres de fluorescence s'explique également par la contribution du processus d'IntraVR. En effet, l'IntraVR est généralement très efficace pour les HAP lourds à cause du mixage des niveaux vibronique par le biais d'interactions anharmoniques. L'IntraVR est remarquablement efficace pour le pyrène à partir de très faibles énergies en excès, environ 730 cm^{-1} selon **[Baba2009]**. Ceci est d'ailleurs confirmé par une étude antérieure de **[Ohta1987]** qui a déterminé des taux de relaxation par IntraVR et IC respectivement $k_{VR} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ et de $k_{IC} = (1-2).10^{13} \text{ s}^{-1}$. Ces résultats pourraient expliquer en partie le non respect de la règle de Kasha. En effet, même si l'intraVR est un processus très rapide, celui-ci est perturbé par la réversibilité de l'IC. En conséquence l'IntraVR reste dans ce cas incomplet, le dépeuplement des hauts niveaux de S_1 par l'IntraVR serait moins efficace. Ceci aurait pour conséquence d'entraîner des émissions de fluorescence depuis une large gamme de niveaux rovibroniques expliquant ainsi la nature diffuse des spectres obtenus. Le processus d'ISC est très favorisé dans le cas du pyrène au vu des très faibles écarts énergétiques entre l'état S_1 et les états triplets T_2 et T_3 (voir Tableau VI.5). **[Kropp1969]** indiquent que l'ISC entre S_1 et T_2 est sensible à la température, augmentant avec celle-ci. Il en déduit que l'ISC devient le processus compétitif prépondérant à la fluorescence quand la température augmente.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

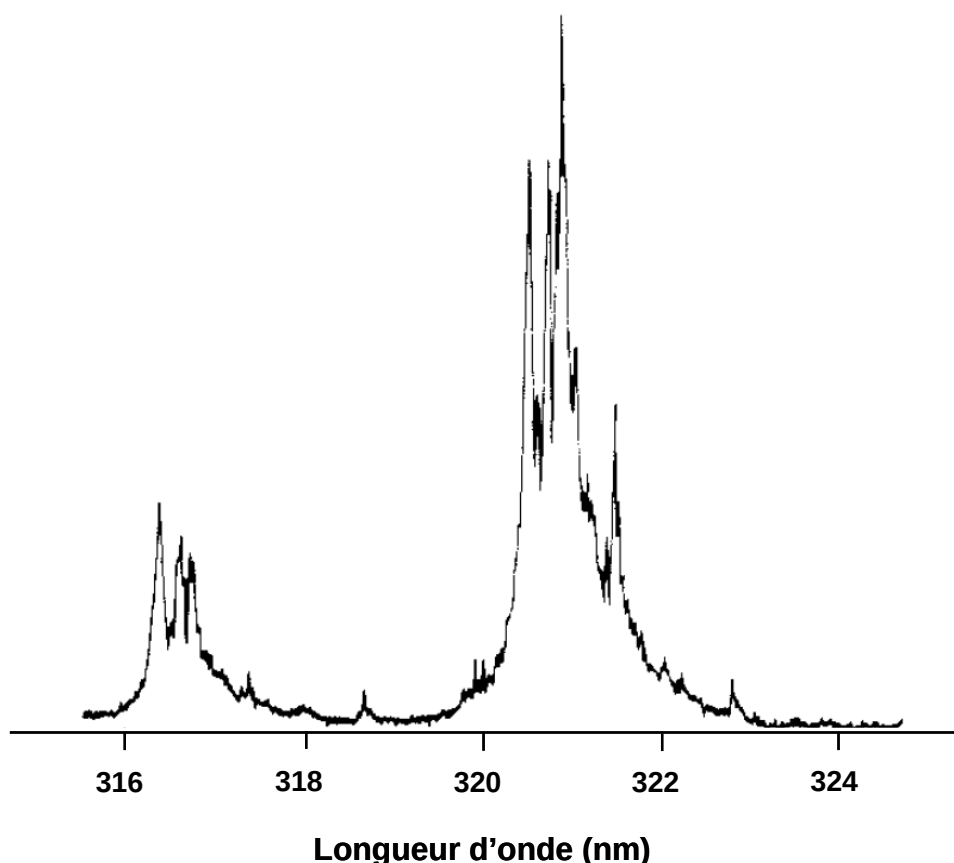


Figure VI.18 : Spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ du pyrène en jet supersonique [Mangle1986]

Concernant le rendement quantique de fluorescence et le temps de vie de fluorescence, [Baba1971], [Werkhoven1975a], [Kropp1969], [Mangle1986], [Hermine1994] montrent que ces deux grandeurs diminuent avec l'augmentation de pression, de température et d'énergie en excès. L'émission de fluorescence d'une transition donnée est donc en conséquence favorisée en condition de jet supersonique où règne de basses pressions et températures. Un exemple de spectre d'excitation du pyrène pour la transition $S_2 \leftarrow S_0$ mesuré par [Mangle1986] en condition de jet supersonique est présenté sur la Figure VI.18. Concernant notre travail sur cette espèce, l'ensemble des mesures sur le pyrène a été effectué en excitant la transition $S_2 (^1B_{1u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g})$ située à 31168 cm^{-1} (environ $320,84 \text{ nm}$) c'est-à-dire à 4000 cm^{-1} au dessus de l'origine de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Le Tableau VI.6 présente quelques valeurs de temps de vie et rendement quantique de fluorescence du pyrène pour ce type d'excitation provenant de la littérature.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

Références	ϕ_{fluo}	$\tau_{\text{fluo}} (10^{-9} \text{ s})$	$k_r (s^{-1})$
[Baba1971] (BP, P = 0,21 Torr)	0,08 – 0,14		
[Borisevich1997] (JS)		340 - 410	
[Hermine1994] (JS)	0,25 – 0,28	350 - 390	
[Mangle1986] (JS)		355 - 390	$6,5 \cdot 10^5$
[Werkhoven1975a] (BP, P = $3 \cdot 10^{-2}$ Torr)	0,10 – 0,25		

Tableau VI.6 : récapitulatif des données de rendement et de temps de vie de fluorescence ainsi que des taux de relaxation radiatif et non radiatif de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ du pyrène. BP : mesure basse pression à 300K, JS : mesure au sein d'un jet supersonique

Les valeurs de rendement quantique de fluorescence varient sensiblement (de 0,08 à 0,28) et ce du fait des fortes différences de protocole expérimental. On peut remarquer que celles-ci sont plus importantes en condition de jet supersonique (entre 0,25 et 0,28) où la très faible pression garantit une quasi-absence de collisions. Les temps de vie de fluorescence sont estimés dans une large gamme comprise entre 340 et 410 ns. Cet écart important s'explique par la présence de trois pic très proches spectralement ($\Delta E = 3952, 3966$ et 3988 cm^{-1} **[Mangle1986]**) mais ayant des valeurs de temps de vie distincts.

III.2 Analyse des spectres d'excitation et d'émission

III.2.1 Spectre d'excitation de fluorescence

La démarche pour vérifier la sélectivité de notre dispositif expérimental a été identique à celle mise en œuvre jusque là. Ainsi, nous avons en premier lieu effectué la mesure de spectres d'excitation de fluorescence du pyrène en condition de jet supersonique aux alentours de l'origine de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 315 et 324 nm. La Figure VI.19 présente une comparaison entre le spectre d'excitation de fluorescence du pyrène pur issu des travaux de **[Mangle1986]** avec ceux obtenus dans le cadre de cette étude, en condition de pyrène pur dilué dans de l'azote à haute et faible concentration puis du pyrène provenant du prélèvement dans la flamme à deux hauteurs ($h = 8 \text{ mm}$ et 42 mm). Les lignes de base de chaque spectre sont décalées verticalement pour une meilleure comparaison.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

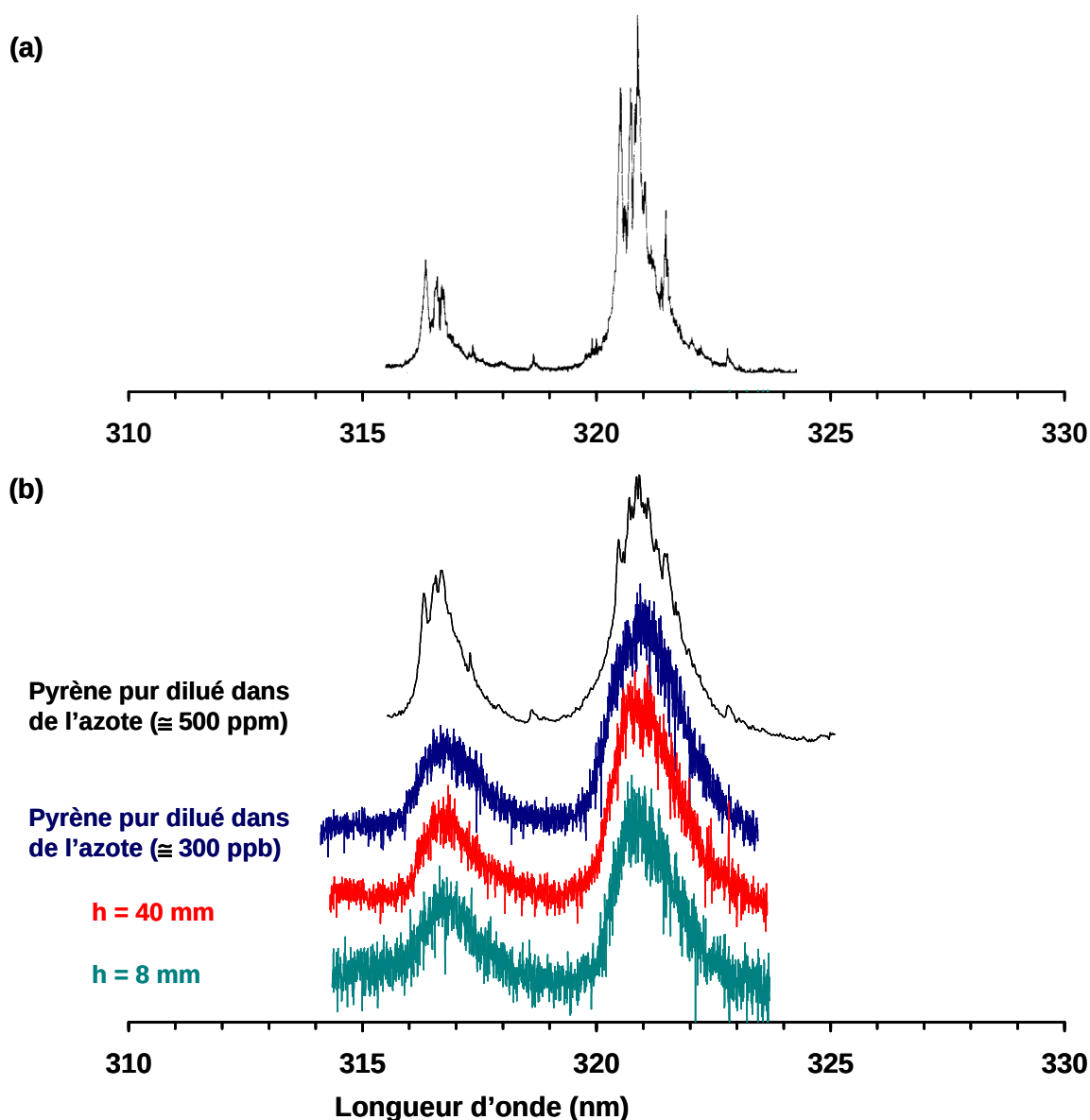


Figure VI.19 : Spectres d'excitation de fluorescence du pyrène. (a) : Spectre de pyrène pur en condition de jet supersonique issu des travaux de [Mangle1986], (b) : Spectres de pyrène issus de nos condition de jet supersonique : pyrène pur dilué dans de l'azote à ≈ 500 ppm (en noir), pyrène pur dilué dans de l'azote à ≈ 300 ppb (en bleu), mesuré pour dans la flamme à une hauteur de 42mm (en rouge) et de 8 mm (en vert)

Le spectre d'excitation de pyrène en concentration élevée dilué dans de l'azote possède une structure similaire à celui obtenu par [Mangle1986] en termes de position des deux séries de bandes vibrationnels mais apparaît clairement plus congestionné et moins résolu spectralement. En outre, nous pouvons noter une légère différence de rapport d'intensité entre les deux bandes vibrationnelles observées, traduisant un refroidissement du

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

pyrène moins efficace dans nos conditions expérimentales et sans doute aussi une résolution spectrale liée à notre dispositif de collection plus faible.

Les spectres obtenus à partir de pyrène pur fortement dilué et du pyrène extrait de la flamme à deux hauteurs dans la flamme de référence sont trop bruités pour permettre l'observation des structures spectrales vibrationnelles. Cependant, on observe que la structure globale des spectres n'évolue pas en termes de position, de largeur de bande et de rapport d'intensité entre les deux séries de bandes de vibration quelles que soient les conditions du milieu environnant le pyrène. Par ailleurs, aucune interférence spectrale évidente n'est observée en condition de flamme. Le maximum d'émission de fluorescence correspond à une excitation proche de l'origine de la transition autour de 321 nm. Dans le cadre de notre étude, toutes les mesures de fluorescence ont donc été effectuées en excitant le pyrène à cette longueur d'onde.

III.2.2 Spectre d'émission de fluorescence

De la même manière que pour le benzène et le naphthalène, nous avons réalisé la mesure de spectres d'émission de fluorescence du pyrène pour différentes conditions d'environnement gazeux. Les spectres obtenus après excitation de l'origine de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ sont présentés sur la Figure VI.20. L'excitation du niveau S_2 engendre une émission de fluorescence également moins structurée que dans le cas d'une excitation de type S_1 caractérisée par la présence de plusieurs bandes vibroniques très larges. Globalement, le spectre d'émission de fluorescence dans nos conditions est en bon accord avec ceux de [Borisevich1997], [Hermine1994] et [Numata2009]. Encore une fois, nos spectres d'émission de fluorescence obtenus sont moins bien structurés et plus bruités que dans leurs travaux respectifs du fait d'une part des faibles concentrations en pyrène en condition de flamme et en composé pur dilué dans de l'azote et d'autre part du fait d'un refroidissement moins efficace du pyrène dans nos conditions d'expérience. La comparaison entre le spectre d'émission de fluorescence du pyrène pur avec ceux du pyrène issu du prélèvement à deux hauteurs confirme également l'absence d'interférences spectrales avec d'autres espèces présentes dans la flamme potentiellement fluorescentes.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

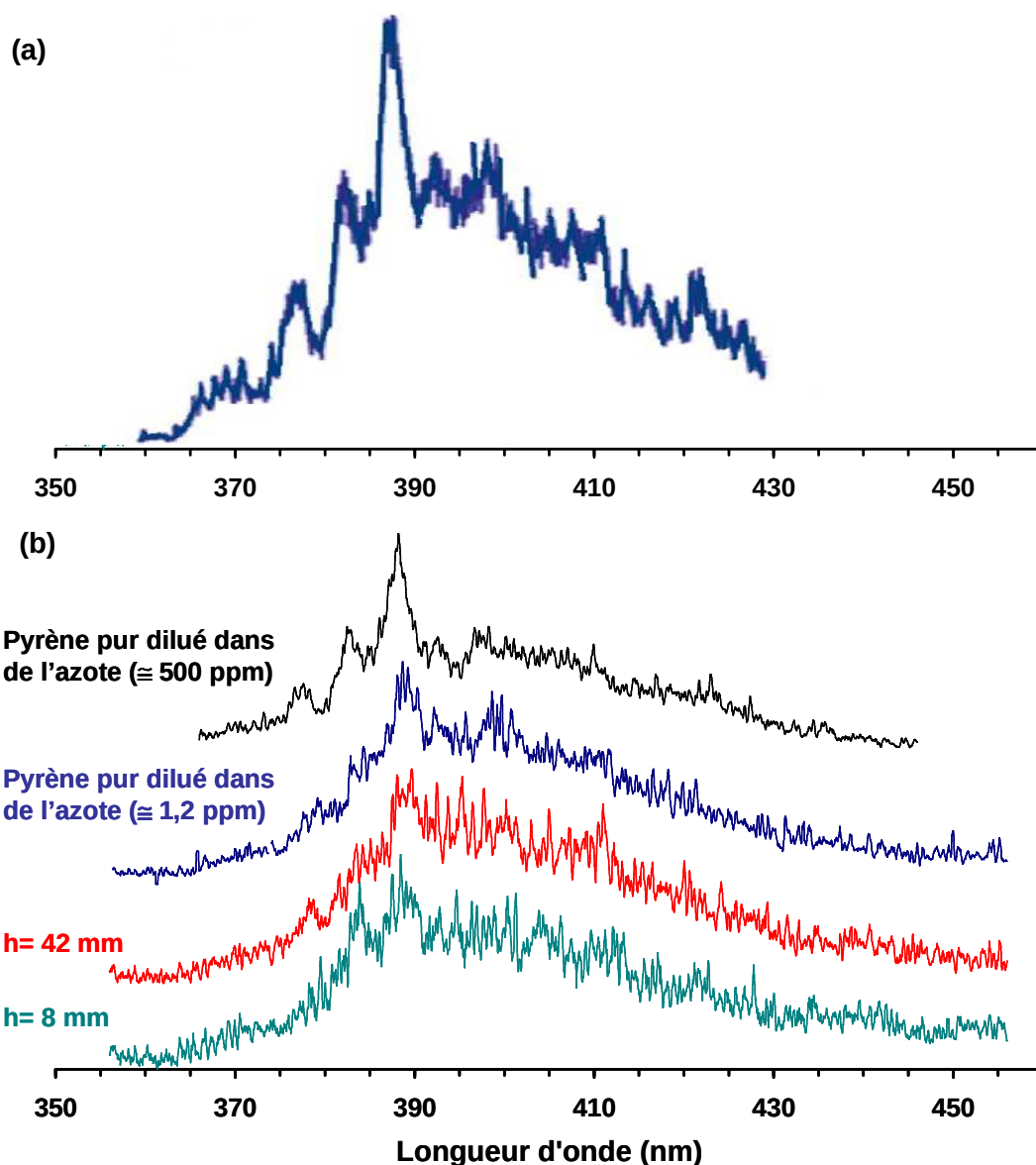


Figure VI.20 : Spectres d'émission de fluorescence du pyrène après excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$. (a) : obtenus en condition de jet supersonique par [Numata2009], (b) : obtenus dans le cadre de cette étude, pyrène pur dilué dans de l'azote à environ 500 ppm (en noir) et environ 1,2 ppm (en bleu), pyrène provenant de l'extraction des espèces dans la flamme à $h = 42$ mm (en rouge) et $h = 8$ mm (en vert)

III.3 Analyse du temps de vie de fluorescence

La Figure VI.21 présente un comparatif du signal de décroissance issu du prélèvement dans la flamme de prélèvement à $h = 40$ mm avec celui issu de pyrène pur dilué dans de l'azote à même concentration. Comme nous pouvons le voir sur cette figure, il a été mis en

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

évidence lors de l'analyse des temps de vie de fluorescence du pyrène d'une différence de comportement lors des premières nanosecondes après l'impulsion laser très certainement liée à l'environnement gazeux du pyrène.

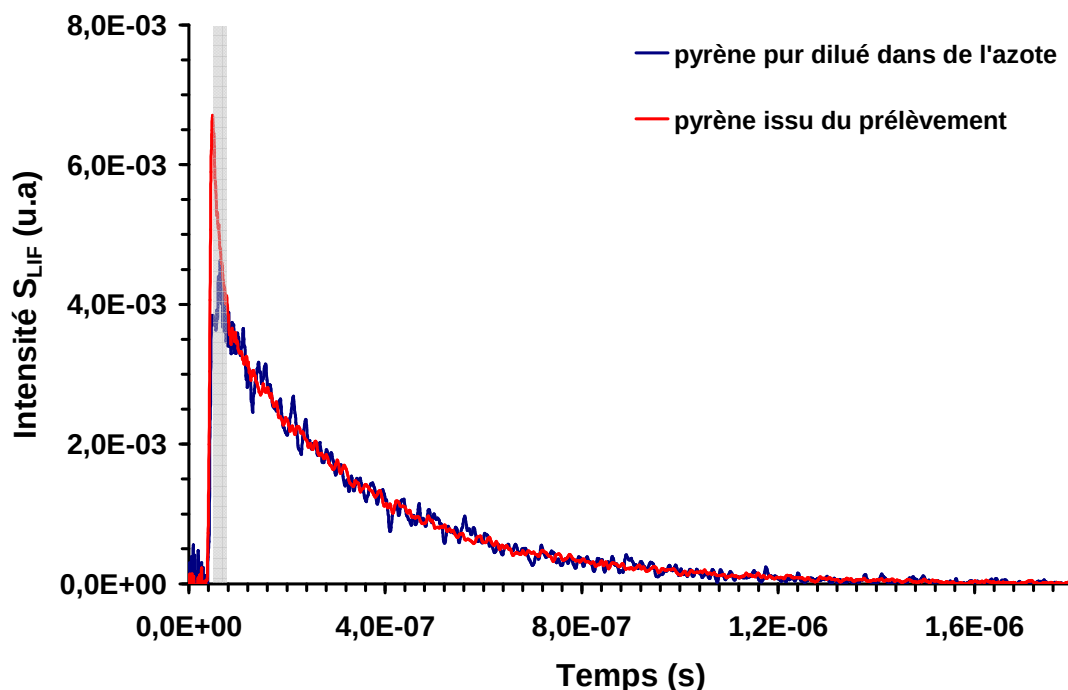


Figure VI.21 : Décroissance temporelle du signal de fluorescence du pyrène pur dilué dans de l'azote (en bleu) et provenant du prélèvement dans la flamme de référence à $h = 40$ mm (en rouge)

En effet, bien que nous n'ayons vu aucune différence spectrale notable, nous observons que la décroissance temporelle de fluorescence du pyrène pur dilué dans de l'azote est purement monoexponentielle ($\tau_{\text{eff}} = 285$ ns) alors que celle du pyrène extrait de la flamme de référence à $h = 40$ mm présente un caractère biexponentiel avec une composante longue ($\tau_{\text{eff},1} = 294$ ns) et une composante courte ($\tau_{\text{eff},2} = 15$ ns). Cette différence de comportement ne peut être imputée à un signal de diffusion puisque cela n'a pas été observé ni dans des régions de flamme où le pyrène n'est pas présent ni lors de mesure hors résonance. Cette décroissance biexponentielle n'apparaît qu'en condition de flamme mais se vérifie quelle que soit la hauteur de prélèvement dans la flamme (cf. Figure VI.22). Étant donné que nous n'observons pas de modification spectrale à l'excitation et à l'émission de fluorescence du pyrène, nous supposons que c'est un phénomène lié à des processus non radiatifs différents lors du couplage laser/molécule en condition de composé pur ou en condition de flamme. Ainsi, ce comportement biexponentiel pourrait provenir d'un couplage favorisé entre le niveau S_1 et les

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

proches états triplets du pyrène par ISC. Un tel comportement biexponentiel a été en effet mentionné dans l'étude de Werkhoven et al. [Werkhoven1975b] qui ont mis en évidence l'apparition d'une composante courte de quelques dizaines nanosecondes lors de l'excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ pour différentes énergies. Ils attribuent ceci à un processus de redistribution de quantum d'énergie d'un mode de vibration spécifique vers les autres modes de vibration de la molécule c'est-à-dire un processus d'IntraVR induit.

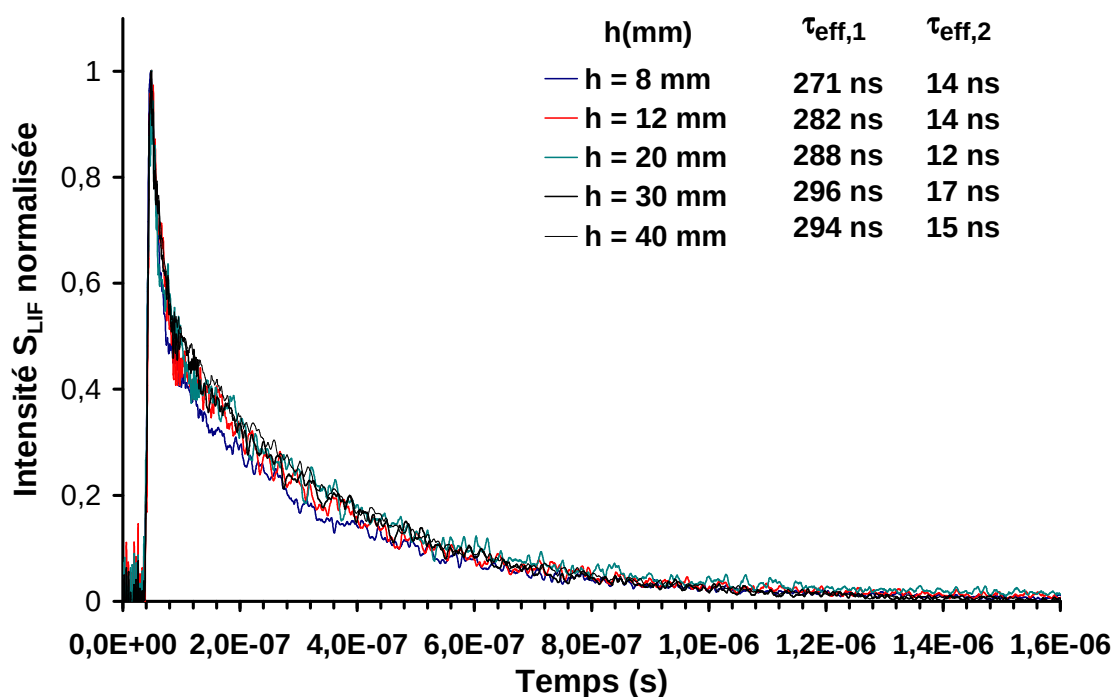


Figure VI.22 : Décroissances temporelles de la fluorescence du pyrène prélevé à différentes hauteurs dans la flamme de référence

Sachant cela, nous pouvons émettre l'hypothèse que ce phénomène pourrait être lié à un effet de température résultant d'une efficacité de refroidissement différent du pyrène en condition de flamme. Ceci dénoterait donc une sensibilité plus importante de cette espèce à son environnement gazeux lors de la phase de refroidissement du jet. La mesure de la composante longue du signal biexponentiel permet d'obtenir des valeurs augmentant graduellement de 271 à 294 ns entre 8 et 40 mm. La variation de temps de vie est plus importante que dans le cas du naphthalène, de l'ordre de 10% confirmant la sensibilité de la mesure de la fluorescence du pyrène à l'environnement gazeux et pouvant être attribuée au quenching du pyrène avec les autres espèces présentes dans la flamme. La Figure VI.22 montre que les décroissances temporelles du signal de fluorescence sont à peu près constantes quelle que soit la hauteur de prélèvement dans la flamme signifiant que les processus non radiatifs et la température de

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

refroidissement du pyrène sont constants pour chaque hauteur au dessus du brûleur. Ceci permet donc de pouvoir tracer le profil de concentration relative du pyrène en condition de flamme. La fluorescence du pyrène étant sensible à la variation de composition du milieu environnant, nous nous sommes affranchis de ce problème en utilisant la méthode d'étalonnage par ajouts dosés qui permet la calibration absolue en condition de prélèvement. Cette méthode de calibrage s'avère intéressante dans notre cas car les faibles ajouts permettent de limiter sensiblement les variations de composition des gaz.

Notons au passage que le temps de vie de fluorescence de la composante longue du pyrène extrait de la flamme est similaire à la valeur de temps de vie obtenue avec du composé pur. Le temps de vie observé pour le pyrène pur dilué dans de l'azote est inférieur à ceux obtenus par [Mangle1986], [Hermine1994] et [Borisevich19997] fournissant des temps de vie compris entre 340 et 410 ns. L'hypothèse la plus probable qui explique cette différence est un refroidissement moins efficace du jet supersonique dans nos conditions expérimentales.

III.4 Application de la méthode pour la mesure de profil de fraction molaire du pyrène en condition de flamme

III.4.1 Conditions d'obtention du profil du pyrène

La mesure des profils de concentration relative est réalisée après excitation de l'origine de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ à 320,84 nm par l'utilisation soit du spectromètre soit d'un jeu de filtres. Dans le cadre des mesures avec le spectromètre, celui-ci était réglé de manière à collecter la fluorescence sur une gamme spectrale de 20 nm centrée à $\lambda = 390$ nm, soit au pic du spectre d'émission de fluorescence du pyrène. Le dispositif expérimental utilisant le spectromètre n'étant pas suffisamment sensible pour la mesure de profil à des conditions de pression ou de richesse inférieures à celles de la flamme de référence, nous avons remplacé le spectromètre par une série de filtres afin d'accroître l'efficacité de transmission et la gamme spectrale de collection de la fluorescence du pyrène. Pour ce faire, nous avons utilisé deux filtres passe haute longueur d'onde WG 360 et WG375 ainsi qu'un filtre passe basse longueur d'onde 03 SWP 604 afin de sélectionner une gamme spectrale de collection comprise entre 375 et 450 nm, correspondant à la gamme d'émission de fluorescence du pyrène (cf. Figure

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

VI.20). Afin de nous assurer que ce changement de dispositif de collection de la fluorescence n'engendrait pas de modification des profils de pyrène, nous avons comparé les profils relatifs d'évolution du signal de fluorescence du pyrène mesurés dans la flamme de référence obtenus en utilisant le spectromètre et la combinaison de filtres. Les deux profils mesurés et normalisés par rapport à la valeur au pic de concentration sont présentés sur la Figure VI.23.

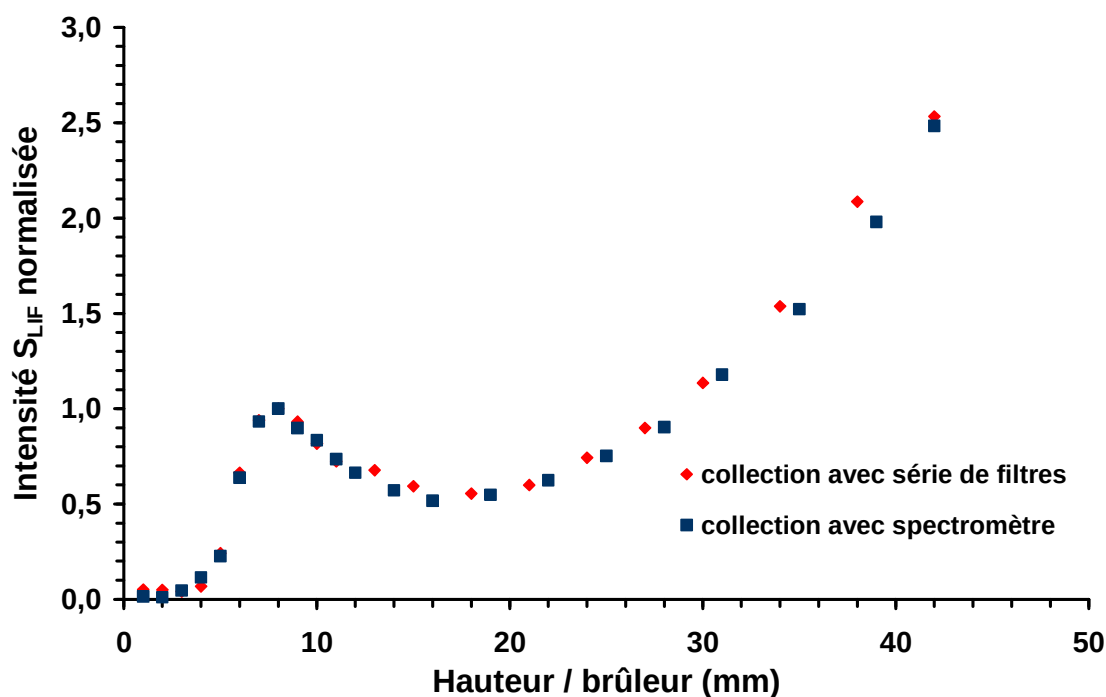


Figure VI.23 : Comparaison des profils d'évolution du signal de fluorescence du pyrène dans la flamme de référence mesuré par le biais du spectromètre (en bleu) avec celui mesuré par le biais de la série de filtre (en rouge)

Ainsi, le bon accord obtenu entre les deux mesures valide donc l'utilisation des filtres en lieu et place du spectromètre pour l'étude et la mesure des profils de fraction molaire du pyrène en condition de flamme. Le passage du spectromètre à une série de filtre nous a permis d'augmenter le gain de collection de notre dispositif d'un facteur 10.

III.4.2 Quantification des signaux de fluorescence par la méthode des ajouts dosés

Comme il a été vu dans le chapitre IV, le principe de la méthode repose sur l'ajout de concentrations connues en pyrène au pyrène issu du prélèvement dans la flamme. Pour ce faire, nous avons utilisé un dispositif très simple constituée d'une cellule chauffée à une

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

température constante et contenant du pyrène pur dans laquelle est envoyé un flux d'azote. On montre alors que si le flux de gaz porteur est suffisamment lent, la pression de vapeur de pyrène emportée par le gaz porteur correspond à sa pression de vapeur saturante à la température de la cellule. Nous avons donc défini la gamme de flux d'azote pour laquelle cette condition était vérifiée. La Figure VI.24 présente l'évolution du signal de fluorescence du pyrène emporté par le flux d'azote pour différents débits compris entre 1 et 60 mL/min.

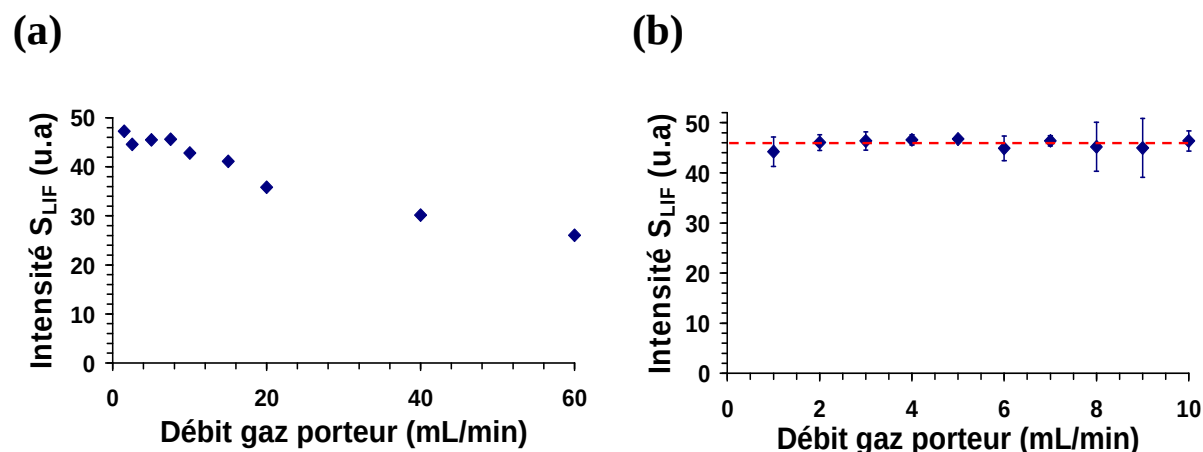


Figure VI.24 : Evolution du signal de fluorescence de la phase vapeur de pyrène emportée par le flux de gaz porteur. (a) gamme de débits étendue, (b) gamme de débits restreinte

Ainsi, il apparaît que le signal de fluorescence mesuré diminue lorsque le débit d'azote devient supérieur à 10 mL/min. Ce point important signifie qu'à partir de ce débit, toute la phase vapeur du pyrène n'est plus emportée par le flux de gaz porteur, le temps de séjour de celui-ci dans la cellule étant trop court (cf. Figure VI.24.a). Nous avons affiné ces résultats en réalisant une autre série de mesure sur une gamme de débits plus restreinte entre 1 et 10 mL/min (cf. Figure VI.24.b). Cette deuxième série de mesure montre bien que dans cette gamme de débits, le signal de fluorescence reste constant quel que soit le débit d'azote traduisant le fait que toute la pression de vapeur saturante de pyrène emportée par le gaz porteur correspond bien à sa pression de vapeur saturante à cette température. L'utilisation de cette méthode dite de saturation de gaz associée à une deuxième ligne pouvant convoier un gaz diluant permet ainsi de générer des flux de pyrène de concentrations différentes. Pour l'ensemble des expériences, la somme des débits de gaz porteur et de dilution en azote ont été ajustés de manière à obtenir un débit total d'ajout constant et égal à 20 mL/min. Avant de réaliser les mesures en condition de flamme, nous nous sommes tout d'abord attachés à

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

vérifier la linéarité de la méthode en condition de pyrène pur uniquement. Les valeurs de fraction molaire sont calculées à partir de l'équation IV.10 présenté dans le chapitre III. Nous avons estimé la valeur de la pression de vapeur saturante du pyrène dans la cellule thermostatée à 50°C d'après les travaux de Ruzicka et al. [Ruzicka1998] à $9,67 \cdot 10^{-5}$ Torr. La pression dans la buse a été maintenue constante et égale à 10 Torr pour l'ensemble des expériences. Notons que la température de la cellule est choisie de manière à générer des flux de pyrène permettant d'obtenir des fractions molaires d'ajout proches de celles attendues dans la flamme. La Figure VI.25 présente un exemple d'évolution du signal de fluorescence pour différentes fractions molaires en pyrène.

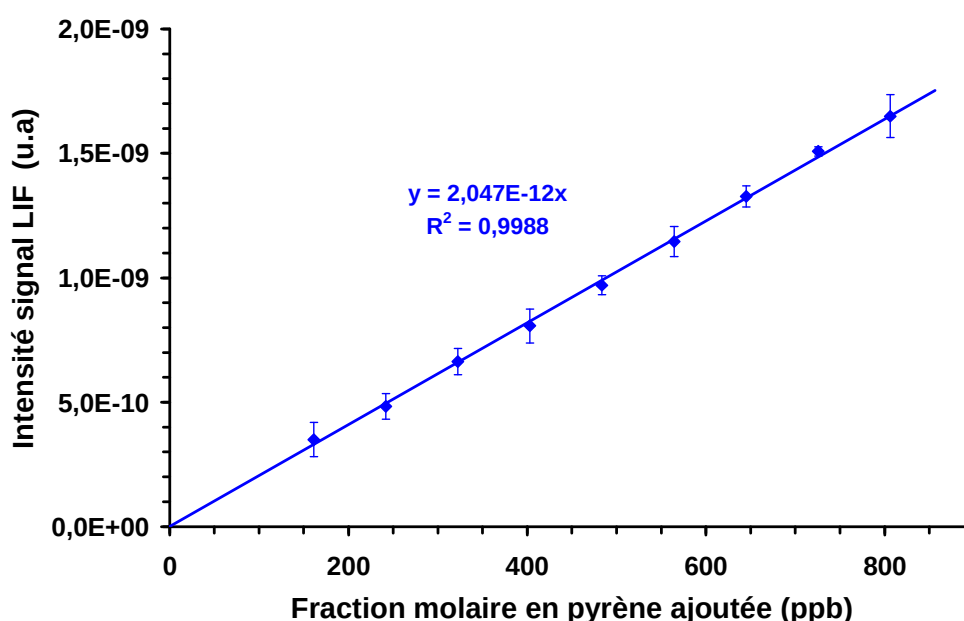


Figure VI.25 : Evolution du signal de fluorescence du pyrène en fonction de la fraction molaire en pyrène généré par le dispositif expérimental

Après s'être assuré que le signal de fluorescence évolue bien linéairement avec la fraction molaire de pyrène, nous avons réalisé des ajouts dosés directement au pyrène issu du prélèvement dans la flamme. La quantification des signaux de fluorescence par la méthode des ajouts dosés a été faite pour un prélèvement à 8mm au dessus du brûleur pour deux conditions de flamme différentes : à $\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr et $\phi = 2,32$, $P = 180$ Torr. Le calcul des fractions molaires ajoutées au prélèvement nécessite la connaissance du débit des gaz prélevés. Ce débit variant au cours du temps à cause de l'obstruction progressive de la microsonde par les particules de suie, il était nécessaire de le mesurer pour chacun des points de mesure de la droite d'étalonnage. La Figure VI.26 présente un exemple de courbe

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

d'étalonnage obtenue par la méthode des ajouts dosés dans la flamme de référence à $h = 8$ mm (pic du profil).

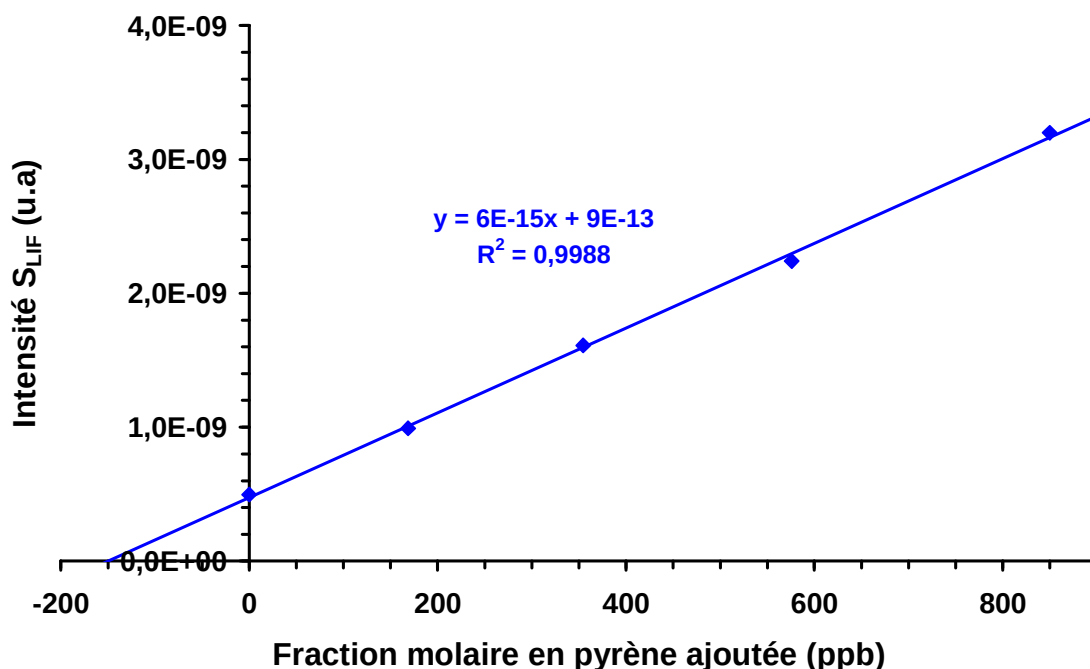


Figure VI.26 : Exemple de courbe d'étalonnage par méthode des ajouts dosés dans la flamme de référence à $h = 8$ mm

Comme dans la phase de test (pyrène pur diluée dans de l'azote), la courbe d'étalonnage est bien une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses fournit la valeur de la fraction molaire en pyrène au pic du profil. Après correction liée à la dilution due à l'ajout d'un débit supplémentaire, nous obtenons une fraction molaire en pyrène dans la flamme de référence à $h = 8$ mm de 186 ppb. L'incertitude sur la mesure de cette fraction molaire provient principalement de la variation du débit de prélèvement au cours du temps causée par l'obstruction progressive de la microsonde par les particules de suie. Cette incertitude sur la détermination de la fraction molaire est directement liée au rapport $D_{\text{prélèvement}}/D_{\text{total}}$ qui peut typiquement varier de $\pm 5\%$ lors de l'établissement d'une droite d'étalonnage par cette méthode. La méthode des ajouts dosés appliquée à la flamme $\phi = 2,32$, $P = 180$ Torr à cette même hauteur nous fournit une valeur de fraction molaire de 103 ppb. Le calcul du rapport de fraction molaire entre 200 et 180 Torr nous donne un facteur de 1,80. Ceci est en excellente concordance avec le rapport d'intensité des signaux de fluorescence

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

mesurée à ces deux pressions donnant un facteur de 1,84. Tous les profils relatifs de fluorescence ayant été normalisés par rapport au profil de la flamme de référence, nous nous sommes donc appuyés sur la valeur absolue de la fraction molaire mesurée dans la flamme de référence à $h = 8$ mm pour calibrer tous les profils dans chaque condition de flamme.

III.4.3 Profils de fraction molaire du pyrène

Les profils de fraction molaire du pyrène ont été mesurés pour une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, pour trois pressions ($P = 140, 160$ et 200 Torr) à $\phi = 2,32$ et pour trois richesses de mélange ($\phi = 2,05, 2,15$ et $2,32$) à $P = 200$ Torr. Tous les profils présentés résultent de la moyenne d'au moins deux profils expérimentaux. La Figure VI.27 présente les profils de fraction molaire en pyrène pour les flammes $\phi = 2,32$ et $2,05$ à $P = 200$ Torr. Les barres d'incertitude représentées sur le graphe correspondent à une estimation des incertitudes liées à la mesure de fraction molaire qui tient compte de l'écart type des valeurs de signaux LIF pour chaque hauteur ainsi que l'incertitude liée à la phase de quantification par la méthode des ajouts dosés. La limite de sensibilité de notre dispositif quant à la mesure du pyrène a été estimée de l'ordre de 100 ppt, ce qui représente un seuil de sensibilité dix fois plus faible que pour la détection du naphthalène. Notons qu'aucun signal de pyrène n'a pu être mesuré pour des richesses inférieures à $\phi = 2,05$ (flamme non suitée). Nous pouvons également remarquer sur ces profils qu'à la différence des mesures du benzène et du naphthalène à faible richesse ($\phi = 1,82$), la mesure du profil de pyrène à $\phi = 2,05$ n'est pas affectée par l'effet de réactivité de la microsonde de prélèvement près du poreux. Cette observation s'explique par le fait que le benzène et le naphthalène apparaissent plus tardivement (à distance au dessus du brûleur plus importante) à richesse 2,05 qu'à 1,82.

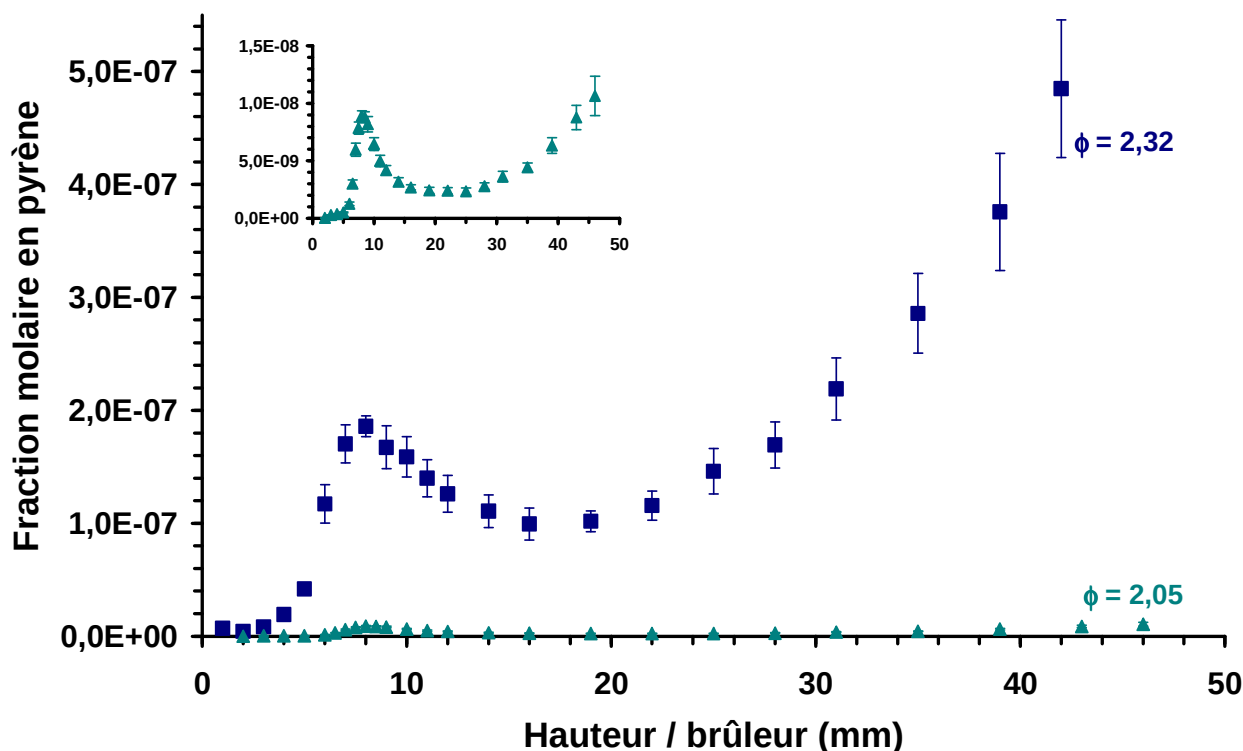


Figure VI.27 : Profils de fraction molaire du pyrène de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Profil à $\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr (en bleu). Profil à $\phi = 2,05$ et $P = 200$ Torr (en vert)

III.5 Analyse de la présence de dimères de pyrène

Nous avons évoqué dans le premier chapitre que la formation des premières particules de suie dans la phase de nucléation pourrait passer par la formation de dimères de HAP. Ces composés sont formés lors de collisions par recombinaison entre HAP de même structure, la cohésion entre ces deux HAP étant réalisée par le biais d'interaction de type Van der Waals. Plusieurs publications sur le sujet dont [Appel2001] proposent le pyrène comme premier HAP capable de former des dimères dans les flammes. Afin de comprendre le mécanisme de fluorescence des dimères, il est nécessaire de faire l'analogie avec la spectroscopie de fluorescence des excimères de HAP. Un excimère se définit comme un assemblage, sous l'effet d'une impulsion laser, d'un monomère dans son état fondamental avec un monomère excité lors de l'impulsion. Au contraire un dimère est présent initialement dans le mélange de gaz sondé. Notons au passage qu'il existe deux types d'excimère :

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

- L'excimère dynamique correspondant à un dimère associé à un état excité et dissociatif dans son état fondamental **[Biks1975]**
- L'excimère statique correspondant à un dimère associé à un état excité et non dissociatif dans son état fondamental **[Winnik1993]**

Qu'il soit dissociatif ou non, il est raisonnable de considérer la fluorescence des dimères analogue à celle des excimères. La Figure VI.28 présente un mécanisme simplifié du principe de fluorescence des excimères et du pyrène. L'excitation des dimères et excimères de pyrène mettent en jeu les mêmes transitions rovibroniques que pour les monomères de pyrène. L'émission de fluorescence des excimères et par extension des dimères est décalée spectralement par rapport à celle des monomères. Cela s'explique par une différence de courbe d'énergie potentielle entre le monomère et les complexes qui, pour ce dernier, font apparaître des puits de potentiel par effet de stabilisation de sa structure (énergie de cohésion). En conséquence, les écarts énergétiques entre niveaux électroniques étant plus faibles, l'émission de fluorescence des dimères et excimères s'étend sur une gamme spectrale décalée vers les hautes longueurs d'onde.

Notons au passage que la distance entre les plans des deux monomères dans le cas d'un dimère étant plus grande que dans le cas d'un excimère, le puit de potentiel est plus profond à faible distance intermoléculaire pour l'excimère et de plus faible à plus grande distance intermoléculaire pour le dimère **[Winnik1993]**. Pour le cas du pyrène, la fluorescence de l'excimère est très large bande, sans structure, se situant dans une gamme spectrale comprise entre 450 et 550 nm **[Numata2009]**, décalé par rapport à l'émission de fluorescence du monomère se situant comme nous l'avons vu au cours de chapitre entre 360 et 450 nm.

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

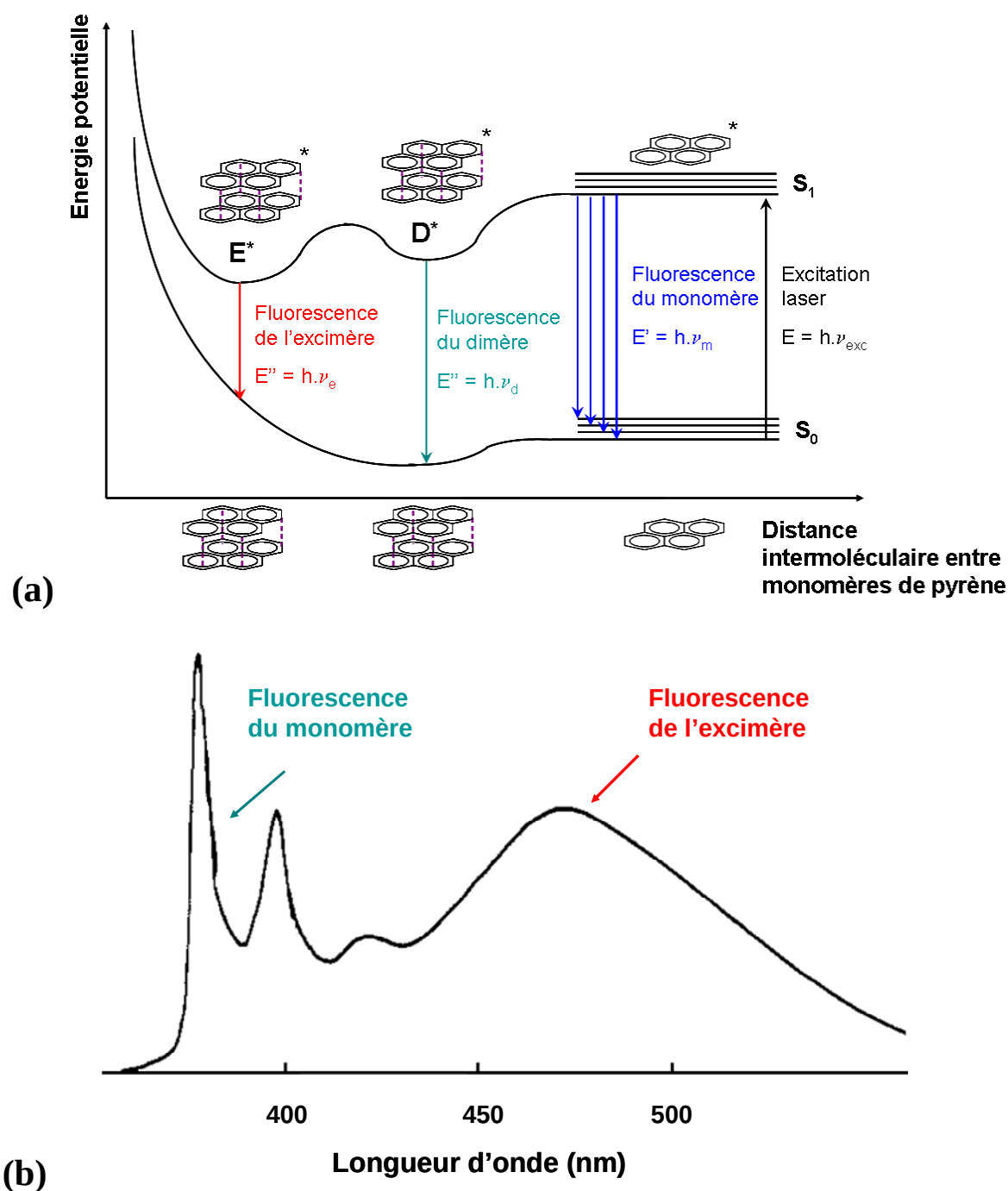


Figure VI.28 : Principe de l'émission de fluorescence des dimères et excimères [Winnick1993]. (a) exemple de diagramme d'énergie pour le cas du pyrène, (b) gamme spectrale d'émission de fluorescence du monomère et de l'excimère du pyrène (en phase liquide)

Nous avons donc réalisé la mesure de spectre de fluorescence du pyrène pour différentes hauteurs dans la flamme de référence afin de statuer sur l'existence de ce type de dimère dans cette flamme. Les spectres ont été mesurés en utilisant le réseau le moins

CHAPITRE VI : Etude spectroscopique des espèces aromatiques

dispersif (réseau 300 traits/mm blazé à 500 nm) et en collectant sur une gamme spectrale comprise entre 300 et 650 nm. La Figure VI.29 présente les spectres d'émission de fluorescence du pyrène après excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ pour différentes hauteurs dans la flamme de référence.

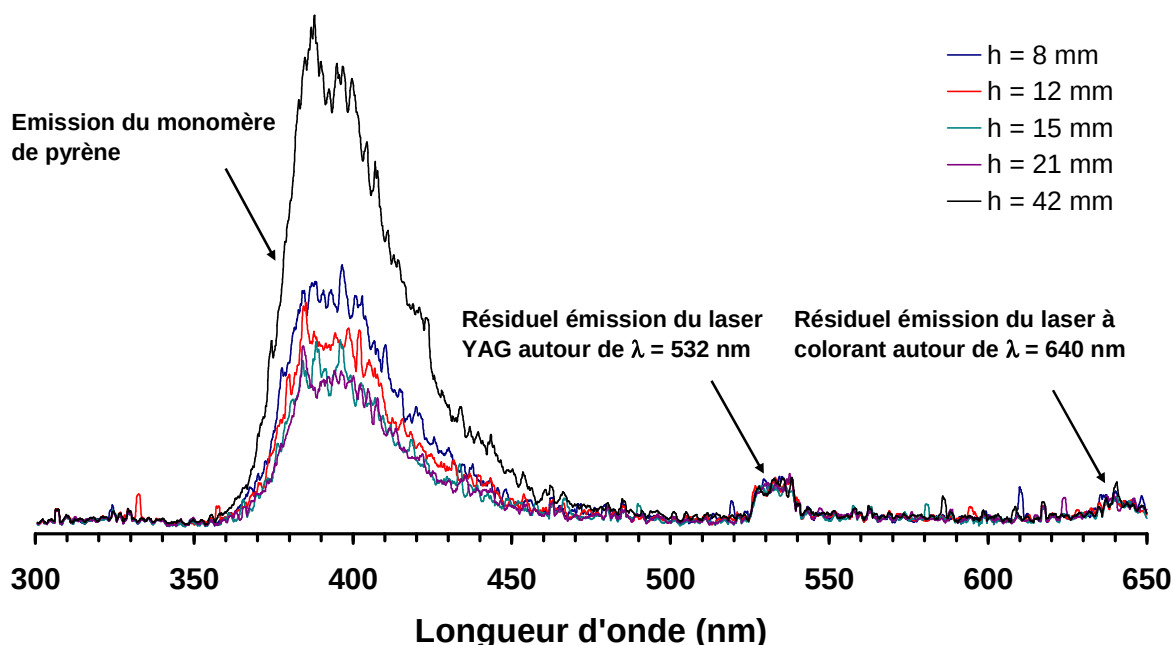


Figure VI.29 : Spectre d'émission de fluorescence du pyrène pour différentes hauteurs dans la flamme de référence après excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$

Quelle que soit la hauteur dans la flamme, nous n'avons pas observé d'émission de fluorescence d'excimères du pyrène dans cette gamme spectrale. Les deux seuls faibles pics autour de 532 et 640 nm correspondent, aux signaux résiduels du laser YAG à 532 nm et du laser à colorant autour de 640 nm. Cependant l'absence de signature spectrale de dimères de pyrène n'est pas suffisante pour exclure totalement son existence dans la flamme. En effet, un manque de sensibilité de notre dispositif expérimental au regard de la quantité de dimères de pyrène potentiellement mesurable pourrait expliquer cette absence de signal. Cela pourrait également provenir des conditions expérimentales de mesure à savoir un prélèvement des espèces par sonde et refroidissement par jet supersonique pouvant altérer les dimères ayant des liaisons faibles de type Vander Waals. Ceci dit, cette expérience vient corroborer le récent travail de Sabbah et al. [Sabbah2010] qui ont expérimentalement montré l'impossibilité de stabilisation du dimère de pyrène d'un point de vue thermodynamique dans les conditions de température de flamme.

IV Conclusion

La mesure du signal de fluorescence par LIF en jet froid nous a permis de pouvoir réaliser la mesure sélective et quantitative des profils de fraction molaire de trois espèces aromatiques : le benzène, le naphtalène et le pyrène. Ce type de mesure a nécessité quelques précautions particulières en termes d'excitation et d'émission de fluorescence afin de s'assurer de l'aspect sélectif de notre méthode constituant son principal atout. L'obtention de valeurs absolues de fractions molaires a été obtenue par deux méthodes de calibrage bien adaptées à nos gammes de fraction molaire rencontrées dans nos conditions de flamme. Il s'avère que les profils mesurés dans nos conditions de flamme sont bien résolus spatialement, avec des valeurs de concentrations peu dispersées mettant en évidence la bonne sensibilité de notre dispositif expérimental pour la mesure de ces espèces. Ainsi, ce dispositif est capable de mesurer des fractions molaires en condition de flamme de l'ordre du ppm pour le benzène, du ppb pour le naphtalène et de la centaine de ppt pour le pyrène.

Chapitre VII : Analyse des espèces aromatiques et des suies mesurées dans les flammes de méthane

Ce chapitre a pour objectif de présenter les principaux résultats obtenus dans ce travail pour la mesure d'espèces aromatiques et des particules de suie formées dans les flammes de méthane à basse pression. A partir de l'analyse qualitative des profils d'espèces mesurées, l'influence de la pression et de la richesse sur la formation des HAP et des particules de suie a pu être extraite.

I Synthèse des résultats expérimentaux

Dans le cadre de cette étude, nous avons mesuré les profils de fraction molaire de benzène, de naphthalène et de pyrène pour quatre conditions de pression ($P = 140, 160, 180$ et 200 Torr) à $\phi = 2,32$ et pour quatre richesses de mélange ($\phi = 1,82, 2,05, 2,15$ et $2,32$) à $P = 200$ Torr. Outre les profils mesurés par LIF en jet froid, nous avons également réalisé la mesure de profils de fraction volumique de suie par LII in situ pour ces mêmes conditions de flamme.

Les Figure VII.1 et Figure VII.2 présentent l'ensemble des profils pour l'analyse en pression et en richesse obtenus au cours de ce travail. Nous y avons également incorporé les profils de température obtenus grâce à la technique de fluorescence à deux couleurs (Two Line Absorption Fluorescence (TLAF)) dans le cadre d'une collaboration avec Ian Burns **[Burns2011]** dont le principe repose sur l'excitation laser de deux transitions de l'atome d'indium injecté sous forme de chlorure d'indium dans la flamme.

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

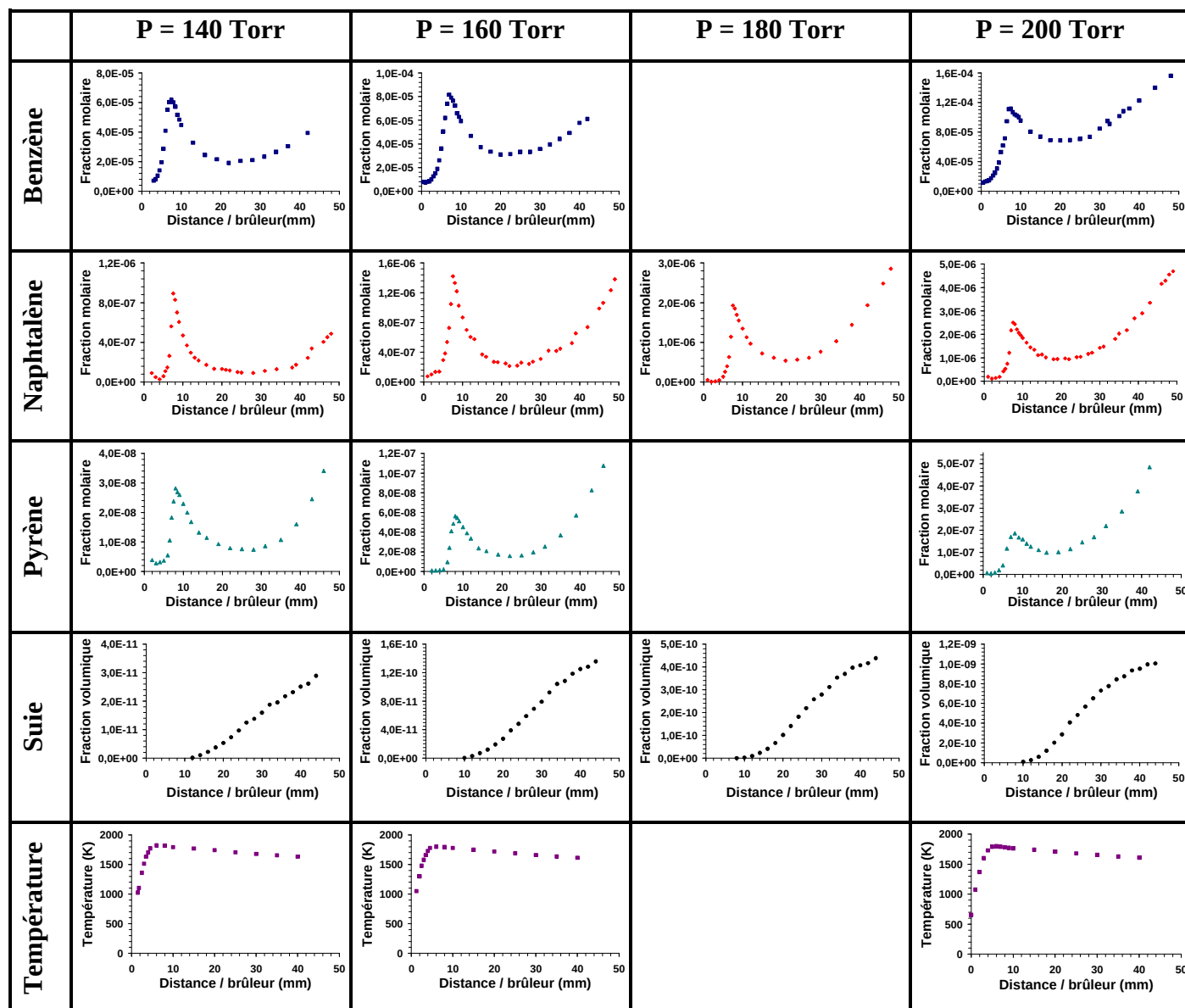


Figure VII.1 : Profils de fraction molaire des espèces aromatiques, profils de fraction volumique de suie et profils de température mesurés pour différentes pressions à $\phi = 2,32$.

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

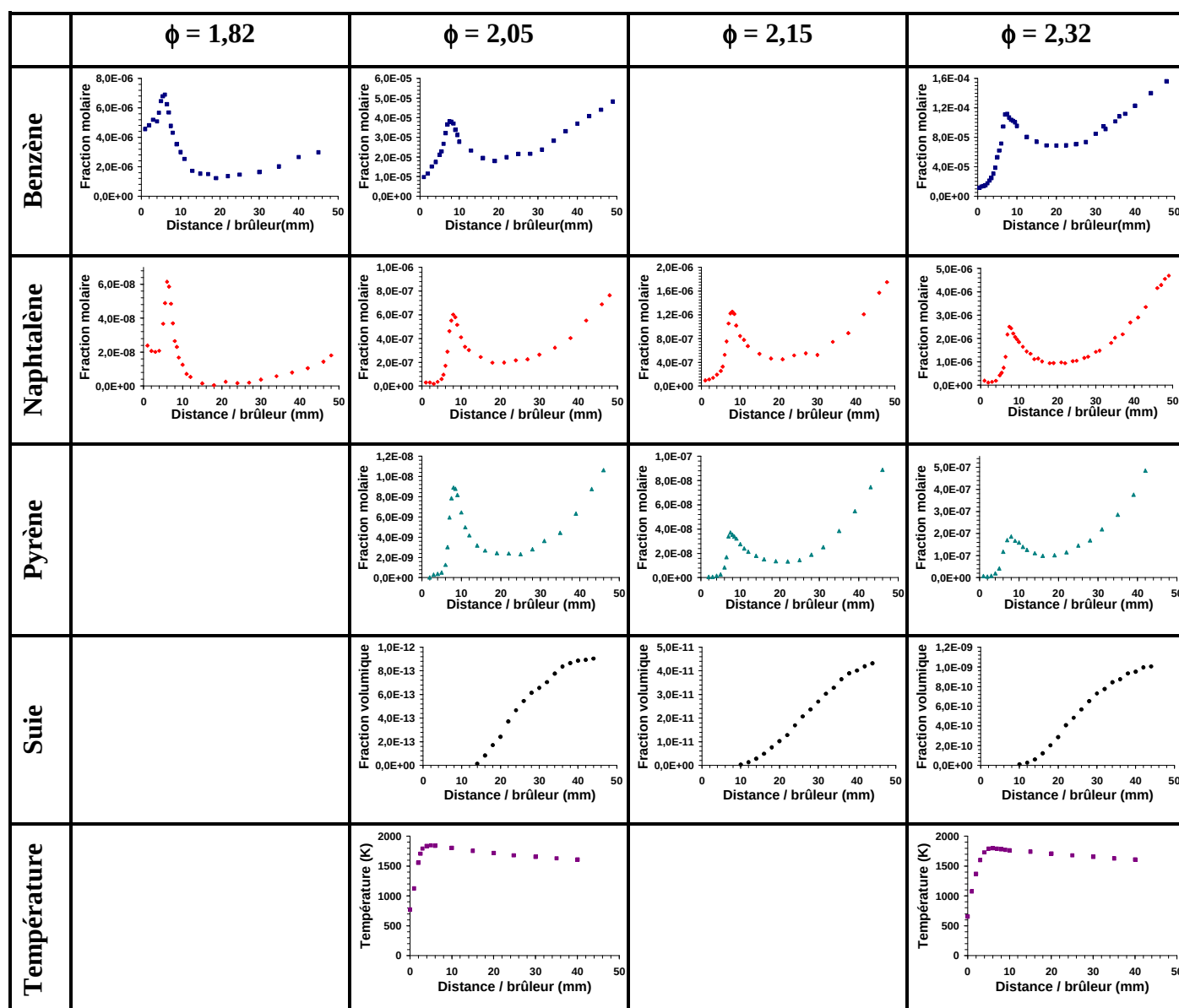


Figure VII.2 : Profils de fraction molaire des espèces aromatiques, profils de fraction volumique de suie et profils de température mesurés pour différentes richesses de mélange à $P = 200$ Torr.

Les profils de fraction molaire des trois espèces aromatiques sondées, quelles que soient les conditions de pression et de richesse, ont une forme globale complexe comportant deux zones de formation et une zone de consommation. La forme complexe de ces profils a déjà été observée (mais de manière moins prononcée au niveau du pic dans la zone réactionnelle) dans d'autres travaux de la littérature notamment [Bockhorn1983], [Homann1985], [Harris1988], [Ciajolo1994], [Ciajolo1996], [Melton2000] ou [Wu2006b] (cf. chapitre II). Globalement, les profils obtenus se divisent en trois régions principales, présentées sur la Figure VII.3 :

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

- Une première zone (région I) de formation rapide dans laquelle la concentration augmente très rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale formant un pic de concentration. Nous pouvons noter que la position du maximum a tendance à se déplacer vers les gaz brûlés lorsque la taille de l'espèce aromatique augmente, conformément au mécanisme HACA évoqué dans le premier chapitre régissant la formation des HAP dans la flamme.
- Une deuxième zone (région II) correspondant à la consommation de ces espèces jusqu'à un seuil minimum formant un équilibre en fin de zone réactive. Les deux premières zones évoquent donc plutôt un profil d'espèce intermédiaire où le benzène, le naphthalène et le pyrène semblent consommés au profit d'autres espèces. Notons que cette zone de consommation d'espèces aromatiques coïncide avec la zone de formation des premières particules de suie (cf. Figure VII.3).
- Une troisième zone (région III) caractérisée par une réaugmentation de la concentration de ces trois espèces dans la zone des gaz brûlés. Cette troisième région caractérise bien un profil de formation de produit de réaction. Étant données les très faibles concentrations en espèces oxydantes telles que O_2 et OH (cf. Figure VII.10) dans cette zone, celle-ci peut être considérée comme une zone de pyrolyse des hydrocarbures imbrûlés dont l'acétylène, supposé présent en grande quantité dans cette région de la flamme.

Notons également que l'ordre de grandeur de la fraction molaire mesurée varie sensiblement selon l'espèce étudiée. En effet, l'observation de l'évolution de la fraction molaire de ces espèces au niveau du pic dans la première zone met en évidence que la fraction molaire du pyrène est trois ordres de grandeur plus faible que celle du benzène et un ordre de grandeur plus faible que celle du naphthalène.

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

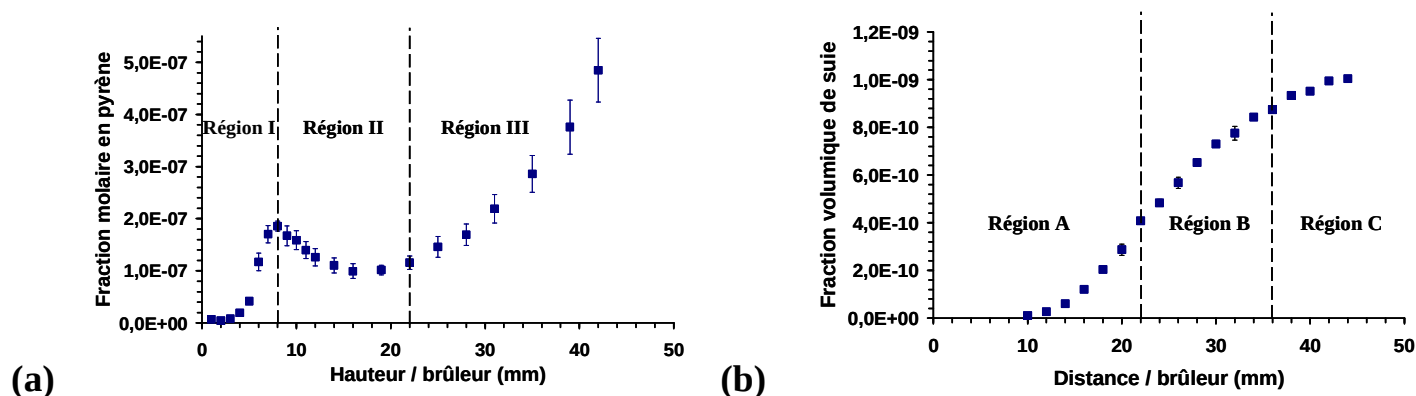


Figure VII.3 : Profil de fraction molaire en pyrène (a) et de fraction volumique de suie (b) de la flamme de référence ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr)

Concernant les particules de suie, le profil de fraction volumique a une forme globale également constituée de trois zones principales (cf. Figure VII.3), décrite plus précisément dans le paragraphe III. Une première zone (région A) d'apparition des particules de suie autour de 10-12 mm avec une augmentation très intense correspondant à la phase de nucléation évoquée dans le premier chapitre. Cette zone de nucléation des suies est décrite avec une très bonne résolution spatiale dans nos flammes à basse pression contrairement aux études en flammes atmosphériques caractérisées par une zone réactionnelle plus fine. Notons que l'optimisation de la collecte de l'émission d'incandescence a également contribué à décrire finement les premiers instants de nucléation ($h \approx 10$ mm). Les deux autres zones du profil de fraction volumique de suie ont une forme analogue à celles observées dans d'autres études de flamme à basse pression [Bockhorn1984], [Appel1996], et à pression atmosphérique [Ciajolo1996], [Xu1997], [Melton2000], [Hadeef2010]. La deuxième zone (région B) se caractérise par une augmentation quasi-linéaire de f_v avec la hauteur que nous attribuons à la phase de croissance des particules de suie. Aux alentours de 36 mm (dans la flamme de référence), l'augmentation de f_v devient de plus en plus faible jusqu'à tendre vers une valeur seuil. Cette zone (région C) caractérise la dernière étape de formation des suies qui est une phase de coagulation/agrégation des particules de suie dans laquelle les particules primaires ayant atteint une certaine taille vont s'agglomérer entre-elles pour former des agrégats de suie.

La réaugmentation de la fraction molaire d'espèces aromatiques dans la zone de postcombustion a été analysée d'un point de vue cinétique et il apparaît que la remontée en

 CHAPITRE VII : Analyse des résultats

concentration des espèces aromatiques est très liée aux conditions de température. Ainsi, Harris et al. [**Harris1988**] ont montré que le profil de fraction molaire du benzène est très sensible à la température de flamme, particulièrement au niveau de la troisième zone dans laquelle la concentration réaugmente dans les gaz brûlés. Il attribue l'évolution des quantités de benzène dans la zone des gaz brûlés à un équilibre entre deux réactions :



Ces auteurs mettent en évidence que la réaction VII-2 s'inverse pour des températures inférieures à 1700 K favorisant la formation de benzène et provoquant une accumulation progressive de celui-ci dans la zone des gaz brûlés. Plus récemment, Ciajolo et al. [**Ciajolo1996**] corroborent cette conclusion en étudiant trois flammes d'éthylène caractérisées par trois profils de température différents mais avec un ratio C/O identique. Ils ont ainsi pu observer que le benzène et les HAP sont totalement consommés dans la zone des gaz brûlés de la flamme la plus chaude alors que pour les deux autres une réaugmentation des HAP apparaît. Ils expliquent cet effet par une oxydation des espèces aromatiques plus efficace dans la flamme la plus chaude consommant celles-ci et empêchant leur augmentation dans la zone des gaz brûlés.

Comme il a été observé précédemment, les profils de fraction molaire du benzène, du naphtalène, du pyrène et de fraction volumique de suie présentent une certaine corrélation. En effet, nous pouvons observer que les suies apparaissent dans une région où les concentrations en espèces aromatiques diminuent jusqu'à un certain équilibre. Cela suggère donc que la formation des particules de suie dans la zone de nucléation passe par une consommation des espèces aromatiques type HAP, cohérent avec le mécanisme de formation des suies par le biais de formation de clusters de HAP évoqué dans le premier chapitre. Notons également que la réaugmentation des fractions molaires en benzène, naphtalène et pyrène débute dans une gamme de hauteurs au dessus du brûleur correspondant à la zone de croissance des particules de suie. Cela suggère donc que le mécanisme de formation des HAP se poursuit en parallèle à celui de la croissance des suies. Ces observations peuvent être complétées avec les travaux de Faccinnetto et al. [**Faccinnetto2009**] réalisés dans ces mêmes conditions de flamme. Par utilisation de la technique de désorption laser, d'ionisation laser et de spectrométrie de masse à temps de vol (Laser Desorption / Laser Ionization / Time of Flight Mass Spectrometer

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

(LD/LI/TOFMS)), il compare les spectres de masse d'échantillons prélevés par microsonde avec un filtre en borosilicate et avec un filtre de borosilicate recouvert de charbon actif à différentes hauteurs dans la flamme de référence (cf. Figure VII.4). Le filtre en borosilicate permet de collecter les particules de suie et les HAP adsorbés à leur surface alors que le filtre recouvert de charbon actif permet une collection simultanée des suies, des HAP adsorbés et des HAP en phase gaz.

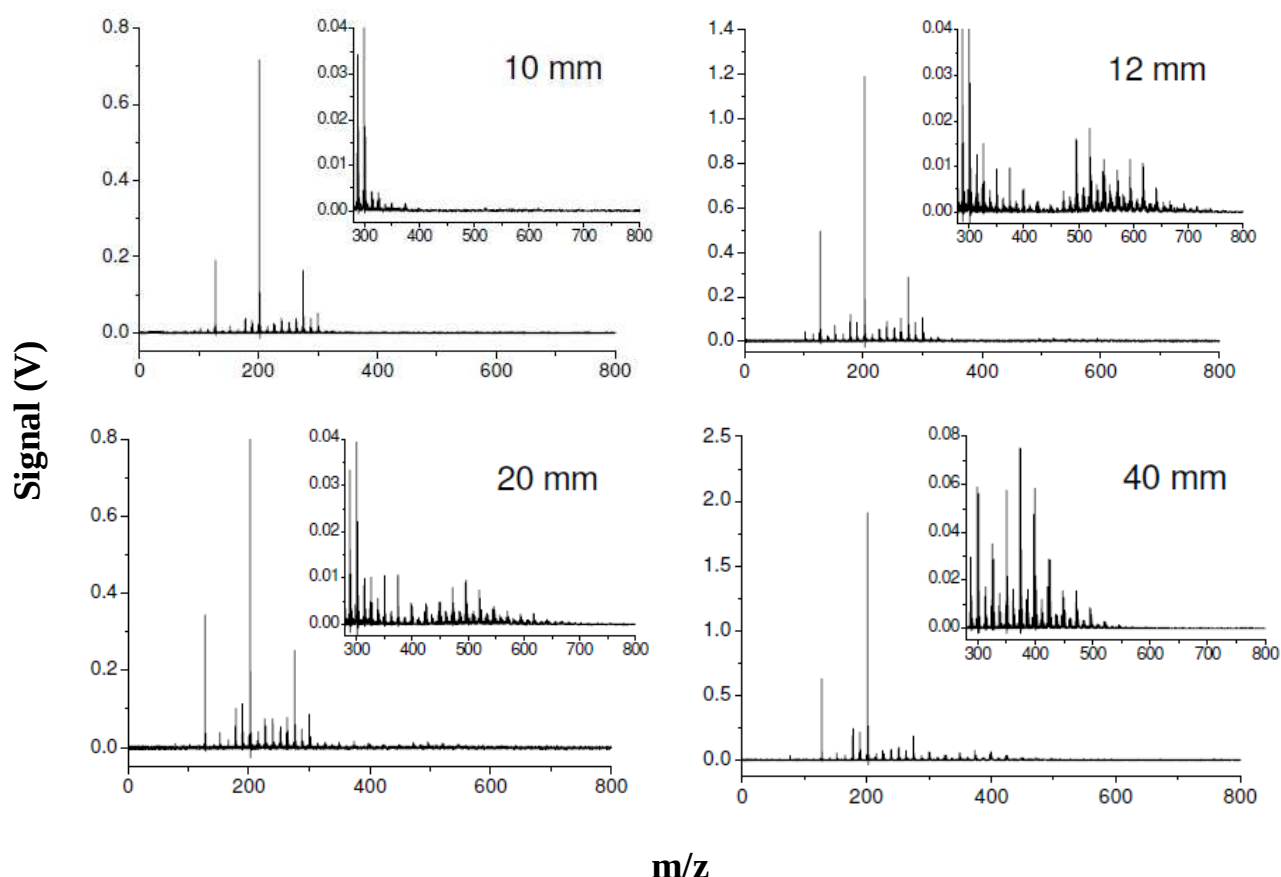


Figure VII.4 : Spectres de masse mesurés à différentes hauteurs dans la flamme de référence ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr) à partir de prélèvement déposé sur une filtre borosilicate recouvert de charbon [Faccinetto2009]

Les spectres de masse issus de prélèvements collectés sur charbon actif avant la zone de formation des suies ($h \leq 10$ mm) ne montrent que la présence de HAP de faibles masses n'excédant pas 350 u.m.a (composés de 7 à 8 cycles). L'auteur met en évidence une différence notable de ces spectres en 12 et 20 mm (cf. Figure VII.4). En effet, celui-ci observe l'apparition soudaine de HAP lourds entre 450 et 792 u.m.a à partir de 12 mm et ce jusqu'à 20

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

mm. À partir de la comparaison avec des spectres obtenus sur les deux types de filtre, les HAP lourds sont attribués à des HAP présents dans la phase gaz **[Faccinetto2011]**. Il met ainsi en évidence que les HAP lourds se forment dans la zone de nucléation des particules de suie (région A visualisée sur Figure VII.3) et en conclut une corrélation entre le processus de formation des HAP lourds et la formation des premiers nucléis de suie. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer l'origine de la séquence de grandes masses observée entre 12 et 20 mm. La première suppose que les HAP lourds sont formés par des réactions de surface analogues au mécanisme HACA de petites molécules et de radicaux en présence de particules de suie jeunes. La seconde suggère une réaction entre HAP de faibles masses dans laquelle les suies naissantes jouent le rôle d'intermédiaires (catalyseurs). Ces deux hypothèses mettent donc en avant le rôle des particules de suie naissantes dans le processus de croissance des HAP lourds.

Nos résultats obtenus par LIF en jet froid et LII in situ couplés aux résultats de A. Faccinetto **[Faccinetto2011]** par LD/LI/TOFMS permettent en définitif d'affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la formation des particules de suie. Ces résultats semblent conforter l'hypothèse que les HAP de faibles masses (< 350 u.m.a) sont à l'origine de la formation des premiers nucléis de suie, selon probablement un processus de dimérisation des HAP évoqué dans le chapitre I et corrélé par nos profils de fraction molaire d'espèce et de fraction volumique de suie. En parallèle, les mesures par LD/LI/TOFMS mettent en évidence que la formation des premiers nucléis de suie semble être liée à celle des HAP lourds, absents avant l'apparition des premières suies. Ensuite, ces HAP lourds sont consommées lors de la phase de croissance en taille des particules de suie (région B visualisée sur Figure VII.3) et participent donc à ce mécanisme de maturation des particules de suie. En parallèle, nous observons une augmentation des concentrations en benzène, naphtalène et pyrène (région C visualisée sur la Figure VII.3) dans la zone de croissance en taille des particules de suie suggérant que ces espèces, n'étant plus oxydées et ne participant pas à la croissance en taille des suies, continuent de se former par le biais du mécanisme HACA et s'accumulent progressivement dans les gaz brûlés.

Pour conclure, notons que nous pouvons également, outre l'analyse des résultats, apprécier la qualité des profils obtenus ne montrant qu'une très faible dispersion des points expérimentaux et noter également l'excellente sensibilité des techniques mises en œuvre

 CHAPITRE VII : Analyse des résultats

capables de mesurer sélectivement des espèces aromatiques de fraction molaire inférieure au ppb et des fractions volumiques de suie inférieures au ppt.

II Influence de la pression et de la richesse sur la formation des espèces aromatiques et des particules de suie

II.1 Etudes sur l'effet de la pression

La formation des espèces aromatiques et des particules de suie est très dépendante des conditions de flamme à savoir, la nature du combustible, la richesse du mélange, et la pression. A notre connaissance, aucune étude sur les espèces aromatiques ne traite de l'influence de la pression. Cependant, l'influence de ce paramètre sur la formation des particules de suie a déjà été considérée dans d'autres travaux de la littérature. Ainsi, **[Bockhorn1984]** dans une étude de flammes de prémélange de propane et d'acétylène stabilisée à basse pression a mis en évidence que la fraction volumique de suie augmente avec la pression selon une loi empirique de type puissance de la forme :

$$f_v^\infty = K_i P^{m_i} \quad \text{équation VII-3}$$

avec f_v^∞ : la fraction volumique de suie maximale

K_i : un facteur de corrélation

m_i : le facteur de sensibilité des suies à la pression

A partir de ses résultats, il indique, que pour une gamme de pression comprise entre 112,5 et 400 Torr (150 à 400 mbar), la fraction volumique de suie augmente avec un facteur de sensibilité $m_i = 2$. Böhm et al. **[Bohm1988]** ont étudié la formation des suies à haute pression (1 à 5 bar) dans des flammes de prémélange d'éthylène et de benzène. Les auteurs ont montré que dans cette gamme de pression l'augmentation de fraction volumique de suie augmente selon cette loi de puissance avec $m_i = 2$ pour ces deux types de flamme. La même dépendance en pression de f_v^∞ est également observée dans les travaux de **[Bonig1990]** sur une flamme plate de prémélange d'éthylène pour des pressions inférieures à 10 bars ainsi que dans les travaux de **[Liu2006]** dans une flamme de diffusion méthane/air entre 5 et 40 atm.

 CHAPITRE VII : Analyse des résultats

Notons enfin que [McCrain2005], étudiant la formation des suies dans les flammes de méthane et d'éthylène entre 1 et 25 bar, montre une dépendance en $m_i = 1,2$ pour la flamme de méthane entre 1 et 25 bars contre $m_i = 1,7$ dans une flamme d'éthylène entre 1 et 16 bars mettant ainsi en évidence l'effet de la structure du combustible sur cette loi de puissance.

II.2 Etudes sur l'effet de la richesse

Outre l'effet de pression, l'influence de la richesse a également fait l'objet de recherches afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur la formation des suies. Ainsi, [Haynes1982], [Bockhorn1984], [Bohm1988] et [Bonig1990] montrent que la dépendance en richesse à pression constante suit également une loi empirique de type puissance de la forme :

$$f_v^\infty = [C/O - C/O_{\text{crit}}]^{n_i} \quad \text{équation VII-4}$$

avec C/O_{crit} : le ratio carbone/oxygène minimal d'apparition des particules de suie

n_i : le facteur de sensibilité à la richesse

Plus récemment, une étude de [Hade2010] sur une flamme d'éthylène à pression atmosphérique introduit une loi de puissance faisant intervenir le rapport d'équivalence :

$$f_v^\infty = [\phi - \phi_{\text{crit}}]^{n_i} \quad \text{équation VII-5}$$

Le Tableau VII.1 présente une synthèse des valeurs des facteurs de sensibilité de la fraction volumique de suie maximale en fonction des conditions de flamme issue de la littérature.

Références	flamme	Gamme de C/O	C/O _{crit}	Gamme de pression	n_i
[Haynes1982]	Ethylène/air		0,6	P = 1 atm	3,6
[Bockhorn1984]	Propane/air	0,7 - 0,85		150 < P < 200 mbar	4
[Bohm1988]	Ethylène/air	0,55 - 0,85	0,55	P = 1 atm	3,5 - 4
[Bohm1988]	Benzène/air		0,52	P = 1 atm	3
[Bonig1990]	Ethylène/air	0,5 - 0,9	≅ 0,5	1 < P < 10 bars	≅ 2,5
[Hade2010]	Ethylène/air	0,5 - 0,63	0,45	P = 1 atm	2,39

Tableau VII.1 : Valeurs des facteurs de sensibilité de la fraction volumique maximale à la richesse provenant de la littérature

 CHAPITRE VII : Analyse des résultats

Étonnamment, l'effet de la richesse sur la formation des espèces aromatiques n'a fait l'objet que de peu d'études. A notre connaissance, seuls Melton et al. ont examiné l'influence de la richesse sur la formation des HAP et des suies dans des flammes plates laminaires de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ [Melton1998] et $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ [Melton2000] à pression atmosphérique par couplage de la technique de GC/MS et des mesures de diffusion/extinction pour les suies. Ces auteurs ont déterminé une dépendance entre la richesse et la fraction molaire maximale des HAP de la forme :

$$X_i^{\max} = A_i \phi^{m_i} \quad \text{équation VII-6}$$

et une dépendance de la fraction volumique de suie maximale de la forme :

$$f_v^{\infty} = A_i \phi^{m_i} \quad \text{équation VII-7}$$

Le Tableau VII.2 présente une synthèse des facteurs de sensibilité obtenus par ces auteurs pour les espèces étudiées dans le cadre de cette étude.

Espèces	Flamme de méthane	Flamme d'éthane
acétylène	1,8	1,66
benzène	10,2	8,17
naphtalène	10,8	8,99
pyrène	13 ,2	12,73
fraction volumique de suie	13,0	8,79

Tableau VII.2 : Valeurs des facteurs de sensibilité des fractions molaires et de la fraction volumique maximale à la richesse provenant des travaux de [Melton1998] et [Melton2000]

II.3 Analyse des résultats en pression et en richesse

Comme nous avons pu l'observer sur les figures VII.1 et VII.2, la forme des profils et les quantités d'espèces formées sont très dépendantes des paramètres de pression et de richesse de mélange. Le Tableau VII.3 récapitule l'ensemble des valeurs obtenues au pic de chaque profil pour les espèces aromatiques et à la valeur maximale (autours de $h = 44$ mm) dans les gaz brûlés pour chaque condition de flamme.

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

Espèce	P (Torr)	ϕ	h (mm)	X_i	h (mm)	X_i
Benzène	140	2,32	7,5	$6,17.10^{-5}$	42	$3,94.10^{-5}$
	160	2,32	7,0	$8,16.10^{-5}$	42	$6,11.10^{-5}$
	200	2,32	7,5	$1,19.10^{-4}$	44	$1,39.10^{-4}$
	200	2,05	7,0	$3,81.10^{-5}$	43	$4,07.10^{-5}$
	200	1,82	6,0	$6,90.10^{-6}$	44	$2,98.10^{-6}$
Naphtalène	140	2,32	7,5	$8,92.10^{-7}$	43	$3,39.10^{-7}$
	160	2,32	7,5	$1,42.10^{-6}$	42	$7,38.10^{-7}$
	180	2,32	7,5	$1,93.10^{-6}$	42	$1,94.10^{-6}$
	200	2,32	7,5	$2,50.10^{-6}$	43	$3,35.10^{-6}$
	200	2,15	8,0	$1,25.10^{-6}$	42	$1,21.10^{-6}$
	200	2,05	8,0	$6,02.10^{-7}$	42	$5,52.10^{-7}$
	200	1,82	6,5	$5,86.10^{-8}$	42	$6,18.10^{-8}$
Pyrène	140	2,32	8	$2,81.10^{-8}$	43	$2,45.10^{-8}$
	160	2,32	8	$5,62.10^{-8}$	43	$8,25.10^{-8}$
	200	2,32	8	$1,86.10^{-7}$	42	$4,85.10^{-7}$
	200	2,15	8,5	$3,38.10^{-8}$	43	$7,47.10^{-8}$
	200	2,05	8,5	$8,79.10^{-9}$	43	$8,76.10^{-9}$
Suies	140	2,32			44	$2,89.10^{-11}$
	160	2,32			44	$1,36.10^{-10}$
	180	2,32			44	$4,38.10^{-10}$
	200	2,32			44	$1,00.10^{-9}$
	200	2,15			44	$4,32.10^{-11}$
	200	2,05			44	$9,04.10^{-13}$

Tableau VII.3 : Fractions molaires maximales atteintes au niveau du pic du benzène, du naphtalène et du pyrène ainsi que des fractions molaires et volumiques autour de $h = 44$ mm pour chaque condition de flamme étudiées

Concernant l'effet de la pression sur les profils d'espèces, les observations sont les suivantes :

- Les fractions molaires et volumiques mesurées sont sensibles à la variation de pression, des pressions plus grandes engendrant une forte hausse des concentrations en ces espèces. Ainsi, nous observons que la fraction molaire maximale au niveau du pic augmente d'un facteur 2 pour le benzène, d'un facteur 3 pour le naphtalène et d'un facteur 7 pour le pyrène dans la gamme de pression 140 - 200 Torr. La fraction volumique de suie augmente de deux ordres de grandeur dans cette même gamme de pression. L'effet de pression observé sur la formation des suies dans le cadre de nos mesures est en accord avec l'étude antérieure de [Desgroux2008] mettant en évidence que, pour une hauteur au dessus du brûleur de 30 mm, la fraction volumique de suie

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

augmente d'un facteur 12,2 entre 140 et 200 Torr contre 10,8 dans notre étude dans ces mêmes conditions.

- La position des pics de fraction molaire des trois espèces aromatiques étudiées ne varie pas avec l'augmentation de pression. De même, le seuil d'apparition des suies ne varie pas avec la pression, ni la position du maximum de température.
- L'augmentation de pression induit un élargissement des profils de fraction molaire des espèces aromatiques. Nous observons une consommation des espèces en aval de la zone réactive de plus en plus faible avec l'augmentation de pression. Ceci pourrait jouer un rôle dans la croissance de plus en plus importante des quantités de ces espèces formées dans la zone des gaz brûlés.

Outre l'effet de pression, ces espèces sont également extrêmement sensibles à la richesse du mélange. Le premier point important est que notre gamme de richesse sondée permet la génération de deux types de flamme distincts : les flammes non suitées et suitées. La limite entre ces deux types de flamme a été fixée à $\phi = 2,05$, condition de richesse limite pour laquelle nous n'observons pas de particules de suie, que ce soit visuellement (pas de couleur jaune caractéristique de l'émission naturelle d'incandescence des suies à haute température) ou expérimentalement (par l'absence de réponse LII). Notons que, compte tenu de la sensibilité de notre dispositif de mesure (limite de détection de l'ordre de la centaine de ppt), nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence la présence de pyrène pour des richesses inférieures à $\phi = 2,05$. La mise en évidence de la présence des suies est donc corrélée à celle de l'apparition du pyrène, sous réserve de la sensibilité respective des deux techniques de mesure.

Les quantités d'espèces aromatiques formées augmentent avec la richesse. Ainsi, nous observons une hausse de deux ordres de grandeur pour ces espèces lorsque la richesse passe de 1,82 à 2,32. Cette tendance est encore plus accentuée pour les particules de suie où la fraction volumique de suie augmente de quatre ordres de grandeur. Ceci peut être relié au fait que la richesse détermine la quantité de carbone disponible pour la formation de ces espèces. En effet, une augmentation de la richesse diminue l'apport en espèce oxydante limitant les réactions d'oxydation déplaçant l'équilibre en faveur de la formation de HAP et de suie. L'augmentation de richesse a également pour effet d'élargir le profil des espèces aromatiques

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

(au même titre que la pression). La diminution des quantités après le pic est plus faible et la réaugmentation dans les gaz brûlés plus intense quand la richesse augmente.

Contrairement à l'effet de la pression, la variation de richesse induit un décalage de la position du maximum de fraction molaire des espèces aromatiques et du seuil d'apparition des particules de suie. Ainsi, nous observons sur la gamme de richesse 2,05 - 2,32 que le pic apparaît plus tôt lorsque la richesse augmente, signe d'une réactivité plus importante. Ceci est d'ailleurs coïncidant avec le décalage du maximum de température et du seuil d'apparition des suies qui suivent dans ce sens. Cependant, pour le cas des flammes non suitées, la variation de position du pic varie dans le sens inverse, c'est-à-dire que la diminution de richesse induit une formation plus rapide de benzène et de naphthalène.

Sur la base des études en pression et en richesse présentées précédemment, nous avons cherché à établir dans nos conditions d'expériences une possible corrélation entre les fractions molaires de benzène, de naphthalène et de pyrène ainsi que la fraction volumique de suie avec la pression et la richesse. Pour cela, nous avons reporté sur la Figure VII.5 l'évolution de la fraction molaire maximale de ces trois espèces aromatiques et la fraction volumique de suie maximale aux alentours de $h = 44$ mm en fonction de la pression à richesse constante de 2,32 et en fonction de la richesse à une pression constante de 200 Torr.

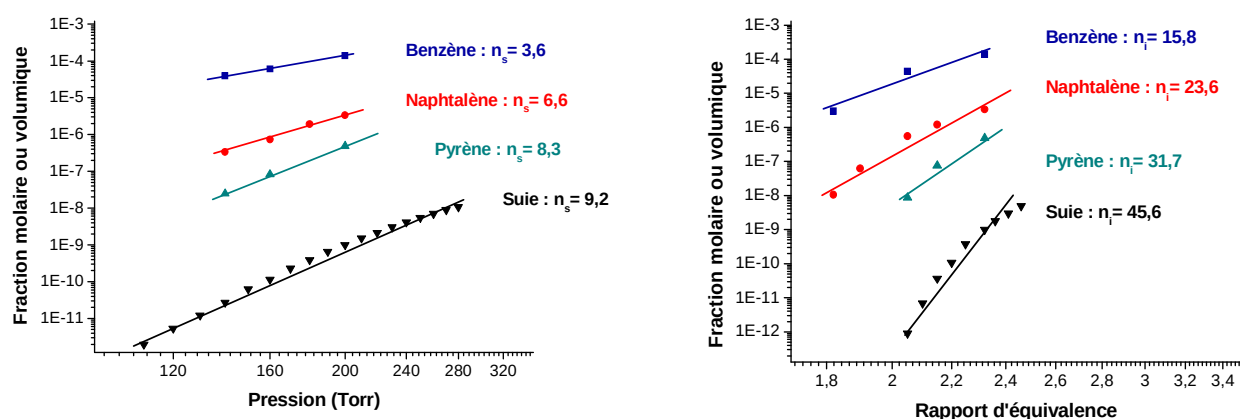


Figure VII.5 : Evolution de la fraction molaire maximale de benzène, de naphthalène, de pyrène et de la fraction volumique de suie maximale en fonction des conditions de flamme. (A gauche) Etude en fonction de la pression à $\phi = 2,32$. (A droite) Etude en fonction de la richesse du mélange à $P = 200$ Torr

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

D'après nos résultats, nous mettons en évidence que les fractions molaires des espèces aromatiques et la fraction volumique de suie augmentent avec la pression suivant une loi en P^m . Ainsi, nous mesurons sur la base de l'équation VII-3 que les facteurs de sensibilité du benzène, du naphthalène et du pyrène sont respectivement de 3,6, 6,6 et 8,3 alors que pour la fraction volumique de suie, celui-ci est de 9,2. Nos résultats mettent en évidence une sensibilité des particules de suie à la pression bien plus importante comparativement aux études de la littérature que ce soit à basse pression [Bockhorn1984] ou à plus haute pression [Bohm1988], [Bonig1990], [Liu2006], [McCrain2005] où les valeurs convergent vers un facteur de sensibilité de 2.

En ce qui concerne la richesse, plusieurs lois de puissance peuvent être utilisées (équations VII-4, VII-5, VII-6 et VII-7). Les facteurs de sensibilité obtenus sont dépendants de la zone de la flamme où ils sont déterminés. Ainsi, au niveau du pic de fraction molaire, nous trouvons expérimentalement des valeurs respectives de 11,5, 14,5 et 23,3 pour le benzène, le naphthalène et le pyrène et des valeurs de 15,8, 23,6 et 31,7 pour ces mêmes espèces dans les gaz brûlés aux alentours de 44 mm (cf. Figure VII.5). Dans ce dernier cas, notons que les valeurs sont très sensibles à la température de flamme. La dépendance de la fraction volumique de suie en fonction de la richesse est quant à elle de 45,6 à $h = 44$ mm. Les valeurs de ces facteurs, que ce soit pour les espèces aromatiques ou pour les suies, sont bien supérieures à celles observées par Melton et al. pour ces mêmes espèces à pression atmosphérique (cf. Tableau VII.2). Cependant, si nous nous basons sur l'équation VII-5 pour caractériser l'évolution de la fraction volumique de suie en fonction de la richesse nous mettons en évidence un facteur de sensibilité de 3,2 (en considérant $\phi_{crit} = 2,05$), valeur analogue à celles observées dans la littérature quelles que soient les conditions de pression et la nature du combustible (cf. Tableau VII.3).

Un des résultats importants de cette étude est que le facteur de sensibilité des espèces aromatiques à la pression et à la richesse augmente graduellement avec la taille de l'espèce et semble tendre vers les facteurs de sensibilité correspondants des particules de suie. Notons qu'il faudrait confirmer cette tendance par dosage de HAP comportant plus de 4 cycles aromatiques afin d'étudier l'évolution des facteurs de sensibilité avec la taille du HAP. Nos résultats sont en accord avec les conclusions de [Melton1998], [Melton2000] qui privilégie les espèces aromatiques type HAP, plutôt que l'acétylène, comme étant les molécules à l'origine de la formation des suies du fait de facteurs de sensibilité plus proches.

III Analyse des processus de formation des particules de suie à partir des mesures par incandescence induite par laser

III.1 Détermination de la constante de croissance des particules de suie

Nous avons vu au premier chapitre que plusieurs auteurs [**Haynes1982**], [**Bockhorn1984**], [**Homann1985**], [**Bockhorn1986**], [**Kellerer2000**] ont mis en évidence que la phase de croissance des suies par réaction de surface pouvait être interprétée de manière phénoménologique en considérant que l'augmentation de la fraction volumique de suie suit une loi cinétique de premier ordre de la forme :

$$\frac{df_v}{dt} = k_{SG} \cdot (f_v^\infty - f_v) \quad \text{équation VII-8}$$

avec k_{SG} : la constante de croissance de surface des suies (s^{-1})

f_v^∞ : la fraction volumique de suie maximale

Ainsi, Bockhorn et al. [**Bockhorn1984**] ont déterminé les valeurs de k_{SG} à partir de l'évolution de df_v/dt en fonction de f_v pour des flammes de propane et d'acétylène stabilisées à basse pression pour différentes conditions de pression, de richesse et de vitesse des gaz. Les auteurs mettent en évidence une cinétique de premier ordre conformément au processus de croissance des particules de suie décrit par l'équation VII-8 (cf. Figure VII.6). Cependant, pour des faibles valeurs de f_v ($< 30\%$ de f_v^∞), une déviation de cette tendance apparaît. Les auteurs mettent en lien ces écarts avec les grandes incertitudes sur les mesures d'extinction et une possible caractérisation de la formation des premières particules de suie lors de la phase de nucléation.

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

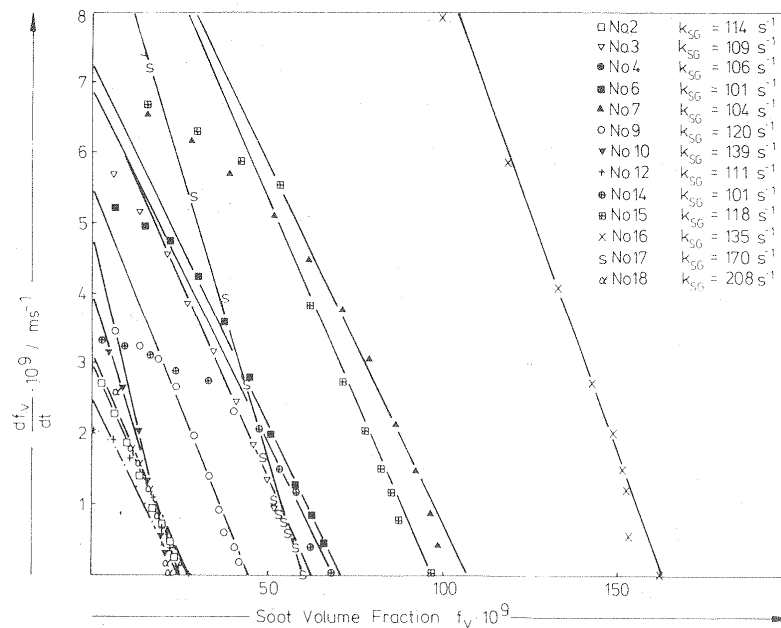


Figure VII.6 : Evolution de la dérivée df_v/dt en fonction de la fraction volumique de suie pour différentes flammes de propane et d'acétylène stabilisées à basse pression [Bockhorn1984].

Nous nous sommes inspirés de cette étude pour calculer la variation de la fraction volumique de suie en fonction du temps pour deux conditions de richesse $\phi = 2,05$ et $\phi = 2,32$ afin d'estimer le domaine spatial où les différentes étapes de formation des suies se produisent. Pour déterminer la variation temporelle de f_v , nous avons considéré les points suivants :

- L'origine des temps a été choisie comme étant le temps pour lequel apparaissent les premières particules de suie dans la phase de nucléation.
- Le temps est dérivé de l'équation $t = h/v_g$ où h est la hauteur au dessus du brûleur (m) et v_g la vitesse des gaz à la distance h ($m.s^{-1}$).
- La vitesse des gaz est dérivée de l'équation $v_g = Q_f/S_f$ où Q_f est le débit des gaz à la distance h ($m^3.s^{-1}$) et S_f la section de la flamme à la distance h (m^2).
- Le débit des gaz est calculé en considérant les conditions de pression et les variations de température dans la flamme

Les variations de section de la flamme ont été déterminées d'après des mesures d'émission propre de la flamme obtenues par des techniques d'imagerie. Les variations de température ont été prises en compte à partir des profils de température obtenus par la technique d'absorption de fluorescence à deux couleurs (Two Line Absorption Fluorescence

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

(TLAF)) dans le cadre d'une campagne de mesure en collaboration avec Ian Burns [Burns2011]. Les valeurs de fraction volumique utilisées pour le calcul de df_v/dt ont été lissées par une fonction polynomiale de 4^{ème} ordre (cf. Figure VII.7) et recalculées pour obtenir avec plus de clarté la courbe d'évolution de df_v/dt en fonction de f_v .

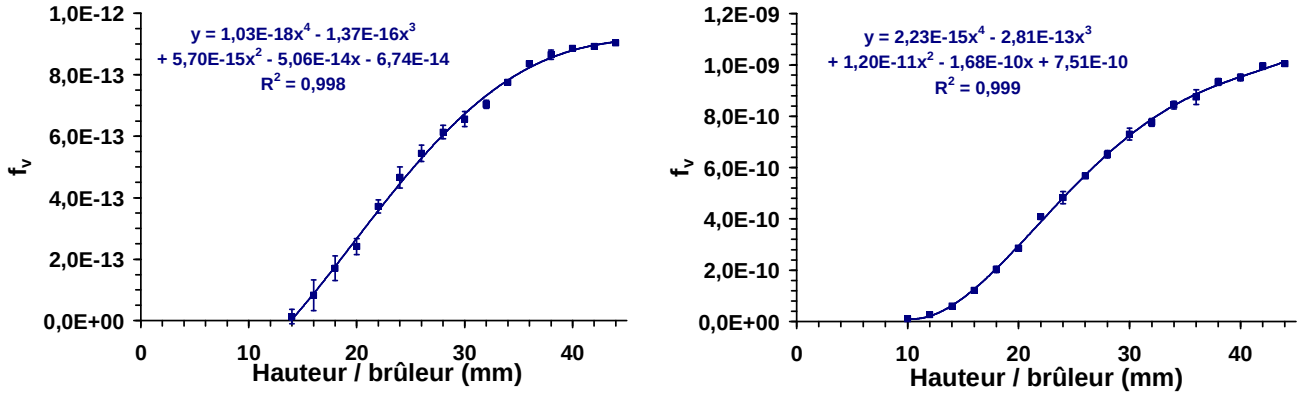


Figure VII.7 : Comparaison des profils de fraction volumique de suie expérimentaux et simulés par une fonction polynomiale d'ordre 4. (A gauche) flamme $\phi = 2,05$, $P = 200$ Torr. (A droite) flamme $\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr.

Nous avons ensuite retracé les courbes d'évolution de la fonction dérivée df_v/dt en fonction de f_v pour ces deux conditions de flamme, représentée sur la Figure VII.8.

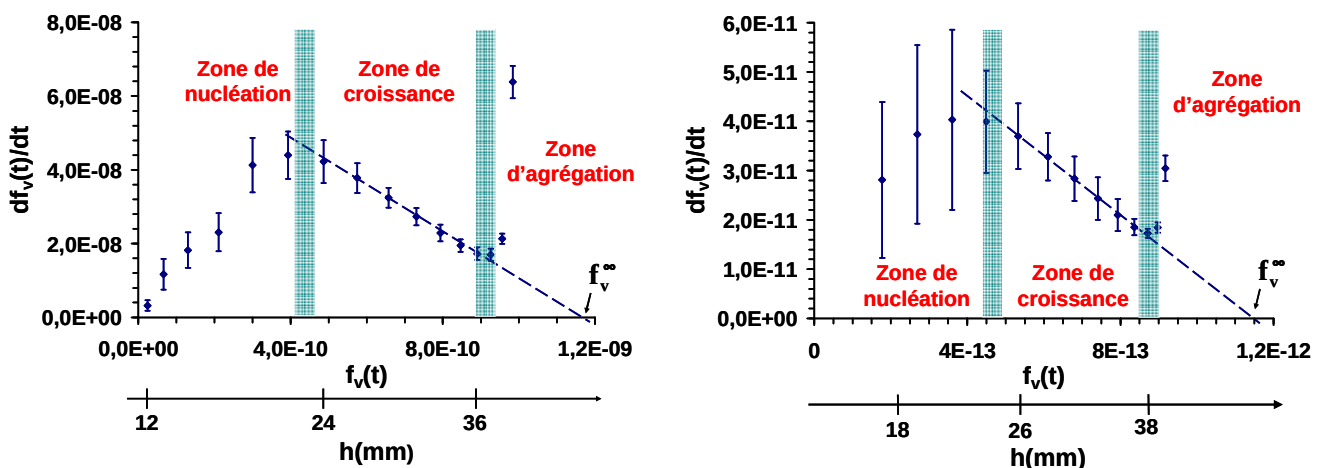


Figure VII.8 : Evolution de la dérivée df_v/dt en fonction de la fraction volumique de suie. (A gauche) flamme $\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr. (A droite) flamme $\phi = 2,05$, $P = 200$ Torr.

 CHAPITRE VII : Analyse des résultats

Les barres d'incertitude sur la dérivée de la fraction volumique de suie ont été calculées en considérant l'écart type sur la mesure du signal LII, l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées de f_v , l'incertitude sur la mesure de température par TLAf (± 41 K) et l'incertitude sur la position relative h (± 100 μm). Les évolutions de la dérivée df_v/dt en fonction de f_v obtenus dans le cadre de cette étude sont proches de celles mesurées antérieurement [Desgroux2008] dans les mêmes conditions de flamme, mais sont étendues ici à des hauteurs au dessus du brûleur supérieures à 33 mm. Ceci permet d'affiner les conclusions quant à l'attribution des étapes de formation des suies dans la flamme. Ainsi, il est possible de distinguer les différentes zones caractéristiques des mécanismes de formation des suies correspondant aux changements de pente de la fonction dérivée. Cette fonction présente trois comportements différents en fonction de la fraction volumique de suie. La première zone est caractérisée par une pente positive pour les faibles valeurs de f_v (c'est-à-dire près du poreux) jusqu'à une hauteur au dessus du brûleur proche de 22 mm. Cette zone correspond à la phase de nucléation des suies (région A de la Figure VII.3). Au cours des premiers instants de formation des suies, la Figure VII.8 indique donc que l'évolution de f_v est de type exponentiel : $f_v = A \exp[k_N t]$ où k_N peut être assimilée à une constante de nucléation des suies. Sa détermination pour la flamme de référence ($\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr) donne une valeur de $k_N = (122 \pm 50) \text{ s}^{-1}$. La deuxième zone caractérisée par une pente négative caractéristique d'une loi cinétique de premier ordre détermine la position de la zone de croissance des suies (région B de la Figure VII.3). Celle-ci se situerait donc entre 24 et 36 mm au dessus du brûleur. La deuxième rupture de pente est attribuée au passage progressif de la zone de croissance à la zone de coagulation et d'agglomération des particules de suie (région C de la Figure VII.3). La valeur de la constante de croissance des suies a été évaluée pour nos deux conditions de flamme à respectivement $k_{SG} = (61 \pm 33) \text{ s}^{-1}$ et $k_{SG} = (64 \pm 21) \text{ s}^{-1}$ pour $\phi = 2,05$ et 2,32. La constante de croissance des suies apparaît donc peu sensible à la variation de richesse dans nos conditions expérimentales, en accord avec les résultats de [Bockhorn1984] sur différentes flammes de propane et d'acétylène stabilisées à basse pression. Les valeurs de k_{SG} obtenues sont concordantes avec celles issues des travaux de Haynes et al [Haynes1982] dans une étude des suies dans une flamme éthylène/air à pression atmosphérique ($k_{SG} = 60 \text{ s}^{-1}$) ou de [Bockhorn1984] ($101 < k_{SG} < 208 \text{ s}^{-1}$).

 CHAPITRE VII : Analyse des résultats

Notons que l'extrapolation des droites df_v/dt en fonction de f_v pour $df_v/dt = 0$ conduit à la détermination des valeurs de f_v^∞ respectivement égales à $1,2 \cdot 10^{-12}$ pour $\phi = 2,05$ et $1,2 \cdot 10^{-9}$ pour $\phi = 2,32$. Ces valeurs sont proches de celles issues du calibrage des signaux LII par CRDS étant respectivement égales à $9,0 \cdot 10^{-13}$ et $1,0 \cdot 10^{-9}$. Ceci donne du crédit à la détermination expérimentale des constantes de vitesse de croissance de surface des suies.

III.2 Analyse des signaux d'incandescence induite par laser

Nous avons vu dans le chapitre V que la réponse d'incandescence induite par laser est dépendante à la fois des propriétés optiques des suies (valeur de $E(m)$) et de la fraction volumique de suie qui est fonction du nombre de particules (N_p) et de leur taille (d_p). Par ailleurs, le temps de décroissance du signal LII caractérise le temps de refroidissement des particules de suie après échauffement sous l'effet d'une impulsion laser. De ce fait, le temps de vie de décroissance du signal LII permet de caractériser la taille de particules de suie détectées à partir de la modélisation des processus de transfert s'effectuant lors de l'échauffement laser et lors du refroidissement [Lehre2003]. Dans le cadre de ce travail, cette modélisation n'a pas été réalisée. Cependant, nous pouvons caractériser qualitativement l'évolution du diamètre moyen des particules de suie le long de la flamme en suivant l'évolution des signaux de décroissance LII. Notons que cette description repose sur l'hypothèse d'une valeur constante de $E(m)$ tout le long de la hauteur de la flamme. La Figure VII.9 représente les décroissances temporelles du signal LII pour différentes hauteurs par rapport au brûleur dans la flamme de référence. Toutes les courbes sont normalisées par rapport au pic d'intensité et sont décalées temporellement pour que chaque pic d'intensité se situe à la même valeur en abscisse fixée à l'origine.

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

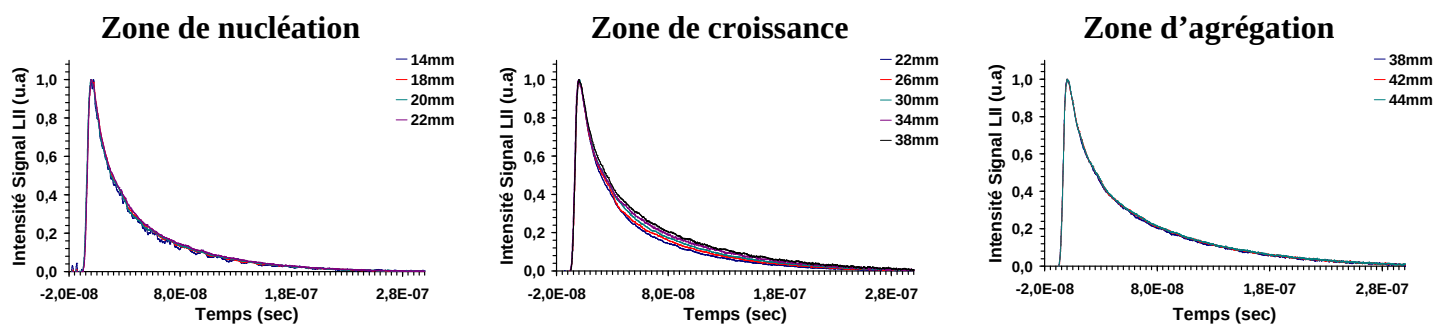


Figure VII.9 : Décroissance temporelle du signal LII à différentes hauteurs par rapport au brûleur dans la flamme de référence

Nous pouvons ainsi définir 3 zones dans la flamme caractéristiques des étapes de formation des particules de suie à partir de la description des décroissances LII. Une première région entre 14 et 22 mm au dessus du brûleur dans laquelle le temps de refroidissement ne varie pas traduisant un diamètre de particule relativement constant. Cette région peut être assimilée à la phase de nucléation des particules de suie, caractérisée par une augmentation rapide du nombre de particule (d'où l'augmentation de f_v) ayant toutes un diamètre similaire. Dans la région comprise entre 22 et 38 mm, le temps de refroidissement augmente progressivement avec la distance au brûleur suggérant un accroissement du diamètre moyen des particules de suie. Cette zone peut être attribuée à la phase de croissance en taille des particules de suie, conforme à l'équation VII.8. A partir de 38 mm, le temps de décroissance du signal LII ne varie plus indiquant la fin de croissance en taille des particules primaires de suie. Cette zone peut être assimilée à la phase d'agrégation où les particules ayant atteint une certaine taille s'agglomèrent entre-elles pour former des agrégats de suie. La cohérence des observations faites à partir des profils de fraction volumique, du calcul de la dérivée de f_v en fonction du temps et des temps de décroissance des signaux LII permet ainsi de définir spatialement les différentes étapes associées à la formation des particules de suie dans les flammes, conformément à la théorie généralement admise. A notre connaissance, cette étude est la première permettant d'identifier ces trois zones à partir de l'analyse des signaux LII.

IV Conclusion

L'ensemble de ces résultats permet d'apporter des informations qualitatives quant aux processus de formation des particules de suie et particulièrement concernant la détermination spatiale des différentes zones de la flamme concomitantes à la formation de ces espèces dans

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

les flammes. La Figure VII.10 présente la synthèse des profils de fraction molaire des trois espèces aromatiques étudiées et du profil de fraction volumique de suie pour la flamme de référence ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr). Nous avons également incorporé le profil de température effectué par TLAF [Burns2011] et le profil relatif du radical OH obtenu par LIF in situ. Notons que le profil du radical OH constitue une donnée importante en combustion puisque c'est un radical caractéristique des zones d'oxydation de la flamme. D'autre part celui-ci intervient dans les processus d'oxydation et de destruction de polluants comme les espèces aromatiques et les particules de suie.

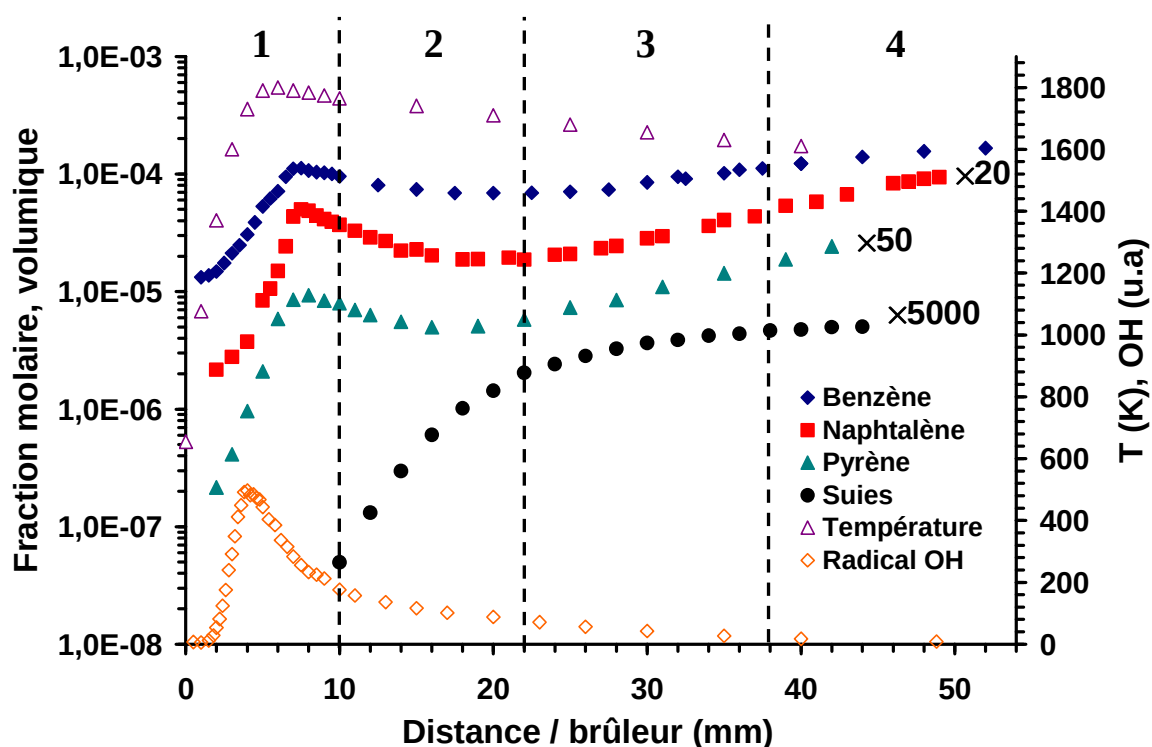


Figure VII.10 : Comparatif des profils de température et d'espèces mesurées dans le cadre de cette étude dans la flamme de référence ($P = 200$ Torr et $\phi = 2,32$)

Nous pouvons ainsi localiser précisément quatre zones réactionnelles :

- La **région 1** caractérisant la zone de formation des espèces aromatiques dans laquelle nous observons une rapide augmentation des fractions molaires en benzène, naphthalène et pyrène jusqu'à atteindre un pic de concentration en fin de zone réactive. La position du pic de fraction molaire varie selon l'espèce aromatique considérée, se

CHAPITRE VII : Analyse des résultats

décalant progressivement vers les gaz brûlés lorsque l'on passe du benzène au pyrène, conformément au processus de formation des HAP par le mécanisme HACA.

- La **région 2** comprise entre 10 et 22 mm où les fractions molaires en espèces aromatiques diminuent sensiblement jusqu'à tendre vers un équilibre. Dans cette zone apparaissent les premières particules de suie et leur fraction volumique augmente de manière exponentielle, caractérisée par une constante de nucléation égale à 122 s^{-1} dans la flamme de référence. C'est la zone de nucléation des particules de suie où les premiers nucléis de suie se forment probablement par coagulation d'espèces aromatiques type HAP.
- La **région 3** entre 22 et 38 mm dans laquelle, la fraction volumique de suie augmente de manière plus modérée alors que les quantités de benzène, naphthalène et pyrène réaugmentent progressivement. Cette région, bien mise en évidence par le calcul de k_{SG} et l'analyse des décroissances temporelles du signal LII, caractérise la zone de croissance en taille des suies.
- La **région 4** au delà de 38 mm dans laquelle les fractions molaires des espèces aromatiques continuent d'augmenter très rapidement alors que la fraction volumique de suie tend vers une valeur limite. Ceci suggère donc une zone d'agrégation des particules de suie où les nucléis formés coalescent entre eux pour former des agrégats de suie. En conséquence, ceci pourrait, en complément de l'effet de température, expliquer une partie de la réaugmentation des concentrations en benzène, naphthalène, et pyrène qui, n'étant plus consommés par la formation des nucléis de suie, s'accumuleraient progressivement dans les gaz brûlés. Etant donné qu'à ces hauteurs, nous n'observons quasiment plus de radicaux OH, les espèces oxydantes ne sont plus présentes loin du brûleur et les HAP ne sont plus consommés par réaction d'oxydation. Cela suggère donc que les espèces aromatiques sont formées plutôt par des réactions de pyrolyse.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce travail a été développé un dispositif original pour la mesure d'espèces HAP dans les flammes par LIF après leur refroidissement au sein d'un jet supersonique. Une part importante de cette thèse a été consacrée à la détermination des conditions expérimentales et techniques requises pour une utilisation optimale tant en termes de sensibilité, sélectivité et aspect quantitatif.

Nous avons ainsi pu réaliser la mesure de profils de fraction molaire de 3 espèces aromatiques, le benzène, le naphtalène et le pyrène et ce pour un grand nombre de conditions de flammes différentes (richesse et/ou pression). L'utilisation d'un tel dispositif, bien que limité de part le nombre d'espèces mesurables du fait du caractère « mono-espèce » de la méthode, permet en revanche la mesure sélective, rapide (temps réel), sensible (jusqu'à quelques centaines de ppt) et quantitative, de composés complexes et d'importance majeure pour la compréhension des mécanismes de formation des particules de suies dans les flammes. Une part importante de ce travail a été consacrée à la vérification de la sélectivité de la méthode, reposant sur la qualité du refroidissement des espèces obtenu dans le jet. Bien que seulement de l'ordre d'une centaine de degrés Kelvin, cette température mesurée dans le jet est suffisante pour permettre l'obtention de spectres suffisamment résolus, c'est-à-dire présentant des structures de raies caractéristiques des espèces HAP sondées. Nous avons ainsi montré l'intérêt de ce dispositif et les potentialités offertes par celui-ci en terme de mesures de profils de concentration de HAP et notamment de HAP moyens comme le pyrène, à la différence des méthodes type GC ou GCMS dont l'utilisation est rendu délicate pour ce type d'espèce du fait de leur propension à la condensation au cours de l'analyse.

A l'issue de ce travail, une base de données inédite a été établie, à savoir des profils quantitatifs de benzène, naphtalène, pyrène et fractions volumiques de suie, obtenus dans une large variété de flammes de méthane/oxygène/azote de différentes richesses et pressions. Les profils de fraction volumique ont été déterminés par LII et calibrés grâce à une mesure antérieure réalisée par CRDS au laboratoire.

L'ensemble de ces profils a permis de mettre à jour des corrélations qualitatives intéressantes, en attendant une phase d'analyse plus poussée à l'aide de la modélisation

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

cinétique. Quatre grandes régions correspondant à différentes zones réactionnelles au sein de la flamme ont été clairement mises évidence par le couplage de ces mesures :

- une 1^{ère} zone caractérisant la formation et la croissance des HAP
- une 2^{ème} zone définissant l'apparition et la nucléation des premières particules de suies, concomitante à la consommation des composés aromatiques
- suivie d'une 3^{ème} zone de croissance en tailles des particules ou l'on observe également une réaugmentation des fractions molaires des composés HAP
- et enfin une 4^{ème} zone, où les profils des espèces gazeuses et particulaires semblent tendre vers une valeur d'équilibre.

Ainsi ce travail, et peut-être notamment la mise évidence précise de la zone de nucléation des particules des suies dans la flamme, apporte des données expérimentales originales, difficiles d'accès par d'autres méthodes plus classiques et qui serviront de base de données dans un proche avenir pour le développement d'un modèle cinétique de formation des HAP et des suies au laboratoire PC2A.

Au regard de ces résultats et des potentialités du dispositif, nous allons bientôt orienter nos travaux vers la mesure de HAP plus lourds tels que le coronène ou l'ovalène. En effet, sur la base de travaux récents effectués au laboratoire **[Facinetto2009]**, il apparaît que ces composés, par ailleurs difficilement mesurables par les techniques usuelles, pourraient bien être la pierre angulaire entre les derniers HAP gazeux et les premières particules de suies solides et donc, se révéler d'une importance majeure pour la compréhension des mécanismes de formation des particules de suies dans les flammes. Ainsi, nous avons estimé, à partir des fractions molaires attendues de ces espèces dans nos flammes, que leur transport le long de la ligne de prélèvement dans nos conditions expérimentales (10 Torr / 150 °C) devrait être possible sans problème de condensation (pressions de vapeur estimées dans le mélange de gaz extraits inférieures à leur pression de vapeur saturante à 150 °C).

Un autre intérêt de cette méthode est que, comparativement aux techniques MBMS souvent difficiles à mettre en œuvre pour l'étude de flammes à pression atmosphérique, notre dispositif n'est pas restreint à une utilisation à pression réduite (flammes basse pression). Il a d'ailleurs été récemment testé avec succès sur différentes flammes de méthane stabilisées à 1 bar, pour lesquelles nous avons réalisé la mesure de profils de concentration de pyrène.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'étude de flammes à pression atmosphérique et plus généralement de processus de combustion dans des réacteurs atmosphérique (réacteurs auto-agités, réacteur à écoulement piston...) représente donc une voie de développement très attractive de la technique mise en œuvre.

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

 A

[Akhter1985] M. S. Akhter, A. R. Chughtai, D. M. Smith
The Structure of Hexane Soot I: Spectroscopic Studies
 Applied Spectroscopy, 39, 143-153, 1985

[Ammann1998] M. Ammann, M. Kalberer, D. T. Jost, L. Tobler, E. Rossler, D. Piguet, H. W. Gaggeler, U. Baltensperger
Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses
 Nature, 395, 157-160, 1998

[Apicella2004] B. Apicella, A. Ciajolo, A. Tregrossi
Fluorescence spectroscopy of complex aromatic mixtures
 Analytical Chemistry, 76, 2138-2143, 2004

[Appel1996] J. Appel, B. Jungfleisch, M. Marquardt, R. Suntz, H. Bockhorn
Assessment of soot volume fractions from laser-induced incandescence by comparison with extinction measurements in laminar, premixed, flat flames
 26th Symposium (International) on Combustion, 2387-2395, 1996

[Appel2001] J. Appel, H. Bockhorn, M. Wulkow
A detailed numerical study of the evolution of soot particle size distributions in laminar premixed flames
 Chemosphere, 42, 635-645, 2001

[Ashkenas1966] H. Ashkenas, F. S. Sherman
The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels (Inviscous and viscous flow in central core of supersonic free jet in wind tunnel, noting shock wave location at high Reynolds number)
 Rarefied Gas Dynamics, 2, 84-105, 1966

[Atkinson2003] R. Atkinson, J. Arey
Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review
 Atmospheric Environment, 37, 197-219, 2003

[Avouris1977] P. Avouris, W. M. Gelbart, M. A. El-Sayed
Nonradiative electronic relaxation under collision-free conditions
 Chemical Reviews, 77, 793 – 833, 1977

[Axelsson2000] B. Axelsson, R. Collin, P-E. Bengtsson
Laser-induced incandescence for soot particle size measurements in premixed flat flames
 Applied Optics, 39, 3683 – 3690, 2000

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

 B

- [Baba1971]** H. Baba, A. Nakajima, M. Aoi, K. Chihara
Fluorescence from the second excited singlet state and radiationless processes in pyrene vapour
 The Journal of Chemical Physics, 55, 2433-2438, 1971
- [Baba2009]** M. Baba, M. Saitoh, Y. Kowaka, K. Taguma, K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, Y. Ohshima, Y-C. Hsu, S. H. Lin
Vibrational and rotational structure and excited-state dynamics of pyrène
 The Journal of Chemical Physics, 131, 2009
- [Beck1980a]** S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins, R. E. Smalley
Jet-cooled naphthalene. I. Absorption spectra and line profiles
 Journal of Chemical Physics, 73, 2019-2028, 1980
- [Beck1980b]** S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins, R. E. Smalley
Jet-cooled naphthalene. II. Single vibronic level fluorescence spectra
 Journal of Chemical Physics, 74, 43-52, 1981
- [Beer1955]** Michael Beer, H. C. Longuet-Higgins
Anomalous light emission of azulene
 The Journal of Chemical Physics, 23, 1390-1391, 1955
- [Behlen1981a]** F. M. Behlen, D. B. Mc Donald, V. Sethuraman, S. A. Rice
Fluorescence spectroscopy of cold and warm naphthalene molecules: Some new vibrational assignments
 Journal of Chemical Physics, 75, 5681-5693, 1981
- [Behlen1981b]** F. M. Behlen and S. A. Rice
Intersystem crossing in cold isolated molecules of naphthalene
 The Journal of Chemical Physics, 75, 5672-5684, 1981
- [Beijerinck1981]** H. C. W. Beijerinck, N. F. Verster
Absolute intensities and perpendicular temperatures of supersonic beams of polyatomic gases
 Physica, 111, 327-352, 1981
- [Benish1996]** T. G. Benish, A. L. Lafeur, K. Taghiadeh, J. B. Howard
C₂H₂ and PAH as soot growth reactants in premixed C₂H₄-air flames
 26th Symposium (International) on Combustion, 2319-2326, 1996
- [Beretta1985]** F. Berett, V. Cincotti, A. D'Alessio, P. Menna
Ultraviolet and visible fluorescence in the fuel pyrolysis regions of gaseous diffusion flames
 Combustion and Flame, 61, 211-218, 1985
- [Biordi1977]** J. C. Biordi
Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames
 Progress in Energy and Combustion Science, 3, 151-173, 1977

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Birks1970]** J. B. Birks
Photophysics of aromatics molecules
 Edition Wiley Inter-science, London, 1970
- [Birks1975]** J. B. Birks
Excimers
 Reports on Progress in Physics, 38, 903-968, 1975
- [Bittner1981]** J. D. Bittner, J. B. Howard
Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame
 18th Symposium (International) on Combustion, 1105-1116, 1981
- [Bladh2006]** H. Bladh, P.-E. Bengtsson, J. Delhay, Y. Bouvier, E. Therssen, P. Desgroux
Experimental and theoretical comparison of spatially resolved laser-induced incandescence (LII) signals of soot in backward and right-angle configuration
 Applied Physics B: Lasers and Optics, 83, 423-433
- [Bockhorn1983]** H. Bockhorn, F. Fetting, H. W. Wenz
Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames
 Berichte der Bunsengesellschaft / Physical Chemistry Chemical Physics, 87, 1067-1073, 1983
- [Bockhorn1984]** H. Bockhorn, F. Fetting, A. Heddrich, G. Wannemacher
Investigation of the surface growth of soot in flat low pressure hydrocarbon oxygen flames
 20th Symposium (International) on Combustion, 979-988, 1984
- [Bockhorn1986]** H. Bockhorn, F. Fetting, A. Heddrich
Investigation of particle inception in sooting premixed hydrocarbon oxygen low pressure flames
 21th Symposium (International) on Combustion, 1001-1012, 1986
- [Bockhorn1994]** H. Bockhorn
Soot formation in combustion: mechanisms and models
 Bockhorn Henning Edition, Springer series in chemical physics, Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 1994
- [Bohm1989]** H. Böhm, D. Hesse, H. Jander, B. Lüers, J. Pietscher, H.G.G. Wagner, M. Weiss
The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames
 22th Symposium (International) on Combustion, 22, 403-411, 1989
- [Bonig1991]** M. Bönig, ChR. Feldermann, H. Jander, B. Lüers, G. Rudolph, H.Gg. Wagner
Soot formation in premixed C₂H₄ flat flames at elevated pressure
 23th Symposium (International) on Combustion, 1581-1587, 1991
- [Borisevich1997]** N. A. Borisevich, L. B. Vodovatov, G. G. Dyachenko, V. A. Petukhov, M. A. Semenov
Spectroscopy of pyrene cluster formed in a supersonic jet
 Laser Physics, 7, 400-402, 1997

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Bouvier2006]** Y. Bouvier
Caractérisation de Suies et de Précurseurs de Suies dans des Flammes par Incandescence Induite par Laser
 Thèse de doctorat de l'Université Lille 1, Sciences et Technologies, 2006
- [Bradley1969]** J. N. Bradley
Flame and Combustion Phenomena
 Edition Methuen & Co Ltd, 1969
- [BraunUnkhoff 1998]** M. Braun-Unkhoff, A. Chrysostomou, P. Frank, E. Gutheil, R. Lückerrath, W. Stricker
Experimental and numerical study on soot formation in laminar high-pressure flames
 27th Symposium (International) on Combustion, 1565-1572, 1998
- [Breuer1969]** G. M. Breuer, E. K. C. Lee
Fluorescence decay times of photoexcited benzene and toluene in the gas phase
 The Journal of Chemical Physics, 51, 3130-3132, 1969
- [Bruno2007]** A. Bruno, C. de Lisio, P. Minutolo, A. D'Alessio
Evidence of fluorescent carbon nanoparticles produced in premixed flames by time-resolved fluorescence polarization anisotropy
 Combustion and Flame, 151, 472-481, 2007
- [Burns2011]** I. S. Burns, X. Mercier, M. Wartel, R. S.M. Chrystie, J. Hult, C. F. Kaminski
A method for performing high accuracy temperature measurements in low pressure sooting flames using two-line atomic fluorescence
 Proceeding of the Combustion Institute, 33, 799-806, 2011

 C

- [Cain2010]** J. P. Cain, P.L. Gassman, H. Wang, A. Laskin
Micro-FTIR study of soot chemical composition-evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces
 Physical Chemistry and Chemical physics (PCCP), 12, 5206-5218, 2010
- [Callomon1966]** J. H. Callomon, T. M. Dunn, I. M. Mills
Rotational analysis of the 2600 angstrom absorption system of benzene
 Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 259, 499-532, 1966
- [Callomon1972]** J. H. Callomon, J. E. Parkin, R. Lopez-Delgado
Non-radiative relaxation of the excited $\tilde{A}^1B_{2u}$ state of benzene
 Chemical Physics Letters, 13, 125-131, 1972
- [Campargue1984]** R. Campargue
Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence
 The Journal of Physical Chemistry, 88, 4466-4474, 1984

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Castaldi1996a] M. J. Castaldi, N. M. Marinov, C. F. Melius, J. Huang, S. M. Senkan, W. J. Pit, Charles K. Westbrook

Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame

26th Symposium (International) on Combustion, 693-702, 1996

[Castaldi1996b] M. J. Castaldi and S. M. Senkan

PAH Formation in the Premixed Flame of Ethane

Combustion, Sciences and Technologies, 117, 167-181, 1996

[Cheatham1996] C. M. Cheatham, M. Huang, N. Meinander, M. B. Kelly, K. Haller, W. Y. Chiang, J. Laane

A computer-controlled apparatus for laser-induced fluorescence spectroscopy in a supersonic jet

Journal of Molecular Structure, 377, 81-92, 1996

[Chi2001] Z. Chi, B. M. Cullum, D. L. Stokes, J. Mobley and G. H. Miller, M. R. Hajaligol, T. Vo-Dinh

Laser-induced fluorescence studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) vapors at high temperatures

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 57, 1377-1384, 2001

[Chung2007] S. H. Chung, A. Violi

Insights on the nanoparticle formation process in counterflow diffusion flames

Carbon, 45, 2400-2410, 2007

[Ciajolo1994] A. Ciajolo and A. D'anna, R. Barbella, A. Tregrossi

The formation of aromatic carbon in sooting ethylene flames

25th Symposium (International) on Combustion, 679-685, 1994

[Ciajolo1996] A. Ciajolo, A. D'anna, R. Barbella, A. Tregrossi, A. Violi

The effect of temperature on soot inception in premixed ethylene flames

26th Symposium (International) on Combustion, 2327-2333, 1996

[Ciajolo1998] A. Ciajolo, R. Barbella, A. Tregrossi, L. Bonfanti

Spectroscopic and compositional signatures of pah-loaded mixtures in the soot inception region of a premixed ethylene flame

27th Symposium (International) on Combustion, 1481-1487, 1998

[Ciajolo2001] A. Ciajolo, A. Tregrossi, R. Barbella, R. Ragucci, B. Apicella, M. de Joannon

The relation between ultraviolet-excited fluorescence spectroscopy and aromatic species formed in rich laminar ethylene flames

Combustion and Flame, 125, 1225-1229, 2001

[Clairemidi2004] J. Clairemidi, P. Bréchnignac, G. Moreels, D. Pautet

Tentative identification of pyrene as a polycyclic aromatic molecule in UV spectra of comet P/Halley: An emission from 368 to 384 nm

Planetary and Space Science, 52, 761-772, 2004

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Coe1981]** D.S. Coe, B.S. Haynes, J.I. Steinfeld
Identification of a source of argon-ion-laser excited fluorescence in sooting flames
 Combustion and Flame, 43, 211-214, 1981
- [Cole1984]** J.A. Cole, J.D. Bittner, J.P. Longwell, J.B. Howard
Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames
 Combustion and Flame, 56, 51-70, 1984
- [Collura2005]** S. Collura, N. Chaoui, B. Azambre, G. Finqueneisel, O. Heintz, A. Krzton, A. Koch, J.V. Weber
Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot
 Carbon, 43, 605-613, 2005
- [Cooke1996]** W. F. Cooke, J. J. N. Wilson
A global black carbon aerosol model
 Journal of Geophysical Research, 101, 19395-19409, 1996
- [Crépin2001]** C. Crépin, A. Tramer
Site effect on radiative and non-radiative relaxation paths of naphthalene in low-temperature matrices
 Chemical Physics, 272, 227-241, 2001

 D

- [D'Alessio1992]** A. D'Alessio, A. D'Anna, A. D'Orsi, P. Minutolo, R. Barbella, A. Ciajolo
Precursor formation and soot inception in premixed ethylene flames
 24th Symposium (International) on Combustion, 973-980, 1992
- [D'Anna1994]** A. D'Anna, A. D'Alessio, P. Minutolo
Spectroscopic and chemical characterization of soot inception processes in premixed laminar flames at atmospheric pressure
 In soot formation in combustion: mechanisms and models, Bockhorn Henning Edition, Springer series in chemical physics, pringer-Verlag, Berlin, Allemagne, 83-103, 1994
- [D'Anna2004]** A. D'Anna, G. Mazzotti, J. Kent
Modeling of particulate formation in a coflowing diffusion flame
 Combustion Science and Technology, 176, 753-767, 2004
- [Decottignies2000]** V. Decottignies
Incineration des COV oxygénés, étude expérimentale et modélisation cinétique de l'oxydation de la méthyléthylcétone, de l'acétate d'éthyle et du butan-2-ol dans des flammes de méthane
 Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2000
- [DeIuliis2007]** S. De Iuliis, F. Migliorini, F. Cignoli, G. Zizak
2D soot volume fraction imaging in an ethylene diffusion flame by two-color laser-induced incandescence (2C-LII) technique and comparison with results from other optical diagnostics
 Proceedings of the Combustion Institute, 31, 869-876, 2007

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Delhay2007] J. Delhay

Développement d'un dispositif d'analyse quantitative de particules de suies par incandescence induite par laser (LII). Application à la mesure d'émissions polluantes des turbines aéronautiques

Thèse de doctorat de l'Université Lille 1, Sciences et Technologies, 2007

[Dehlay2009] J. Delhay, P. Desgroux, E. Therssen, H. Bladh, P.-E. Bengtsson, H. Honen, J. Black, I. Vallet

Soot volume fraction measurements in aero-engine exhausts using extinction-calibrated backward laser-induced incandescence

Applied Physics B: Lasers and Optics, 95, 825-838, 2009

[Desgroux2008] P. Desgroux, X. Mercier, B. Lefort, R. Lemaire, E. Therssen, J.F. Pauwels
Soot volume fraction measurement in low-pressure methane flames by combining laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy: Effect of pressure on soot formation

Combustion and Flame, 155, 289-301, 2008

[Dinh1978] T. Vo Dinh

Multicomponent analysis by synchronous luminescence spectrometry

Analytical Chemistry, 50, 396-401, 1978

[Dobbins1998] R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, H.-C. Chang

The evolution of soot precursor particles in a diffusion flame

Combustion and Flame, 115, 285-298, 1998

[Doering1969] J. P. Doering

Low-energy electron-impact study of the first, second, and third triplet states of benzene

The Journal of Chemical Physics, 51, 2866-2870, 1969

[Dolinova2006] J. Dolinova, R. Ruzicka, R. Kurkova, J. Klanova, P. Klan

Oxidation of aromatic and aliphatic hydrocarbons by OH radicals photochemically generated from H₂O₂ in ice

Environmental Science & Technology, 40, 7668-7674, 2006

[Donaldson1998] K. Donaldson, W. MacNee

The mechanism of lung injury caused by PM₁₀

Issues in Environmental Science and Technology, 10, 21-32, 1998

 E

[Eckbreth1977] A. C. Eckbreth

Effects of laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics

Journal of Applied Physics, 48, 4473-4479, 1977

[Ergut2007] A. Ergut, Y. A. Levendis, H. Richter, J. B. Howard, J. Carlson

The effect of equivalence ratio on the soot onset chemistry in one-dimensional, atmospheric-pressure, premixed ethylbenzene flames

Combustion and Flame, 151, 173-195, 2007

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Esteve2004] W. Esteve, H. Budzinski, E. Villenave
Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles
 Atmospheric Environment, 38, 6063-6072, 2004

 F

[Faccinnetto2009] A. Faccinnetto
High sensitivity detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons desorbed from soot particles using Laser Desorption/Laser Ionisation/Time-Of-Flight Mass Spectrometry.
An approach for studying the soot growth process in flames
 Thèse de doctorat, Université Lille 1, Sciences et Technologies, 2009

[Faccinnetto2011] A. Faccinnetto, P. Desgroux, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa
High-sensitivity detection of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed onto soot particles using laser desorption/laser ionization/time-of-flight mass spectrometry: An approach to studying the soot inception process in low-pressure flames
 Combustion and Flame, 158, 227-239, 2011

[Ferreira2001] M. M. C. Ferreira
Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study
 Chemosphere, 44, 125-146, 2001

[Frenklach1985] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, S. E. Stein
Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene
 20th Symposium (International) on Combustion, 887-901, 1985

[Frenklach1987] M. Frenklach, J. Warnatz
Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame
 Combustion Science and Technology, 51, 265-283, 1987

[Frenklach1991] M. Frenklach, H. Wang
Detailed modeling of soot particle nucleation and growth
 23th Symposium (International) on Combustion, 1559-1566, 1991

[Frenklach1994] M. Frenklach, H. Wang
Detailed mechanism and modeling of soot particle formation
 In soot formation in combustion: mechanisms and models, Bockhorn Henning Edition,
 Springer series in chemical physics, pringer-Verlag, Berlin, Allemagne, 162-190, 1994

[Frenklach2002] M. Frenklach
Reaction mechanism of soot formation in flames
 Physical Chemistry and Chemical physics (PCCP), 4, 2028-2037, 2002

[Fristrom1965] R. M. Fristrom, A. A. Westenberg
Flame Structure
 Edition Mc Graw Hill, 1965

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

 G

[Gattermann1977] H. Gattermann, M. Stockburger

Two-photon and multi-photon excitation of naphthalene in the vapor phase, studied by excitation and fluorescence spectra

Chemical Physics, 24, 327-332, 1977

[Geldof1969] P. A. Geldof, R. P. H. Rettschnick, G. J. Hoytink

Fluorescence from the second excited singlets of pyrene and 3,4-benzpyrene

Chemical Physics Letters, 4, 59-61, 1969

[Gittins1997] C. M. Gittins, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, E. A. Rohlfing

Real-Time Quantitative Analysis of Combustion-Generated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry

Analytical Chemistry, 69, 286-293, 1997

[Glassman1996] I. Glassman

Combustion

Academic press, third edition, 1996

[Greenblatt1987] G. D; Greenblattand, E. Nissani, E. Zaroura, Y. Haas

Fluorescence decay of jet-cooled benzo[a]pyrene

The Journal of Physical Chemistry, 91, 570-574, 1987

[Griffith1995] J. F. Griffiths, J. A. Barnard

Flame and Combustion

Edition Blackie Academic & Professional, 1995

[Grotheer2009] H-H. Grotheer, K. Hoffmann, K. Wolf, S. Kanjarkar, C. Wahl, M. Aigner
Study of carbonaceous nanoparticles in premixed C₂H₄-air flames and behind a spark ignition engine

Combustion and Flame, 156, 791-800, 2009

[Gueniche2009] H.A. Gueniche, J. Biet, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc

A comparative study of the formation of aromatics in rich methane flames doped by unsaturated compounds

Fuel, 88, 1388-1393, 2009

 H

[Hade2010] R. Hade2, K. P. Geigle, W. Meier, M. Aigner

Soot characterization with laser-induced incandescence applied to a laminar premixed ethylene-air flame

International Journal of Thermal Sciences, 49, 1457-1467, 2010

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Ham1956]** N. S. Ham and K. Ruedenberg
Electronic interaction in the free-electron network model for conjugated systems. II. Spectra of aromatic hydrocarbons
The Journal of Chemical Physics, 25, 13-26, 1956
- [Hansen2004]** J. Hansen, L. Nazarenko
Soot climate forcing via snow and ice albedos
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 101, 423-428, 2004
- [Harris1988]** S. J. Harris, A. M. Weiner, R. J. Blint
Formation of small aromatic molecules in a sooting ethylene flame
Combustion and Flame, 72, 91-109, 1988
- [Hartlieb2000]** A. T. Hartlieb and B. Atakan and K. Kohse-Höinghaus
Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame
Combustion and Flame, 121, 610-624, 2000
- [Hayhurst1985]** A.N. Hayhurst, H.R.N. Jones
The role of ions in the formation of soot in pre-mixed fuel-rich oxy-acetylene flames
20th Symposium (International) on Combustion, 1121-1128, 1985
- [Haynes1982]** B.S. Haynes, H. Jander, H. Mätzing, H.Gg. Wagner
The influence of gaseous additives on the formation of soot in premixed flames
19th Symposium (International) on Combustion, 1379-1385, 1982
- [Hepp1995]** H. Hepp, K. Siegmann, K. Sattler
New aspects of growth mechanisms for polycyclic aromatic hydrocarbons in diffusion flames
Chemical Physics Letters, 55, 2433-2438, 1995
- [Hermine1994]** P. Hermine
Etude de molécules aromatiques polycycliques en jet supersonique par fluorescence induite par laser et applications astrophysiques
Thèse de doctorat de l'Université de Paris XI Orsay, 1994
- [Herzberg1950]** G. Herzberg
Molecular spectra and molecular structure. I. spectra of diatomic molecules
Edition D. Van Nostrand company, Inc, Princeton – New Jersey, 1950
- [Herzberg1966a]** G. Herzberg
Electronic Spectra of Polyatomic Molecules
Edition D. Van Nostrand company, Inc, Princeton – New Jersey, 1966
- [Herzberg1966b]** G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure
Edition D. Van Nostrand company, Inc, Princeton – New Jersey, 1966

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Hollas1971] J. M. Hollas, S. N. Thakur

Rotational band contour analysis in the 3120 Å system of naphthalene

Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, 23, 203-212, 1971

[Hollas1982] J.M. Hollas, T. Ridley, P. A. Freedman

Rotational and vibrational temperatures of naphthalene in a naphthalene-argon supersonic jet

Chemical Physics Letters, 82, 317-321, 1982

[Hollas2003] J. M. Hollas

Spectroscopie : cours et exercices

Edition Dunod, 2003

[Homann1985] K.H. Homann

Formation of large molecules, particulates and ions in premixed hydrocarbon flames;

Progress and unresolved questions

20th Symposium (International) on Combustion, 857-870, 1985

[Huang1996] J. Huang and S. M. Senkan

Polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in premixed flames of CH₃Cl/CH₄ and CH₄

26th Symposium (International) on Combustion, 2335-2341, 1996

[Hurt2000] R. H. Hurt, G. P. Crawford, H-S. Shim

Equilibrium nanostructure of primary soot particles

Proceedings of the Combustion Institute, 28, 2539-2546, 2000

 I

[Ishiguro1997] T. Ishiguro, Y. Takatori, K. Akihama

Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell

Combustion and Flame, 108, 231-234, 1997

 J

[Joo2002] D-L. Joo, R. Takahashi, J. O'Reilly, H. Katô, M. Baba

High-resolution spectroscopy of jet-cooled naphthalene: the 0₀⁰ and 33₀¹ bands of the A ¹B_{1u} ↔ X ¹A_g transition

Journal of Molecular Spectroscopy, 215, 155-159, 2002

[Judge2001] R. H. Judge, D. J. Clouthier

AsyrotWin: A 32-bit Windows version of Asyrot, A program for the analysis of high resolution singlet-singlet band spectra of asymmetric tops

Computer Physics Communications, 135, 293-311, 2001

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Junker2006] C. Junker, C. Liousse

A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860–1997

Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 6, 4897-4927, 2006

 K

[Kabir2003] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtroder, Y. Tatamitani, A. Doi, H. Kato and M. Baba

Doppler-free laser polarization and optical--optical double resonance polarization labeling spectroscopies of a large molecule: Naphthalene

The Journal of Chemical Physics, 119, 3691-3698, 2003

[Kamm1999] S. Kamm, O. Möhler, K. -H. Naumann, H. Saathoff, U. Schurath

The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol

Atmospheric Environment, 33, 4651-4661, 1999

[Kamphus2002] M. Kamphus, N.-N. Liu, B. Atakan, F. Qi, A. McIlroy

REMPI temperature measurement in molecular beam sampled low-pressure flames

Proceedings of the Combustion Institute, 29, 2627-2633, 2002

[Kamphus2008] M. Kamphus, M. Braun-Unkhoff, K. Kohse-Höinghaus

Formation of small PAHs in laminar premixed low-pressure propene and cyclopentene flames: Experiment and modelling

Combustion and Flame, 152, 28-59, 2008

[Kandas2005] A. W. Kandas, I. G. Senel, Y. Levendis, A. F. Sarofim

Soot surface area evolution during air oxidation as evaluated by small angle X-ray scattering and CO₂ adsorption

Carbon, 43, 241-251, 2005

[Kasper2007] T.S. Kasper, P. Oßwald, M. Kamphus, K. Kohse-Höinghaus

Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry

Combustion and Flame, 150, 220-231, 2007

[Keller2000] A. Keller, R. Kovacs, K.-H. Homann

Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames

Physical Chemistry and Chemical Physics (PCCP), 2, 1667-1675, 2000

[Kellerer2000] H. Kellerer, R. Koch, S. Wittig

Measurements of the growth and coagulation of soot particles in a high-pressure shock tube

Combustion and Flame, 120, 188-199, 2000

[Kitajima2005] A. Kitajima, T. Hatanaka, M. Takeuchi, H. Torikai, T. Miyadera

Experimental study of PAH formation in laminar counterflow CH₄-N₂/O₂-N₂ and C₃H₈-N₂/O₂-N₂ nonpremixed flames

Combustion and Flame, 142, 72-88, 2005

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Klots1981] C. E. Klots

Rotational relaxation in sonic nozzle expansions

The Journal of Chemical Physics, 72, 192-197, 1981

[Knight1975] A. E. W. Knight, C. S. Parmenter, M. W. Schuyler

Extended view of the benzene 260-nm transition via single vibronic level fluorescence. I.

General aspects of benzene single vibronic level fluorescence

Journal of the American Chemical Society, 97, 1993-2005, 1975

[Knuth1995] E. L. Knuth

Composition distortion in MBMS sampling

Combustion and Flame, 103, 171-180, 1995

[Koban2005] W. Koban

Photophysical characterization of toluene and 3-pentanone for quantitative imaging of fuel/air ratio and temperature in combustion systems

Thèse de doctorat, Combined Faculties for the Natural Sciences and for Mathematics of the Ruperto-Carola University of Heidelberg, Germany, 2005

[Koelmans2006] A. A. Koelmans, M.T.O. Jonker, G. Cornelissen, T. D. Bucheli, P. C.M.

Van Noort, Ö. Gustafsson

Black carbon: The reverse of its dark side

Chemosphere, 63, 365-377, 2006

[KohseHoinghaus2005] K. Kohse-Höinghaus, R. S. Barlow, M. Aldén, J. Wolfrum

Combustion at the focus: laser diagnostics and control

Proceedings of the Combustion Institute, 30, 89-123, 2005

[Krestinin1998] A.V. Krestinin

Polyne model of soot formation process

27th Symposium (International) on Combustion, 1557-1563, 1998

[Krestinin2000] A. V. Krestinin

Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis

Combustion and Flame, 121, 513-524, 2000

[Kropp1969] J. L. Kropp, W. R. Dawson, M. W. Windsor

Radiative and radiationless processes in aromatic molecules. Pyrene

The Journal of Physical Chemistry, 73, 1747-1752, 1969

 L

[Lamprecht2000] A. Lamprecht, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus

Fuel-rich flame chemistry in low-pressure cyclopentene flames

28th Symposium (International) on Combustion, 1817-1824, 2000

[Lehre2003] T. Lehre, H. Bockhorn, B. Jungfleisch, R. Suntz

Development of a measuring technique for simultaneous in situ detection of nanoscaled particle size distributions and gas temperatures

Chemosphere, 51, 105-1061, 2003

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Lemaire2008] R. Lemaire

Etude de l'impact de la combustion de différents types de carburants sur les caractéristiques physico-chimiques des particules de suie par couplage de l'Incandescence et de la Fluorescence Induite par Laser

Thèse de doctorat de l'Université Lille 1, Sciences et Technologies, 2008

[Leudsen2000] C. P. Leusden, N. Peters

Experimental and numerical analysis of the influence of oxygen on soot formation in laminar counterflow flames of acetylene

Proceedings of the Combustion Institute, 28, 2619-2625, 2000

[Li2009] Y. Li, Z. Tian, L. Zhang, T. Yuan, K. Zhang, B. Yang, F. Qi

An experimental study of the rich premixed ethylbenzene flame at low pressure

Proceedings of the Combustion Institute, 32, 647-655, 2009

[Li2010] Y. Li, F. Qi

Recent applications of synchrotron VUV Photoionization Mass Spectrometry: Insight into combustion chemistry

Accounts of Chemical Research, 43, 68-78, 2010

[Lide2001] D.R.Lide

CRC Handbook of chemistry and physics, 82nd edition 2001-2002

Standard Reference Data, National Institute of Standards and Technology, 2001

[Lindstedt1996] R.P. Lindstedt, G. Skevis

Benzene formation chemistry in premixed 1,3-butadiene flames

26th Symposium (International) on Combustion, 26, 703-709, 1996

[Liu2006] F. Liu, K. A. Thomson, H. Guo, G. J. Smallwood

Numerical and experimental study of an axisymmetric coflow laminar methane-air diffusion flame at pressures between 5 and 40 atmospheres

Combustion and Flame, 146, 456-471, 2006

[Longfellow1988] R. J. Longfellow, D. B. Moss, C. S. Parmenter

Rovibrational level mixing below and within the channel three region of S₁ benzene

The Journal of Physical Chemistry, 92, 5438-5449, 1988

 M

[MacCarty2008] N. MacCarty, D. Ogle, D. Still, T. Bond, C. Roden

A laboratory comparison of the global warming impact of five major types of biomass cooking stoves

Energy for Sustainable Development, 12, 56-65, 2008

[Mangle1986] E. A. Mangle, M. R. Topp

Excited-state dynamics of jet-cooled pyrene and some molecular complexes

The Journal of Physical Chemistry, 90, 802-807, 1986

[Marinov1997] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius, W. Tsang

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed propane flame
 Combustion Science and Technology, 128, 295-342, 1997

[Martinez2004] M. Martinez, H. Harder, X. Ren, R. L. Lesher, W. H. Brune
Measuring atmospheric naphthalene with laser-induced fluorescence
 Atmospheric Chemistry and Physics, 4, 563-569, 2004

[Mathieu2007] O. Mathieu, G. Frache, N. Djebaïli-Chaumeix, C.-E. Paillard, G. Krier, J.-F. Muller, F. Douce, P. Manuelli
Characterization of adsorbed species on soot formed behind reflected shock waves
 Proceedings of the Combustion Institute, 31, 511-519, 2007

[Mazely1988] T. L. Mazely, M. A. Smith
Kinetic analysis in thermally anisotropic systems: Application to supersonic free jet expansions
 The Journal of Chemical Physics, 89, 2048-2062, 1988

[McCrain2005] L.L. McCrain, W.L. Roberts
Measurements of the soot volume field in laminar diffusion flames at elevated pressures
 Combustion and Flame, 140, 60-69, 2005

[McEnally2006] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus
Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap
 Proceedings of the Combustion Institute, 32, 247-294, 2006

[Melius1996] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pitt, S. M. Senkan
Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C₅H₅ cyclopentadienyl moiety
 26th Symposium (International) on Combustion, 685-692, 1996

[Melton1984a] L. A. Melton
Soot diagnostics based on laser heating
 Applied Optics, 23, 2201-2208, 1984

[Melton1984b] L. A. Melton, J. F. Verdieck
Vapor/liquid visualization in fuel sprays
 20th Symposium (International) on Combustion, 1283-1290, 1984

[Melton1998] T. R. Melton, A. M. Vincitore, S. M. Senkan
The effects of equivalence ratio on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in premixed methane flames
 27th Symposium (International) on Combustion, 1631-1637, 1998

[Melton2000] T. R. Melton, F. Inal, S. M. Senkan
The effects of equivalence ratio on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in premixed ethane flames
 Combustion and Flame, 121, 671-678, 2000

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Mercier2008]** X. Mercier, M. Wartel, J.-F. Pauwels, P. Desgroux
Implementation of a new spectroscopic method to quantify aromatic species involved in the formation of soot particles in flames
 Applied Physics B: Lasers and Optics, 91, 387-395, 2008
- [Migliorini2008]** F. Migliorini, S. De Iuliis, F. Cignoli, G. Zizak
How 'flat' is the rich premixed flame produced by your McKenna burner?
 Combustion and Flame, 153, 384-393, 2008
- [Miller1982]** J.H. Miller, W.G. Mallard, K. C. Smyth
The observation of laser-induced visible fluorescence in sooting diffusion flames
 Combustion and Flame, 47, 202-214, 1982
- [Miller1992]** J. A. Miller and C. F. Melius
Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels
 Combustion and Flame, 91, 21-39, 1992
- [Mills2005]** N. L. Mills, H. Tornqvist, S. D. Robinson, M. Gonzalez, K. Darnley, W. MacNee, N. A. Boon, K. Donaldson, A. Blomberg, T. Sandstrom, D. E. Newby
Diesel exhaust inhalation causes vascular dysfunction and impaired endogenous fibrinolysis
 Circulation, 112, 3930-3936, 2005
- [Minutolo1998]** P. Minutolo, G. Gambi, A. D'Alessio
Properties of carbonaceous nanoparticles in flat premixed C₂H₄/air flames with C/O ranging from 0.4 to soot appearance limit
 27th Symposium (International) on Combustion, 1461-1469, 1998
- [Miura2007]** M. Miura, Y. Aoki, B. Champagne
Assessment of time-dependent density functional schemes for computing the oscillator strengths of benzene, phenol, aniline, and fluorobenzene
 The Journal of Chemical Physics, 127, 2007
- [Morawska2002]** L. Morawska, J. J. Zhang
Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures
 Chemosphere, 49, 1045-1058, 2002

 N

- [Neoh1985]** K.G. Neoh, J.B. Howard, A.F. Sarofim
Effect of oxidation on the physical structure of soot
 20th Symposium (International) on Combustion, 951-957, 1985
- [Ni1994]** T. Ni, S.B. Gupta, R.J. Santoro
Suppression of soot formation in ethene laminar diffusion flames by chemical additives
 25th Symposium (International) on Combustion, 25, 585-592, 1994
- [Ni1996]** T. Ni, L. A. Melton
Two-dimensional gas-phase temperature measurements using fluorescence lifetime imaging
 Applied Spectroscopy, 50, 1112-1116, 1996

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Nijegorodov1997] N. Nijegorodov, V. Ramachandran, D. P. Winkoun
The dependence of the absorption and fluorescence parameters, the intersystem crossing and internal conversion rate constants on the number of rings in polyacene molecules
 Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 53, 1813-1824, 1997

[Nishikawa1970] M. Nishikawa, P. K. Ludwig
Fluorescence lifetimes of vibronic states of benzene in the vapor phase
 The Journal of Chemical Physics, 52, 107-112, 1970

[Numata2009] Y. Numata, T. Nirasawa, I. Suzuka
Excited states of pyrene excimer observed by photodissociation spectroscopy in a supersonic jet
 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, accepté, 2009

 O

[Ohta1982] N Ohta, H. Baba
Vibronic-level dependence of radiative and nonradiative processes in naphthalene vapour
 The Journal of Chemical Physics, 76, 1654-1663, 1982

[Ohta1987] N.Ohta,H. Baba, G. Marconi
Vibronic coupling and intramolecular dynamics of pyrene as revealed by the $S_0 \rightarrow S_2$ excitation spectrum in a supersonic jet
 Chemical Physics Letters, 133, 222-229, 1987

[Ossler2001] F. Ossler, T. Metz, M. Alden
Picosecond laser-induced fluorescence from gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. I. Cell measurements
 Applied Physics B: Lasers and Optics, 72, 465-478, 2001

[Otis1983] C. E. Otis, J. L. Knee, P. M. Johnson
Nonradiative processes in the channel three region of the S_1 state of ultracold benzene
 The Journal of Physical Chemistry, 87, 2232-2239, 1983

[Ouf2006] F. X. ouf
Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie
 Thèse de doctorat, Faculté des sciences et techniques de l'Université de Rouen, 2006

 P

[Pantos1978] E. Pantos, J. Philis, A. Bolovinos
The extinction coefficient of benzene vapor in the region 4.6 to 36 e.V
 Journal of Molecular Spectroscopy, 72, 36-43, 1978

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Petarca1989] L. Petarca and F. Marconi

Fluorescence spectra and polycyclic aromatic species in a N-heptane diffusion flame

Combustion and Flame, 78, 308-325, 1989

[Popovicheva2003] O. B. Popovicheva, N. M. Persiantseva, B. V. Kuznetsov, T. A.

Rakhmanova, N. K. Shonija, J. Suzanne, D. Ferry

Microstructure and water adsorbability of aircraft combustor soots and kerosene flame soots: Toward an aircraft-generated soot laboratory surrogate

The Journal of Physical Chemistry A, 107, 10046-10054, 2003

 R

[Ram2009] K. Ram, C. Anastasio

Photochemistry of phenanthrene, pyrene, and fluoranthene in ice and snow

Atmospheric Environment, 43, 2252-2259, 2009

[Ramanathan2006] V. Ramanathan, P. Pandey, T. Chakraborty

Conformation and laser-induced fluorescence spectroscopy of phenetole in supersonic jet

Chemical Physics Letters, 427, 18-23, 2006

[Reylé2000] C. Reylé, P. Bréchnignac

Fluorescence of jet-cooled naphthalene: Emission spectra, lifetimes and quantum yields

The European Physical journal D, 8, 205-210, 2000

[Reynaud2006] S. Reynaud, P. Deschaux

The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: A review

Aquatic Toxicology, 77, 229-238, 2006

[Rhodes2010] J. Rhodes, C. Smith, A.A. Stec

Characterisation of soot particulates from fire retarded and nanocomposite materials, and their toxicological impact

Polymer Degradation and Stability, accepté, 2010

[Richter2000] H. Richter, J. B. Howard

Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways

Progress in Energy and Combustion Science, 26, 565-608, 2000

[Richter2005] H. Richter, S. Granata, W. H. Green, J. B. Howard

Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame

Proceedings of the Combustion Institute, 30, 1397-1405

[Riedle1989] E. Riedle, Th. Knittel, Th. Weber, H. J. Neusser

Rotationally resolved spectra of the 6_0^1 and $6_0^1 1_0^1$ band of benzene in a moderately cold molecular beam: Spectral and dynamical analysis

The Journal of Chemical Physics, 91, 4555-4563, 1989

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Rockne2000] K. J. Rockne and G. L. Taghon and D. S. Kosson
Pore structure of soot deposits from several combustion sources
 Chemosphere, 41, 1125-1135, 2000

[Rouille2004] G. Rouillé, S. Krasnokutski, F. Huisken, T. Henning, O. Sukhorukov, A. Staicu
Ultraviolet spectroscopy of pyrene in a supersonic jet and in liquid helium droplets
 The Journal of Chemical Physics, 120, 6028-6034, 2004

[Ruiz2007] M.P. Ruiz, R. Guzmán de Villoria, A. Millera, M.U. Alzueta, R. Bilbao
Influence of the temperature on the properties of the soot formed from C₂H₂ pyrolysis
 Chemical Engineering Journal, 127, 1-9, 2007

[Ruzicka1998] K. Ruzicka, I. Mokbel, V. Majer, V. Ruzicka, J. Jose, M. Zabransky
Description of vapour-liquid and vapour-solid equilibria for a group of polycondensed compounds of petroleum interest
 Fluid Phase Equilibria, 148, 107-137, 1998

[Ruzicka2005] K. Ruzicka, M. Fulem, V. Ruzicka
Recommended Vapor Pressure of Solid Naphthalene
 Journal of Chemical Engineering, 50, 1956-1970, 2005

 S

[Sabbah2010] H. Sabbah, L. Biennier, S. J. Klippenstein, I. R. Sims, B. R. Rowe
Exploring the role of PAHs in the formation of soot: Pyrene dimérisation
 The Journal of Physical Chemistry Letters, 1, 2962-2967, 2010

[SchoemaekerMoreau2002] C. Schoemaeker Moreau
Diagnostic laser dans une flamme de diffusion : imagerie quantitative de nanoparticules de suies et d'espèces majoritaires et minoritaires
 Thèse de doctorat de l'Université Lille 1, Sciences et technologies, 2002

[SchoemaekerMoreau2004] C. Schoemaeker Moreau, E. Therssen, X. Mercier, J.F. Pauwels, P. Desgroux
Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and quantitative imaging of soot and PAHs in flames
 Applied Physics B: Lasers and Optics, 78, 485-492, 2004

[Schulz2006] C. Schulz, B.F. Kock, M. Hofmann, H. Michelsen, S. Will, B. Bougie, R. Suntz, G. Smallwood
Laser-induced incandescence: recent trends and current questions
 Applied Physics B: Lasers and Optics, 83, 333-354, 2006

[Schumann2005] U. Schumann
Formation, properties and climatic effects of contrails
 Comptes Rendus Physique, 6, 549-565, 2005

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Senkan1996]** S. Senkan, M. Castaldi
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in methane combustion: Comparative new results from premixed flames
Combustion and Flame, 107, 141-150, 1996
- [Sgro2001]** L. A. Sgro, P. Minutolo, G. Basile, A. D'Alessio
UV-visible spectroscopy of organic carbon particulate sampled from ethylene/air flames
Chemosphere, 42, 671-680, 2001
- [Shaddix1996]** C. R. Shaddix, K. C. Smyth
Laser-induced incandescence measurements of soot production in steady and flickering methane, propane, and ethylene diffusion flames
Combustion and Flame, 107, 418-452, 1996
- [Shaddix2005]** C. R. Shaddix, A. B. Palotas and C. M. Megaridis, M. Y. Choi, N. Y.C. Yang
Soot graphitic order in laminar diffusion flames and a large-scale JP-8 pool fire
International Journal of Heat and Mass Transfer, 48, 3604-3614, 2005
- [Shapiro1953]** A. H. Shapiro
The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow : Volume 1
The Ronald Press Compagny, 1953
- [Siegmann2000]** K. Siegmann, K. Sattler
Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames
The Journal of Chemical Physics, 112, 698-709, 2000
- [Smalley1977]** R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy
Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets
Accounts of Chemical Research, 10, 139-145, 1977
- [Smith1971]** W. M. H. Smith
Internal conversion in benzene, benzene-d₆, and sulfur dioxide
The Journal of Chemical Physics, 54, 4169-4173, 1971
- [Smith1995]** J. M. Smith, X. Zhang, J. L. Knee
Intramolecular Relaxation of S₁ Benzene Studied with Picosecond Photoionization and Photoelectron Spectroscopy
The Journal of Physical Chemistry, 99, 1768-1775, 1995
- [Song2009]** J. Song, C. Yao, S. Liu, Z. Tian, J. Wang
Experiment study of oxygenates impact on n-heptane flames with tunable synchrotron vacuum UV photoionization
Fuel, 88, 2297-2302, 2009
- [Spink2008]** D. C. Spink, S. J. Wu, B.C. Spink, M. M. Hussain, D. D. Vakharia, B.T. Pentecost, L. S. Kaminsky
Induction of CYP1A1 and CYP1B1 by benzo(k)fluoranthene and benzo(a)pyrene in T-47D human breast cancer cells: Roles of PAH interactions and PAH metabolites
Toxicology and Applied Pharmacology, 226, 213-224, 2008

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Stanmore2001]** B. R. Stanmore, J. F. Brilhac, P. Gilot
The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models
 Carbon, 39, 2247-2268, 2001
- [Stearns1979]** C. A. Stearns, F. J. Kohl, G. C. Fryburg, R. A. Miller
Characterization of high temperature vapors and gases
 Proceedings of the 10th Materials Research Symposium, 1, 303-355, 1979
- [Stein1991]** S. E. Stein, J. A. Walker, M. M. Suryan, A. Fahr
A new path to benzene in flames
 23th Symposium (International) on Combustion, 85-90, 1991
- [Stephenson1984a]** T. A. Stephenson, P. L. Radloff, S. A. Rice
 $^1B_{2u} \leftrightarrow ^1A_{1g}$ spectroscopy of jet-cooled benzene: Single vibronic level fluorescence studies
 The Journal of Chemical Physics, 81, 1060-1072, 1984
- [Stephenson1984b]** T. A. Stephenson, S. A. Rice
Vibrational state dependence of radiationless processes in $^1B_{2u}$ benzene
 The Journal of Chemical Physics, 81, 1073-1082, 1984
- [Stevens1966]** B. Stevens, M. F. Thomas, J. Jones
Intersystem crossing in pyrene
 The Journal of Chemical Physics, 46, 405-406, 1966
- [Stockburger1975a]** M. Stockburger, H. Gattermann and W. Klusmann
Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. I. Fluorescence spectra from single vibronic levels
 Journal of Chemical Physics, 63, 4519-4528, 1975
- [Stockburger1975b]** M. Stockburger, H. Gattermann, W. Klusmann
Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. II. Fluorescence quantum yields from single vibronic levels in the first excited singlet state-behavior of higher excited singlet states
 The Journal of Chemical Physics, 63, 4529-4540, 1975
- [Struckmeier2009]** U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke, K. Kohse-Höinghaus
Sampling probe influences on temperature and species concentrations in molecular beam mass spectroscopic investigations of flat premixed low-pressure flames
 Zeitschrift für Physikalische Chemie, 223, 503-537, 2009
- [Sumitani1983]** M. Sumitani, D. O'Connor, Y. Takagi, N. Nakashima, K. Kamogawa, Y. Udagawa, K. Yoshihara
Fluorescence quantum yields of S_1 benzene in the channel 3 region
 Chemical Physics Letters, 97, 508-512, 1983

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Suzuki1986] T. Suzuki, M. Sato, N. Mikami, M. Ito
Intersystem crossing in jet-cooled naphthalene, α - and β -chloronaphthalene as studied by sensitized phosphorescence excitation spectroscopy
 Chemical Physics Letters, 127, 292-296, 1986

 T

[Takahiro2006] K. Takahiro, A. Terai, S. Oizumi, K. Kawatsura, S. Yamamoto, H. Naramoto
Amorphization of carbon materials studied by X-ray photoelectron spectroscopy
 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 242, 445-447, 2006

[Therssen2007] E. Therssen, Y. Bouvier, C. Schoemaecker-Moreau, X. Mercier, P. Desgroux, M. Ziskind, C. Focsa
Determination of the ratio of soot refractive index function $E(m)$ at the two wavelengths 532 and 1064 nm by laser induced incandescence
 Applied Physics B: Lasers and Optics, 89, 417-427, 2007

[Topal2004] M. H. Topal, J. Wang and Y. A. Levendis, J. B. Carlson, J. Jordan
PAH and other emissions from burning of JP-8 and diesel fuels in diffusion flames
 Fuel, 83, 2357-2368, 2004

 V

[Valavanidis2006] A. Valavanidis, K. Fiotakis, T. Vlahogianni, E. B. Bakeas, S. Triantafyllaki, V. Paraskevopoulou, M. Dassenakis
Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece)
 Chemosphere, 65, 760-768, 2006

[Valeur2004] B. Valeur
Invitation à la fluorescence moléculaire
 Edition De Boeck Université, 2004

[VanderWal1997] R. L. Vander Wal, K. A. Jensen, M. Y. Choi
Simultaneous laser-induced emission of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame
 Combustion and Flame, 109, 399-414, 1997

[VanderWal1999] R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, A. B. Stephens
Can soot primary particle size be determined using laser-induced incandescence?
 Combustion and Flame, 116, 291-296, 1999

[VanderWal2004] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek
Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions
 Combustion and Flame, 136, 129-140, 2004

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Vedal1997] S. Vedal

Ambient particles and health: Lines that divide

Journal of Air & Waste Management Association, 47, 551-581, 1997

[Vierbaum2002] R. Vierbaum, P. Roth

High-temperature oxidation of dispersed soot particles by O atoms

Proceedings of the Combustion Institute, 29, 2423-2429, 2002

[Vyskocil2000] A. Vyskocil, Z. Fiala, V. Chénier, L. Krajak, E. Ettlerova, J. Bukac, C. Viau, S. Emminger

Assessment of multipathway exposure of small children to PAH

Environmental Toxicology and Pharmacology, 8, 111-118, 2000

 W

[Wang1994] H. Wang, M. Frenklach

Calculations of rate coefficients for the chemically activated reactions of acetylene with vinylic and aromatic radicals

The Journal of Physical Chemistry, 98, 11465-11489, 1994

[Wania1994] F. Wania, W-Y. Shiu, D. Mackay

Measurement of the Vapor Pressure of Several Low-Volatility Organochlorine Chemicals at Low Temperatures with a Gas Saturation Method

Journal of Chemical & Engineering Data, 39, 572-577, 1994

[Wartel2010] M. Wartel, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, X. Mercier

Quantitative measurement of naphthalene in low-pressure flames by jet-cooled laser-induced fluorescence

Applied Physics B: Lasers and Optics, 100, 933-943, 2010

[Weber1980] A. Weber

Ro-vibronic species, overall allowed species, and nuclear spin statistical weights for symmetric top molecules belonging to the D_{nd} and D_{nh} ($n \leq 6$) point-groups

The Journal of Chemical Physics, 73, 3952-3972, 1980

[Weilmünster1999] P. Weilmünster, A. Keller, K. H. Homann

Large molecules, radicals, ions, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames: Part I: positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of acetylene and oxygen

Combustion and Flame, 116, 62-83, 1999

[Werkhoven1975a] C. J. Werkhoven, T. Deinum, J. Langelaar, R. P. H. Rettschnick, J. D. W. van Voorst

Energy dependence of the radiative and non-radiative decay constants of the S_1 fluorescence of pyrene vapour

Chemical Physics Letters, 32, 328-331, 1975

 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[Werkhoven1975b] C. J. Werkhoven, T. Deinum, J. Langelaar, R. P. H. Rettschnick, J. D. W. van Voorst

Vibrational redistribution effects in the time resolved emission of isolated pyrene molecules
Chemical Physics Letters, 30, 504 – 509, 1975

[Williamham1945] C. B. Williamham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini
Vapor Pressures and Boiling Points of Some Paraffin, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons

Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A. Physics and chemistry, 35, 219-244, 1945

[Wilson1935] E. B. Wilson

The statistical weights of the rotational levels of polyatomic molecules, including methane, ammonia, benzene, cyclopropane and ethylene

The Journal of Chemical Physics, 3, 276-285, 1935

[Wilson1996] R. Wilson, J. D. Spengler

Particles in our air concentrations and health effects. Physico-chemical properties and measurements of ambient particles

Harvard University Press, Cambridge, 1996

[Winnik1993] F. M. Winnik

Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media

Chemical Reviews, 93, 587-614, 1993

[Wiseman1996] H. Wiseman, B. Halliwell

Damage to DNA by reactive oxygen and nitrogen species: role in inflammatory disease and progression to cancer

Biochemical Journal, 313, 17-29, 1996

[Wu2006a] J. Wu, K. H. Song, T. Litzinger, S. -Y. Lee, R. Santoro, M. Linevsky

Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flame by addition of dimethylether

Combustion Science and Technology, 178, 837-863, 2006

[Wu2006b] J. Wu, K. H. Song, T. Litzinger, S.-Y. Lee, R. Santoro, M. Linevsky, M. Colket, D. Liscinsky

Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flames by addition of ethanol

Combustion and Flame, 144, 675-687, 2006

 X

[Xu1997] F. Xu, P. B. Sunderland, G. M. Faeth

Soot formation in laminar premixed ethylene/air flames at atmospheric pressure

Combustion and Flame, 108, 471 – 493, 1997

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Y

[Yao2009] C. Yao, C. Cheng, S. Liu, Z. Tian, J. Wang

Identification of intermediates in an n-heptane/oxygen/argon low-pressure premixed laminar flame using synchrotron radiation

Fuel, 88, 1752-1757, 2009

[Yoshinaga1977] T. Yoshinaga, H. Hiratsucka, Y. Tanisaki

Comparison of experimental and calculated oscillator strengths for condensed ring compounds

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 50, 2548-2553, 1977

Z

[Zhang2009] Y. Zhang, S. Tao

Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004

Atmospheric Environment, 43, 812- 819, 2009

[Zizak1996] G. Zizak, F. Cignoli, G. Montas, S. Benecchi, R. Donde

Detection of aromatic hydrocarbons in the exhaust of a gasoline i.c. engine by laser-induced fluorescence technique

Recent Research Development in Applied Spectroscopy, 1, 17-24, 1996

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

Constantes

c : Vitesse de la lumière dans le vide	$2,99.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
h : Constante de Planck	$6,63.10^{-34} \text{ J.s}$
k_b : Constante de Boltzmann	$1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
N_a : Nombre d'Avogadro	$6,02.10^{23} \text{ molécule.mol}^{-1}$
R : Constante des gaz parfait	$8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Symboles latins

$A_{K''J''}$	Facteur de Hönl-London	Sans dimension
A_{mn}	Coefficient d'Einstein d'émission spontanée	s^{-1}
B	Constante rotationnelle	m^{-1}
B_e	Constante rotationnelle à la distance d'équilibre r_e	m^{-1}
B_v	Constante rotationnelle prenant en compte la distorsion centrifuge	m^{-1}
C_p	Capacité thermique massique isobare	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
C_v	Capacité thermique massique isochore	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
C_6	Paramètre de Lennard-Jones	$\text{J}^{-1}.\text{K}^2.\text{m}^6$
d_0	Diamètre de l'orifice	m
d_{coll}	Diamètre de collision	m
d_{laser}	Diamètre du faisceau laser	m
d_g	Diamètre de giration	m
d_i	Degré de dégénérescence de la vibration i	Sans dimension
d_p	Diamètre moyen des particules primaires de suie	m
D	Débit de gaz	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
D_f	Dimension fractale	Sans dimension
D_v	Constante de distorsion centrifuge d'ordre supérieur	m^{-1}
E	Energie	J
$E(m)$	Fonction de l'indice de réfraction des suies	Sans dimension
$E(\Delta\lambda_{\text{em}}, T)$	Puissance rayonnée par unité de surface	W.m^{-2}
E_e	Energie électronique	J
$E_{K''J''}$	Energie des niveaux rotationnels initiaux	J
E_v	Energie vibrationnelle	J
E_r	Energie rotationnelle	J
f	Distance focale	m
$f_b(\lambda, T)$	Facteur de Boltzmann	Sans dimension
f_{osc}	Force d'oscillateur	Sans dimension

NOMENCLATURE

f_v	Fraction volumique de suie	Sans dimension
f_v^∞	Fraction volumique de suie maximale	Sans dimension
$F(J)$	Terme rotationnel	m^{-1}
$g(\lambda)$	Fonction de recouvrement entre la raie laser et l'absorbant	m
g_e	Dégénérescence électronique	Sans dimension
$g_{ij}l_i l_j$	Constantes anharmoniques liées aux vibrations dégénérées	m^{-1}
$g_{K''J''}$	Dégénérescence de spin nucléaire	Sans dimension
g_n	Dégénérescence nucléaire	Sans dimension
g_v	Dégénérescence vibrationnelle	Sans dimension
G	Gain optique de collection de la fluorescence	Sans dimension
$G(\lambda)$	Efficacité de collection de la fluorescence	m^{-1}
$G(v)$	Terme vibrationnel	m^{-1}
$H_a(t)$	Puissance absorbée par les particules de suie	W
I	Moment d'inertie	$kg.m^2$
$I(\lambda, z)$	Irradiance laser	$W.m^2$
J	Nombre quantique rotationnel	Sans dimension
k	Constante de force	$kg.s^{-2}$
$k_{abs}(\lambda)$	Taux d'absorption	$m^2.J^{-1}.s^{-1}$
k_{coll}	Taux de relaxation par quenching	s^{-1}
$\tilde{k}_{coll,i}$	Taux de quenching du partenaire de collision i	$m^3.molécule^{-1}.s^{-1}$
k_{fluor}	Taux de relaxation par fluorescence	s^{-1}
k_I	Taux d'ionisation	s^{-1}
k_{IC}	Taux de relaxation par IC	s^{-1}
k_{ISC}	Taux de relaxation par ISC	s^{-1}
k_{VR}	Taux de relaxation par VR	s^{-1}
k_N	Constante de nucléation des particules de suie	s^{-1}
k_{nr}	Taux de relaxation par processus non radiatif	s^{-1}
k_p	Taux de prédissociation	s^{-1}
k_{phos}	Taux de relaxation par phosphorescence	s^{-1}
k_r	Taux de relaxation par processus radiatif	s^{-1}
k_{SG}	Constante de croissance de surface des suies	s^{-1}
K	Nombre quantique rotationnel supplémentaire	Sans dimension
$K_{n,0}$	Nombre de Knudsen initial	Sans dimension
l	Largeur de fente	m
m	Masse	kg
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
M	Nombre de Mach	Sans dimension
M_{nm}	Moment dipolaire de transition	Sans dimension
n	Nombre quantique électronique	Sans dimension

NOMENCLATURE

n_0	Densité moléculaire	molécule.m^{-3}
n_i	Nombre de moles de l'espèce i	mol
N	Densité moléculaire de l'état initial	molécule.m^{-3}
N_0	Densité moléculaire lors du couplage laser/molécule	molécule.m^{-3}
N^*	Densité moléculaire de l'état excité	molécule.m^{-3}
$N_{\text{coll},i}$	Densité moléculaire du partenaire de collision	molécule.m^{-3}
N_i	Densité moléculaire de l'espèce i	molécule.m^{-3}
N_p	Nombre de particules par unité de volume	particule.m^{-3}
p	Opérateur dipolaire	Sans dimension
P	Pression	Pa
P_0	Pression initiale	Pa
P_i	Pression partielle de l'espèce i	Pa
P_{nm}	Probabilité d'absorption	Sans dimension
P_{sat}	Pression de vapeur saturante	Pa
P_{∞}	Pression limite	Pa
$q(t)$	Irradiance du faisceau laser	W.m^{-2}
Q_{abs}	Coefficient d'absorption	Sans dimension
Q_{em}	Emissivité des particules de suie	Sans dimension
Q_i	Débit volumique de l'espèce i	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
Q_t	Débit volumique total des gaz	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
r	Distance internucléaire	m
r_e	Distance internucléaire d'équilibre	m
r_p	Rayon de la particule de suie	m
s	Nombre quantique de spin	Sans dimension
S_f	Section de la flamme	m^2
S_{LIF}	Signal de fluorescence induite par laser	Sans dimension
S_{LII}	Signal d'incandescence induite par laser	Sans dimension
t	Temps	s
t_0	Origine des temps	s
T	Température	K
T_0	Température initiale	K
T_{elec}	Température électronique	K
T_{orth}	Température orthogonale	K
T_p	Température des particules de suie	K
T_{rad}	Température radiale	K
T_{rot}	Température rotationnelle	K
T_{vib}	Température vibrationnelle	K
$T(n)$	Terme électronique	m^{-1}
U_{λ}	Densité d'énergie	J.m^{-2}
V	Volume	m^3
V	Volume de collection de la fluorescence	m^3

NOMENCLATURE

x_{ij}	Constante anharmonique	m^{-1}
x_{dc}	Distance de dernière collision	m
x_g	Distance de gel	m
x_m	Distance du disque de Mach	m
x_{ref}	Distance de référence	m
x_0	Distance de début de l'expansion supersonique	m
X_i	Fraction molaire de l'espèce i	Sans dimension

Symbole grec

α	Facteur de dilution	Sans dimension
α_s	Facteur de symétrie	Sans dimension
α_v	Constante de distorsion centrifuge	m^{-1}
α_v	Ordre du nombre de modes de vibration	Sans dimension
χ	Fonction d'onde de spin électronique	Sans dimension
δ_f	Epaisseur du front de flamme	cm
ΔE	Excès d'énergie	J
$\Delta \lambda_{em}$	Gamme spectrale d'émission	m
ϕ	Rapport d'équivalence ou richesse	Sans dimension
$\phi(\lambda, T)$	Rendement quantique de fluorescence	Sans dimension
γ	Coefficient isentropique	Sans dimension
η	Fonction d'onde nucléaire	Sans dimension
φ	Fonction d'onde électronique	Sans dimension
$\varphi_{fluo}(t)$	Flux de photons de fluorescence	$\text{photon.m}^3.s^{-1}$
κ	Paramètre d'asymétrie de Ray	Sans dimension
λ	Longueur d'onde	m
λ_{abs}	Longueur d'onde d'absorption	m
λ_{coll}	Longueur d'onde de collection de la fluorescence	m
λ_{em}	Longueur d'onde d'émission de fluorescence	m
λ_{exc}	Longueur d'onde d'excitation laser	m
μ	Masse réduite	kg
ν	Nombre quantique vibrationnel	Sans dimension
ν_i	Mode normal de vibration	Sans dimension
σ_0	Section efficace de collision	m^2
$\sigma(\lambda, T)$	Section efficace d'absorption	m^2
τ	Grandeur réduite de température	Sans dimension
τ_0	Libre parcours moyen	m
τ_{eff}	Temps de vie effectif d'émission de fluorescence	s
τ_{rad}	Temps de vie radiatif d'émission de fluorescence	s
ρ	Densité moléculaire des gaz	molécule.m^{-3}
ρ_0	Densité moléculaire de la source de gaz	molécule.m^{-3}

NOMENCLATURE

$\rho(E)$	Densité de niveaux d'énergie	Sans dimension
v_f	Vitesse de propagation de la flamme	cm.s^{-1}
v_g	Vitesse d'écoulement des gaz	m.s^{-1}
v_s	Vitesse de propagation du son	m.s^{-1}
ω	Nombre d'onde de vibration	m^{-1}
ω_{Rayleigh}	Nombre d'onde de la raie Rayleigh	m^{-1}
$\Omega/4\pi$	Angle solide de collection de la fluorescence	Sans dimension
ζ	Grandeur réduite de distance	Sans dimension
Ξ	Paramètre source	Sans dimension
ψ	Fonction d'onde moléculaire	Sans dimension

Acronyme

ASE	Emission Stimulée Amplifiée (Amplified Stimulated Emission)
CCD	Dispositif à Transfert de Charge (Coupled Charge Device)
CI	Ionisation Chimique (Chemical Ionization)
COV	Composé Organique Volatil
CRDS	Cavity Ring Down Spectroscopy
DCM	Dichlorométhane
EI	Impact d'électrons (Electron Impact)
EPA	Agence de Protection de l'Environnement (Environmental Protection Agency)
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme (Flame Ionisation Detector)
FWHM	Largeur à Mi-Hauteur (Full Width at Half Maximum)
GC	Chromatographie en phase Gazeuse (Gas Chromatography)
HAB	Hauteur Au dessus du Brûleur (Height Above the Burner)
HACA	Hydrogen Abstraction/ C_2H_2 -Addition
HAM	Hydrocarbure Aromatique Monocycliques
HAP	Hydrocarbure Aromatiques Polycycliques
HPLC	Chromatographie en phase Liquide Haute Performance (High Performance Liquid Chromatography)
IC	Conversion Interne (Internal Conversion)
ISC	Croisement Inter-Système (InterSystem Crossing)
InterVR	Relaxation Vibrationnelle Intermoléculaire (Intermolecular Vibrational Redistribution)
IntraVR	Relaxation Vibrationnelle Intramoléculaire (Intramolecular Vibrational Redistribution)
LIF	Fluorescence Induite par Laser (Laser Induced Fluorescence)
LII	Incandescence Induite par Laser (Laser Induced Incandescence)
MBMS	Spectrométrie de Masse à Faisceau Moléculaire (Molecular Beam Mass Spectrometry)
MCP	Plaque MicroCanaux (MicroChannel Plate)

NOMENCLATURE

MPI	Ionisation MultiPhotonique (MultiPhoton Ionization)
MS	Spectrométrie de Masse (Mass Spectrometry)
NOC	Nanoparticule de Carbone (Nano Organic Carbon)
PI	PhotoIonisation (PhotoIonization)
POP	Polluant Organique Persistant
PTG	Générateur de Délai Programmable (Programmable Timing Generator)
QMS	Spectromètre de Masse Quadripolaire (Quadrupole Mass Spectrometer)
RDM	Régulateur de Débit Massique
REMPI	Ionisation MultiPhotonique Résonante (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization)
SPPI	Ionisation uniphotonique (Single Photon PhotoIonization)
SVL	Niveau Vibronique Unique (Single Vibronic Level)
SVUV	UV Synchrotron (Synchrotron Vacuum UltraViolet)
TCD	Détecteur à Conductibilité Thermique (Thermal Conductivity Detector)
TLAF	Fluorescence à Deux Couleurs (Two Line Absorption Fluorescence)
TOF/MS	Spectromètre de Masse à Temps de Vol (Time Of Flight Mass Spectrometer)
VR	Redistribution vibrationnelle (Vibrational redistribution)

RESUME

Développement de la méthode Fluorescence Induite par Laser en jet froid pour la quantification d'espèces aromatiques impliquées dans la formation des particules de suie dans les flammes

Résumé : L'émission de HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et de particules carbonées produites lors de la combustion d'hydrocarbures ont un impact important à la fois sur l'environnement et sur la santé. En effet, les particules de suie, étant des particules ultra-fines sont facilement assimilées par le système respiratoire et provoquent des troubles de l'organisme. De plus, les HAPs que ce soit en phase gazeuse ou adsorbés à la surface des suies sont reconnus comme étant des composés mutagènes et cancérogènes.

La limitation des émissions de ces espèces polluantes passe par une compréhension des mécanismes à l'origine de leur formation et nécessite donc la mise en place de techniques de plus en plus sensibles pour permettre leur détection dans des flammes où évoluent de nombreuses espèces chimiques en interaction les unes avec les autres. Ce travail de thèse a donc pour objectif de développer une nouvelle méthode de détection de HAPs sélective, sensible et quantitative reposant sur l'extraction des espèces de la flamme et à leur analyse par Fluorescence Induite par laser (LIF) après refroidissement au sein d'un jet supersonique. Cette stratégie conduit à l'obtention de spectres caractéristiques de HAPs spécifiques permettant ainsi leur mesure quantitative et sélective.

Grâce au développement de cette méthode, la mesure de profils de fraction molaire de trois espèces clés dans les mécanismes de formation des HAPs (benzène, naphthalène et pyrène) a pu être réalisée dans une flamme de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à basse pression pour différentes conditions de pression et de richesse. En parallèle, les profils de fraction volumique de suie ont été obtenus in situ par la technique d'Incandescence Induite par Laser (LII), ce qui a permis de dégager des corrélations entre concentrations de HAPs et de particules de suie. La base de données obtenue permettra d'affiner les modèles cinétiques de formation de HAPs et de suies dans les flammes.

Mots clés : Hydrocarbures–Combustion, Fluorescence Induite par Laser, Incandescence Induite par Laser, Jets, Flamme, Composé aromatiques polycycliques–Mesure, Suie-Mesure

RESUME

Implementation of the jet cooled Laser Induced Fluorescence method to quantify aromatic species involved in soot formation processes in flames

Abstract : The emission of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) and carbonaceous particles produced during fuel combustion have a significant impact both on the environment and health. Indeed, soot particles, as ultra-fine particles are easily assimilated by the respiratory system and cause disorders of the body. In addition, PAHs either in the gas phase or adsorbed on the surface of soot are known to be mutagenic and carcinogenic compounds.

Understanding of these pollutants formation requires the development of more and more sensitive techniques to allow their detection in flames, a complex environment where many chemical species interact. This thesis aims to develop a new selective, sensitive and quantitative method for detecting PAHs based on the extraction of flame species and their analysis by Laser Induced Fluorescence (LIF) after cooling within a supersonic jet. By using this method, it is possible to obtain selective spectra of individual PAHs allowing their selective and quantitative measurement in flames.

With the development of this method, the measurement of mole fraction profiles of three key species in the mechanisms of PAHs formation (benzene, naphthalene and pyrene) was achieved in a $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ laminar premixed flame stabilized at low pressure for different pressure and equivalence ratio conditions. In parallel, soot volume fraction profiles were measured in situ using the technique of Laser-Induced Incandescence (LII), highlighting correlations between concentrations of PAHs and soot particles. The obtained database will be useful to develop kinetics modelling of PAHs and soot formation in flames.

Key words : Hydrocarbons-Combustion, Laser Induced Fluorescence, Laser Induced Incandescence, Jets, Flames, Polycyclic Aromatic Compounds-Measure, Soot-Measure