

THESE

Pour l'obtention du grade de

Docteur de

L'Université Lille 1 Sciences et Technologies

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Filière : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

Hilal EL MERHUBI

**APPLICATION DE DIAGNOSTICS SPECTROSCOPIQUES POUR LA MESURE
D'ESPECES CLES IMPLIQUEES DANS LA FORMATION DU NO PRECOCE DANS
DES FLAMMES DE PREMELANGE A BASSE PRESSION**

Soutenue publiquement le 18 décembre 2013

A. CESSOU	Rapporteure	DR CNRS, CORIA Rouen
S. DE PERSIS	Rapporteure	Maître de conférences CNRS, ICARE Orléans
L. GASNOT	Président du jury	Professeur, Université Lille 1
C. GALIZZI	Examineur	Maître de conférences, INSA Lyon
P. DESGROUX	Directrice	DR CNRS, Université Lille 1
N. LAMOUREUX	Co-Directrice	Ingénieur de recherche, Université Lille 1

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère dirigé par M. Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université de Lille I. Je tiens à le remercier pour son accueil qui m'a permis de travailler dans les meilleures conditions. Ma gratitude va également à M. Laurent Gasnot, Professeur à l'université de Lille 1 et directeur adjoint du laboratoire PC2A, Pour son soutien, sa gentillesse et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Mme Pascale Desgroux directrice de ma thèse. J'estime avoir eu beaucoup de chance de travailler avec une personne aussi compétente, toujours disponible et optimiste. J'ai appris énormément de choses lors de nos discussions. Merci également pour son côté profondément humain.

Je n'oublierais jamais le soutien incessant de Mme Nathalie lamoureux, co-encadrante de ma thèse, depuis le début de cette thèse. Mes entretiens très enrichissants avec elle m'ont permis d'acquérir une sûre maturité scientifique dans le raisonnement et la prise de recul quant à la résolution de problèmes aussi bien techniques qu'humains.

Mes remerciements vont à tous les membres du jury, qui ont accepté et ont pris le soin de juger mon travail de thèse ; tout particulièrement à Madame Armelle Cessou et à Mme Stephanie De Persis, rapporteurs de ce travail, qui l'ont enrichi avec leurs commentaires critiques et largement constructives.

Je tiens à remercier Mr. Henry Wortham et Mr. Sasho Gligorovski qui m'ont encadré lors de mon année de DEA au Laboratoire Chimie Provence.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire, Merci à tous pour votre gentillesse, votre disponibilité et votre bonne humeur. Tous mes remerciements vont bien entendu à tous mes amis pour leur présence et tous les bons moments.

Je remercie de tout mon cœur mes parents, ma sœur, mon frère et mon oncle pour leurs encouragements et leur soutien moral. Un merci plein d'amour à ma princesse Nadine qui m'a suivi jusqu'au bout des trois ans avec sa patience, amour et encouragement. Je n'oublierai jamais notre petite princesse Mona qui a fleuri notre vie familiale durant cette période.

Enfin, je remercie la France le pays où j'ai eu mes deux diplômes. Merci également à Mr. Fouad El Sanyoura et Mr. Radwan El Sayed pour leur aide qui a facilité l'obtention de mon Visa en 2009.

Ce travail a été financé par l'Agence National de la Recherche (ANR) et géré par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS).

Table des matières

Introduction	1
I. Mécanismes de formation et de destruction des oxydes d'azote dans les processus de combustion	5
I.1 Introduction.....	9
I.2 Voies de formation de NO	10
I.2.1 Mécanisme du NO thermique (Zeldovich)	10
I.2.2 Mécanisme du NO combustible (fuel NO)	11
I.2.3 Mécanisme du NO précoce.....	13
I.2.4 Mécanisme de formation de NO à partir de N ₂ O.....	21
I.2.5 Mécanisme de formation de NO à partir de NNH.....	22
I.3 Voie de réduction de NO _x	22
I.4 Conclusions et motivations	25
II. Méthodes spectroscopiques utilisées pour la détermination des profils de concentration des espèces	27
II.1 La méthode de fluorescence induite par Laser (LIF)	31
II.1.1 Principe de la Fluorescence Induite par laser	31
II.1.2 Méthodologie de mesure de concentration d'espèces par fluorescence induite par laser.....	39
II.1.3 Méthode de calibration par ajouts dosés	42
II.2 La spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS).....	43
II.2.1 Principe de la technique.....	44
II.2.2 Types de cavité	51
II.3 Conclusion	54
III. Dispositifs expérimentaux	57
III.1 Brûleur et enceinte	61
III.2 Les appareils.....	62
III.2.1 Source Laser	62

III.2.2	Les détecteurs	64
III.2.3	L'oscilloscope numérique	65
III.2.4	Le spectromètre	65
III.3	Les différents dispositifs expérimentaux	66
III.3.1	La fluorescence induite par laser (NO et CN).....	66
III.3.2	Le CRDS pulsé (HCN et CN).....	68
III.4	Effet Raman stimulé.....	72
IV.	Mesure de température dans les flammes par LIF	77
IV.1	Introduction sur la mesure de température par LIF dans les flammes	81
IV.2	Thermométrie par LIF sur les molécules.....	81
IV.2.1	Principe de la mesure	82
IV.2.2	Thermométrie par excitation sur OH.....	84
IV.2.3	Thermométrie par LIF sur NO.....	85
IV.3	Thermométrie par analyse de la fluorescence atomique	87
IV.4	Détermination de la température de flamme par LIF-NO	89
IV.4.1	Spectres d'excitation et de fluorescence de NO.....	89
IV.4.2	Conditions opératoires pour la thermométrie par LIF sur NO	91
IV.4.3	Méthodes de traitement des spectres d'excitation	94
IV.5	Profils de température dans les flammes.....	98
IV.6	Conclusion.....	100
V.	Mesure des espèces In-situ	103
V.1	Mesure de la concentration absolue de NO	107
V.1.1	Bibliographie sur les mesures de NO dans les flammes par LIF	107
V.1.2	Mesure relative par LIF.....	110
V.1.3	Calibration par ensemencement (dopage)	116
V.1.4	Conclusions.....	121
V.2	Mesure de la concentration absolue de CN	122

V.2.1	Etude bibliographique sur les mesures du radical CN dans les flammes	122
V.2.2	Mesure relative de CN par LIF.....	126
V.2.3	Calibration par CRDS/In-situ.....	133
V.2.4	Comparaison de la résolution spatiale des technique LIF et CRDS.....	138
V.2.5	Conclusions.....	142
VI.	Mesure de HCN en ex-situ par CRDS	143
VI.1	Introduction sur les mesures de HCN.....	147
VI.2	Validation de la technique CRDS.....	149
VI.3	Mesure de HCN dans la flamme	152
VI.3.1	Choix de la raie	154
VI.3.2	Mesure du profil de HCN sur R(7)	156
VI.3.3	Mesure du profil de HCN sur R(8)	158
VI.4	Conclusion.....	159
VII.	Synthèse des résultats et comparaison avec la modélisation cinétique.....	161
VII.1	Programmes de modélisation des flammes	165
VII.1.1	Paramètres de calculs.....	166
VII.1.2	Exploitation des calculs	166
VII.2	Mécanisme cinétique	166
VII.3	Comparaison simulation / expérience	167
VII.4	Conclusion.....	171
	Conclusions générales.....	173
	Bibliographie	175

Introduction

Les émissions d'oxyde d'azote proviennent en grande partie du transport routier et des installations de combustion. Elles constituent un problème environnemental crucial, tant du fait de leur rôle dans les phénomènes de pluies acides et de l'effet de serre, que de leur impact sur la santé.

Parmi les mécanismes de formation des oxydes d'azote dans les flammes, celui dit du NO précoce a été remis en question récemment sur la base de calculs de chimie théorique par Moskaleva et Lin [1]. Jusqu'alors le mécanisme de NO précoce retenu était celui préconisé par Fenimore [2] qui repose sur la réaction principale d'initiation $N_2 + CH = HCN + N$. Or cette réaction, sous son écriture élémentaire, est interdite car elle ne respecte pas la règle de conservation de spin. Les travaux de calculs de chimie théorique de Moskaleva et Lin [1] ont levé le voile sur les états de transition de la réaction $N_2 + CH$ et ont mis en exergue l'espèce NCN comme étant le produit de cette réaction. Cette espèce a été détectée pour la première fois en flamme par Smith par LIF [3].

Cette découverte a redynamisé les recherches dans le domaine auxquelles le PC2A a pris part à la fois expérimentalement et par modélisation. En effet le premier mécanisme chimique détaillé ayant pris en compte la nouvelle voie réactionnelle d'initiation $CH + N_2 = NCN + H$ est le mécanisme GDF-kin3.0®_NCN, développé au laboratoire [4]. Son développement s'est poursuivi grâce à la base de données expérimentales que nous avons construite au fil des ans notamment dans le cadre de l'ANR NO-MECHA (2008-2013), qui a associé deux laboratoires (ICARE et PC2A). L'objectif de NO-MECHA était d'élucider les voies réactionnelles du NO précoce en s'appuyant sur des expériences fondamentales réalisées dans une large gamme de flammes de laboratoire. Sur le plan des méthodes de mesure, le choix s'est porté sur des diagnostics spectroscopiques laser (spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS) et fluorescence induite par laser (LIF)) qui permettent de doser avec une excellente sensibilité et sélectivité les espèces chimiques clés impliquées dans les processus du NO précoce. C'est dans ce cadre particulier de l'ANR NO-MECHA que s'est déroulée ma thèse.

L'étude expérimentale s'est focalisée sur la détection quantitative de trois espèces : NO, CN et HCN dans quatre flammes plates de prémélange de méthane/oxygène/azote et une flamme dopée en N_2O stabilisées à basse pression. Leur détection s'est appuyée sur la mise en place de techniques spectroscopiques quantitatives basées sur la LIF et le

CRDS. Cette nouvelle base de données, à laquelle s'ajoute la détermination des profils de température par thermométrie par LIF de NO, enrichit la base de données préalablement établie constituée des profils de CH, NCN et NCO.

Le manuscrit s'articule autour de sept chapitres.

Le chapitre I décrit les principales voies de formation du monoxyde d'azote. Les travaux récents impliquant l'espèce NCN sont détaillés. Ils portent sur la quantification de NCN, l'établissement des constantes de vitesse impliquant cette espèce et les modèles cinétiques incorporant la nouvelle voie de formation du NO précoce via NCN.

Le chapitre II présente le principe des techniques LIF et CRDS utilisées dans ce travail, ainsi que la méthodologie suivie pour réaliser des profils de concentration quantitatifs d'espèces minoritaires, radicalaires ou non, dans les flammes.

Le chapitre III décrit le dispositif expérimental ainsi que les trois montages réalisés au cours de ce travail. Le premier montage permet la mesure locale des profils de concentration relative de NO et CN dans les flammes ainsi que la mesure de température par LIF sur l'espèce NO, le deuxième montage permet de doser le radical CN au sein de la flamme par la technique CRDS pulsé. Enfin le troisième montage a été mis en œuvre pour doser l'espèce stable non fluorescente HCN après extraction de la flamme par microsonde.

Le chapitre IV décrit la méthode de mesure de température in situ mise en œuvre dans cette thèse. Il s'agit d'une méthode de thermométrie basée sur l'excitation par LIF de l'espèce NO, cette espèce pouvant êtreensemencée dans le mélange réactif pour augmenter la sensibilité de la mesure. Les profils de température constituent des données très importantes nécessaires lors de la modélisation cinétique.

Le chapitre V présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la détection in situ des espèces NO et CN. Pour chaque espèce, les travaux de la littérature sont rapportés et le choix de la transition spectroscopique pour l'excitation laser ainsi que la celui de la bande collection sont justifiés. Les profils de fraction molaire obtenus dans les cinq flammes sont présentés.

La détection de l'espèce HCN a nécessité la mise en œuvre d'un dispositif nouveau au laboratoire décrit dans le chapitre VI. Il s'agit d'un dispositif CRDS pulsé appliqué dans une cellule dans laquelle est introduit le flux échantillonné après prélèvement par microsonde. Nous avons opté pour l'excitation de la transition (002)-(000) de HCN qui

n'avait jamais été mise en évidence auparavant, et dont la fréquence était atteignable avec notre dispositif laser. Les potentialités de la stratégie de détection développée ont été évaluées, et le profil de fraction molaire de HCN a pu être établi dans la flamme dopée en N_2O .

Enfin une synthèse des profils expérimentaux obtenus dans ce travail et plus largement au cours de l'ANR NO-MECHA est présentée dans le chapitre VII. L'ensemble des profils est comparé aux profils obtenus par modélisation au moyen d'un mécanisme cinétique développé au laboratoire.

I. Mécanismes de formation et de
destruction des oxydes d'azote dans les
processus de combustion

Les oxydes d'azote sont émis dans toute combustion utilisant l'air comme oxydant (chaudière, moteur, flamme...). Ce premier chapitre est dédié à présenter de façon générale la famille de polluants appelée oxydes d'azote (NO_x). Nous présentons une vue des différents mécanismes de formation de ces polluants et de leur destruction par la recombustion (Reburning).

I.1 Introduction

La famille des oxydes d'azote regroupe principalement le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂) et le protoxyde d'azote (N₂O). Parmi ces molécules, le NO est l'oxyde d'azote produit majoritairement dans les processus de combustion. Le monoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, très toxique et insoluble dans l'eau.

Les sources d'émission des oxydes d'azote sont essentiellement la combustion, les procédés industriels (traitement de surfaces, production d'acide nitrique, fabrication d'engrais...) et les phénomènes naturels comme les éruptions volcaniques, les feux de forêts ainsi que les orages. D'après CITEPA [5], l'émission principale des oxydes d'azote provient du secteur de transport routier. Ces polluants provoquent des effets sur la santé (troubles respiratoires) ainsi que des effets sur l'environnement selon plusieurs processus :

L'effet de serre est un phénomène naturel lié à l'absorption des rayonnements Infra-Rouge lointain renvoyés par la surface terrestre, par des composés présents dans l'atmosphère. Cette énergie est transformée en chaleur et contribue au réchauffement climatique.

La pollution photochimique est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone troposphérique et autres composants oxydants. L'ozone formé est qualifié de « mauvais ozone » en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux. La formation de ce polluant secondaire est liée à la présence d'oxydes d'azote et de composés organiques volatils (COV) dans des conditions de fort rayonnement UV (solaire).

Le phénomène des pluies acides est lié non seulement aux oxydes d'azote, mais aussi à d'autres polluants tels que SO₂, NH₃, HCl et HF. Les NO_x peuvent conduire à la formation d'acide nitrique (HNO₃) dans le cas où l'atmosphère est humide. Lors de précipitations, l'eau va piéger des polluants secondaires et ainsi permettre une épuration de l'atmosphère. Ces pluies acides ont bien évidemment un effet sur les matériaux, les écosystèmes forestiers et les écosystèmes aquatiques.

L'eutrophisation correspond à une perturbation de l'équilibre biologique des sols et des eaux due à un excès d'azote notamment d'origine atmosphérique par rapport à la capacité d'absorption des écosystèmes.

I.2 Voies de formation de NO

On distingue cinq mécanismes de formation de NO :

- Mécanisme du NO thermique,
- Mécanisme du NO combustible,
- Mécanisme du NO précoce,
- Mécanisme de la formation de NO à partir de N_2O ,
- Mécanisme de la formation de NO à partir de NNH.

I.2.1 Mécanisme du NO thermique (Zeldovich)

Zeldovich [6] a proposé le premier schéma réactionnel de la formation du monoxyde d'azote à partir de l'azote moléculaire de l'air à haute température. Le mécanisme de Zeldovich (NO thermique ou Thermal NO) a été principalement présenté par les deux réactions ci-dessous :

$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$	Réaction I-1
$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$	Réaction I-2

La réaction entre OH et N considérée importante dans les flammes riches où la concentration de [OH] est plus importante que celle de [O] participe aussi à la formation du NO thermique d'où le mécanisme étendu de Zeldovich ([7], [8]):

$N + OH \rightleftharpoons NO + H$	Réaction I-3
------------------------------------	--------------

Les constantes de vitesse de ces réactions ont été largement étudiées et sont bien connues. L'importance de ce mécanisme sur la formation globale de NO est directement liée à la Réaction I-1 qui initie le processus. En raison de sa grande énergie d'activation (320 kJ/mol), cette réaction est donc étroitement liée à la température du milieu réactionnel ainsi qu'à la concentration en atomes O et radicaux OH. Pour ces raisons, ce mécanisme participe à la formation de NO à haute température (au-dessus de 2000 K) d'où l'appellation du mécanisme « NO thermique ».

I.2.2 Mécanisme du NO combustible (fuel NO)

L'oxyde d'azote peut être formé lors de la combustion des combustibles azotés comme les fuels fossiles, les charbons ou les combustibles utilisés pour les propulseurs dans l'aéronautique. Ces combustibles peuvent contenir jusqu'à 2% d'azote en masse, principalement sous forme de pyridine (C_5H_5N) et de pyrrole (C_4H_5N). Une étape de pyrolyse des composés azotés des combustibles constitue l'étape d'initiation de ce mécanisme menant à la formation de l'acide cyanhydrique HCN et de l'ammoniac NH_3 . Les liaisons carbone-azote ont une énergie de liaison bien plus faible que celle de la triple liaison N_2 . Cette voie sera donc plus facile et plus rapide à basse température que celle du mécanisme du NO thermique.

La quantité de NO formé ne dépend pas de la matrice contenant la fonction azotée puisque celle-ci est rapidement transformée en HCN et/ou NH_3 . L'oxydation de ces composés conduit ensuite à la formation de NO. La formation de NO à partir des combustibles azotés dépend principalement de la température ainsi que de la présence des espèces O, OH et O_2 dans le milieu réactionnel. La disponibilité en oxygène dans la zone de combustion est un facteur important pour la formation du NO combustible. D'une manière générale, cette formation est plus sensible aux conditions d'environnement de la combustion qu'au type de combustible utilisé [7].

HCN formé va ensuite réagir avec l'oxygène atomique pour former des espèces intermédiaires cyanurées (CN, NCO) et azotées (NH) :

$HCN+O \rightleftharpoons NCO+H$	Réaction I-4
$HCN+O \rightleftharpoons OH+CN$	Réaction I-5
$HCN+O \rightleftharpoons CO+NH$	Réaction I-6

Ensuite le radical CN peut produire NCO via les réactions:

$CN+O_2 \rightleftharpoons NCO+O$	Réaction I-7
$CN+OH \rightleftharpoons NCO+H$	Réaction I-8

Le monoxyde d'azote NO et le monoxyde de carbone CO sont formés à partir de NCO présent dans un milieu oxydant via:

$\text{NCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO} + \text{H}$	Réaction I-9
$\text{NCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$	Réaction I-10

L'oxydation de HCN se fait selon le même processus que celui impliqué dans le cas du mécanisme de formation de NO précoce qui sera détaillé dans la partie I.2.3. Un schéma cinétique de l'oxydation de HCN est présenté par Dagault et al. [9] selon la Figure I-1.

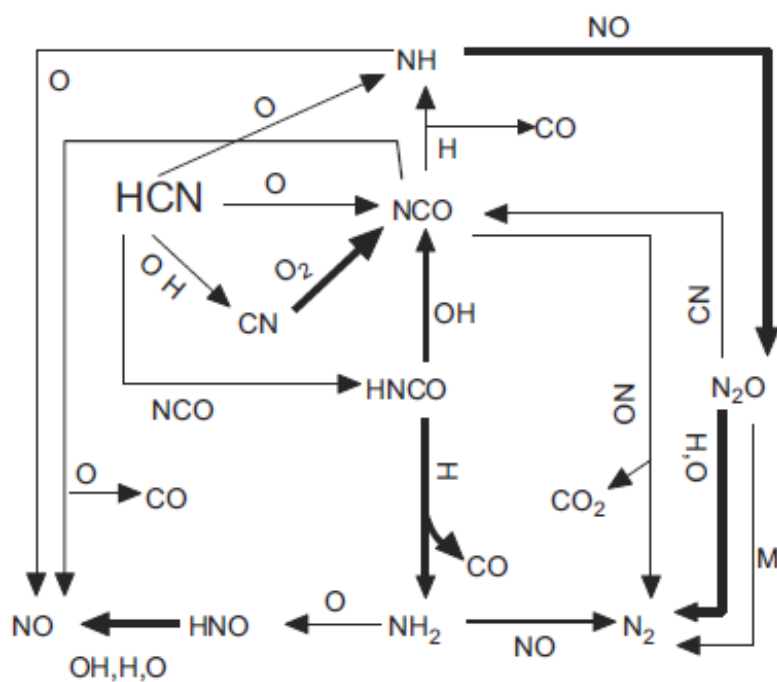


Figure I-1 : Schéma cinétique d'oxydation de HCN [9]

Un schéma cinétique d'oxydation de l'ammoniac est proposé par Miller et Bowman [7] est présenté dans la Figure I-2.

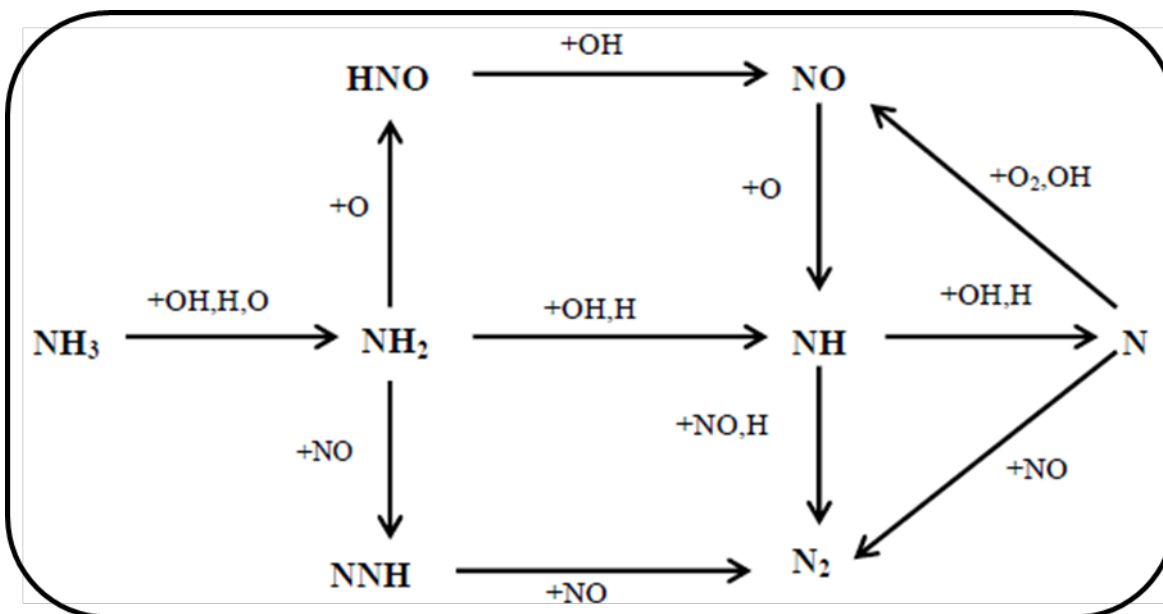


Figure I-2 : Schéma cinétique d'oxydation de l'ammoniac [7]

I.2.3 Mécanisme du NO précoce

Aux premiers stades de la théorie de formation de NO, le mécanisme de Zeldovich était considéré comme la seule voie de formation de l'oxyde d'azote. Toutefois, comme cela a été proposée par Fenimore [2], la formation de NO dans le front de flamme des flammes d'hydrocarbures, en particulier dans des conditions riches en combustible, peut dépasser les valeurs prédites par le mécanisme de Zeldovich.

I.2.3.1 NO précoce via HCN (Fenimore)

Dans ce travail Fenimore [2] a étudié la formation de NO dans des flammes plates, d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de différents hydrocarbures, stabilisées sur un brûleur à pression atmosphérique et à haute pression. L'extrapolation des mesures du NO dans les gaz brûlés conduit à une valeur égale à 0 pour les flammes d'hydrogène ou de monoxyde de carbone. Cette extrapolation est positive pour les flammes d'hydrocarbures. Fenimore a suggéré que cette formation est initiée par la réaction entre les radicaux hydrocarbonés et l'azote moléculaire.

$\text{CH} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{N}$	Réaction I-11
---	---------------

Ces réactions sont prépondérantes dans le front de flamme, et sont sensibles à la richesse en combustible.

Fenimore a appelé la nouvelle source de formation de NO "prompt NO" ou NO précoce. Le terme « Fenimore Prompt NO mechanism » a été proposé plus tard par Bowman [10] pour éviter tout risque de confusion dans la terminologie, tout en décrivant la formation de NO à une vitesse plus rapide que celle calculée à partir du mécanisme de Zeldovich (en considérant que les atomes O sont à l'équilibre dans le système réactionnel).

Bachmeier et al. [11] ont étudié la formation de NO précoce dans des flammes d'hydrocarbure à différentes richesses. Ce travail a confirmé que le mécanisme de prompt NO est initié par des réactions entre des radicaux hydrocarbonés avec l'azote moléculaire. Plusieurs candidats radicalaires ont été proposés comme responsables de la formation de NO par ce processus : CH, CH₂, C₂, C et C₂H. L'étude de la formation de NO précoce à basse pression par Blauwens et al. [12] a mis en évidence deux radicaux CH et CH₂ comme étant les principaux radicaux responsables de cette source. A partir des travaux de modélisation de Miller et Bowman [7], la réaction entre CH et N₂ est considérée majoritaire pour une possible source du mécanisme de Fenimore.

Pour résumer la discussion ci-dessus, le mécanisme de Fenimore est initié par des réactions des radicaux hydrocarbonés, principalement les radicaux CH, présents dans le front flamme avec une teneur de l'ordre de quelques ppm, avec l'azote moléculaire. Les produits de cette réaction forment NO à travers un grand nombre d'étapes d'oxydation similaire au mécanisme du NO combustible (via HCN). La réaction (Réaction I-11) est considérée comme l'étape de contrôle de vitesse de ce mécanisme. Cela rend la chaîne "prompt" la principale source de formation de NO à basse température, cette formation est significative à partir de 1000 K [7]. Le mécanisme de Fenimore est la source principale de la formation de NO dans les flammes d'hydrocarbures pour des températures inférieures à 2000 K. La formation de NO thermique dans ces flammes est négligeable devant le NO précoce du fait de la concentration importante de CH et la faible température [[7], [13] et [14]]. La formation de NO précoce dépend de trois aspects importants: la concentration de CH, la position relative des profils de température et de CH et la vitesse de la réaction (Réaction I-11).

De nombreuses études ont été conduites afin de déterminer la constante de vitesse de la Réaction I-11, notamment en tube à choc à haute température (3000-4000K). Cette constante a pu être déterminée grâce au suivi de la consommation de CH par absorption laser [15] ou la formation de N par la technique d'absorption atomique [16]. Dans toutes ces études, si un lien évident a été démontré entre la réaction de CH et N₂ et la

formation de NO précoce, la réaction a, depuis sa proposition, été controversée car elle ne respecte pas la règle de conservation de spin. En effet les réactifs (CH et N₂) se trouvent dans un état doublet (S = 1/2), alors que les produits (HCN et N) se trouvent dans un état quartet (S=3/2).

De nombreuses études de chimie théorique [[17] et[18]] ont tenté d'expliquer le possible changement de spin mais sans parvenir à des résultats concordants avec la détermination expérimentale de la constante de vitesse.

I.2.3.2 NO précoce via NCN

Récemment, la réaction d'initiation (Réaction I-11) de ce mécanisme a été remise en question par le travail de Moskaleva et Lin [1] qui proposent le radical NCN comme intermédiaire impliqué dans la formation du NO prompt.

I.2.3.2.1 Etudes théoriques

Moskaleva et Lin [1] ont réétudié la réaction entre CH et N₂. Sur la base de calculs de chimie théorique, ils ont pu montrer que cette réaction conduit aux produits NCN et H. Cette réaction (Réaction I-12) respecte la conservation du spin. Les produits (NCN et H) se trouvent en effet dans un état doublet.

CH+N ₂ ⇌ NCN+H	Réaction I-12
---------------------------	---------------

La constante de vitesse de cette réaction (Réaction I-12) est obtenue par des calculs se basant sur la théorie de Rice-Ramsperger-Kassel-Markus (RRKM). Moskaleva et Lin [1] annoncent la constante suivante :

$$k = 2.22 \times 10^7 T^{1.48} \exp(-11760/T), \text{ cm}^3/(\text{molécule/s}), T \text{ représente la température en K.}$$

La constante de vitesse calculée théoriquement par Moskaleva et Lin [1] prédit la consommation du radical CH mesuré par Dean et al. [15] et raisonnablement les profils de l'atome N mesurés par Lindackers et al. [16].

Harding et al. [19] ont reconsidéré les calculs de chimie théorique de Moskaleva et lin [1]. Ils ont utilisé différentes méthodes de calculs *ab initio* afin d'établir les structures électroniques caractérisant la surface de potentiel énergétique. Ils ont établi une constante de vitesse de la Réaction I-12 selon la théorie de l'état stationnaire. La température d'activation de cette constante est 3000 K plus faible que celle de Moskaleva et lin [1]. A une température de 1500 K, la constante de vitesse selon Moskaleva et lin

est trois ordres de grandeur plus faibles que celle de Harding et al. [19]. La constante de vitesse annoncée par ces derniers est la suivante :

$$k = 4.1 \times 10^8 T^{1.122} \exp(-8819/T), \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

1.2.3.2.2 Validation expérimentale

Afin de valider cette voie, la détection expérimentale de NCN était nécessaire. Vasudevan et al. [20] ont détecté NCN dans un tube à choc pour la première fois par absorption laser. Ils ont réexaminé la cinétique de la Réaction I-12 en suivant la consommation de CH par absorption laser dans un tube à choc. Cette constante de vitesse présentée ci-dessous est proche de celle donnée par Dean et al [15].

$$k = 6.03 \times 10^{12} \exp(-11150/T), \text{ cm}^3 / (\text{molécules/s}).$$

Elle est en bon accord avec la valeur de la constante déterminée par Harding et al. [19].

Smith [3] a mis en évidence pour la première fois la présence de NCN dans des flammes à basse pression de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$. NCN est détecté par LIF en excitant la transition principale à 329 nm dans la bande $\text{A}^3\Pi_u - \text{X}^3\Sigma_g^-$ (000-000). Le signal de fluorescence est collecté sur la même bande vers 329 nm $\pm$ 10 nm. Ces résultats expérimentaux confirment les calculs de Moskaleva et Lin [1] qui proposent que la réaction d'initiation du mécanisme de NO précoce passe par la formation de NCN.

Par la suite des mesures expérimentales de NCN ont été effectuées dans des flammes à basse pression [[21], [22] et [23]] et à pression atmosphérique [[24] et [25]] : Une mesure semi-quantitative de la fraction molaire de NCN est menée par Sutton [21] dans cinq flammes de méthane ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$) à basse pression selon le schéma d'excitation de Smith [3]. Les profils de concentration relatifs de NCN sont obtenus par LIF avec une incertitude 25%. La calibration est obtenue en comparant les signaux LIF de NCN avec des signaux LIF de OH mesurés dans la même gamme spectrale. L'estimation par modélisation cinétique de la quantité de OH produite permet d'accéder à une mesure « semi-quantitative » [21]. Une concentration de 0.3 ppm au pic du NCN est mesuré, l'incertitude de cette méthode de calibration est estimée à un facteur 3. Klein-Douwel et al. [24] ont détecté NCN en excitant la bande $\text{A}^3\Pi_u - \text{X}^3\Sigma_g^-$ (020-000) à 317 nm dans des flammes (méthane/air) riches à pression atmosphérique et à une pression de 200 hPa. Dans ce travail, NCN est mesuré sur cette bande pour éviter la perturbation de la

mesure LIF due à la diffusion laser. Sun et al. [25] ont également mesuré NCN dans des flammes atmosphériques par PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence). La première mesure quantitative de NCN dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\phi=1.25$) à basse pression a été obtenue en utilisant la combinaison LIF/CRDS au laboratoire PC2A [22]. Les profils de concentration relative de NCN sont obtenus par LIF qui offre une bonne résolution spatiale en utilisant un schéma excitation/collection similaire à celui utilisé par [3] et [21]. L'étape de calibration est réalisée en utilisant la technique Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) afin d'obtenir la concentration absolue au pic du profil. Cette quantification a été confrontée au très faible rapport signal/bruit au pic de la bande d'absorption ($S/N \sim 2$) et à l'incertitude liée à la connaissance des paramètres spectroscopiques de NCN. Un programme de simulation spectrale PGOPHER[26] a été utilisé afin de simuler le spectre d'excitation de NCN à haute température. La section efficace de la tête de bande utilisée pour mesurer NCN a été déterminée après l'ajustement d'un ensemble de paramètres spectroscopiques pour obtenir un bon accord entre le spectre simulé et le spectre expérimental à la température de la flamme (Figure I-3). Grâce à cette valeur de la section efficace, la fraction molaire absolue est déduite de l'absorbance mesurée par CRDS. En particulier, ainsi que le montre le spectre simulé (Figure I-3), l'excitation autour de la bande intense à 329 nm implique non seulement la bande (000)-(000), mais aussi la bande chaude (010)-(010). La contribution de la bande chaude avait été négligée par les travaux précédents [[3] et [21]], conduisant à une surestimation d'un facteur 2 de la concentration de NCN mesurée.

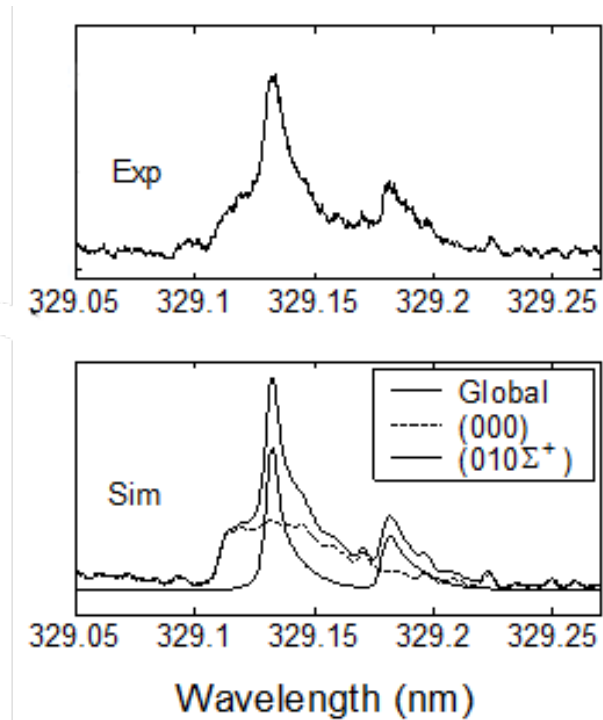


Figure I-3 : spectre d'excitation de NCN expérimental et simulé dans les conditions de flamme [22]

Toujours dans la continuité du travail précédent de Lamoureux et al. [22], cette absorption a été prise en compte conduisant à une concentration de NCN égale à 170 ± 90 ppb au pic du profil dans une flamme de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\phi=1.25$ à basse pression. Plus récemment, Lamoureux et al. [23] ont pu améliorer la précision de la mesure en dosant NCN dans une flamme de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\phi=1.25$ pour laquelle le rapport S/N est égal à 5. La combinaison LIF/CRDS permet donc d'obtenir les profils de concentration absolue.

Notons que Klein-Douwel et al. [27] ont échoué dans leur tentative de mesurer NCN quantitativement dans des flammes à basse pression par CRDS. Ils n'ont pas pu identifier un signal d'absorbance propre à NCN dans leur flamme de CH_4/air non dopée à 200 hPa, probablement du fait d'une sélection non optimale de leur flamme (pression trop élevée, front flamme trop collé au brûleur). Par ailleurs, dans une flamme dopée par N_2O , la mesure de NCN était perturbée par la présence d'espèces interférentes comme NH, OH et CH_2O autour 329,1 nm.

Avec une approche uniquement basée sur la LIF, Sutton et al. [28] ont mesuré le profil de NCN dans des flammes d'alcane ($\text{C}_1\text{-C}_4$) à basse pression. Ils ont montré une corrélation entre la concentration de NCN et NO en variant les conditions de flammes ce qui est en bon accord avec les résultats de Lamoureux et al [23].

I.2.3.2.3 Travail de modélisation

La voie d'initiation proposée par Moskaleva et Lin [1] a été intégrée pour la première fois par El Bakali et al. [4] dans le mécanisme cinétique détaillé GDFkin®3.0_NCN. Le nouveau schéma cinétique de cette formation est présenté dans la Figure I-4.

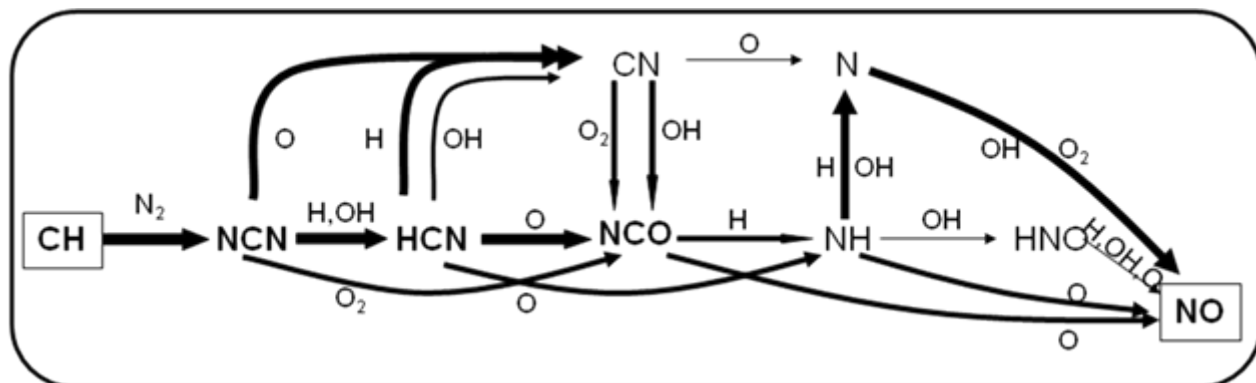


Figure I-4 : Schéma du mécanisme du NO-Précoce[23]

El Bakali et al. [4] ont trouvé que la constante de vitesse de la Réaction I-12 proposé par Moskaleva et Lin [1] conduisait à une sous-estimation importante du NO précoce dans les flammes. Les auteurs ont donc utilisé dans leur mécanisme cinétique la constante de vitesse de la réaction d'initiation obtenue par les mesures faites par Lindackers et al. [16]. Les constantes de vitesse des réactions de consommation de NCN sont issues du travail de Glarborg [29]. El Bakali et al. [4] ont montré que l'utilisation de la Réaction I-12 au lieu de la Réaction I-11 affecte peu la concentration globale de NO à condition de considérer la même valeur de la constante de vitesse. Les valeurs de la constante de vitesse de la Réaction I-12 déterminée par [20] et par [19] sont en bon accord avec la valeur proposé par El Bakali et al. [4].

Sutton et al. [21] ont modifié le mécanisme cinétique GRI-Mech 3.0 [30] en introduisant la voie NCN. Ils ont adopté les valeurs des constantes de vitesse des réactions de consommation de NCN déterminées par calcul de chimie théorique par le groupe de Lin [[31], [32] et [33]]. Leurs profils de NCN et de NO sont mieux reproduits par la modélisation en prenant la constante de vitesse de la Réaction I-12 proposée par El Bakali et al. [4] qu'en considérant la valeur de Moskaleva et Lin [1]. Plus tard, Sutton et al. [28] ont pris la constante de vitesse de la Réaction I-12 proposée par Vasudevan et al.[20] dans une version modifiée du mécanisme GRI-Mech. 3.0.

Konnov [34] a modifié son mécanisme cinétique [35] afin de prendre en compte les derniers résultats et discussions par rapport à la formation du prompt NO. D'après

Konnov, la constante de vitesse de la Réaction I-12 de Vasudevan et al. [20] surestime la formation de NO dans les gaz brûlés pour les flammes atmosphériques. Il a adopté la constante de vitesse issue des résultats expérimentaux de Dean et al. [15] obtenus en tube à choc.

Plus récemment, Goos et al. 2013 [36] ont étudié l'influence de la thermochimie de NCN sur la formation de NO précoce. Ils ont testé différentes valeurs de l'enthalpie de formation de NCN comprises entre 450 et 466.5 kcal/mol. Le modèle cinétique de Goos et al [36] combine deux mécanismes détaillés :

- Le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures (C1-C4 fuel based mechanism) [37]
- Le sous-mécanisme du NO précoce de GDFkin®3.0_NCN [23]

Ils constatent une forte variation du pic de NCN et par conséquent de NO selon la valeur adoptée de l'enthalpie de formation. Ils préconisent une valeur comprise entre 443 et 452 kcal/mol à partir de calcul de chimie théorique.

L'ensemble de ces études a permis d'enrichir différents mécanismes détaillés d'oxydation d'hydrocarbures en introduisant la voie d'initiation (Réaction I-12) et la chimie du NO précoce correspondante. Ces mécanismes modifiés sont GDFkin®3.0_NCN [23], GRI-Mech. 3.0 [21], le modèle cinétique de Goos et al [36] et celui de Konnov (Release 0.6) [34].

La Figure I-5 rassemble quelques valeurs de la constante de vitesse de la Réaction I-12 en fonction de l'inverse de la température. Aujourd'hui, les travaux théoriques, expérimentaux et par modélisation convergent vers le fait que NCN est le produit de la réaction entre CH et N₂. Malgré cet état de fait, des auteurs persistent à omettre la voie NCN par exemple Connelly et al. [38] et Van Essen et al. [39].

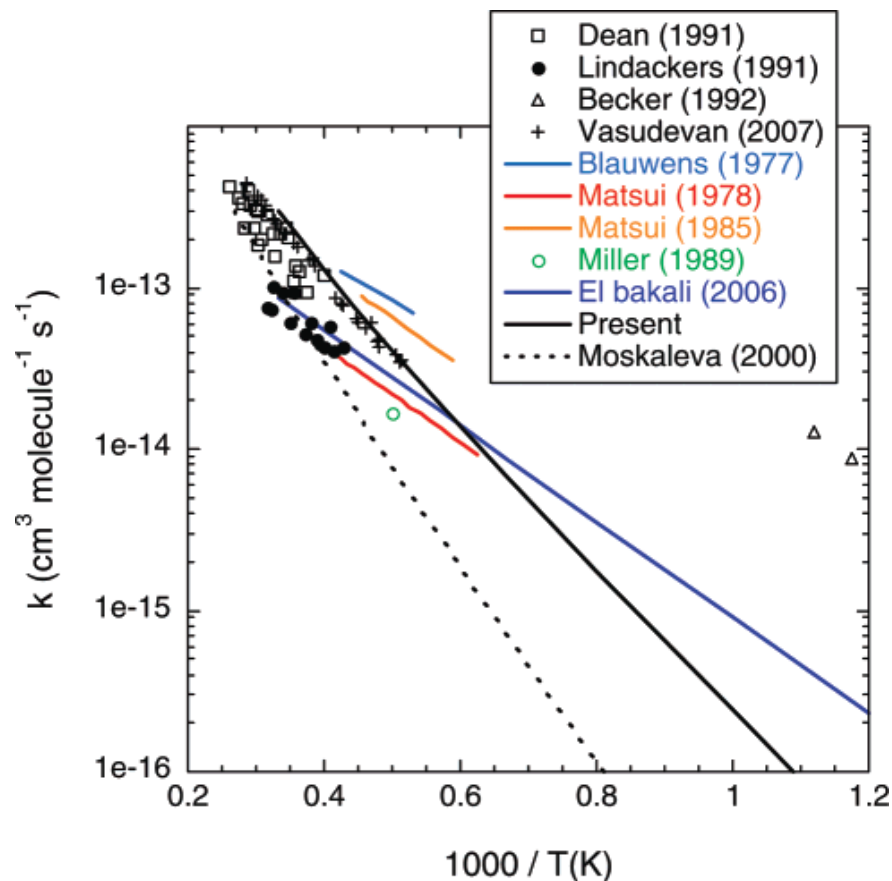


Figure I-5 : Constantes de vitesse de la réaction $\text{CH} + \text{N}_2$. Les symboles noirs présentent les mesures expérimentales, les lignes et symboles colorés présentent la modélisation et les lignes solides et pointillés présentent les travaux théoriques [19].

I.2.4 Mécanisme de formation de NO à partir de N_2O

Ce mécanisme est appelé « mécanisme du N_2O intermédiaire ». Cette formation considère quatre réactions :

- Etape de formation de N_2O :

$\text{N}_2 + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{M}$	Réaction I-13
$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	Réaction I-14

- Etape de consommation de N_2O et formation de NO

$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}$	Réaction I-15
$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$	Réaction I-16

La formation de N_2O est favorisée dans des conditions de haute pression et faible température. Ce mécanisme est suggéré par Wolfrum[40] et Malte et Pratt [41]. La réaction d'initiation (Réaction I-13) est très sensible à la pression. La formation du protoxyde d'azote est favorisée dans un milieu riche en oxygène (suréquilibre de O).

I.2.5 Mécanisme de formation de NO à partir de NNH

Cette voie de formation de NO a été postulée par Hayhurst et Hutchinson [42] suite à leurs travaux expérimentaux en s'appuyant sur des simulations de Bozzeli et Dean [43]. Ce dernier mécanisme prend en compte la voie réactionnelle qui correspond à l'addition d'un atome d'hydrogène sur l'azote moléculaire de l'air suivie par une étape d'oxydation menant à la formation de NO :

$H+N_2 \rightleftharpoons NNH$	Réaction I-17
$O+NNH \rightleftharpoons NO+NH$	Réaction I-18

Plus récemment, un travail expérimental de Konnov [44] a montré que la formation du NO via NNH dans un réacteur parfaitement agité peut être très importante dans le cas de temps de séjour relativement courts (de l'ordre de quelques ms) à des températures élevées (2200 K). La formation de NO par ce chemin réactionnel est négligée à basse température (1500K-1900K) quel que soit le temps de séjour.

I.3 Voie de réduction de NOx

Dans cette partie, quelques voies conduisant à la réduction des NOx par la recombustion (Reburning) sont présentées. Afin de limiter les émissions des NOx et de respecter la législation, des stratégies de réduction de NO sont mises en œuvre par les industriels. Cette réduction des émissions est assurée par des méthodes primaires et/ ou secondaires.

Les méthodes primaires consistent à améliorer la combustion c'est à dire à limiter la formation des NOx à la source. Ces méthodes visent à minimiser la formation du NO thermique en modifiant les paramètres liés à l'excès d'air et à la température. Plusieurs techniques peuvent être appliquées pour atteindre ces objectifs : l'optimisation de la géométrie du brûleur (Low NOx burners), la recirculation des fumées (Exhaust Gas

Recirculation), le contrôle des paramètres de combustion (Tuning) et l'étagement d'air (Over Fire Air) ou de combustible.

Les méthodes secondaires peuvent être complémentaires des méthodes primaires. Ces méthodes consistent à mettre en place des stratégies destinées au traitement des fumées par voie chimique. Parmi ces techniques, on peut citer :

- La Réduction Sélective Catalytique (RSC)
- La Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC)
- La Recombustion (Reburning)
- La Recombustion Avancée (RA)

Nous donnons quelques détails sur le mécanisme de recombustion car il met en jeu des chemins réactionnels qui sont communs avec ceux du mécanisme du NO précoce. La recombustion est une application industrielle utilisée pour le traitement des fumées afin de limiter l'émission des NOx. Le procédé consiste à passer par plusieurs étapes dont l'objectif est de faire réagir les NOx avec les radicaux hydrocarbonés pour former de l'azote à la fin du traitement. Cette technique peut atteindre un rendement de dénitrification proche de 70% [45].

La cinétique d'oxydation du méthane en présence de NO a fait l'objet d'un certain nombre d'études. Selon les conditions expérimentales, le comportement du NO introduit dans la flamme pourra se traduire soit par une consommation du NO (Reburning) soit par une augmentation du NO. L'ensemencement de flammes de méthane par le monoxyde d'azote conduit à une consommation de NO dans le front de flamme. Cette consommation est plus ou moins importante selon les conditions expérimentales et elle est directement liée à la richesse du milieu réactionnel. Une richesse élevée entraîne alors une consommation importante de NO. Notons que lorsque NO est ajouté en faible quantité (quelques dizaines de ppm) dans une flamme stœchiométrique ou pauvre, le processus de recombustion de NO est faible.

L'effet de l'interaction de NO avec des radicaux hydrocarbonés a été mis en évidence expérimentalement dans les flammes dopées par NO [46]. Berg et al. [47] ont étudié la chimie de recombustion en effectuant des expériences basées sur la mesure de la consommation de NO par LIF dans des flammes riche et pauvre à basse pression dopées avec des concentrations de NO entre 0.1 et 3% (Figure I-6). Les profils de concentration

de NO ont été reproduits de manière satisfaisante par modélisation cinétique via le mécanisme GRI-Mech 2.11.

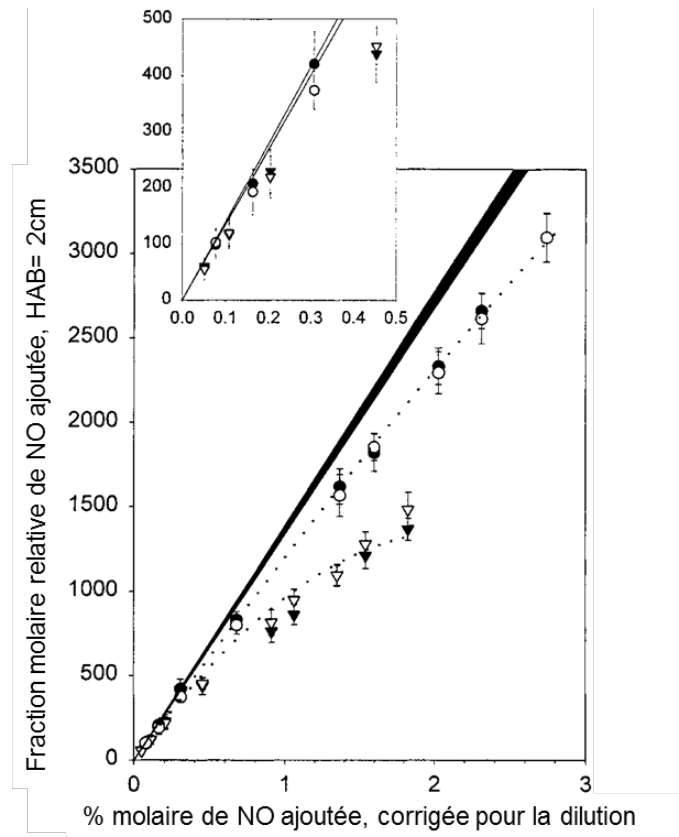


Figure I-6 : Variation de la fraction molaire relative de NO mesuré à 2 cm au-dessus du brûleur en fonction de la fraction molaire de NO ajoutée. Les cercles et les triangles présentent les mesures dans la flamme pauvre et riche respectivement. Les lignes en pointillés présentent le fit des mesures et la ligne noire présente la variation sans recombustion obtenue par les calculs de la modélisation [47].

Un schéma cinétique (Figure I-7) illustrant la recombustion de NO est proposé par Thorne et al. [48].

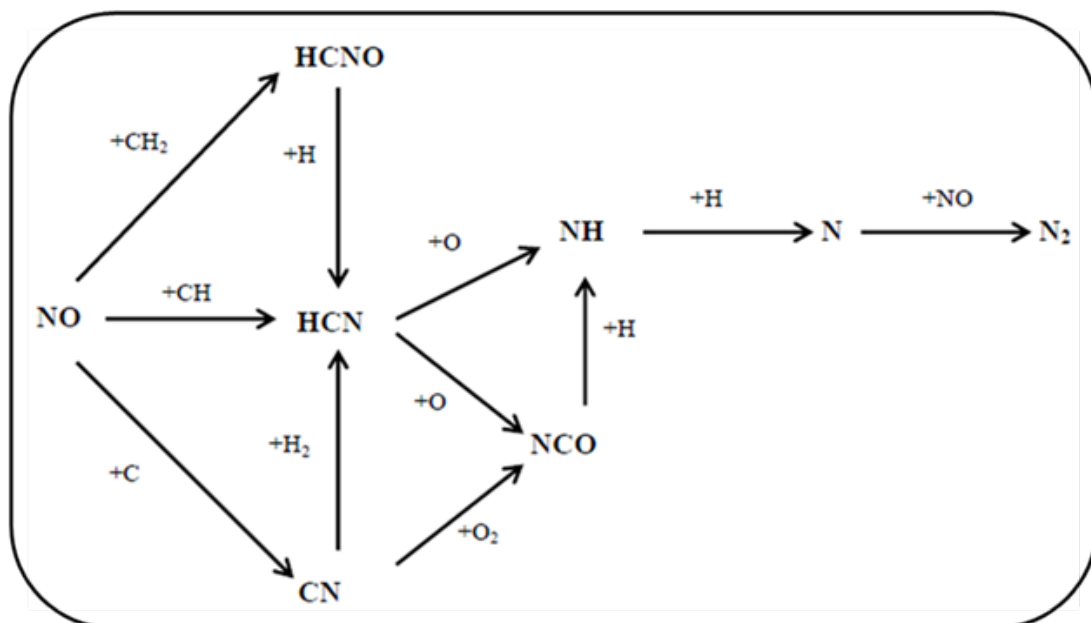


Figure I-7 : Schéma cinétique du mécanisme de recombustion[48]

I.4 Conclusions et motivations

Aujourd'hui, les principaux mécanismes de formation de NO lors des processus de combustion sont bien connus et ont donné lieu à la mise au point de mécanismes cinétiques. L'oxyde d'azote peut être formé selon cinq mécanismes : NO thermique, NO précoce, NO fuel, Via NNH et via N_2O .

L'un des mécanismes présentant le plus d'incertitudes est celui du NO précoce du fait de la difficulté expérimentale pour mesurer les espèces minoritaires mises en jeu.

Dans cette thèse, nous avons étudié plusieurs flammes dans le but d'améliorer la connaissance du mécanisme de formation du NO précoce. Notre étude s'est focalisée sur la détection quantitative de trois espèces : NO, CN et HCN pour lesquelles des techniques spectroscopiques quantitatives basées sur la LIF et le CRDS ont été mises en place. Cette nouvelle base de données, à laquelle s'ajoute la détermination des profils de température par thermométrie par LIF de NO, enrichit la base de données initiale constituée des profils de CH, NCN et NCO. Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'ANR NO-MECHA.

II. Méthodes spectroscopiques utilisées pour la détermination des profils de concentration des espèces

Les techniques spectroscopiques sont largement utilisées aujourd'hui dans le cadre des études de structure de flammes. Le couplage de diverses techniques de diagnostic laser permet d'obtenir des grandeurs très importantes comme les profils de concentration d'espèces minoritaires, la température... Les méthodes optiques permettent de réaliser des mesures sélectives, non intrusives, avec une très bonne résolution spatiale et une grande sensibilité. Il existe plusieurs techniques de diagnostic laser, on peut citer la fluorescence induite par laser (LIF), l'absorption laser, la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS : cavity ring down spectroscopy), la spectroscopie d'absorption laser intracavité (ICLAS),...

Dans ce travail deux techniques sont utilisées la fluorescence induite par laser et le CRDS pour atteindre l'objectif de valider un mécanisme cinétique détaillé concernant la formation des polluants azotés lors de la combustion. Les espèces chimiques ciblées, impliquées dans le mécanisme de formation des oxydes d'azote, dans ce travail sont NO, CN et HCN.

II.1 La méthode de fluorescence induite par Laser (LIF)

Le monde scientifique a largement bénéficié des développements des sources laser. Dans le domaine de la combustion, les applications de la LIF se sont considérablement élargies grâce à la gamme de longueur d'onde et d'énergie qu'offrent les lasers accordables rendant possible la détection non intrusive d'espèces minoritaires et majoritaires ainsi que la mesure de la température. Grâce à la facilité de mise en œuvre de cette technique, à l'existence de bases de données spectroscopiques détaillées permettant l'interprétation des résultats (LIFBASE : [49]), elle est largement utilisée dans le domaine de combustion notamment pour les mesures de concentrations de radicaux dans les flammes laminaires ou turbulentes [[50], [39], [51] et [23]].

II.1.1 Principe de la Fluorescence Induite par laser

Comme tout diagnostic optique, la LIF est directement basée sur l'interaction rayonnement/matière. La méthode consiste, dans un premier temps, à exciter l'espèce choisie sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser. La fréquence de ce rayonnement est accordée sur celle d'une transition rovibronique propre de l'espèce étudiée, offrant ainsi le critère de sélectivité de la méthode. Le signal de fluorescence est le rayonnement qu'émet spontanément l'espèce excitée au cours de sa relaxation vers les niveaux d'énergie inférieure. La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent de mesurer la densité de population « N_2 » du niveau d'énergie rovibronique excité, à partir de laquelle la concentration totale de l'espèce pourra être déterminée.

Un modèle à deux niveaux est utilisé pour comprendre la base physique des phénomènes d'excitation et dé-excitation impliqués dans le principe de LIF (Figure II-1) [52].

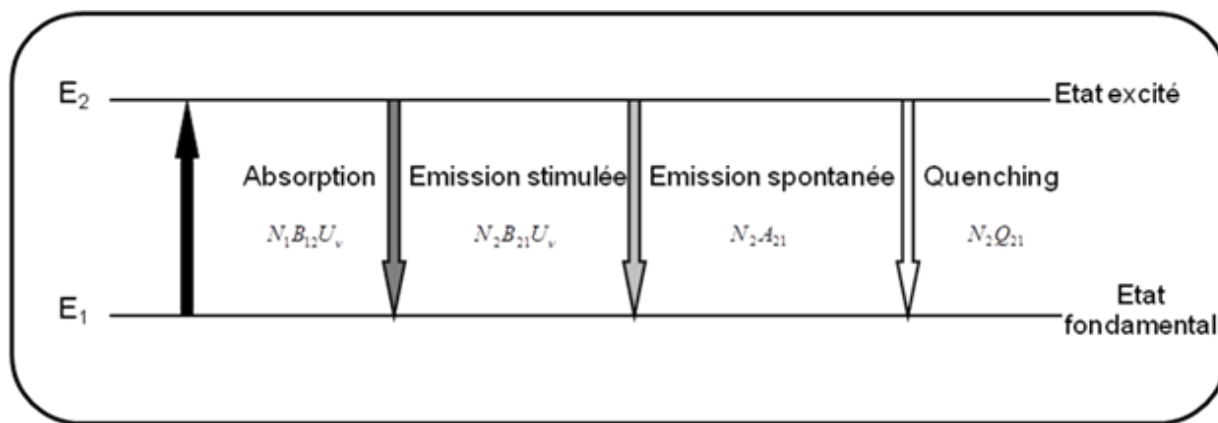


Figure II-1 : Schéma à deux niveaux

Le modèle considère les interactions entre deux configurations électroniques de la molécule; un niveau électronique excité E₂ noté A, B... et le niveau électronique fondamental E₁ noté X. Pour chaque configuration électronique, l'énergie de la molécule se décompose en la somme de l'énergie vibrationnelle (caractérisée par un nombre quantique vibrationnel « ν »), de l'énergie rotationnelle (caractérisée par un nombre quantique rotationnel « J ») et de l'énergie électronique (nulle dans l'état fondamental). L'utilisation d'une source laser fine spectralement permet d'exciter sélectivement un niveau d'énergie rotationnelle de la molécule.

La cinétique de pompage permet d'exprimer la variation de la population N_2 au cours de temps (pendant et après l'impulsion laser) par l'équation suivante :

$\frac{dN_2(t)}{dt} = N_1(t)B_{12}U_\nu - N_2(t)B_{21}U_\nu - N_2A_{21} - N_2Q_{21}$	Équation II-1
--	---------------

Avec,

$N_1(t)$: Population du niveau fondamental E ₁ en fonction de temps	(molécules. m ⁻³)
$N_2(t)$: Population du niveau excité E ₂ en fonction de temps	(molécules. m ⁻³)
U_ν : Densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence ν	(J.m ⁻³ .s)
B_{12} : Coefficient d'Einstein d'absorption	(m ³ .J ⁻¹ .s ⁻²)
B_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission stimulée	(m ³ .J ⁻¹ .s ⁻²)
A_{21} : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence)	(s ⁻¹)
Q_{21} : Taux de Quenching	(s ⁻¹)

Dans l'hypothèse d'un schéma à deux niveaux, on considère qu'à tout instant « t », la molécule ne peut occuper que l'un ou l'autre des deux niveaux rovibroniques d'énergie E_1 et E_2 . Les molécules présentes initialement sur le niveau fondamental sont excitées vers un niveau rovibrationnel spécifique dans le niveau électronique excité par absorption des photons. L'énergie des photons doit être égale à la séparation énergétique entre le niveau fondamental et le niveau excité.

Les molécules excitées vont redescendre vers le niveau fondamental via plusieurs voies de transfert énergétique. Les différents processus de transfert d'énergie indiqués sur la Figure II-1 incluent l'absorption, l'émission stimulée, l'émission spontanée et le processus de dé-excitation par collision (Quenching). La dynamique des différents processus de transfert d'énergie pour les molécules diatomiques est discutée ci-dessous :

Absorption, émission stimulée : Les mécanismes d'excitation et de dé-excitation sont directement couplés à l'interaction lumière/molécule. Une partie de la population dans le niveau fondamental est transférée vers un niveau excité par absorption des photons incidents. Simultanément, le processus d'émission stimulée par le laser s'accompagne d'une relaxation des molécules excitées vers le niveau fondamental, cette émission est diffusée suivant l'axe du laser. Les processus d'absorption et d'émission stimulée sont linéairement dépendants des coefficients d'Einstein B_{12} et B_{21} respectivement. Ces coefficients sont reliés l'un à l'autre par l'équation suivante :

$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$	Équation II-2
---------------------------	---------------

Avec g_1 et g_2 la dégénérescence des niveaux 1 et 2.

Emission spontanée : les molécules peuvent relaxer spontanément du niveau excité vers l'état électronique fondamental en émettant un rayonnement dit de fluorescence. Ce processus de dé-excitation radiative constitue le mécanisme principal du signal LIF. Le taux de fluorescence est déterminé par le coefficient d'Einstein d'émission A_{21} . L'émission spontanée et l'émission stimulée sont reliées entre elles par les coefficients d'Einstein suivant l'équation suivante :

$\frac{A_{21}}{B_{21}} = 8\pi h \omega$	Équation II-3
---	---------------

Avec h représente la constante de Planck et ω le nombre d'onde.

Transfert d'énergie par collision (Quenching) : Les molécules présentes dans un niveau excité peuvent relaxer vers un niveau inférieur par collision avec les autres partenaires de collision présents dans le milieu. Ce phénomène non radiatif dépend de la section efficace de collision σ_{AB} de chaque espèce A avec les partenaires B. Cette relaxation entre directement en compétition avec la fluorescence et constitue alors l'un des facteurs limitant de l'aspect quantitatif de cette technique. Ce phénomène dépend linéairement de la pression du milieu donc il sera minimisé dans les flammes à basse pression.

II.1.1.1 Obtention de la population excitée

En supposant que l'origine des temps t_0 correspond au début de l'impulsion laser (de type créneau), et qu'à l'instant t_0 , seul le niveau fondamental est peuplé ($N_{1(t=0)} = N_1^0$), la résolution de l'Équation II-1 conduit à la solution suivante, Équation II-4 :

$N_2(t) = N_1^0 \frac{B_{12} U_\nu}{(B_{12} + B_{21}) U_\nu + A_{21} + Q_{21}} (1 - \exp(-[(B_{12} + B_{21}) U_\nu + A_{21} + Q_{21}] t))$	Équation II-4
--	--------------------------

La fluorescence induite par laser consiste alors à recueillir les photons émis spontanément par les molécules occupant l'état E_2 au cours de leur relaxation radiative vers l'état E_1 . Dans un schéma à deux niveaux, la cinétique de pompage est définie par un temps de pompage τ_p , Équation II-5 :

$\tau_p = \frac{1}{(B_{12} + B_{21}) U_\nu + A_{21} + Q_{21}}$	Équation II-5
--	----------------------

L'Équation II-4 devient alors :

$N_2(t) = N_1^0 B_{12} U_\nu \tau_p \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_p}\right) \right)$	Équation II-6
--	----------------------

Le temps de pompage est un paramètre important de la cinétique à partir duquel on peut distinguer deux régimes d'utilisation de la LIF selon l'évolution de la densité de population du niveau d'énergie E_2 :

Régime linéaire en temps

Dans le cas où la durée de l'impulsion laser est inférieure au temps de pompage ($t \ll \tau_p$), l'Équation II-6 devient alors :

$N_2(t) = N_1^0 B_{12} U_\nu t$	Équation II-7
---------------------------------	---------------

Dans ce cas, la densité de population $N_2(t)$ varie linéairement avec le temps. Le principal intérêt de ce régime d'utilisation est d'être indépendant du taux de Quenching, ce qui permet de s'affranchir des variations de ce dernier dans la flamme.

Le champ d'application du régime linéaire en temps est limité puisqu'il impose de travailler avec de très basses énergies laser ainsi qu'à très basse pression afin de valider la condition ($t \ll \tau_p$). Pour cette raison, on préfère le régime stationnaire.

Régime stationnaire

Dans le cas où la durée de l'impulsion laser est supérieure à τ_p ($t \gg \tau_p$), la population du niveau E_2 devient alors indépendante du temps et atteint une valeur stationnaire. L'expression de la population $N_2(t)$ devient :

$N_2(t) = N_2^{stat} = N_1^0 B_{12} U_\nu \tau_p$	Équation II-8
---	---------------

Pour étudier la dépendance de la population N_2^{stat} en fonction de l'énergie de l'impulsion laser, on fait intervenir le terme d'énergie de saturation U_ν^s :

$U_\nu^s = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}}$	Équation II-9
---	---------------

L'expression de la population stationnaire du niveau excité devient alors :

$N_2^{stat} = N_1^0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \frac{1}{\left(1 + \frac{U_\nu^s}{U_\nu}\right)}$	Équation II-10
--	----------------

L'évolution de N_2^{stat} en fonction du rapport $\frac{U_\nu}{U_\nu^s}$ met en évidence deux régimes d'utilisation :

Régime linéaire en énergie

Le régime linéaire est obtenu lorsque $U_\nu \ll U_\nu^s$ et se caractérise par une augmentation linéaire de la population excitée N_2^{stat} avec l'intensité laser. L'expression de l'évolution de la population N_2^{stat} est alors :

$N_2^{Lin} = N_1^0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \frac{U_\nu}{U_\nu^s} = N_1^0 \frac{B_{12} U_\nu}{A_{21} + Q_{21}}$	Équation II-11
---	-----------------------

La LIF linéaire en énergie est couramment utilisée comme méthode de détection dans les flammes stabilisées à basse pression en prenant en compte les variations du processus collisionnel.

Régime saturé

Le régime saturé est un cas idéal car la relation donnant la population N_2^{stat} est indépendante du Quenching et de la densité spectrale d'énergie du laser. On obtient ce régime lorsque $U_\nu \gg U_\nu^s$ et l'expression de N_2^{stat} devient :

$N_2^{sat} = N_1^0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})}$	Équation II-12
--	-----------------------

En pratique, ce régime saturé est très difficile à atteindre. En effet, les développements théoriques précédents sont basés sur un schéma à deux niveaux. En réalité les processus de transfert sont beaucoup plus complexes et mettent en jeu des couplages avec les niveaux d'énergie rotationnelle (RET) et vibrationnelle (VET) voisins, couplage accru dans des conditions d'excitation laser forte. Par ailleurs le profil spatial du laser est en général non homogène (par exemple : gaussien) et par suite il conduit à une inhomogénéité de la saturation au sein de sa section. Un régime partiellement saturé est atteint à cause des effets de bord. Ceci a été notamment mis en évidence par Stepowski et Cottureau [53] et par Desgroux et Cottureau [54]. Les transferts par RET et VET ainsi que la présence d'effets de bord ont pour effet de retarder la saturation.

Une courbe théorique montrant l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la densité spectrale du laser est présentée dans la Figure II-2. On peut y identifier trois régions. La région 1 où le signal de fluorescence change linéairement avec l'énergie laser, la région 2 présentant un régime partiellement saturé et la région 3 où le signal de fluorescence est indépendant de l'énergie laser (régime saturé).

Régime linéaire en énergie

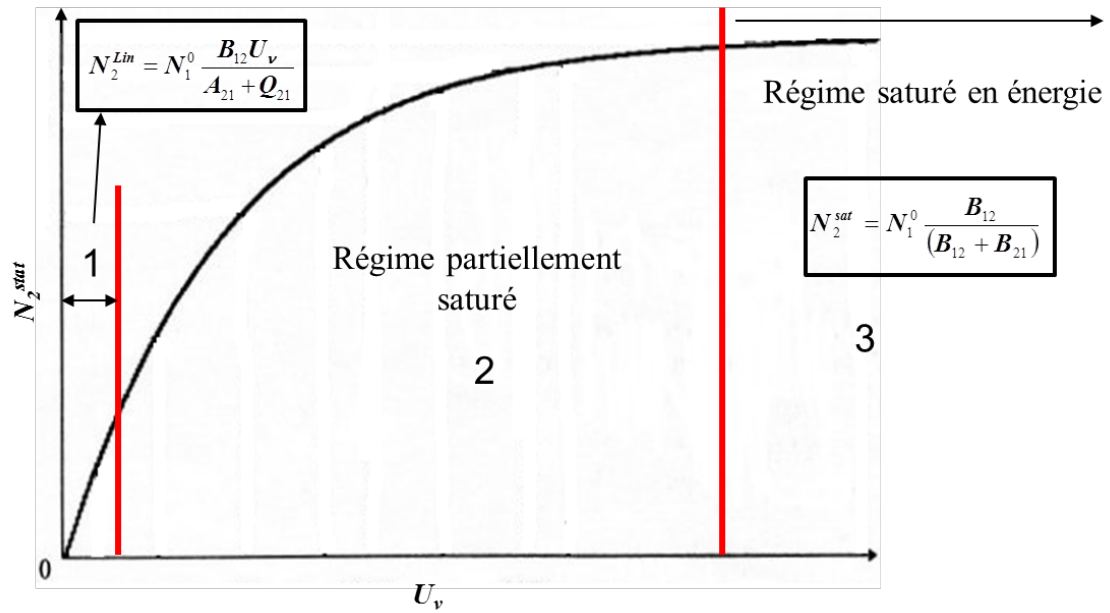


Figure II-2 : Courbe théorique du régime de fluorescence

II.1.1.2 Flux de fluorescence

Le flux de photons émis lors de la relaxation radiative des molécules du niveau excité E_2 vers le niveau fondamental E_1 , est collecté à 90° . Il est issu d'un volume de mesure V et collecté selon un angle solide Ω (Figure II-3).

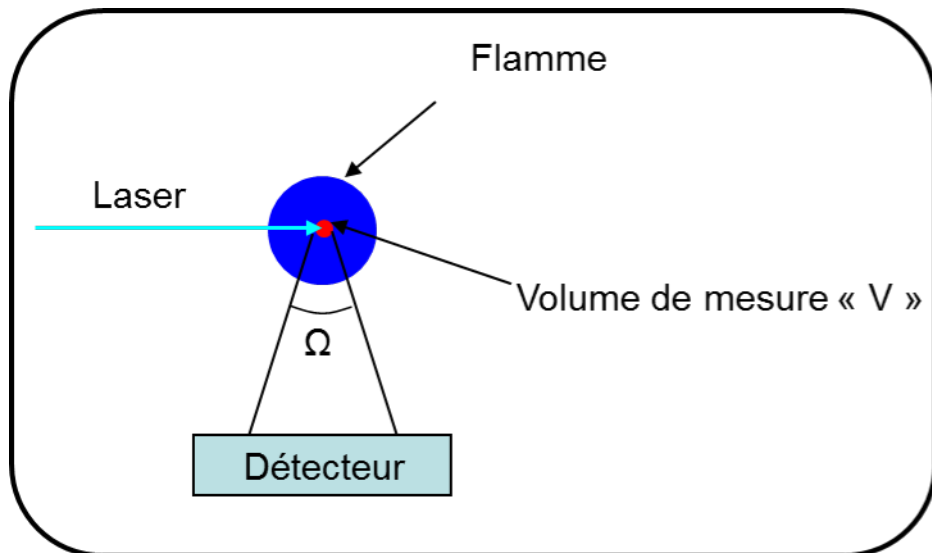


Figure II-3 : Schéma de collection du flux de photons de fluorescence

L'expression du flux de photons de fluorescence est donnée par la relation (Équation II-13):

$\varphi(t) = \frac{GV\Omega}{4\pi} N_2(t) A_{21}$	Équation II-13
--	-----------------------

Où G représente le gain lié au dispositif utilisé pour la collection des photons.

En se plaçant en régime linéaire en énergie et en reprenant l'expression de la densité de population N_2^{lin} (Équation II-11), la valeur du flux de photons de fluorescence collecté devient :

$\varphi = \frac{GV\Omega}{4\pi} N_1^0 B_{12} U_\nu \frac{A_{21}}{(A_{21} + Q_{21})}$	Équation II-14
---	-----------------------

Où $(A_{21} + Q_{21}) = \frac{1}{\tau_{eff}}$ et τ_{eff} représente le temps de vie de fluorescence.

La valeur du signal de fluorescence collecté est donc directement proportionnelle à la densité de population N_1^0 de l'espèce se trouvant dans l'état E_1 avant l'impulsion laser, ainsi qu'à la densité spectrale d'énergie laser U_ν . Le terme $\frac{A_{21}}{(A_{21} + Q_{21})}$ correspond au rendement quantique de fluorescence. Ce terme représente le rapport (<1) entre le nombre de désexcitations de la molécule par émission d'un photon « spontané » et le nombre total de désexcitations (radiatives ou non).

La mesure du flux de fluorescence conduit à la détermination de N_1^0 qui est la population d'un état rovibrationnel particulier de la molécule que nous notons $N_{J''v''}$ dans la suite. J'' et v'' désignent respectivement le nombre quantique rotationnel et le nombre quantique vibrationnel dans l'état fondamental.

La population totale N_{Tot} de l'espèce peut ensuite être déduite de N_1^0 à partir de la loi d'équilibre de Boltzmann :

$N_1^0 = N_{J''v''} = N_{Tot} f_b(J'', v'', T)$	Équation II-15
---	-----------------------

Où,

f_b : Facteur de Boltzmann, dépendant de J'' , v'' et de la température T du milieu supposé à l'équilibre thermodynamique

Le facteur de Boltzmann représente la proportion de molécules présentes sur un niveau rovibronique (n, J'', v'') particulier à la température T :

$f_b = \frac{N_{J''v''}}{N_{Tot}} = \frac{(2J''+1)}{Q_e Q_r(T) Q_v(T)} \exp \left[\frac{-hc}{kT} (T_e(n) + G(v'') + F(J'')) \right]$	Équation II-16
---	----------------

Avec,

h : constante de Planck	(J.s ⁻¹)
c : vitesse de la lumière	(cm.s ⁻¹)
k : constante de Boltzmann	(J.K ⁻¹)
T : température du milieu	(K)
Q_e : fonction de partition électronique	
$Q_r(T)$: fonction de partition rotationnelle	
$Q_v(T)$: fonction de partition vibrationnelle	
$T_e(n)$: énergie du niveau électronique n	(cm ⁻¹)
$G(v'')$: énergie du niveau électronique v''	(cm ⁻¹)
$F(J'')$: énergie du niveau électronique J''	(cm ⁻¹)

II.1.2 Méthodologie de mesure de concentration d'espèces par fluorescence induite par laser

La mesure de concentration par LIF repose sur la mesure préalable du flux de photons de fluorescence. L'inconvénient majeur de la LIF est qu'il s'agit d'une technique de mesure de concentration relative. En effet l'Équation II-14 fait apparaître un terme de rendement quantique de fluorescence, le facteur $GV\Omega$ et la densité spectrale d'énergie du laser U_ν dont les déterminations sont difficiles et affectées d'une grande incertitude. C'est pourquoi il est préférable en pratique d'avoir recours au calibrage des signaux de LIF au moyen d'autres techniques.

A titre d'exemple Lamoureux et al. [23] ont utilisé deux techniques pour calibrer les mesures de LIF soit en combinant la LIF avec la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique « CRDS » soit par une méthode de dopage en s'assurant de ne pas perturber la chimie de la flamme. D'autres techniques optiques peuvent être utilisées

pour la calibration comme la technique d'absorption simple passage ou multi-passage et la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Toutes les techniques d'absorption sont basées sur le principe de la loi de Beer-Lambert applicable sur les molécules fluorescentes ou non fluorescentes. On choisit la technique selon l'espèce mesurée, sa spectroscopie et sa concentration dans le milieu de mesure.

La méthode utilisée pour obtenir des profils de concentration absolue de chaque espèce dans les flammes passe par plusieurs étapes. Dans un premier temps, les profils de concentration relative de chaque espèce sont mesurés par LIF dans les flammes. Les profils sont obtenus en excitant une transition spectroscopique choisie selon différents critères. La transition choisie pour chaque espèce doit être, si possible, isolée, intense, accessible par notre source laser, avec un facteur de Boltzmann qui varie peu dans la gamme de température entre 1000-2000 K. Elle ne doit pas être perturbée par les espèces pouvant absorber à la même longueur d'onde.

Le profil est mesuré en régime linéaire de LIF en collectant le signal de fluorescence moyenné sur 256 tirs laser à chaque hauteur de la flamme (tous les 250 μm). Le contrôle de la stabilité de la longueur d'onde d'excitation (en résonance, ON) est assuré par la comparaison des signaux de fluorescence dans les gaz brûlés au début et à la fin de chaque mesure de profil. Le signal de fluorescence est corrigé des variations d'énergie laser. La variation du quenching est prise en compte selon l'espèce et la mesure (mesure des profils ou les bascules entre flammes) (cf. chapitre V). Cette dernière correction est possible à basse pression car le temps de vie de fluorescence est suffisamment long par rapport à l'impulsion du laser pour permettre la détermination expérimentale des variations du rendement quantique. Pour s'affranchir de tout signal parasite provenant de l'excitation d'une espèce pouvant être collecté dans notre bande de collection, les mesures hors résonance (OFF) sont enregistrées. Finalement, les profils relatifs de concentration sont obtenus par soustraction des signaux collectés « ON - OFF » dans chaque flamme [55]. L'analyse du signal de fluorescence est gênée pour des distances « h » inférieures à 5 mm à cause de l'occultation de l'angle solide de collection. L'angle solide de collection est limité par l'ouverture du hublot de l'enceinte. Le signal est alors corrigé par un facteur géométrique $\psi(h)$ déterminé à partir de règles de trigonométrie :

$\varphi = \varphi_{\text{mesuré}} \psi(h)$	Équation II-17
---	----------------

Le profil mesuré dans chaque flamme est répété plusieurs fois puis on effectue une moyenne pour obtenir le profil de densité de population $N_{J''v''}$. Le profil représentant N_{Tot} est obtenu en corrigeant de la variation du $f_b(T)$ à chaque hauteur de la flamme. Ensuite, le profil relatif de la fraction molaire est obtenu en corrigeant de la variation de la température.

L'étape de calibration des mesures relatives consiste à utiliser d'autres techniques. Les techniques d'absorption simple ou multi passages ou la technique FTIR ne sont pas assez sensibles pour mesurer les espèces étudiées dans nos flammes. Dans ce travail deux méthodes sont utilisées, la méthode des ajouts dosés (méthode de dopage) pour calibrer les mesures LIF-NO et la méthode CRDS pour calibrer les mesures LIF-CN.

La calibration peut se faire par deux méthodologies, soit calibrer les mesures pour chaque espèce dans toutes les flammes, soit faire le calibrage dans une seule flamme pour chaque espèce. Les autres flammes sont reliées à la flamme dite « flamme de référence » en mesurant les rapports des signaux de fluorescence $\phi_{\text{flamme}}/\phi_{\text{référence}}$. La flamme de référence doit présenter un bon rapport signal/bruit. La calibration a été faite, dans ce travail, dans une seule flamme pour chaque espèce. Cette méthode apporte un gain de temps et diminue l'incertitude de mesure par rapport à la méthode de calibrage dans chaque flamme. La comparaison entre flammes (bascules entre flammes) est réalisée au maximum de concentration de l'espèce mesurée : dans les gaz brûlés pour NO (à une hauteur au-dessus de brûleur, HAB = 20 mm) et dans le front flamme pour CN (HAB= 6 mm). Le lien entre toutes les flammes et la flamme de référence est ensuite réalisé en mesurant les rapports des signaux de fluorescence $\phi_{\text{flamme}}/\phi_{\text{référence}}$. Le signal de fluorescence est mesuré (en moyennant sur 256 tirs laser) dans chaque flamme en passant par la flamme de référence « R » entre deux flammes de compositions différentes selon une séquence du type :

$$R \rightarrow \theta_1 \rightarrow R \rightarrow \theta_2 \rightarrow R \rightarrow \theta_3 \rightarrow R \dots$$

Cette série est répétée plusieurs fois pour chaque espèce.

La moyenne du rapport $SF_{\text{flamme}}/SF_{\text{référence}}$ obtenue est ensuite corrigée des variations éventuelles du taux de quenching et de la variation de l'énergie laser (dans le cas de régime linéaire). La correction de la variation du facteur de Boltzmann et de la température transforme les rapports des signaux LIF en rapports de fractions molaires.

Finalement, à partir de la population rotationnelle absolue de l'espèce mesurée dans une seule flamme (pauvre pour NO et la flamme dopée pour CN) et des rapports des fractions molaires entre chaque flamme et la flamme de référence, l'ensemble des profils de concentration absolue est obtenu.

II.1.3 Méthode de calibration par ajouts dosés

Dans un travail précédent au laboratoire [14], les profils relatifs de NO ont été calibrés par cavity ring down spectroscopy (CRDS) in-situ. Le principe du CRDS sera détaillé dans la section II.2. En fait l'application de cette technique s'est avérée très compliquée pour la mesure d'espèces stables (comme NO) dans une enceinte basse pression. En effet, les espèces stables formées par la flamme peuvent occuper l'espace entre l'enceinte du brûleur et la flamme et participer ainsi à l'absorption du faisceau laser lors de sa traversée de l'enceinte. La prise en compte de cette absorption supplémentaire est difficile [56].

Dans ce travail de thèse, nous avons donc opté pour la méthode de calibration par dopage qui semble être la plus adéquate pour la mesure absolue de NO dans les flammes confinées. Le principal avantage de cette technique par rapport à la technique CRDS est que la mesure n'est pas perturbée par l'absorption hors flamme. La technique d'ensemencement consiste à mesurer le signal LIF de NO dans les gaz brûlés en ajoutant des quantités connues de NO dans le mélange réactif. Il faut veiller à introduire de faibles quantités pour éviter la perturbation chimique de la flamme telle que la recombustion du NO. Le NO ajouté est substitué à l'azote ce qui permet de maintenir la dilution du prémélange tout en limitant la variation de la température dans la flamme.

Plusieurs équipes [57], [47], [58] ont utilisé cette technique pour calibrer des profils de concentration relative du monoxyde d'azote. La procédure consiste à exciter une transition bien isolée en régime linéaire de fluorescence et à mesurer le signal de fluorescence en fonction de la quantité ajoutée (en résonance et hors résonance). Le traitement du signal est décrit de la façon suivante :

Sur le plan pratique, on mesure le signal LIF (ON-OFF résonance) en fonction de la quantité connue de NO ajouté. Ce signal S mesuré en régime linéaire en énergie est proportionnel à la fraction molaire totale en NO ($\chi_{totale} = \chi_{natif} + \chi_{ajouté}$). En considérant

qu'il n'y a aucune perturbation chimique ou thermique, le coefficient de proportionnalité « m » est indépendant de la quantité ajoutée ($\chi_{ajouté}$).

$$S(\chi_{natif}) = m \times \chi_{natif}$$

$$S(\chi_{ajout} + \chi_{natif}) = m \times (\chi_{ajout} + \chi_{natif})$$

$$\frac{S(\chi_{ajout} + \chi_{natif})}{S(\chi_{natif})} = \frac{(\chi_{ajout} + \chi_{natif})}{\chi_{natif}}$$

$Y = \frac{S(\chi_{ajout} + \chi_{natif})}{S(\chi_{natif})} - 1 = \frac{\chi_{ajouté}}{\chi_{natif}}$	Équation II-18
---	-----------------------

En traçant Y en fonction de $\chi_{ajouté}$, on obtient une droite dont l'inverse de la pente est égale à la fraction molaire absolue en NO natif (χ_{natif}).

Le raisonnement ci-dessus néglige la possibilité de perte de NO ajouté du fait des réactions chimiques ; notamment avec les radicaux hydrocarbonés selon un processus de recombustion (reburning) [47]. Ce processus est plus accentué dans la flamme riche où davantage d'intermédiaires hydrocarbonés responsables de la destruction de NO sont produits. Pour minimiser la perte de NO par reburning, la calibration est préférable dans la flamme pauvre en ajoutant des petites quantités de NO (proches de la quantité trouvée dans la flamme). Le taux de perte de NO peut être calculé par la modélisation. Ainsi Lamoureux et al. [58] ont calculé qu'environ 4% des molécules de NO introduites disparaissent en dopant 600 ppm de NO dans notre flamme pauvre.

II.2 La spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS)

Le CRDS est une technique de mesure par absorption disposant d'une excellente sensibilité. Elle est utilisée pour mesurer quantitativement des espèces minoritaires dans de nombreux milieux [59]. L'origine de la méthode est attribuée à Herbelin et al. [60] qui mesuraient le coefficient de réflexion de miroirs hautement réfléchissants en suivant le temps de déclin d'une cavité. L'applicabilité de cette technique à la spectroscopie moléculaire a été mise en évidence pour la première fois par O'Keefe et Deacon en 1988 [61], ils ont aussi montré sa haute sensibilité en allant sonder des transitions interdites de l'oxygène de très faibles intensités.

Cette technique surpasse, de plusieurs ordres de grandeur en sensibilité, les autres techniques d'absorption classique puisque son principe repose sur la mesure de la vitesse de décroissance de l'intensité des photons pris au piège entre deux miroirs hautement réfléchissants (constituant la cavité optique), au lieu de la mesure de l'atténuation de l'intensité de ces photons traversant un milieu absorbant.

II.2.1 Principe de la technique

Le CRDS est une technique d'absorption. Pour cela un petit rappel sur le principe de la technique d'absorption laser est présenté ci-dessous.

II.2.1.1 Absorption laser

L'absorption laser est une méthode de mesure directe de concentration d'espèces facile à mettre en œuvre et simple du point de vue du traitement des données.

Son principe consiste à envoyer un faisceau de lumière de section constante dans un milieu absorbant et à mesurer l'intensité de la lumière avant et après l'échantillon. Le rapport des intensités est directement proportionnel au coefficient d'absorption de l'espèce étudiée suivant la loi de Beer-Lambert :

$I(\omega) = I_0(\omega) \exp(-k(\omega)l_{\Delta})$	Équation II-19
--	----------------

Avec :

$I(\omega)$	intensité transmise du laser après absorption
$I_0(\omega)$	intensité incidente du laser
l_{Δ}	longueur d'absorption de l'échantillon (cm)
$k(\omega)$	coefficient d'absorption (cm ⁻¹)
ω	nombre d'onde (cm ⁻¹)

Une raie d'absorption est obtenue en balayant la fréquence d'un laser accordable autour d'une transition de l'espèce absorbante. La mesure d'absorption au pic spectral d'une raie d'absorption de profil spectral purement doppler est directement reliée à la population rotationnelle absorbante par le biais de la force d'oscillateur. Cependant, avec les lasers à impulsion accordables dont le profil de raie est assez large (de l'ordre de 0.15 cm⁻¹), la raie expérimentale résulte de la convolution entre la raie de l'absorbant et la raie laser. Si la raie laser est parfaitement connue, il est possible de déconvoluer le profil

de raie expérimental pour en déduire le profil doppler. En pratique cette détermination est affectée d'une grande incertitude liée à la détermination précise du profil laser. On adopte donc une autre stratégie qui consiste à mesurer l'aire totale de la raie d'absorption expérimentale pour obtenir l'absorptivité intégrée [[62] et [63]] comme illustré dans la Figure II-4.

En effet, l'intégration spectrale de la raie $W_I(J'', J')$ peut directement être reliée à la densité de la population du niveau J'' pompé. L'équation de l'absorptivité intégrée est présentée ci-dessous :

$W_I(J'', J') = \int_{\omega_1}^{\omega_2} (1 - \exp(-k(\omega)l_\Delta)) d\omega$	Équation II-20
--	-----------------------

Le coefficient d'absorption est relié à la force de raie de la transition ($K_{J''J'}$) suivant l'équation suivante [63] :

$k(\omega) = K_{J''J'} Y(\omega)$	Équation II-21
-----------------------------------	-----------------------

Avec $\int_{\omega_1}^{\omega_2} Y(\omega) d\omega = 1$, où $Y(\omega)$ présente la fonction définissant la forme de la raie d'absorption tenant compte des effets d'élargissement.

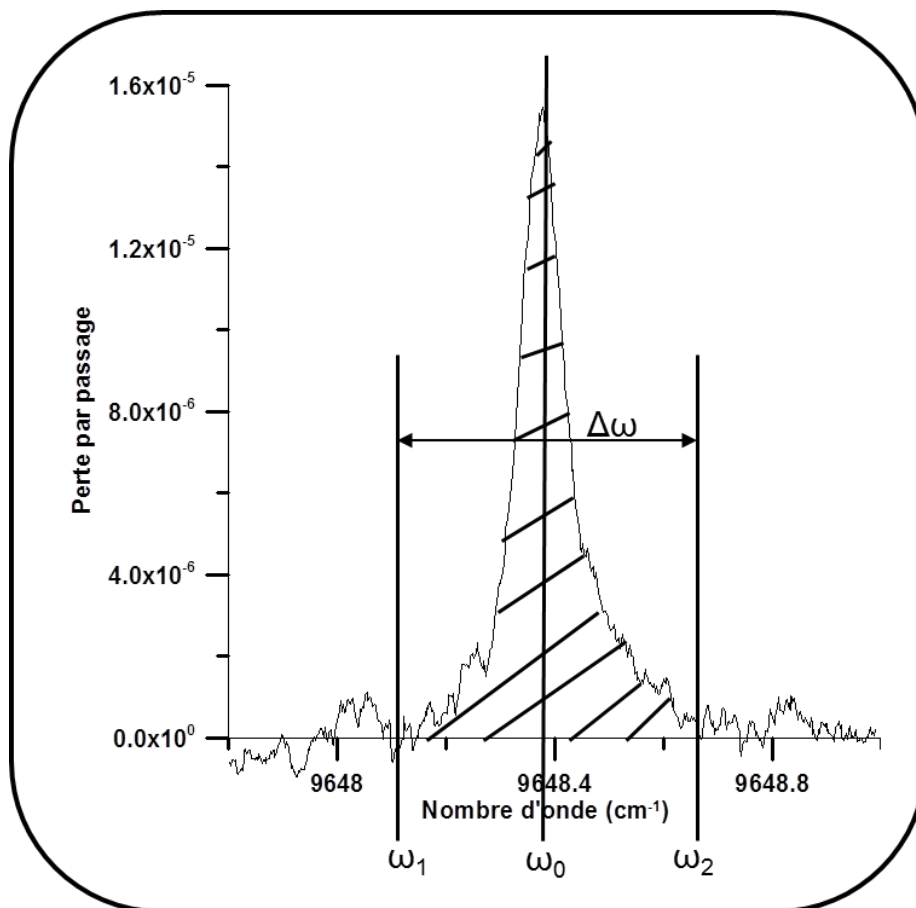


Figure II-4 : Exemple d'une raie d'absorption (R(7)) de la bande (30⁰)-(00⁰) de l'espèce HCN obtenue par CRDS/Ex-situ

La force de raie est un paramètre qui peut être relié à la population de l'espèce sondée :

$K_{J''J'} = \frac{\pi e^2}{m_e c^2} N_{J''} f_{J''J'}$	Équation II-22
---	----------------

Avec

m_e	Masse de l'électron (g)
e	Charge de l'électron ($\text{g}^{1/2}\text{cm}^{3/2}/\text{s}$)
c	Vitesse de la lumière (cm/s)
$N_{J''}$	Population de la molécule sur le niveau inférieur J''
$f_{J''J'}$	Force d'oscillateur de la transition

La force d'oscillateur peut être calculée par l'équation suivante :

$f_{J''J'} = \frac{m_e c h}{\pi \epsilon^2} \omega_0 B_{J''J'}$	Équation II-23
---	-----------------------

Avec ω_0 le nombre d'onde au pic de la raie d'absorption et h constante de Planck.

Enfin dans un milieu optiquement mince (faible absorption ($k(\omega)l_\Delta \ll 1$), l'intégration spectrale $W_I(J''J')$ varie linéairement avec $K_{J''J'}l_\Delta$:

$W_I(J''J') = K_{J''J'}l_\Delta$	Équation II-24
----------------------------------	-----------------------

Dans ces conditions, la force de raie de la transition $K_{J''J'}$ de l'espèce considérée est proportionnelle à la population de l'espèce sondée suivant la relation suivante [63] :

$K_{J''J'} = \frac{1}{8\pi\omega_0^2} \frac{g_{J'}}{g_{J''}} A_{J''J'} N_{J''} = \frac{h\omega_0}{c} B_{J''J'} N_{J''}$	Équation II-25
---	-----------------------

L'aire totale sous la raie d'absorption (absorptivité intégrée) peut être calculée via le logiciel ORIGIN comme illustré dans le chapitre V. La population totale (N_{Tot}) est obtenue finalement en corrigeant la population rotationnelle ($N_{J''}$) du facteur de Boltzmann (f_b).

La méthode d'absorption a une sensibilité limitée (liée à la précision de la mesure du rapport $I(\omega)/I_0(\omega)$). Elle est sensible aux fluctuations tir à tir du laser. Enfin elle est intégrée spatialement et nécessite donc de travailler dans des milieux homogènes le long du trajet de propagation du faisceau laser. Cependant, malgré les différents aspects limitatifs de cette technique, l'absorption laser est une technique largement utilisée pour l'étude des flammes laminares à basse pression pour mesurer des espèces radicalaires abondantes telles que OH [[62], [54] et [64]].

II.2.1.2 Principe du CRDS

Le principe du CRDS est relativement simple (Figure II-5) : une impulsion laser est injectée au sein d'une cavité optique résonnante constituée de deux miroirs hautement réfléchissants ($R > 0.99$) au centre de laquelle est placé un milieu absorbant. Les photons piégés effectuent alors des centaines voire des milliers d'allers et retours dans la cavité, traversant à chaque passage le milieu absorbant. A la sortie de la cavité, un détecteur est placé afin d'enregistrer l'intensité de l'énergie transmise après chaque passage. A

chaque aller et retour de l'impulsion, l'intensité transmise diminue au cours du temps en raison des pertes dues aux miroirs, à la diffusion et à l'absorption de l'échantillon.

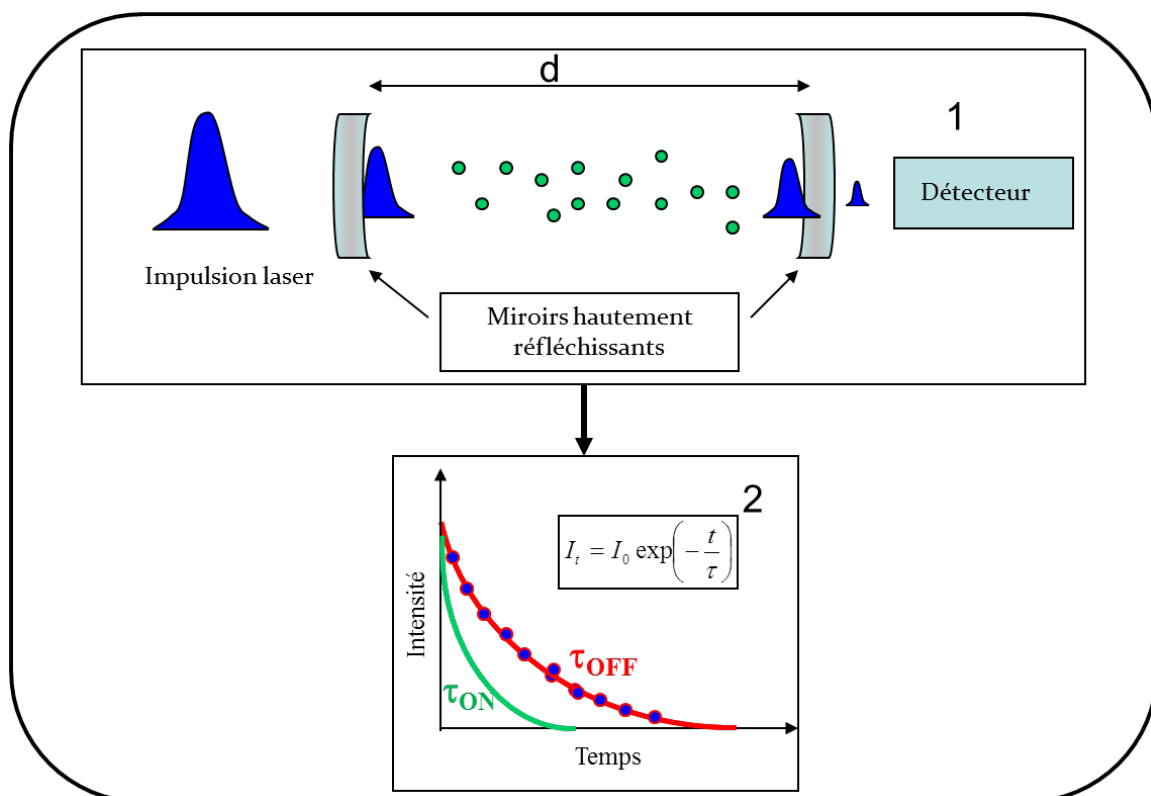


Figure II-5 : Schéma de principe du CRDS (1 : Cavité CRDS + détection du signal, 2 : restitution du signal CRDS)

On enregistre alors la décroissance de l'intensité transmise en fonction du temps qui peut en théorie être assimilée à une exponentielle de type :

$I_t = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$	Équation II-26
--	-----------------------

Avec

I_0	Intensité initiale
I_t	Intensité transmise
τ	temps de vie de l'impulsion dans la cavité

En l'absence d'absorption ou si le laser se trouve à une fréquence hors de toute résonance avec le milieu absorbant, le temps de vie de l'impulsion dans la cavité s'exprime sous la forme :

$\tau_{OFF} = \frac{d}{c(1-R) + \Lambda(\omega)}$	Équation II-27
---	----------------

Lorsque le laser entre en résonance avec une transition d'une espèce absorbante, l'expression du temps de vie de l'impulsion devient alors :

$\tau_{ON} = \frac{d}{c(1-R + k(\omega)l_{\Delta} + \Lambda(\omega))}$	Équation II-28
--	----------------

Avec

d	longueur de la cavité (distance entre les deux miroirs)
R	coefficient de réflexion des miroirs
c	vitesse de la lumière
$\Lambda(\omega)$	la somme de tous les termes de perte (absorption parasite, diffusion)

En utilisant ces deux expressions, on peut extraire le terme $k(\omega)$ qui correspond à l'absorption de l'espèce par unité de longueur.

$k(\omega)l_{\Delta} = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau_{ON}} - \frac{1}{\tau_{OFF}} \right)$	Équation II-29
---	----------------

En pratique, le réglage de la cavité constitue le point clé de toutes mesures CRDS. Il faut veiller au bon alignement du faisceau dans la cavité garantissant des allers et retours le long d'un même axe. Il existe plusieurs types de cavités détaillées dans la partie (II.2.2). Les caractéristiques des cavités (focales des lentilles, rayon de courbures des miroirs, distance entre les différentes optiques) peuvent être calculées par optique matricielle [65].

Une fois que la cavité est bien alignée, on peut réaliser des spectres d'absorption. On effectue un balayage en fréquence du laser et on recueille dans un premier temps le spectre de l'évolution du temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité en fonction de la longueur d'onde. L'évolution de τ_{OFF} en fonction de ω définit ce qu'on appelle une ligne de base à laquelle l'évolution de $\tau_{ON} = \tau_{ON}(\omega)$ sera comparée. Au moyen de l'Équation II-29, on obtient le spectre d'absorption à travers l'évolution de $k(\omega)$ en fonction de ω . Le terme $k(\omega)l_{\Delta}$ représente la perte par passage c'est à dire la fraction de l'énergie perdue lors d'un passage dans l'échantillon. L'aire des raies du spectre d'absorption (absorptivité intégrée) permet de déterminer la concentration de l'espèce sondée.

La concentration absolue est obtenue à partir de l'absorptivité intégrée $W_I(J'', J')$ de la raie excitée via l'Équation II-30 obtenue à partir des équations Équation II-24 et Équation II-25 :

$W_I(J'', J') = \frac{h\omega_0 B_{J''J'} f_b N_{Tot} I_{\Delta}}{c}$	Équation II-30
---	-----------------------

Où f_b facteur de Boltzmann et N_{Tot} la concentration totale de l'espèce.

Sur le plan pratique, la technique CRDS repose tout d'abord sur l'injection d'une impulsion laser dans une cavité qui est un résonateur optique. Pour cela, la cavité doit répondre aux conditions de stabilité qui dépendent du rayon de courbure (R_m) des miroirs et de la distance entre les deux miroirs. Dans ce travail, les miroirs utilisés dans les cavités possèdent le même rayon de courbure. La condition de stabilité des résonateurs optiques impose que la distance d entre les miroirs reste inférieure à $2R_m$.

Au début de ce chapitre la description du principe de CRDS qui a été faite est une description simplifiée. En réalité, le signal quittant la cavité résulte d'interactions entre l'impulsion laser et les modes de résonance de la cavité. On dénombre deux types de modes qui se caractérisent par une fréquence de résonance et par une structure spatiale propre. Les deux types de modes sont : les modes de résonance longitudinaux TEM_{00} qui sont des modes gaussiens confinés le long de l'axe optique de la cavité et les modes de résonance transverses dont la configuration est variable [65]. Le mode matching (ou accord de modes) consiste à exciter un seul mode dans la cavité qui correspond au mode longitudinal TEM_{00} . La résolution spatiale de la technique CRDS est imposée par la géométrie de la cavité utilisée. En utilisant un système optique adéquat, on peut obtenir une bonne résolution spatiale de l'ordre de quelques centaines de microns (diamètre du faisceau TEM_{00}) au centre de la cavité. Le faisceau est mis en forme à travers deux lentilles et un pinhole afin d'obtenir l'accord de mode TEM_{00} .

L'aspect quantitatif de cette technique est validé lorsque le signal temporel quittant la cavité suit une décroissance mono-exponentielle. Une décroissance multi-exponentielle peut être observée dans le cas où le laser a une largeur spectrale du même ordre de grandeur que celle de l'espèce absorbante (en général le cas des lasers multi-modes à colorant). Ce problème a été observé par plusieurs équipes qui ont utilisé le CRDS pour des mesures dans les flammes afin de doser une espèce assez abondante [[66], [67] et [68]]. L'aspect multi-exponentiel d'un signal CRDS peut être observé lorsque la valeur

du terme perte par passage ($k(\omega)l_A$) dépasse celle du terme $(1-R)$ [69]. Dans ces conditions, les pertes dues aux miroirs sont négligeables devant les pertes par absorption. Ce phénomène de saturation est détaillé dans la littérature [[70] et ([69]] et aboutit à une sous-estimation de la concentration. Cet effet de saturation peut être minimisé en utilisant des sources laser fines spectralement (laser monomode ou laser accordable pompé par YAG injecté). Une autre solution consiste à déterminer la durée de vie en considérant le début de la décroissance (CRDS) correspondant aux premiers allers retours dans la cavité (afin de limiter l'absorbance) ou en limitant le terme $k(\omega)l_A$ en choisissant une raie dont le coefficient d'absorption est peu intense [66]. La validité du modèle exponentiel dans les deux cavités utilisées dans ce travail sera présentée dans le chapitre V pour CN et le chapitre VI pour HCN.

II.2.2 Types de cavité

Deux types de cavité sont utilisés dans ce travail : une cavité quasi-plane destinée à mesurer HCN après extraction (ex-situ) et une cavité quasi-concentrique pour mesurer in-situ le radical CN dans la flamme. Les caractéristiques des deux cavités sont détaillées ci-dessous.

II.2.2.1 Cavité quasi-concentrique

Ce type de cavité (Figure II-6) a été utilisé par plusieurs équipes [71], [72],...). Leur intérêt réside dans la bonne résolution spatiale qui peut être obtenue au centre de la cavité. Ce type de cavité est parfaitement adapté pour les mesures dans les flammes où le milieu absorbant, constitué par la flamme, n'est que de quelques centimètres. En adaptant les conditions géométriques du résonateur, la section du faisceau laser traversant la flamme peut être considérée constante.

La configuration de cette cavité est soumise à des conditions proches de la limite de stabilité du résonateur avec les miroirs (M_1 et M_2) espacés d'une distance $d \sim 2R_m$.

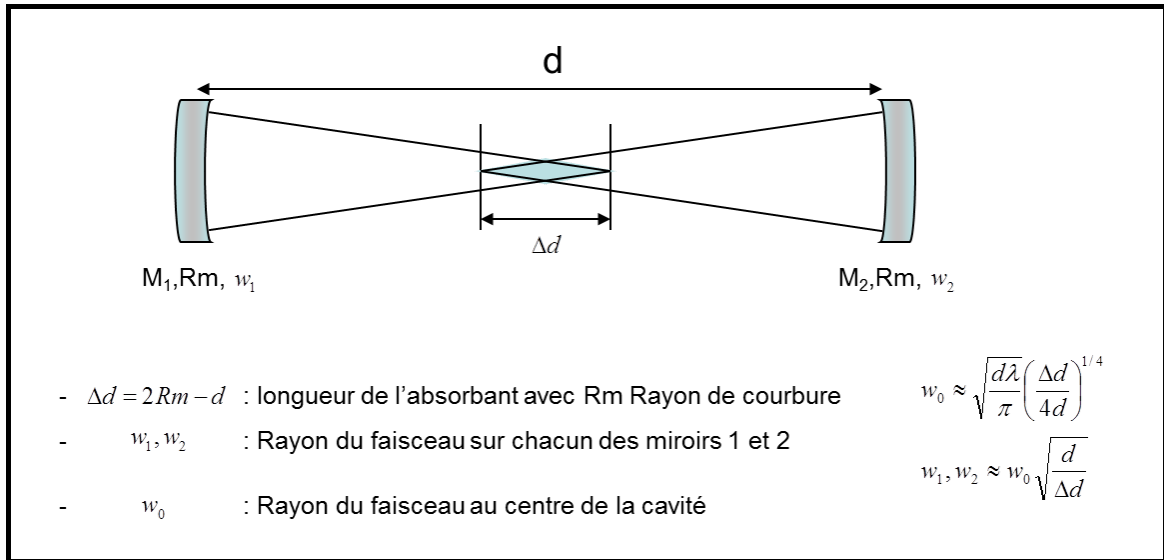


Figure II-6 : Caractéristiques géométriques des cavités optiques quasi-concentriques (d'après [73])

Cette cavité est utilisée dans ce travail pour mesurer le radical CN dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20) avec $R_m = -25$ cm et $d = 40$ cm. La particularité principale de cette cavité est d'avoir un faisceau très divergent entre le centre de la cavité et les miroirs. Grâce à la bonne résolution spatiale, ce type de cavité semble être le plus adéquat pour obtenir des profils de concentration d'espèces dans une flamme. Tant que le diamètre de la flamme est petit devant la longueur de la cavité, on peut considérer que le diamètre du faisceau est quasi constant dans le milieu.

II.2.2.2 Cavité quasi-plane

Ce type de cavité (Figure II-7) a été utilisé dans ce travail pour mesurer HCN après prélèvement des gaz dans la flamme dopée par N_2O ($\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20)). Ce sont des cavités ayant des miroirs dont le rayon de courbure tend vers l'infini mais gardent les propriétés d'un résonateur stable. Dans le cas où la condition $R_m \gg d$ est vérifiée, le faisceau TEM_{00} se propage dans la cavité avec un diamètre quasi-constant entre les miroirs (de l'ordre du mm).

L'intérêt des cavités quasi-planes est qu'elles garantissent que le milieu absorbant est traversé par un faisceau laser quasi-uniforme sur toute la distance d'absorption. L'utilisation de la loi de Beer-Lambert s'en trouve simplifiée. Ce type de cavité est bien adapté à la mesure d'espèces présentes dans des cellules dédiées à des mesures de constantes de vitesse en chimie atmosphérique, ou introduites dans des cellules par exemple après extraction dans une flamme. Dans ce cas les espèces ciblées sont des

espèces stables (par exemple HCN), les espèces radicalaires se recombinaient lors du prélèvement. Dans ces conditions, la résolution spatiale n'est plus un critère de choix.

Cette cavité est utilisée dans ce travail pour mesurer HCN dans une cellule ex-situ c'est à dire après extraction des gaz de la flamme par une microsonde (avec $R_m=6$ m et $d=1$ m). La résolution spatiale dans la flamme est donc imposée par l'ouverture de la microsonde et pas par le choix de la cavité optique.

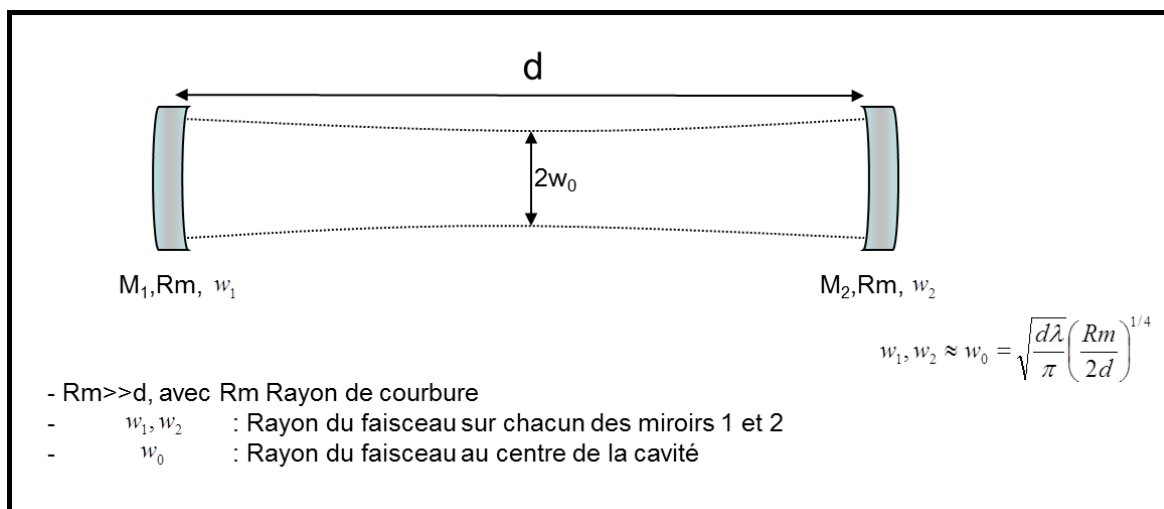


Figure II-7 : Caractéristiques géométriques des cavités optiques quasi-planes [73]

Conclusion sur la technique CRDS

Un avantage très important du CRDS est que le temps de vie est indépendant de l'énergie injectée, donc les fluctuations tir à tir du laser n'influencent pas la mesure de la perte par passage.

La sensibilité de la technique dépend essentiellement de la précision avec laquelle le temps de vie est mesuré. La limite de détection peut atteindre dans des excellentes conditions expérimentales une valeur de $k(\omega) = 3.10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ pour des mesures dans la flamme [74].

Un des inconvénients du CRDS, comme de toutes les techniques d'absorption, est que ce sont des mesures intégrées spatialement sur toute la longueur de l'échantillon. De ce fait, le CRDS nécessite de travailler dans un milieu homogène ou de corriger l'absorptivité intégrée des effets d'inhomogénéité de l'absorbant. Toutefois les avantages de cette technique sont nombreux (mesure absolue, applicable aux espèces fluorescentes ou non, simple à mettre en œuvre, domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet vers l'infrarouge lointain).

Le CRDS pulsé reste une technique parfaitement adaptée aux études de flammes stationnaires d'où le nombre important de publications relatant son utilisation pour des études de structure de flammes ([75], [76], [77] et [66]).

II.3 Conclusion

Le principe de deux techniques optiques, la fluorescence induite par laser et la technique cavity ring down spectroscopy (CRDS), utilisées dans ce travail a été présenté dans ce chapitre.

La LIF reste la technique la plus adéquate pour accéder aux profils de concentration relative des espèces minoritaires (NO et CN) avec une très bonne résolution spatiale et une grande sensibilité. C'est une technique locale non intrusive qui ne nécessite pas de travailler dans les milieux parfaitement homogènes (contrairement aux méthodes d'absorption). La fluorescence induite par laser est utilisée aussi pour accéder aux profils de température dans les flammes (chapitre IV). La calibration des mesures LIF sont obtenues dans ce travail soit par la méthode de dopage (pour NO) soit par CRDS (pour CN).

HCN est une molécule non fluorescente donc l'utilisation de la LIF n'était pas possible pour mesurer HCN. Le cyanure d'hydrogène est mesuré par la technique CRDS ex-situ qui nous permet d'obtenir directement les profils de concentration absolue avec une bonne sensibilité.

Deux types de cavités sont utilisés dans ce travail, une cavité ex-situ pour mesurer HCN et une cavité in-situ pour calibrer les mesures LIF-CN. La résolution spatiale obtenue avec le CRDS reste inférieure à celle de la LIF. Par conséquent, la combinaison des techniques LIF/CRDS est une méthode très performante puisqu'elle permet d'obtenir des mesures quantitatives de concentration, spatialement résolues et avec une grande sensibilité.

Le Tableau II-1 ci-dessous présente les différents points positifs et négatifs des deux techniques.

	Points positifs	Points négatifs
--	-----------------	-----------------

LIF	• très bonne résolution spatiale (quelques dizaine de μm) • mesure locale non intrusive • très grande sensibilité (quelques dizaine de ppb) • sélectivité	• mesure relative
CRDS	• mesure absolue • bonne sensibilité (dépendant de R) • résolution spatiale moyenne (dépendant du type de cavité)	• mesure intégrée spatialement • interférence spectrale • Condition d'avoir une décroissance mono-exponentielle

Tableau II-1 : Synthèse des avantages/inconvénients des deux techniques LIF et CRDS

III. Dispositifs expérimentaux

Les différents dispositifs expérimentaux mis en œuvre dans le cadre de ce travail sont décrits dans ce chapitre : la technique CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) et la fluorescence induite par laser (LIF). La fluorescence induite par laser a été utilisée, d'une part, pour mesurer les profils de concentration relative de CN et NO et les profils de température, et d'autre part, pour calibrer les mesures LIF de NO par la méthode de dopage. La technique CRDS est utilisée pour mesurer le profil de HCN (CRDS ex situ) et pour calibrer les mesures LIF de CN (CRDS in-situ).

Un dispositif expérimental particulier (optique et de détection) est installé pour chaque technique de mesure utilisée. Dans un premier temps, nous décrivons le brûleur utilisé pour stabiliser nos flammes d'études à basse pression, puis les différents appareils communs à toutes les techniques utilisées.

III.1 Brûleur et enceinte

Le brûleur utilisé pour stabiliser les flammes de prémélange à basse pression est un brûleur de type McKenna constitué d'un disque poreux en bronze de diamètre 60 mm. Un système de circulation d'eau thermostatée à 20°C permet de refroidir le brûleur. Celui-ci est mobile en translation selon un axe vertical. Son déplacement est contrôlé à l'aide d'un repère micrométrique dans une enceinte étanche, également refroidie par une autre circulation d'eau thermostatée à 50°C. Cette enceinte possède sept ouvertures pour les accès optiques ou autre (thermocouple, jauge de pression,...). Un orifice étanche de l'enceinte permet l'introduction d'un allumeur (allumage de la flamme par décharge électrique). Le schéma du brûleur et de l'enceinte est présenté sur la Figure III-1 ci-dessous.

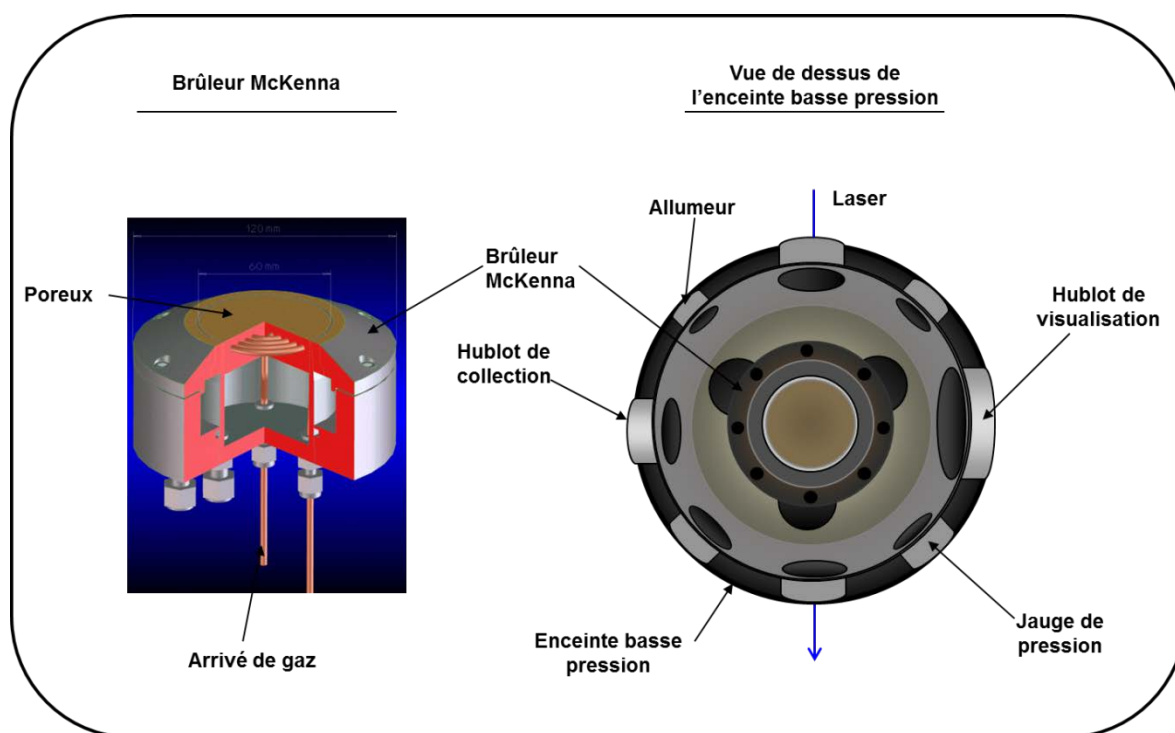


Figure III-1 : Enceinte et brûleur de prémélange à basse pression

Les flammes sont stabilisées à 40 torr (soit 5.33 kPa) à l'aide d'une pompe à palettes (Leybold SV25) et d'une vanne de régulation automatique (CMOVE 1250, Leybold) offrant une pression constante au cours de la manipulation (± 0.1 torr). La lecture de la pression se fait à l'aide d'une jauge de pression capacitive (baratron, MKS) entre 0-13,3 kPa.

Cinq flammes de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ de richesse différente dont une dopée par N_2O ont été étudiées. Le brûleur est alimenté en gaz au moyen de quatre régulateurs de débit massique de 1, 2, 5 et 1 slpm (avec une précision de 1% FS) pour CH_4 , O_2 , N_2 et N_2O respectivement. Le mélange de gaz est acheminé vers le brûleur grâce à un circuit en téflon. Les caractéristiques de nos flammes sont regroupées dans le Tableau III-1.

Flamme	CH_4	O_2	N_2	N_2O	Richesse ϕ
CH_4 (100)	0,480	0,960	3,350	0	1
CH_4 (125)	0,600	0,960	3,290	0	1,25
CH_4 (080)	0,384	0,960	3,200	0	0,8
CH_4 (140)	0,668	0,958	1,533	0	1,4
$\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20)	0,480	0,768	2,312	0,384	1

Tableau III-1 : Débit volumique en condition standard ($P=1$ atm, $T=0^\circ\text{C}$) (slpm) des gaz d'entrée de nos flammes d'étude

III.2 Les appareils

III.2.1 Source Laser

Pour des raisons de disponibilité de matériel et de pannes récurrentes nous avons utilisé au cours de la thèse deux lasers à colorant pompés par un laser Nd : YAG, pour générer les longueurs d'onde d'excitation de chaque espèce. Le laser YAG à impulsion nanoseconde (Quantel YG 781 C10 ou Continuum PL-DLS-8000) émet un faisceau dans l'infrarouge à 1064 nm et un faisceau dans le vert à 532 nm obtenu par doublage de fréquence. Le cristal de doublage est thermostaté afin de limiter les fluctuations d'énergie dues aux variations éventuelles de la température. Un système mécanique d'accord de phase automatique permet d'optimiser sa position.

Le laser à colorant (Quantel TDL 50 ou Continuum ND 6000) est pompé par le faisceau vert issu du YAG, ce faisceau est envoyé dans une cavité oscillatrice pour générer la fluorescence du colorant utilisé. Cette cavité permet de rejeter l'émission stimulée amplifiée (ASE) en sortie du colorant. La longueur d'onde peut être sélectionnée

précisément par simple rotation du miroir situé au-dessus du réseau de diffraction. Ce miroir est motorisé pour permettre un balayage précis et continu en longueur d'onde lors de l'acquisition des spectres nécessaires à la spectroscopie d'absorption (CRDS) et à la mesure de température par LIF.

Le faisceau est ensuite amplifié dans le préamplificateur et dans l'amplificateur d'énergie. Un colorant spécifique est utilisé pour générer la longueur d'onde précise qui peut être doublée ou mixée en fréquence selon l'espèce étudiée. Les options de doublage et de mixage avec l'infrarouge se font via des cristaux spécifiques de type KDP. La position des cristaux est optimisée en temps réel en fonction de la longueur d'onde incidente grâce à un système de positionnement automatique (auto-tracking). Le principe du système de positionnement automatique consiste à envoyer une partie du faisceau prélevé à la sortie du cristal vers un détecteur (bi-photodiode dans le cas de laser Quantel et quatre photodiodes dans le cas du laser Continuum). Si la répartition de l'énergie dans la tache laser n'est pas symétrique, les signaux mesurés par les détecteurs ne seront pas identiques. Le système corrige alors la position du cristal jusqu'à l'obtention d'un signal identique sur les photodiodes. Ce mécanisme permet d'effectuer des balayages en longueur d'onde du laser sans se préoccuper de la position du cristal. Il permet également de s'affranchir des problèmes de dérive thermique de celui-ci.

Un système de quatre prismes Pellin-Brocca est installé en sortie du laser à colorant pour assurer la séparation des longueurs d'onde et une déviation constante du faisceau lors d'un balayage en longueur d'onde. Ce système est utilisé en même temps pour séparer la longueur d'onde désirée des autres, sachant que cette séparation peut être assurée par un seul prisme Pellin-Brocca. Le faisceau est ensuite atténué en énergie par un atténuateur (High-Energy Variable Attenuator, model : 935-10, Newport) et dirigé à travers des dispositifs optiques divers (système afocal réducteur de faisceau, fente,...), jusqu'au centre de l'enceinte dans laquelle est stabilisée la flamme d'étude. A la sortie de l'enceinte, le signal est détecté soit par une photodiode (dans le cas de LIF) soit par un photomultiplicateur (dans le cas de CRDS/In-situ). Le contrôle de l'énergie laser et le déclenchement de l'acquisition du signal par l'oscilloscope sont assurés par la photodiode en sortie de l'enceinte dans le cas de la LIF ou en collectant, par une photodiode, une fraction du faisceau avant son entrée dans l'enceinte dans le cas de CRDS.

Les différentes caractéristiques techniques du laser à colorant sont présentées selon le type de mesure réalisée dans le Tableau III-2. Le choix des colorants (dilués dans l'éthanol) et les options de sélection des fréquences sont précisées. Les énergies

maximales à la longueur d'onde du fondamentale et celles utilisées pour les mesures sont également spécifiées.

	NO	Température	CN	HCN
E (sortie)	80 mJ	80 mJ	60 mJ	60 mJ
E (injectée)	10 μ J	4 μ J	13 μ J	1000 μ J
Colorant utilisés	Rh (610 + 590)	Rh (610 + 590)	LDS 750	LDS 750
λ (fondamental)	572 nm	572 nm	750 nm	750 nm
λ (sortie)	226 nm	226 nm	356 nm	1036 nm
Options sur les fréquences	Doublage+mixage	Doublage+mixage	Doublage	Raman shifting
Largeur spectrale de la raie laser	0.8-1 cm^{-1}	0.8-1 cm^{-1}	0.27 cm^{-1}	0.11-0.18 cm^{-1}

Tableau III-2 : Caractéristiques du laser utilisé pour chacune des espèces utilisées.

La largeur spectrale de la raie laser à la longueur d'onde de travail a été déterminée par comparaison entre la raie d'absorption mesurée de l'espèce et la simulation spectrale où la largeur instrumentale est ajustée. Les valeurs sont indiquées dans le Tableau III-2.

III.2.2 Les détecteurs

Les détecteurs utilisés dans toutes les manipulations sont le photomultiplicateur et les photodiodes. Le photomultiplicateur utilisé dans les manipulations de LIF et de CRDS/in-situ est un photomultiplicateur « Philips XP2020Q » alimenté par un générateur haute tension de voltage variable permettant une amplification variable. Cet appareil permet d'amplifier les signaux lumineux issus du CRDS ou de la LIF et de les transformer en signaux électriques. Ces signaux sont transférés ensuite vers un oscilloscope numérique. Ce type de photomultiplicateur dispose d'un temps de montée de 1.5 ns et sa réponse spectrale est optimale dans le domaine de l'ultraviolet.

Pour la manipulation de CRDS/ex-situ, une photodiode « FGA10 Thorlabs » a été utilisée pour mesurer le signal CRDS. Un circuit d'amplification est rajouté à cette photodiode afin d'amplifier (gain=10000) le signal collecté derrière la cellule CRDS. Cette photodiode dispose d'un temps de montée de 20 ns après amplification et sa réponse spectrale est optimale dans l'infrarouge (800-1800 nm). Elle dispose d'une petite surface sensible (moins de 1 mm^2).

Pour toutes les expériences de LIF et CRDS, une photodiode « Hamamatsu S1722 » a été utilisée afin de contrôler les variations d'énergie laser. Cette photodiode possède une surface sensible plus importante de 13 mm² et un temps de réponse de 16 ns. Elle sert aussi à déclencher l'acquisition de l'oscilloscope.

III.2.3 L'oscilloscope numérique

Les signaux CRDS ou de fluorescence sont enregistrés par un oscilloscope numérique (LECROY 9354A), de résolution verticale 8-bit, de bande passante analogique 500 MHz et de vitesse d'échantillonnage 1GHz. L'acquisition est déclenchée par le signal issu de la photodiode (S1722). L'oscilloscope permet la mesure en temps réel des signaux d'absorption CRDS ou de fluorescence et de la photodiode. Des programmes LABVIEW ont été développés au laboratoire pour réaliser l'acquisition des spectres et des profils en temps réel.

III.2.4 Le spectromètre

Un spectromètre Spectra Pro 275 ARC (Figure III-2) est utilisé dans les manipulations de LIF pour sélectionner en longueur d'onde la fluorescence collectée. Sa distance focale est de 275 mm et il est équipé d'un réseau blazé à 300 nm et 1200 traits/mm, qui disperse la lumière incidente.

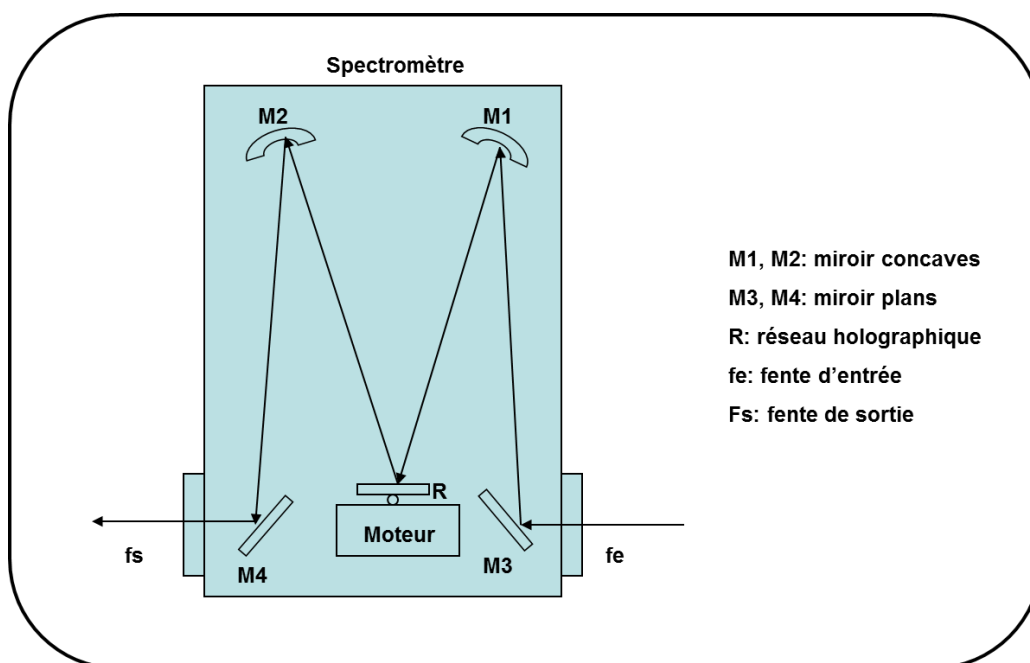


Figure III-2 : Représentation schématique du spectromètre Spectra Pro 275 ARC

Le spectromètre dispose de deux fentes réglables en largeur à l'aide d'une vis micrométrique, un réglage grossier permet de sélectionner une hauteur entre 1 et 10 mm. Le spectromètre est positionné sur son côté de manière à ce que l'image de la fente d'entrée soit parallèle et confondue avec l'axe laser horizontal. Le volume de mesure est contrôlé par la largeur de la fente d'entrée. Dans le cas de signaux très faibles, la hauteur de la fente d'entrée peut être augmentée sans dégradation de la résolution spatiale (flamme plate). Dans notre étude, on a utilisé une fente avec une hauteur de 10 mm pour toutes les manipulations sachant que le diamètre de nos flammes est de 60 mm.

La largeur de la fente de sortie détermine la bande passante du système de détection. Les photons transmis sont collectés par un photomultiplicateur placé derrière la fente de sortie.

Le spectromètre est équipé d'un moteur permettant la rotation du réseau à différentes vitesses, ce qui permet l'acquisition de spectres de fluorescence par balayage spectral du signal (à longueur d'onde du laser fixe). Le spectromètre est préféré par rapport à un filtre interférentiel, car même si ce dernier possède un meilleur rendement de transmission du signal, il ne permet pas l'analyse spectrale de la fluorescence.

III.3 Les différents dispositifs expérimentaux

Dans ce travail trois espèces ont été étudiées, NO, CN et HCN. Pour chaque espèce un dispositif expérimental spécifique a été mis en place.

III.3.1 La fluorescence induite par laser (NO et CN)

Le radical CN et la molécule NO sont deux espèces fluorescentes dont la spectroscopie est bien connue. La fluorescence induite par laser est une technique ultra-sensible adéquate pour mesurer ces deux molécules présentes dans la flamme. Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer les deux molécules par LIF est présenté dans la Figure III-3 ci-dessous.

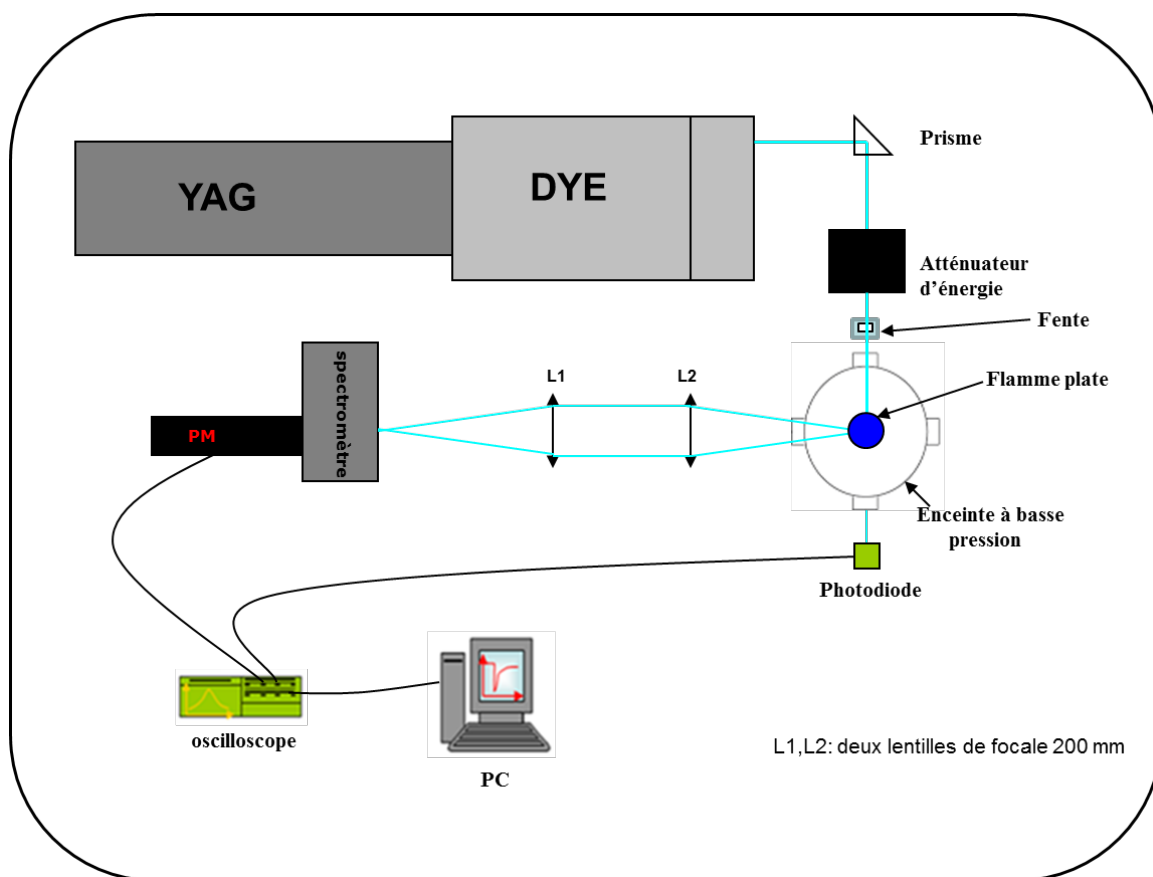


Figure III-3 : Dispositif expérimental pour la fluorescence induite par laser

En sortie du laser, le faisceau est acheminé vers l'enceinte pour exciter les molécules au centre du brûleur. Un atténuateur d'énergie (High-Energy Variable Attenuator, model : 935-10, Newport) est mis en place pour assurer le régime linéaire de fluorescence si possible (pour NO). Le faisceau est envoyé ensuite à travers l'enceinte, parallèlement au brûleur, vers une photodiode.

Le signal de fluorescence est collecté à 90° par rapport à l'axe laser et est focalisé, par un système de deux lentilles ($f=200$ mm), sur la fente d'entrée du spectromètre. La résolution spatiale est contrôlée par la largeur de la fente d'entrée. Tous les profils des espèces que nous avons détectées par LIF ont été établis avec une fente d'entrée de largeur 250 μm . L'ouverture de la fente de sortie (3 mm) est optimisée pour obtenir une bande passante de 8.3 nm. La bande passante est centrée à 245 nm pour collecter la fluorescence de NO sur la bande A-X (0,2) et centrée à 382.5 nm pour collecter toute la fluorescence de CN sur la bande B-X ($v''=v'$).

Un programme écrit sur le logiciel LABVIEW, développé au PC2A, est utilisé pour le traitement du signal. Il restitue les valeurs issues de l'oscilloscope, la valeur maximale

de la photodiode (signal de référence) et le signal minimal du photomultiplicateur (signal de fluorescence). Le signal temporel est analysé afin de détecter le pic du signal LIF et d'en extraire l'amplitude. La valeur minimale est corrigée de la ligne de base pour s'affranchir du bruit dans la mesure. Différents programmes ont été utilisés soit pour acquérir des spectres de fluorescence ou d'excitation soit pour mesurer des profils de signaux LIF au sein de la flamme. Différents paramètres peuvent être changés dans les programmes (vitesse de balayage du laser, moyennage sur le nombre de tirs laser, mesure du temps de fluorescence,...). A la fin de l'acquisition, l'ensemble des données (longueur d'onde, intensité des signaux,...) est alors stocké dans un fichier directement transférable sous Excel. Ce programme peut être aussi utilisé pour contrôler le déplacement en longueur d'onde du laser (via le moteur pas à pas qui actionne le miroir de la cavité oscillatrice).

III.3.2 Le CRDS pulsé (HCN et CN)

Le principe du CRDS est déjà explicité dans le chapitre II. Deux types de cavité CRDS ont été utilisés dans ce travail, In-situ et Ex-situ.

Pour le radical CN (in-situ)

Le radical CN est mesuré In-situ en utilisant une cavité optique de type quasi-concentrique. Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure III-4.

L'impulsion laser est injectée dans la cavité CRDS au moyen d'un dispositif constitué de deux lentilles convergentes L1 et L2 de focale $f=100$ mm placées de part et d'autre d'un diaphragme Pi de $100\text{ }\mu\text{m}$ afin d'exciter au mieux les modes TEM_{00} de la cavité selon la procédure de « mode matching » décrite précédemment. Les miroirs sont positionnés en lieu et place de deux hublots de l'enceinte basse pression au moyen de montures étanches et positionnables en translation et inclinaison. L'étanchéité entre l'enceinte et les miroirs est assurée par mise en place de flexibles permettant l'ajustement et l'orientation des miroirs. Cette cavité est constituée de deux miroirs plan-concaves (LaserOptik : 25 mm de diamètre et -250 mm de rayon de courbure R_m) séparés d'une distance $d=40\text{ cm}$. Les miroirs utilisés pour mesurer CN dans la bande $[\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+ (1,0)]$ ont un coefficient de réflexion de 99.8 % centré à 350 nm .

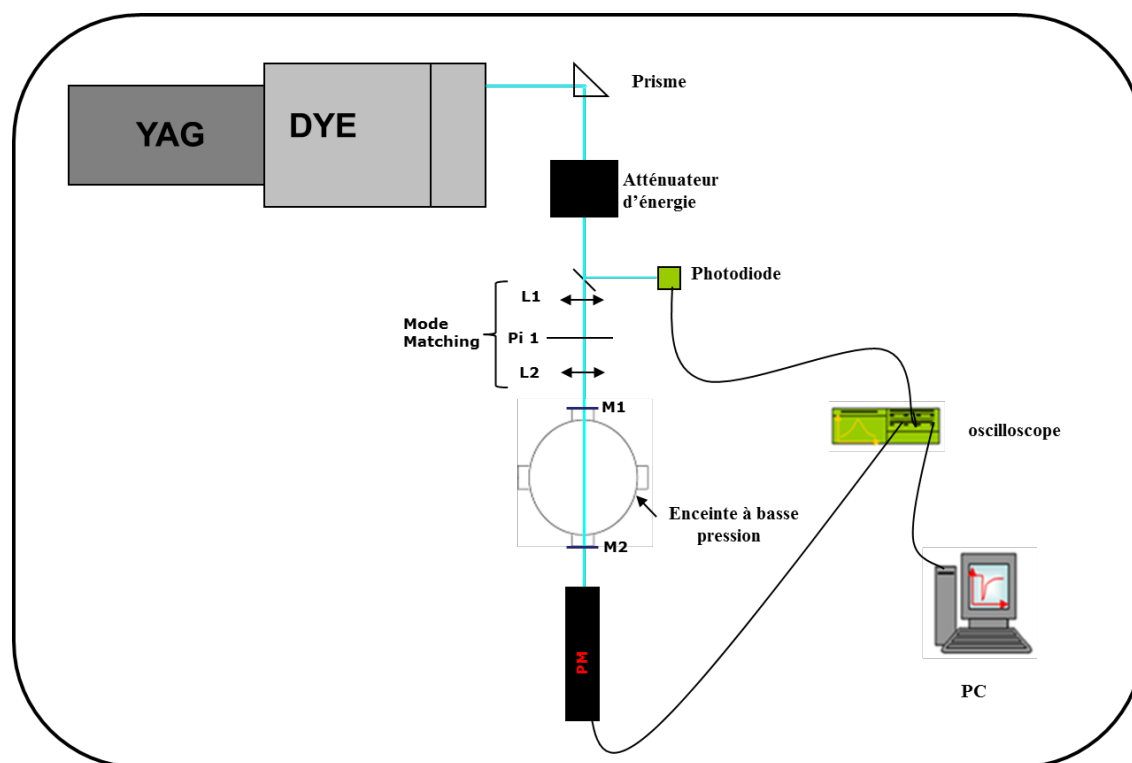


Figure III-4 : Dispositif expérimental pour CRDS/In-situ (L1, L2 : lentille de focale de 100 mm, Pi : pinhole de 100 μ m et M1, M2 : les miroirs)

La procédure d'alignement du dispositif CRDS est détaillée dans le chapitre VII de [59] et [65]. Selon la longueur d'onde du laser, le diamètre du faisceau traversant la flamme a été estimé à 200 μ m et quasi constant sur toute la longueur de la flamme (6 cm au centre de la cavité). Le calcul de la résolution spatiale est obtenu via l'équation du rayon du faisceau tout au long de l'échantillon (cf. chapitre II). Le photomultiplicateur est placé directement derrière le deuxième miroir de la cavité. Un filtre interférentiel (BG40, Schott) est placé devant le photomultiplicateur permet de limiter le signal lumineux d'émission de la flamme. La lumière transmise par le second miroir de la cavité est amplifiée par ce photomultiplicateur. Le signal de l'intensité de cette lumière en fonction du temps mesuré est ensuite recueilli, numérisé et moyenné par l'oscilloscope. L'ensemble du signal est alors envoyé vers un ordinateur permettant le traitement des données et la détermination du temps de vie de l'impulsion dans la cavité.

Pour la molécule HCN (ex-situ)

La molécule HCN ne fluoresce pas d'où la nécessité de mesurer cette espèce par une technique d'absorption. La technique FTIR n'est pas assez sensible dans nos conditions. Nous avons donc mis en place la technique CRDS pulsée dans une cellule où les gaz sont injectés après extraction de la flamme par microsonde. Pour des questions de domaine de

longueurs d'onde accessible avec notre dispositif laser, HCN a été mesuré sur la branche R de la bande (30⁰⁰)-(00⁰⁰) à une longueur d'onde voisine de 1036 nm. Le dispositif expérimental est présenté dans la Figure III-5 .

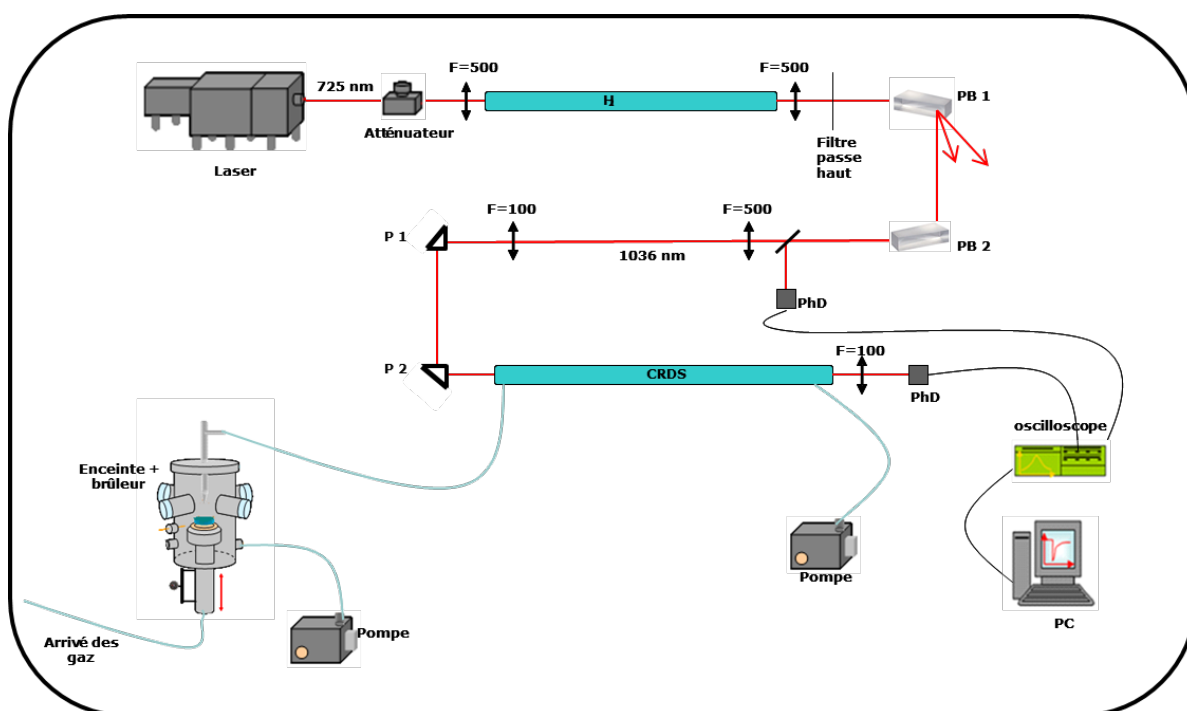


Figure III-5 : Dispositif expérimental pour CRDS/Ex-situ

Le laser à colorant nous permet de générer un faisceau à 725 nm. Un atténuateur d'énergie est utilisé après le laser à colorant pour ajuster l'énergie injectée dans la cellule Raman. Cette cellule contenant une pression élevée (1.45 MPa) d'hydrogène est utilisée pour générer par effet Raman stimulé (cf. partie III.4) un faisceau à 1036 nm nécessaire pour exciter la molécule HCN. Un filtre passe haut (Razor Edge 780 nm, Semrock) et deux prismes Pellin-Broca sont utilisés pour filtrer les autres longueurs d'onde générées par la cellule Raman. Les deux prismes Pellin-Broca (PB) sont utilisés pour sélectionner notre longueur d'onde suivant un axe fixe.

Le diamètre du faisceau est réduit en utilisant un système afocal réducteur constitué de deux lentilles ($f=500\text{mm}$ et $f=100\text{mm}$) permettant d'obtenir un diamètre de faisceau laser quasi constant le long de la cavité CRDS.

On utilise un diaphragme à l'entrée de la cellule CRD pour réduire le diamètre du faisceau à 1 mm afin de sélectionner la partie la plus homogène du faisceau. Cette cellule de 1 m de longueur est constituée de deux miroirs hautement réfléchissants (25 mm de

diamètre, -6 m rayon de courbure et $R > 99.97\%$ à 1036 nm, Laseroptik) formant une cavité optique de type quasi-plane.

La cellule CRD est remplie par extraction des gaz de la flamme en utilisant une microsonde en quartz, possédant une extrémité effilée, avec un diamètre d'orifice de 200 μm . On considère que ce type de microsonde perturbe peu la flamme. Les gaz extraits sont injectés dans la cellule CRD en flux continu à une pression précise (3.4 kPa) pour éviter l'adsorption des molécules sur la surface interne de la cellule. La température dans la cellule est mesurée à l'aide d'un thermocouple commercial de type K inséré près de la surface interne de la cellule. Le signal derrière la cellule CRD est mesuré par une photodiode « FGA10 Thorlabs ». Une lentille de focale $f=100$ mm est utilisée pour focaliser le faisceau sur la surface sensible de la photodiode. Une fraction de ce signal laser est prélevée avant la cellule vers une photodiode afin d'assurer le déclenchement de l'acquisition. Les signaux des deux photodiodes sont envoyés vers l'oscilloscope numérique relié à un ordinateur pour faire le traitement.

Le principe de la technique CRDS que ce soit ex-situ ou in-situ reste le même, les différentes caractéristiques des deux cavités utilisées dans ce travail sont présentées dans le Tableau III-3. Avec l_A la distance absorbante, d la dimension de la cavité, R le coefficient de réflexion des miroirs et TEM_{00} la mise en forme du faisceau laser pour obtenir l'accord de mode matching.

	Espèce	l_A (cm)	d (cm)	R (%)	TEM_{00}	Type
In-situ	CN (Radicalaire)	6	40	>99.8	Oui	Quasi concentrique
Ex-situ	HCN (Stable)	100	100	>99.97	Non	Quasi plane

Tableau III-3 : Caractéristiques des deux cavités utilisées dans ce travail

D'une manière générale, il est préconisé d'injecter l'impulsion dans la cavité en configuration « mode matching ». Ce mode permet d'optimiser la résolution spatiale et assurer une meilleure sensibilité. Il est moins déterminant en ex-situ car la résolution spatiale est définie par le diamètre de l'orifice de la microsonde. Dans notre étude, l'utilisation du « mode matching » dans la cavité ex-situ n'a pas été possible du fait de

l'atténuation trop importante de l'énergie du faisceau à 1036 nm en sortie du système optique et d'une sensibilité trop faible du détecteur.

Les signaux de CRDS (in-situ et ex-situ) sur l'oscilloscope sont transférés par le programme écrit sous LABVIEW sur l'ordinateur. Ce dernier va traiter la décroissance exponentielle du signal en fonction du temps. Le temps de vie est ensuite calculé en utilisant un algorithme très rapide basé sur une méthode d'intégration successive afin d'extraire les paramètres de fit d'une fonction mono-exponentielle en temps réel (la décroissance du signal CRDS). Cette méthode est appelée CSI fit « corrected successive integration fit » définie par Halmer et al. [78]. Le programme LABVIEW utilisé ici comme celui développé pour l'analyse du signal LIF permet d'acquérir des spectres (spectres d'absorption). Le logiciel stocke dans un fichier les données du temps de vie et de la longueur d'onde, ce fichier est transformable sous Excel pour y être traité.

III.4 Effet Raman stimulé

Nous avons utilisé une cellule haute pression remplie d'hydrogène afin de générer par effet Raman stimulé un ensemble de longueurs d'onde non disponibles avec notre laser à colorant. Le Raman stimulé permet donc d'élargir le domaine d'accordabilité des lasers. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, économique et permet d'atteindre les longueurs d'onde de ~ 190 nm dans l'ultraviolet à ~ 9 μ m dans l'infrarouge.

L'effet Raman stimulé repose dans un premier temps sur l'effet Raman spontané mis en évidence par Raman [79]. Pour observer l'effet Raman, on éclaire un milieu matériel (gaz, liquide ou solide) par un faisceau de lumière monochromatique, c'est-à-dire une radiation électromagnétique dite « radiation excitatrice » dont la fréquence ν_p est connue. Les molécules sont pompées par l'onde incidente à partir d'un niveau vibrationnel « ν » vers un niveau virtuel (Figure III-6).

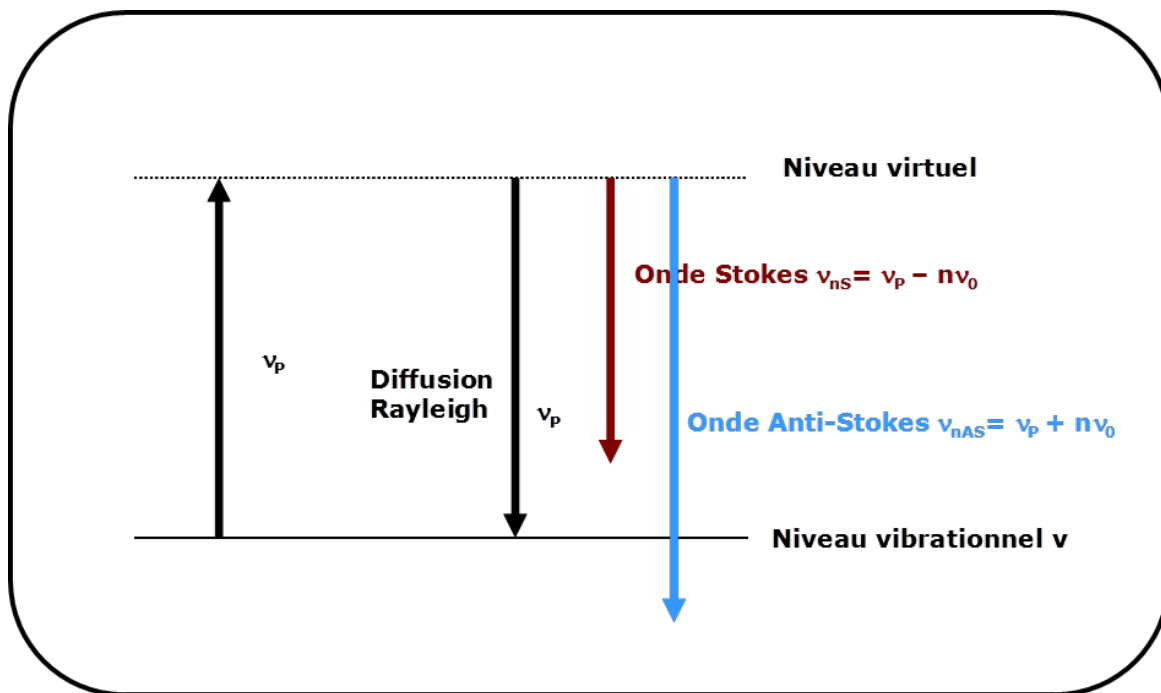


Figure III-6 : Principe de l'effet Raman stimulé

Cette radiation monochromatique peut être transmise, réfléchiée, absorbée ou diffusée par le milieu. Une diffusion de faible intensité par les molécules constituant la matière peut être observée. Elle peut se produire sans échange d'énergie avec les molécules, ce phénomène est appelée diffusion Rayleigh, la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente ($\nu_R = \nu_p$).

Pour une fraction beaucoup moins intense de la lumière, la diffusion est dite « inélastique » et correspond à un échange d'énergie avec les molécules. Les fréquences des radiations diffusées ν_d sont données par une relation : $\nu_d = \nu_p \pm \nu_0$, ν_0 étant le déplacement Raman. La valeur de ν_0 dépend de la molécule excitée ($\nu_0 = 4155 \text{ cm}^{-1}$ pour l'hydrogène).

Le signe – correspond à des radiations diffusées décalées vers les basses fréquences ou grandes longueurs d'onde, et appelées Stokes; le signe + à un décalage vers les hautes fréquences ou longueurs d'onde plus courtes, on parle alors de diffusion anti-Stokes.

Les ondes Stokes et Anti-Stokes émises peuvent à leur tour produire par effet Raman stimulé, de nouvelles émissions Stokes et Anti-Stokes d'ordre 2 et ainsi de suite jusqu'à un ordre n (n étant un entier).

L'effet Raman stimulé est un phénomène à seuil, autrement dit, pour enclencher cet effet, il est nécessaire d'augmenter la probabilité d'excitation des molécules en jouant sur

différents paramètres influençant l'énergie de cette émission : pression dans la cellule, focalisation du faisceau de pompe dans la cellule, énergie du faisceau de pompe injecté et longueur de la cellule.

Une propriété importante de la diffusion Raman stimulée réside dans sa propagation essentiellement le long du faisceau utilisé pour initier le phénomène (dans les deux sens).

Les milieux fréquemment utilisés pour générer l'effet Raman stimulé sont les milieux fluides en raison de leur capacité à supporter les fortes puissances des lasers de pompes. Dans notre cas, nous avons utilisé l'hydrogène gazeux comme milieu matériel en raison du grand déplacement en fréquence qu'il induit ($\nu_0 = 4155 \text{ cm}^{-1}$).

L'effet Raman stimulé est une véritable émission laser intense, à la fréquence d'une raie vibrationnelle Raman. Ce phénomène a trouvé une application dans la conversion de fréquence, qui permet de créer des faisceaux intenses cohérents dans le domaine de l'infrarouge ou dans l'ultraviolet à partir d'un laser visible. Cet effet produit un rayonnement avec un décalage spectral variable selon l'espèce choisie [80].

Un schéma du dispositif de la cellule Raman utilisée est présenté sur la Figure III-7 :

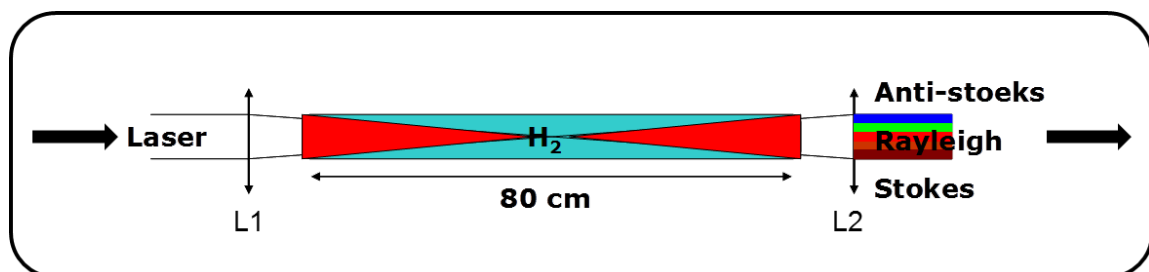


Figure III-7 : Dispositif expérimental utilisé pour générer l'émission Raman stimulée (L1, L2 : lentille avec un focale de 500 mm)

La cellule a une longueur de 80 cm et est remplie d'hydrogène à haute pression (1.45 MPa). La densité de puissance injectée est augmentée grâce à la focalisation par le biais d'une lentille de focale $f = 500 \text{ mm}$. Dans cette cellule nous avons injecté le faisceau du laser à colorant autour de 725 nm. Le dispositif optique (Pellin-Brocca) a été ajusté de manière à prélever le premier Stokes autour de 1036 nm. Nous avons étudié la variation de l'énergie et la stabilité du premier Stokes en fonction de plusieurs paramètres (pression dans l'enceinte, l'énergie incidente) et avons sélectionné les conditions suivantes (énergie injectée = 40 mJ, pression = 1.45 MPa). Une étude paramétrique sur

l'effet Raman stimulé a été faite en fonction de la pression dans la cellule et l'énergie injectée afin d'optimiser les conditions d'obtention d'un faisceau à 1036 nm.

Notons qu'un phénomène de pulsation a été observé pour de faibles énergies d'excitation en dessous de 14 mJ à une pression de 1.45 MPa dans la cellule et de 20 mJ pour une pression de 1.1 Mpa. Le phénomène de pulsation apparaît pour une énergie du premier Stokes inférieure à 400 μ J et quelle que soit la pression dans la cellule.

L'énergie du premier Stokes généré croît en augmentant soit la densité de molécules excitées soit l'énergie injectée dans la cellule. Un phénomène de focalisation (point intense dans la tâche) apparaît à des fortes énergies de faisceau de pompe. La condition optimale trouvée est de travailler à 1.45 MPa dans la cellule en produisant 1000 μ J à 1036 nm.

L'évolution de la largeur de raie en fonction de la pression dans la cellule et de l'énergie injectée a montré une variation négligeable de cette dernière.

IV. Mesure de température dans les flammes par LIF

La mesure des profils de température des flammes étudiées représente une information indispensable à la compréhension des mécanismes chimiques de structure de flammes. Les diagnostics optiques non intrusifs et bénéficiant d'une excellente résolution spatiale, permettent d'accéder à la température du milieu réactif. La méthode que nous avons retenue est basée sur la loi de distribution de Boltzmann. Elle consiste à exciter par LIF plusieurs niveaux rovibroniques d'une espèce, et à mesurer la population relative de chacun de ces niveaux. La présence d'un équilibre thermodynamique permet de relier directement ce rapport de populations à la température du milieu [81]. Cette méthode est bien adaptée pour les mesures dans un milieu stationnaire comme les flammes laminares de prémélange stabilisées à basse pression. Dans ce chapitre, après une brève introduction sur les méthodes de mesure de température, nous décrivons la fluorescence induite par laser (LIF) sur NO utilisée dans ce travail pour mesurer la température de nos flammes.

IV.1 Introduction sur la mesure de température par LIF dans les flammes

La mesure de la température dans les flammes est réalisée par des techniques intrusives comme les thermocouples ou des techniques non intrusives telles que les diagnostics optiques.

La mesure de température par thermocouple est très utilisée du fait de son faible coût et de sa simplicité de mise en œuvre. Cependant, ces mesures sont intrusives et nécessitent la prise en compte des pertes par rayonnement. La résolution spatiale dépend de la taille de la jonction du thermocouple et peut s'avérer insuffisante pour résoudre les gradients de température des zones réactionnelles des flammes.

Les diagnostics laser au contraire permettent des mesures non intrusives, dotées d'une excellente résolution spatiale. Elles résultent de l'analyse d'un spectre d'émission issu d'une interaction du laser avec les molécules de la flamme. Il peut s'agir d'une interaction Rayleigh[82], Raman spontanée [83], Raman Anti-Stokes cohérent [84], absorption [85] ou par fluorescence induite par laser [86].

Dans la suite nous décrivons plus en détail le principe de la mesure de température par LIF qui a été retenue dans ce travail. Dans un premier temps nous décrivons la thermométrie par LIF de molécules diatomiques qui est la méthode la plus utilisée. Nous présentons également le principe de la thermométrie par fluorescence atomique.

IV.2 Thermométrie par LIF sur les molécules

Le principe de la thermométrie par LIF repose sur la loi de Boltzmann. Elle consiste à exciter plusieurs niveaux rovibroniques d'une espèce, et à mesurer la population relative de chacun de ces niveaux. La présence d'un équilibre thermodynamique permet de relier directement le rapport des populations rotationnelles à la température du milieu [81].

Cette méthode est bien adaptée pour les mesures dans un milieu stationnaire. Elle est donc tout à fait adaptée à l'étude de flammes laminaires de prémélange stabilisées à basse pression.

IV.2.1 Principe de la mesure

La température du milieu est obtenue à partir de la loi de Boltzmann basée sur l'équilibre thermodynamique local du milieu :

$N_{J''} = \frac{N_{Tot}}{Z_{Tot}} g_{J''} \exp\left(-\frac{hcE_{(v'',J'')}}{kT}\right)$	Équation IV-1
--	----------------------

Avec :

$N_{J''}$: population rotationnelle du niveau inférieur pompé par le laser	(molécules.m ⁻³)
N_{Tot} : population totale de l'espèce	(molécules.m ⁻³)
Z_{Tot} : fonction de partition totale	-
$E_{(v'',J'')}$: énergie totale du niveau pompé	(cm ⁻¹)
h : constante de Planck	(J.s)
c : célérité de la lumière	(cm.s ⁻¹)
k : constante de Boltzmann	(J.K ⁻¹)
T : température du milieu	(K ⁻¹)

Ainsi, en excitant au moins deux transitions rovibroniques d'une même espèce, et en collectant le signal de fluorescence correspondant (et donc en mesurant $N_{J''}$), on peut déterminer la température du milieu. En général, les mesures de température sont effectuées sur une espèce qui est présente en quantité suffisante dans toute la flamme, et dont la spectroscopie est parfaitement connue.

La mesure de la température par LIF nécessite d'exciter plusieurs transitions issues de différents niveaux rotationnels « J'' ». Ces transitions doivent être choisies isolées et doivent couvrir une large gamme d'énergies rotationnelles dans l'état fondamental pour avoir une mesure précise de la température. La collection du signal de fluorescence doit être adaptée de façon à collecter pour chaque transition excitée toute l'étendue spectrale du signal de fluorescence résultant [81].

La relation de flux de fluorescence (Équation II-14) repose sur un schéma à deux niveaux. En réalité, de multiples transferts d'énergie rotationnelle et vibrationnelle ont lieu conduisant à un spectre de fluorescence comportant un grand nombre de transitions (très supérieur au nombre prévu par les règles de sélection). Afin de rendre compte des multiples retours possibles à partir de l'état excité, on peut remplacer l'Équation II-14 par l'équation suivante :

$\varphi_{J''} = \frac{G\Omega V}{4\pi} N_{J''} B_{J''J} U_\nu \frac{(\sum A_{J'J''}^{VV''})_{collection}}{(\sum (A_{J'J''}^{VV''} + Q_{J'J''}^{VV''}))_{total}}$	Équation IV-2
---	----------------------

Où le terme $\frac{(\sum A_{J'J''}^{VV''})_{collection}}{(\sum (A_{J'J''}^{VV''} + Q_{J'J''}^{VV''}))_{total}}$ représente le rendement quantique de fluorescence (valeur entre 0 et 1). Ce rapport caractérise la part de relaxation par émission spontanée dans la bande spectrale de détection (signal collecté) par rapport à tous les phénomènes de relaxation énergétiques possibles.

Afin de collecter le flux de fluorescence issu de différents niveaux rotationnels J'' , on réalise un spectre d'excitation. Cette procédure consiste à réaliser un balayage en longueur d'onde du laser sur la région spectrale contenant les transitions sélectionnées. Il est important de travailler dans un régime linéaire en énergie afin de respecter la relation entre le signal de fluorescence collecté et la densité de population rotationnelle.

Le spectre ainsi obtenu est analysé afin de relever les intensités correspondant à chacune des transitions excitées. A partir de l'expression du flux de fluorescence (Équation IV-2) et de la relation de Boltzmann (Équation IV-1), on peut relier la température T du milieu au signal de fluorescence mesuré pour chacune des transitions rovibroniques :

$\ln \left(\frac{\varphi}{B_{J''J} g_{J''} U_\nu} \frac{(\sum (A_{J'J''}^{VV''} + Q_{J'J''}^{VV''}))_{total}}{(\sum A_{J'J''}^{VV''})_{collection}} \right) = K - \frac{hcE_{J''}}{kT}$	Équation IV-3
--	----------------------

Le signal de fluorescence collecté est corrigé de la variation de l'énergie laser U_ν , de la dégénérescence du niveau fondamental $g_{J''}$, du coefficient d'Einstein d'absorption $B_{J''J}$, et du rendement quantique de fluorescence.

La droite de Boltzmann est obtenue en traçant, pour chacune des transitions excitées, le logarithme népérien du signal de fluorescence φ corrigé par le rapport $\frac{1}{B_{J''J} g_{J''} U_\nu} \frac{(\sum (A_{J'J''}^{VV''} + Q_{J'J''}^{VV''}))_{total}}{(\sum A_{J'J''}^{VV''})_{collection}}$ en fonction de $\frac{hcE_{J''}}{k}$. La pente ($-1/T$) de la droite permet de déterminer la température rotationnelle et donc la température du milieu. La difficulté de la méthode de thermométrie par LIF réside dans la détermination du rendement quantique. Nous allons voir que sa détermination dépend de l'espèce étudiée.

Les espèces les plus utilisées dans la littérature pour la thermométrie par LIF sont principalement : OH et NO. OH n'est présent que dans la zone haute température de la flamme. L'espèce NO, si elle est présente dans les réactifs (par ensemencement par exemple) couvre toute l'étendue de la flamme depuis les gaz frais jusqu'aux gaz brûlés.

IV.2.2 Thermométrie par excitation sur OH

Les mesures sont en général réalisées sur la bande A-X (1,0) ou A-X (0,0) autour de 280 nm ou 310 nm respectivement. La littérature rapporte beaucoup d'exemples d'utilisation de la LIF-OH parce que les bandes d'absorption de OH sont disponibles aisément avec les lasers accordables et parce que OH est une espèce abondante ce qui conduit à un très bon rapport signal sur bruit (S/N).

Cependant, la mesure de température par LIF sur OH est affectée des variations du rendement quantique. La correction du signal LIF de ce taux peut augmenter l'incertitude de la mesure [81]. Hartlieb et al. [87] recommandent de corriger le signal de LIF des variations du rendement quantique à partir de la mesure du temps de vie de fluorescence (réalisable dans des conditions de flamme à basse pression). Ils annoncent une variation de 5 à 15 % de rendement quantique avec le niveau rotationnel excité [87]. Dans sa thèse, Pillier [56] a mesuré la température par LIF sur OH en prenant en compte ce paramètre selon trois méthodes : estimation du taux de rendement quantique par calcul, estimation expérimentale et en négligeant cette correction [56]. Selon la procédure adoptée, une variation de 7% du rendement quantique est observée.

Afin de minimiser l'impact du rendement quantique, Rensberger et al.[81] préconisent d'utiliser une fenêtre temporelle d'acquisition de l'ordre de quelque ns sur le pic du signal de LIF (prompt). Cette préconisation a été retenue dans différents travaux [[88], [13], [87] et [28]]. Cette procédure n'est pas valide dans les flammes à haute pression avec des lasers nanoseconde.

Enfin, l'inconvénient de l'abondance de OH est que le faisceau laser risque d'être absorbé avant le point de mesure. De même la fluorescence résultante peut être réabsorbée (trapping). L'absorption et le trapping sont dépendants du niveau rotationnel. La non-corrrection de cet effet conduit donc à un biais [[88] et [56]]. Desgroux et al [89] ont mis en place une méthode de calcul pour prendre en compte ces effets d'absorption afin de corriger le signal de LIF collecté.

IV.2.3 Thermométrie par LIF sur NO

La plupart des mesures de température par LIF sur NO sont effectuées en excitant NO sur la bande A-X (0,0) vers 226 nm. L'excitation de cette espèce présente plusieurs avantages par rapport à OH.

L'indépendance des variations du rendement quantique sur le signal LIF présente l'avantage le plus important sur cette mesure. Cette indépendance a été vérifiée dans nos mesures (IV.4.3.2) et dans différents travaux [[90],[87], [91] et [23]]. La variation du rendement quantique n'est pas observée dans le cas de NO ; du fait que le coefficient d'Einstein d'émission spontanée varie légèrement en fonction de J'' et que le temps de vie mesuré ne dépend pas de J'' .

Afin de pallier le manque en NO dans les flammes non dopées entre le brûleur et le front flamme un dopage d'une petite quantité de NO est préconisé afin d'augmenter la qualité du spectre mesuré et pour avoir une meilleure sensibilité de cette technique dans cette région [[90], [87], [91] et [23]]. Le dopage reste suffisamment faible pour négliger l'absorption et le trapping de la fluorescence dû à NO.

Vyrodov et al. [86] ont dopé leurs flammes avec 400 ppm de NO. L'excitation de NO a été effectuée sur la bande A-X (0,0) et en collectant la fluorescence à 226 nm en large bande. La température a été mesurée uniquement dans les gaz brûlés en effectuant des spectres d'excitation de NO entre 224.97 et 225.73 nm. Ils ont testé l'influence de la quantité de NO ajouté sur la mesure de température. Plusieurs spectres sont mesurés en dopant avec différentes quantités de NO jusqu'à 800 ppm sans montrer une déviation de la température mesurée (<2%). En effet, l'ensemencement de la flamme par NO doit être minimal afin de ne pas perturber la chimie de la flamme (Reburning) ni provoquer les phénomènes d'absorption [47].

Hartlieb et al. [87] ont mesuré la température par « Vibrational Stokes/anti-Stokes Raman » sur CO, H₂ et H₂O et également par LIF sur OH et NO. La température a été mesurée par LIF sur NO en dopant le mélange réactionnel par NO (0.2%-1%). Vingt niveaux rotationnels de NO (J'' entre 10.5 et 43.5) sont excités sur la bande A-X (0,0) en effectuant des spectres d'excitation entre 225.468 et 225.703 nm. La fluorescence est collectée sur les bandes A-X (0,2), A-X (0,3) et A-X (0,4). Les auteurs ont montré une variation négligeable du rendement quantique de fluorescence en fonction des niveaux rotationnels excités. La température par LIF-NO a été déterminée par comparaison des

spectres expérimentaux avec une bibliothèque de spectres simulés (par pas de 100 K). Les résultats obtenus par les différentes techniques montrent une bonne cohérence entre elles comme le montre la Figure IV-1.

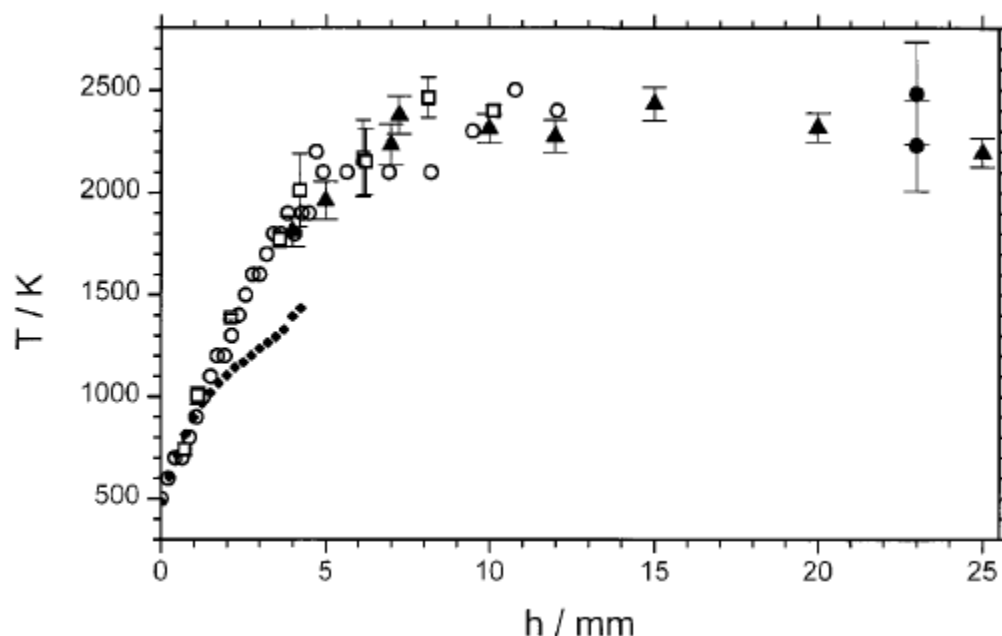


Figure IV-1 : Comparaison des mesure de température obtenues par différentes techniques [87],
(♦ : thermocouple, □ : LIF-NO (0D), ○ : LIF-NO (1D), ▲ : LIF-OH et ● : Raman Stokes/anti-Stokes)

De même, [91] ont mesuré la température dans leur flamme à basse pression par LIF sur NO en excitant plusieurs niveaux rotationnels sur la bande A-X (0,0) (onze transitions avec J'' entre 17.5 et 46.5). La fluorescence est collectée en utilisant une caméra ICCD avec des filtres centrés à 230 nm pour éliminer la lumière diffusée. Seule une petite portion de spectre de 0.09677 nm relativement courte par rapport aux travaux précédents, est exploitée pour déterminer la température. Une fraction molaire de NO égale à 200 ppm est ajoutée dans les gaz frais de leur flamme de $H_2/O_2/Ar$ puisqu'il n'existe pas de NO natif dans la flamme d'hydrogène. La température est déterminée en comparant le spectre expérimental avec une bibliothèque de spectres simulés à différentes température.

Lamoureux et al. [23] ont mesuré la température dans leurs flammes par LIF sur OH et sur NO. Une petite quantité de NO (50 ppm) est ajoutée dans le mélange réactionnel à la place de N_2 . La température est obtenue en excitant treize niveaux rotationnels de NO sur la bande A-X (0-0) entre 225.3 et 225.75 nm et en collectant la fluorescence sur la

bande A-X (0,2) vers 245 nm en large bande afin d'éviter les interférences due à la diffusion Raman de N_2 et la fluorescence d'autre espèces surtout O_2 . Les auteurs ont déterminé la température à partir de la pente de la droite de Boltzmann.

Afin de rendre la technique applicable dans les flammes turbulentes, Tamura et al [90] ont expliqué la faisabilité et la précision de la thermométrie par LIF sur NO. L'excitation de NO est effectuée sur la bande A-X (0,0) en collectant la fluorescence sur les bande A-X (0,n), avec n nombre entier compris entre 1 et 5. Deux méthodes sont utilisées, soit en excitant une seule raie de NO ($O_{12}(1.5)$ ou $O_{12}(19.5)$) (One line LIF thermometry) soit en excitant deux raies de NO ($O_{12}(1.5)$ et $O_{12}(19.5)$) (Two line LIF thermometry). La température mesurée par les deux méthodes n'est comparable qu'après une prise en compte de la fraction molaire de NO ajoutée pour la méthode « One line LIF thermometry ». Pour cela, l'application de la méthode « One line LIF thermometry » requiert un choix attentif de la quantité de NO ajoutée afin d'éviter la réaction du NO ajouté avec les radicaux CH (recombustion).

IV.3 Thermométrie par analyse de la fluorescence atomique

La TLAF (Two line atomic fluorescence) est une technique optique utilisée dans différents travaux [[92],[93] et [94]] pour mesurer la température dans les flammes. Le principe de cette technique est basé sur la collection de la fluorescence émise lors de l'excitation de deux transitions électroniques de l'atome d'Indium introduit dans l'écoulement réactif sous la forme d'une solution de chlorure d'Indium (Figure IV-2).

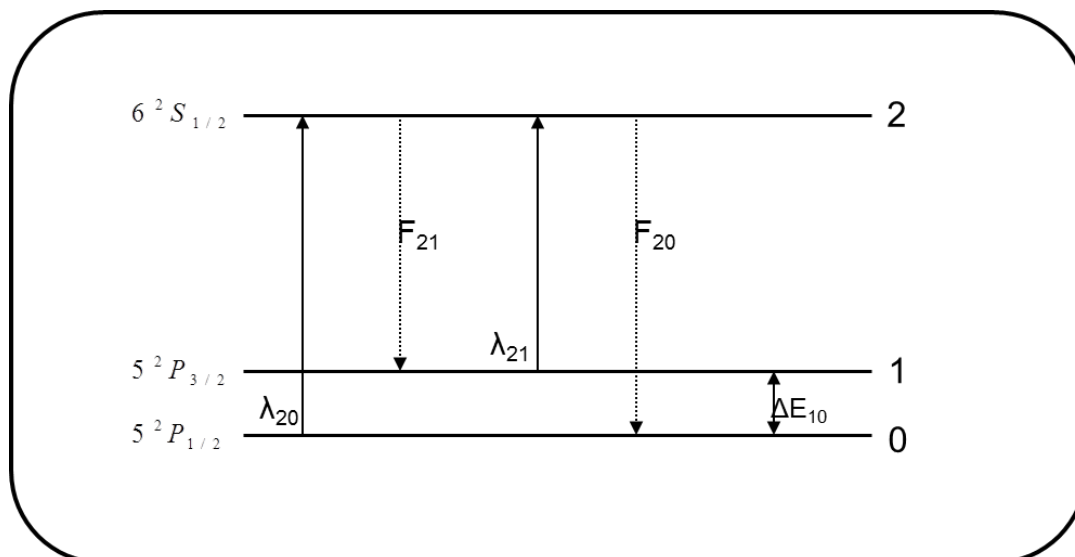


Figure IV-2 : Schéma excitation/collection pour l'Indium (F : fluorescence émise, ΔE : séparation énergétique)

Les atomes d'Indium présents sur les niveaux $5^2P_{1/2}$ et $5^2P_{3/2}$ sont excités, en utilisant deux diode lasers (ECDLs), vers le niveau $6^2S_{1/2}$. La distribution de la population de l'Indium sur ces niveaux est fonction de la température. Etant en équilibre thermique, la température peut être calculée à partir de l'expression de Boltzmann suivant l'équation suivante :

$T = \frac{\Delta E_{10} / k}{\ln\left(\frac{F_{21}}{I_{02}}\right) - \ln\left(\frac{F_{20}}{I_{12}}\right) + 4 \ln\left(\frac{\lambda_{21}}{\lambda_{20}}\right) + Ct}$	Équation IV-4
--	----------------------

Avec, « F_{ij} » la fluorescence émise, « I_{ij} » l'irradiance du laser incident à la longueur d'onde λ_{ij} , ΔE_{ij} la séparation énergétique entre les deux niveaux pompés et « Ct » une constante dépendant des différents paramètres expérimentaux. Les indices « ij » précisent les niveaux supérieurs et inférieurs impliqués. L'utilisation d'une espèce atomique (Indium) permet de s'affranchir des effets du quenching. La TLAF est une technique de thermométrie offrant une bonne sensibilité avec une incertitude de ± 50 K.

IV.4 Détermination de la température de flamme par LIF-NO

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi de mesurer la température dans nos flammes d'étude par LIF sur NO. Compte tenu de la faible concentration en NO dans ces flammes, nous avonsensemencé le prémélange avec 75 ppm de NO à la place de N₂.

Dans la suite de ce chapitre est détaillée la méthode développée et utilisée au cours de ce travail.

IV.4.1 Spectres d'excitation et de fluorescence de NO

Généralement, une espèce particulière est identifiée par LIF à l'aide d'un spectre d'excitation caractéristique qui représente le signal de fluorescence collecté lorsque l'on effectue un balayage du laser sur une gamme de longueur d'onde (à 0.5 pm/s dans le fondamental et un moyennage sur 7 tirs laser) couvrant partiellement le spectre d'absorption de l'espèce. Un exemple de spectre d'excitation est représenté sur la Figure IV-3, obtenue lors de l'excitation de NO sur la bande $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0,0). Chaque raie est issue d'un (ou de plusieurs, dans le cas de recouvrement de raies) niveau rotationnel de l'état électronique fondamental.

L'analyse spectrale de la fluorescence de NO est obtenue en utilisant un monochromateur. Il est équipé d'un moteur permettant la rotation du réseau à différentes vitesses. Ce système permet l'acquisition de spectres de fluorescence où la longueur d'onde du laser d'excitation est fixe et le monochromateur balaie spectralement le signal de fluorescence. La Figure IV-4 présente le spectre de fluorescence (signal de fluorescence en fonction de la longueur d'onde de collection) obtenu dans les gaz brûlés de la flamme de méthane pauvre et collecté avec une bande passante de 3 nm, en excitant la transition $Q_2(27)$ de NO à 225.58 nm.

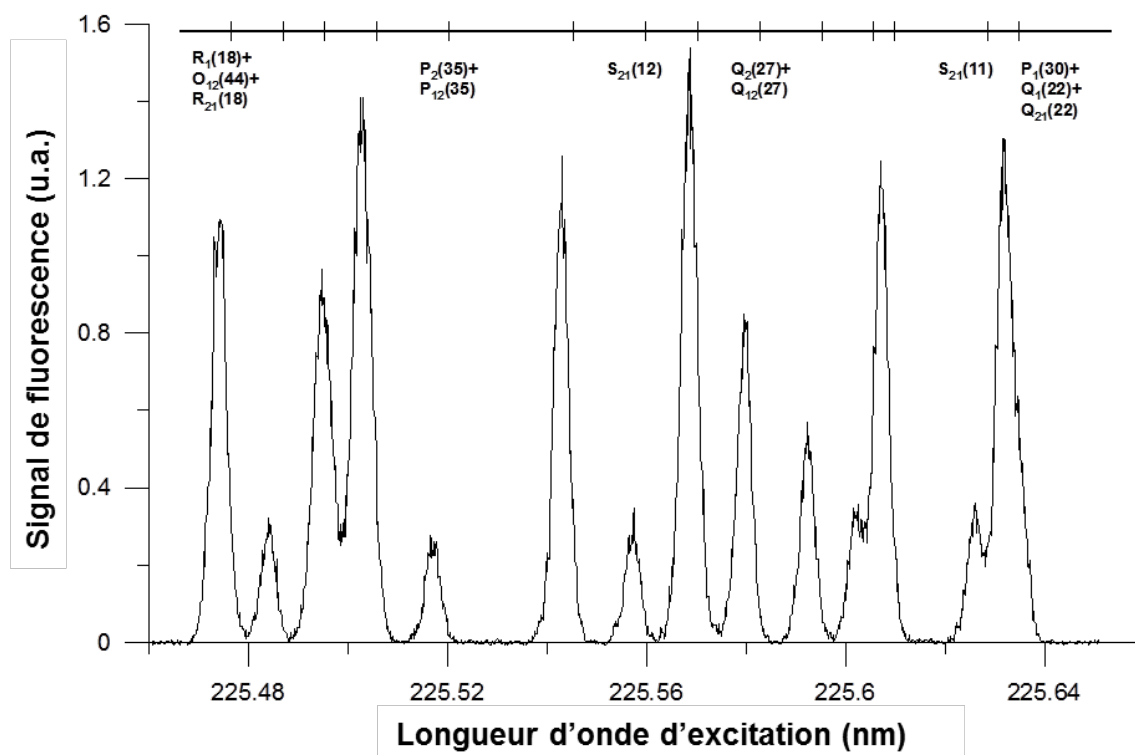


Figure IV-3 : Spectre d'excitation LIF dans la bande $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0,0) du radical NO, obtenu dans la flamme CH₄ (100) (P=40 Torr)

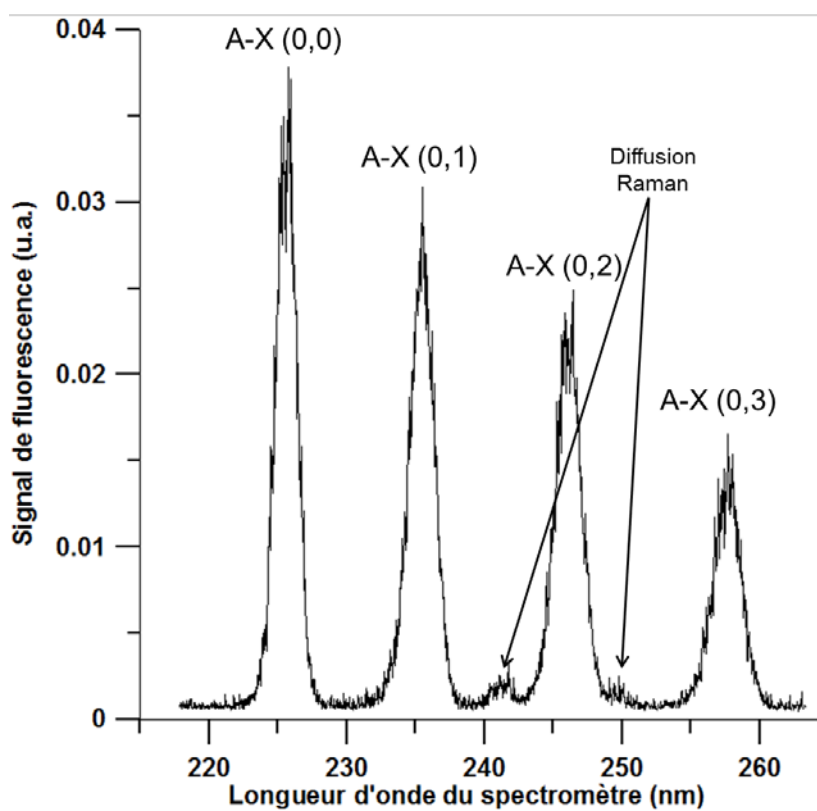


Figure IV-4 : Spectre de fluorescence obtenu dans les gaz brûlés de la flamme de méthane riche (raie d'excitation Q_2 (27)) avec une bande passante de 3 nm

On obtient un spectre montrant les bandes vibrationnelles A-X (0,0), (0,1), (0,2) et (0,3) en fonction de la longueur d'onde de collection. Afin de s'affranchir des problèmes d'interférence (excitation et collection) comme la diffusion Raman et surtout la fluorescence du dioxygène (bande de Schumann Runge $B^3\Sigma^-X^3\Sigma^-$), la fluorescence est collectée sur la bande A-X (0,2).

IV.4.2 Conditions opératoires pour la thermométrie par LIF sur NO

Pour la mesure de la température, il est nécessaire de travailler en régime linéaire en énergie. La garantie de ce régime est obtenue en étudiant la variation du signal de fluorescence en fonction de l'énergie du laser pour la transition Q_2 (27) dans la flamme dopée par N_2O comme le montre la **Figure IV-5**.

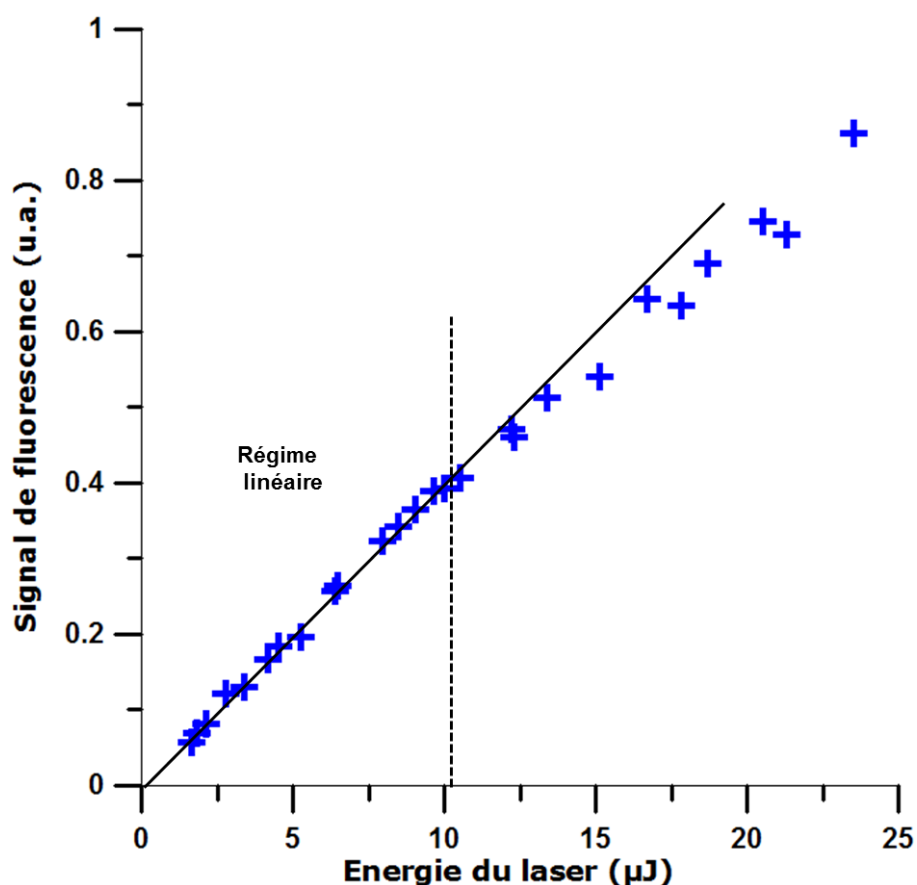


Figure IV-5 : Test de linéarité de fluorescence pour la transition Q_2 (27).

L'énergie du laser est mesurée après la fente devant le hublot d'entrée de l'enceinte (Figure III-3) à l'aide d'un mesureur d'énergie. Le régime linéaire de fluorescence est assuré en-dessous de 10 μJ. Les variations d'énergie du laser au cours de

l'expérimentation sont prises en compte par une photodiode placée derrière le brûleur afin de déterminer le signal LIF corrigé de la densité spectrale d'énergie laser.

Dans ce travail la mesure de température par LIF est faite en excitant plusieurs transitions dans la bande A-X (0,0) de NO vers 225 nm (J'' entre 12 et 35) et en collectant en large bande (8.66 nm) sur la bande A-X(0,2) centrée à 245 nm. L'excitation des transitions rovibroniques de NO est effectuée par l'acquisition d'un spectre d'excitation en régime de fluorescence linéaire en énergie (5 μ J). Cette procédure consiste à réaliser un balayage en longueur d'onde du laser sur la région spectrale contenant les transitions choisies. Les transitions excitées et leurs paramètres spectroscopiques sont regroupés dans le Tableau IV-1 : Données spectroscopiques des transitions sélectionnées pour la détermination de la température par LIF sur NO; $b_{J''J'} = B_{J''J'} / c$.

. Ces transitions sont choisies selon plusieurs critères :

- Les transitions doivent être isolées et résolues ;
- Elles doivent couvrir une large gamme d'énergies rotationnelles fondamentales pour avoir une mesure précise de la température (1230-3160 cm^{-1}) ;
- Elles doivent être proches spectralement et sondables avec notre source laser.

Les constantes spectroscopiques $B_{J''J'}$ et $\sum A_{J''J'}$ sont issues des travaux de Luque et al. (LIFBASE : [49]). Les énergies rotationnelles sont issues du travail de Gillette et Eyster [95]. La sommation des coefficients d'Einstein d'émission spontanée $A_{J''J'}$ ($\sum A_{J''J'}^{02}$) est réalisée en considérant pour chaque transition excitée ($J'' \rightarrow J'$), les trois raie principales (avec conservation du spin) et satellites (pas de conservation du spin) de fluorescence respectant la règle ($\Delta J = 0, \pm 1$) sur la bande vibrationnelle (0,2).

Transitions	N''	J''	$g_{J''}$	$E_{(\nu'', J'')}$ (cm ⁻¹)	λ (nm)	$b_{J''J'}$ (m ² .J ⁻¹ .s ⁻¹)	$\Sigma A_{J''J'}^{02}$ (s ⁻¹)
P ₁ (34)	34	34,5	70	2993.98	225.343	4476.10 ⁵	1164130
P ₁ (33)	33	33,5	68	2879	225.42	4455.10 ⁵	1163230
S ₂₁ (13)	13	13,5	28	1276.28	225.483	1839.10 ⁵	1153250
P ₂ (35)	35	34,5	70	3161.53	225.516	4575.10 ⁵	1165250
P ₁₂ (35)	35	34,5	70	3161,53	225,52	1547.10 ⁵	1165010
R ₁ (17)	17	17,5	36	1490.24	225.542	3960.10 ⁵	1154260
R ₂₁ (17)	17	17,5	36	1490,24	225,54	2965.10 ⁵	1154500
S ₂₁ (12)	12	12,5	26	1231.14	225.556	1911.10 ⁵	1152820
R ₂ (21)	21	20,5	42	1824.72	225.592	3877.10 ⁵	1156490
R ₂ (20)	20	19.5	40	1754.54	225.678	3821.10 ⁵	1155980
P ₂ (33)	33	32.5	66	2930.32	225.685	4544.10 ⁵	1163590
P ₁₂ (33)	33	32.5	66	2930.32	225.685	1664.10 ⁵	1163230
P ₁ (29)	29	29.5	60	2452.13	225.701	4358.10 ⁵	1160140
R ₁ (14)	14	14.5	30	1324.76	225.729	3808.10 ⁵	1152990
R ₂₁ (14)	14	14.5	30	1324.76	225.729	3314.10 ⁵	1153250

Tableau IV-1 : Données spectroscopiques des transitions sélectionnées pour la détermination de la température par LIF sur NO; $b_{J''J'} = B_{J''J'} / c$.

IV.4.3 Méthodes de traitement des spectres d'excitation

IV.4.3.1 Acquisition du spectre

Les spectres expérimentaux peuvent être exploités par deux méthodes, citées dans la littérature, pour en déduire la température de la flamme.

La détermination de la température par la droite de Boltzmann (cf. IV.2.1) est utilisée dans plusieurs travaux [[89] et [28]]. Cette méthode peut être utilisée dans le cas où les transitions sont bien isolées et séparées l'une par rapport à l'autre. La température dans nos quatre flammes de méthane ($\text{CH}_4(080)$, $\text{CH}_4(100)$, $\text{CH}_4(125)$ et $\text{CH}_4(140)$) est mesurée par cette méthode. L'utilisation de notre source laser (Quantel) (ayant une largeur expérimental de 0.8 cm^{-1}), dans ces expériences, a abouti à des spectres d'excitation de NO où les transitions étaient suffisamment séparées.

Par contre, en utilisant le laser Continuum (ayant une largeur expérimental de 1.0 cm^{-1}), pour mesurer la température dans la flamme dopée par N_2O ($\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20)), les spectres d'excitations obtenus montraient des transitions qui se chevauchaient entre elles. Une méthode de comparaison entre spectres expérimentaux et spectres simulés à différentes températures est préconisée dans ce cas. Cette méthode de détermination de température a été déjà utilisée par plusieurs équipes ([86], [87] et [85]).

L'exploitation des spectres d'excitation pour déterminer la température par les deux méthodes est explicitée ci-dessous.

IV.4.3.2 Méthode de détermination de la température par la droite de Boltzmann

Le signal est mesuré au pic de chaque transition sélectionnée puis corrigé des variations de l'énergie laser U_ν , du coefficient d'Einstein d'absorption $B_{j''j'}$ et du terme $g_{j''}$ qui représente la dégénérescence du niveau excité.

L'indépendance du rendement quantique en fonction du niveau rotationnel excité pour NO [[87] et [23]] a été vérifiée dans nos flammes expérimentalement. D'après le tableau IV.1, la variation du terme $\sum A_{j''j'}^{02}$ en fonction de la transition excitée est négligeable. Quand au terme $\sum (A_{j''j'}^{VV''} + Q_{j''j'}^{VV''})$, il peut être mesuré expérimentalement à partir de la durée de vie de fluorescence. Dans chaque flamme et à chaque hauteur cette valeur reste presque constante pour chaque transition excitée. Dans le Tableau IV-2 ci-

dessous, on présente un exemple de la variation de la durée de vie de fluorescence au pic des transitions dans la flamme stœchiométrique et à une hauteur au-dessus de brûleur HAB= 25 mm.

Transitions	$\tau_{\text{eff}} \text{ (ns)}$	Transitions	$\tau_{\text{eff}} \text{ (ns)}$
P ₁ (34)	21.6	R ₂ (21)	21.9
P ₁ (33)	21.3	R ₂ (20)	21.3
S ₂₁ (13)	21.2	P ₂ (33) + P ₁₂ (33)	21.8
P ₂ (35) + P ₁₂ (35)	21.8	P ₁ (29)	21.2
R ₁ (17) + R ₂₁ (17)	20.2	R ₁ (14) + R ₂₁ (14)	21,3
S ₂₁ (12)	25.4		

Tableau IV-2 : Durée de vie de fluorescence au pic de chaque transition pour la flamme stœchiométrique à HAB =25mm

La durée de vie de fluorescence peut être déterminée expérimentalement à partir de la décroissance temporelle du signal de fluorescence. Elle consiste à déterminer la valeur de (A+Q). Après passage de l'impulsion laser, la décroissance du signal de fluorescence s'exprime par la relation :

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -N_2(t)(A + Q)$$

D'où $\text{Ln}N_2(t) = -(A + Q)t + \text{Cste}$, le terme (A+Q) correspond alors à la pente de la droite $\text{Ln}N_2(t) = f(t)$

Ensuite, comme déjà expliqué dans la partie IV.2.1, la température est obtenue par la pente de la droite tracée selon l'Équation IV-3.

Un exemple de la droite de Boltzmann obtenue dans la flamme pauvre à HAB=4 mm est présenté dans la Figure IV-6.

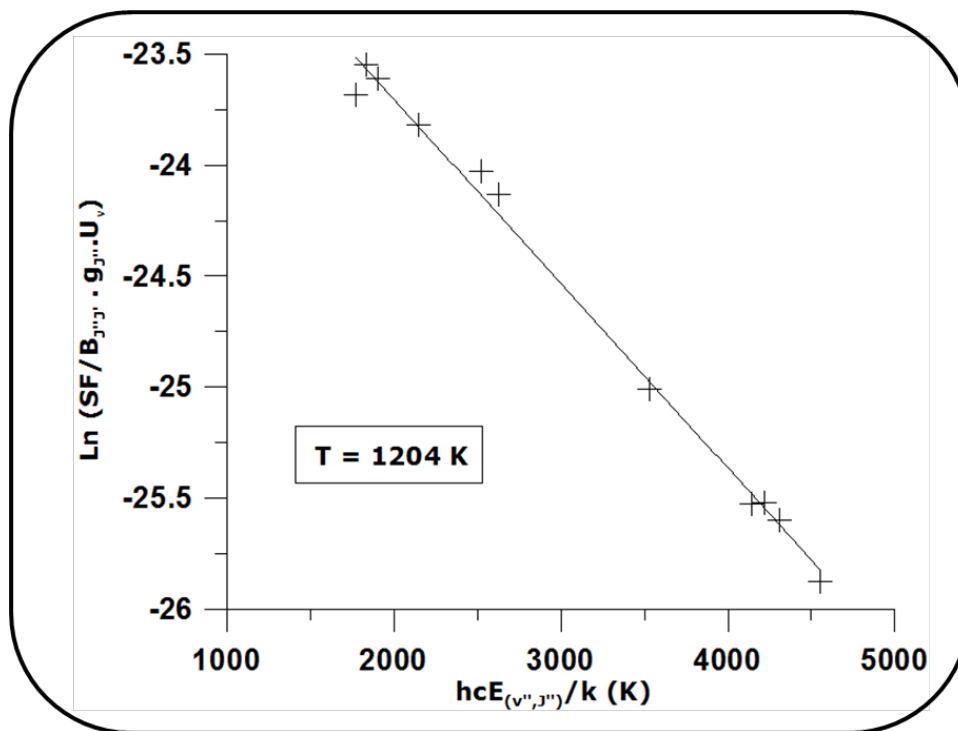


Figure IV-6 : Exemple de droite de Boltzmann obtenue par LIF-NO à HAB= 4mm de la flamme CH_4 (100)

IV.4.3.3 Méthode de détermination de la température par comparaison des spectres expérimentaux/simulés

Cette méthode consiste à comparer le spectre expérimental avec une bibliothèque des spectres simulés. Cette bibliothèque est obtenue par des spectres simulés par pas de 20 K avec le programme LIFBASE, où les conditions de résolution instrumental et la forme de raie ont été ajustées.

Le programme de simulation LIFBASE permet de choisir le type de la raie d'absorption (Gaussian, Lorentzian ou voigt). Pour améliorer l'accord entre les spectres simulés et expérimentaux, les spectres sont simulés avec une forme de raie Voigt avec 40% de Lorentzian et la résolution instrumentale a été ajustée à 0.006 nm en accord avec les spectres expérimentaux obtenus avec le laser continuum. Avec le laser Quantel, l'accord entre les spectres expérimentaux et simulés est obtenu avec une résolution de 0.0035 nm et un profil de Voigt avec 30 % de Lorentzian.

L'indépendance du signal de NO des variations de quenching facilite la comparaison car la simulation spectrale LIFBASE ne prend pas en compte le quenching. Par contre l'effet d'élargissement Doppler est pris en compte dans le spectre simulé.

Un programme écrit sous LABIEW est utilisé pour faciliter la détermination de la température par comparaison entre le spectre expérimental et la bibliothèque de spectres simulés selon la méthode des moindres carrés.

Nous avons validé cette méthode de détermination de température en considérant les spectres expérimentaux obtenus dans la flamme CH_4 (100) avec le laser Quantel. En effet, dans ce cas la méthode de la droite de Boltzmann nous a permis d'obtenir le profil de température (entre 930 et 1840 K respectivement à $\text{HAB}=3$ et 25 mm). En considérant la méthode de comparaison spectrale, les températures à ces deux hauteurs sont égales à 900 et 1740 K respectivement.

La Figure IV-7 donne une illustration de la comparaison entre les spectres LIF expérimentaux à $\text{HAB} = 3$ et 25 mm dans la flamme CH_4 (100) et ceux simulés respectivement à 900 et 1740 K correspondant au meilleur ajustement de la température à cette hauteur.

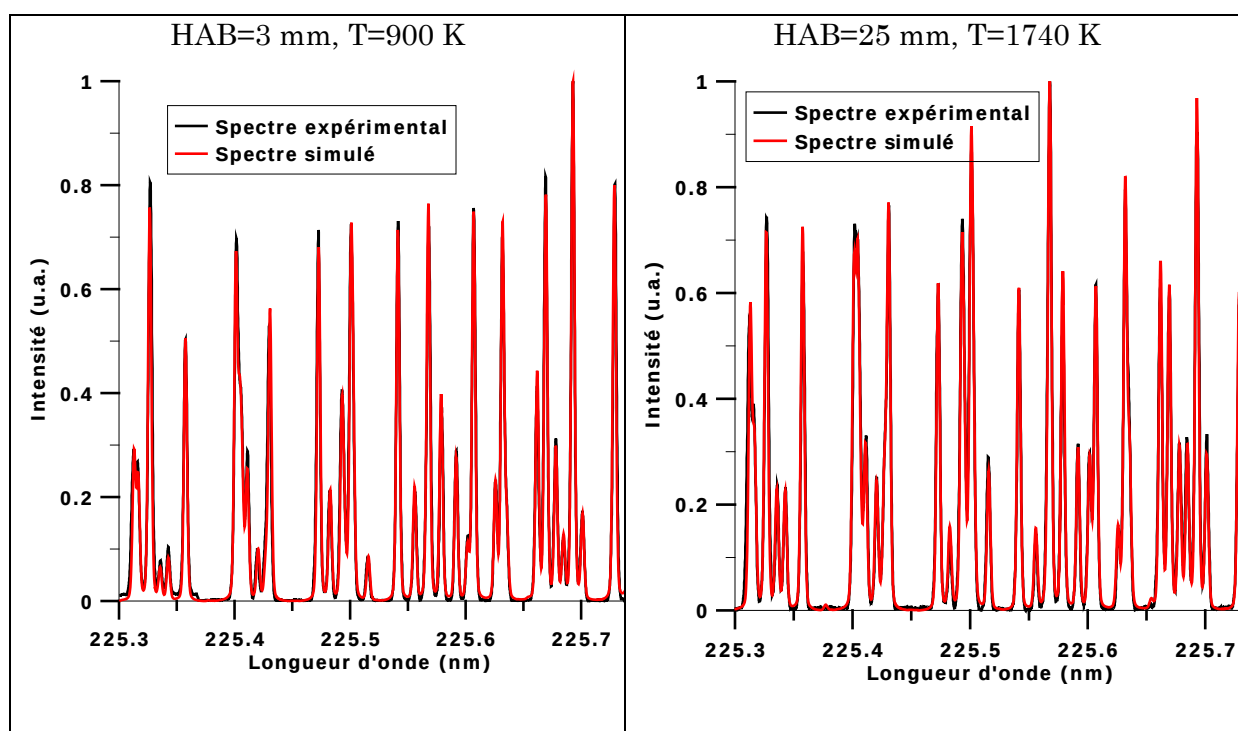


Figure IV-7 : Comparaison entre spectres expérimentaux mesurés dans la flamme CH_4 (100) et les spectres simulés.

Nous avons par la suite déterminé le profil de température dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20) selon cette méthode.

IV.5 Profils de température dans les flammes

Les profils de température sont obtenus en faisant l'acquisition des spectres d'excitations à différentes positions dans la flamme. Près du brûleur, la mesure de température par LIF était difficile (problème de perturbation du signal collecté lié à la diffusion du laser à la surface de brûleur). Dans cette région les mesures sont effectuées en utilisant un thermocouple commercial chromel-alumel type K de diamètre 250 μm . L'incertitude sur les mesures de température effectuées par thermocouple près du brûleur est estimée à ± 5 K. Les mesures par thermocouple ont été réalisées jusque 900 K. Au-delà de 900 K, la mesure est affectée par les pertes par rayonnement qui n'ont pas été corrigées dans ce travail. Les profils de température réalisés par les mesures du thermocouple sont complétés par ceux obtenus par LIF sur NO où on observe une bonne continuité des deux séries de mesure.

La température dans les quatre flammes $\text{CH}_4(080)$, $\text{CH}_4(100)$, $\text{CH}_4(125)$ et $\text{CH}_4(140)$ est obtenue en utilisant la méthode de droite de Boltzmann. Tandis que la température de la flamme dopée par N_2O ($\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20)) est obtenue par la méthode de comparaison de spectres expérimentaux/simulés (exp/sim).

Tous les profils de température sont présentés dans la **Figure IV-8**. Le profil de température dans la flamme $\text{CH}_4(125)$ a été précédemment mesuré par LIF sur OH et NO dans le travail de Lamoureux [23].

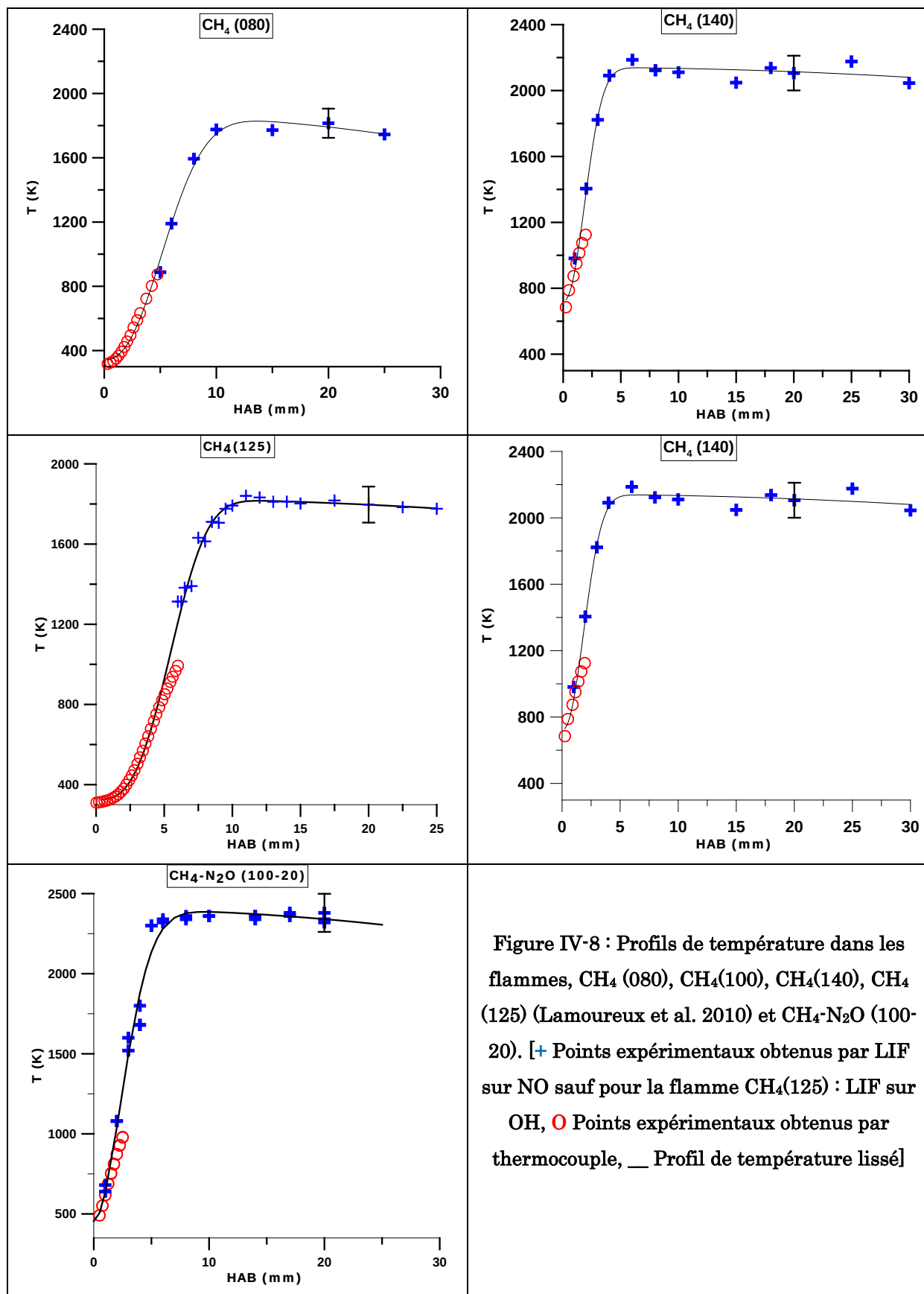


Figure IV-8 : Profils de température dans les flammes, CH₄ (080), CH₄(100), CH₄(140), CH₄ (125) (Lamoureux et al. 2010) et CH₄-N₂O (100-20). [**+** Points expérimentaux obtenus par LIF sur NO sauf pour la flamme CH₄(125) : LIF sur OH, **○** Points expérimentaux obtenus par thermocouple, **—** Profil de température lissé]

Les profils de température le long de l'axe vertical sont lissés en considérant conjointement les mesures LIF-NO et les mesures par thermocouple, selon l'expression proposée par Berg et al. [13]:

$T(X) = A + B(1 - \exp(CX^D)) + EX^2$, avec X présente la hauteur au-dessus du brûleur (HAB).

Les constantes impliquées dans cette équation sont données pour chaque flamme dans le **Tableau IV-3**.

	A	B	C	D	E
CH ₄ -N ₂ O (100-20)	454.89	1947.76	-0.097	1.88	-0.15
CH ₄ (080)	342.06	1527.6	-0.012	2.346	-0.195
CH ₄ (100)	429	1408.3	-0.032	2.37	0.057
CH ₄ (140)	722.1	1419.1	-0.137	2.2	-0.067
CH ₄ (125)	325.2	1503.3	-0.0039	3.032	-0.08

Tableau IV-3 : Paramètres ajustés des profils de température selon l'expression $T(X)=A+B(1-\exp(CX^D))+EX^2$ pour les cinq flammes étudiées

IV.6 Conclusion

Les profils de température dans nos flammes ont été mesurés par LIF sur NO. C'est une technique sensible, précise ($\pm 5\%$ dans les gaz brûlés) et facile à mettre en place. La thermométrie par LIF sur NO a été utilisée dans ce travail car cette méthode présente des avantages par rapport à la thermométrie par LIF sur OH. En effet, le rendement quantique est indépendant du niveau rotationnel J'' excité et on peut ensemençer le prémélange avec du NO de façon à mesurer la température, même là où la densité de population est faible. Contrairement à la LIF sur OH, il n'est pas nécessaire de corriger les mesures de l'absorption et du trapping.

Deux méthodes de traitement des spectres d'excitation ont été utilisées et validées afin de déterminer la température par LIF sur NO. Premièrement, la mesure au pic des transitions excitées permet de déterminer la température en traçant la droite de Boltzmann. Deuxièmement, les spectres expérimentaux sont comparés à une bibliothèque de spectres simulés sous LIFBASE afin de déterminer la température selon une méthode des moindres carrés.

Les profils de température sont complétés auprès du brûleur par des mesures de thermocouple. Enfin une équation empirique est utilisée pour lisser nos profils de température, ce fit a été déjà préconisé pour lisser les profils de température des flammes à basse pression [13].

V. Mesure des espèces In-situ

Chaque espèce chimique requiert une technique précise afin de prendre en compte ses caractéristiques (durée de vie, spectroscopie, teneur,...) et son environnement (pression, température, zone de mesure dans la flamme). L'objectif de cette thèse vise la mesure quantitative de plusieurs espèces azotées impliquées dans le mécanisme de formation de NO précoce. La détection des radicaux ou espèces traces après prélèvement dans la flamme par un cône d'extraction est possible par Molecular Beam Mass Spectrometry (MBMS). Cependant la sensibilité de la technique est insuffisante pour détecter des espèces en très faible teneur comme CN et NO. Dans cette thèse nous avons opté pour le couplage in-situ LIF/CRDS qui offre à la fois la résolution spatiale et une excellente sensibilité.

V.1 Mesure de la concentration absolue de NO

Dans ce travail, les profils de concentration relative de NO sont obtenus par LIF dans les cinq flammes d'étude. La calibration est effectuée par la méthode d'ajouts dosés (dopage) dans la flamme pauvre. Ensuite la concentration absolue dans toutes les flammes est obtenue en comparant les signaux LIF des différentes flammes (basculés entre flammes).

V.1.1 Bibliographie sur les mesures de NO dans les flammes par LIF

Le monoxyde d'azote possède un spectre d'absorption dont les quatre bandes vibrationnelles intenses A-X (0,0), A-X (0,1), A-X (0,2) et A-X (0,3) sont centrées vers 226, 236, 247 et 259 nm respectivement.

Plusieurs schémas d'excitation-détection ont été considérés dans la littérature, on en présente quelques-uns dans le Tableau V-1.

Référence	Excitation	Détection	Type de flamme
[96]	Q ₁ (17), A-X (0,0)	A-X (0,1) + A-X (0,2)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ à basse pression
[47]	P ₂ (19) A-X (0,0) et P ₁ (17) A-X (0,1)	A-X (0,n), 0 ≤ n ≤ 6	CH ₄ /O ₂ /N ₂ à basse pression
[64]	Q ₁ (26), A-X (0,0)	A-X (0,2)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ à basse pression
[97]	O ₁₂ (9-11), A-X (0,2)	A-X (0,0) + A-X (0,1)	CH ₄ /air à haute pression
[14]	Q ₂ (27), A-X (0,0)	A-X (0,2)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ à basse pression
[39]	Q ₁ (16), A-X (0,0)	A-X (0,3)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ à basse pression
[58]	Q ₂ (27) et Q ₁ (23), A-X (0,0)	A-X (0,2)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ /VOCs à basse pression
[98]	Q ₁ (26), A-X (0,0)	A-X (0,1)	H ₂ /N ₂ O à basse pression
[99]	Q ₁ (16), A-X (0,0)	A-X (0,3)	CH ₄ /O ₂ /N ₂ (Coflow)
[100]	Q ₂ (27), A-X (0,0)	A-X (0,1)	CH ₄ /air/NH ₃ à pression atmosphérique

Tableau V-1 : Schémas d'excitation-détection présents dans la littérature

Typiquement pour les mesures de fluorescence de NO l'excitation est effectuée sur la bande A-X (0,0) et la détection est obtenue sur une ou plusieurs bandes autres que A-X (0,0). Cette détection offre un bon rapport signal sur bruit du fait qu'on s'affranchit de la diffusion. Cependant, le signal peut être toujours perturbé par d'autres interférences (Diffusion Raman, absorption ou fluorescence des espèces secondaires).

En particulier le système de Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ de O₂ (175-535 nm) [101] représente une source potentielle d'interférences avec le signal de fluorescence de

NO. Les bandes chaudes de O_2 sont intenses (surtout à haute pression) et coïncident spectralement avec les bandes de NO [102]. Afin de minimiser l'interférence par l'oxygène Pratriidge et al. [102] proposent une excitation de NO sur la transition $Q_2(27)$ en collectant la fluorescence sur la bande A-X (0,1) avec une bande passante de 3 nm.

Afin d'éliminer les interférences potentielles, d'autres schémas d'excitation/détection ont été proposés dans la littérature.

Ainsi Thomsen et al. [57] et Desgroux et al. [55] proposent une procédure qui s'appuie sur la mesure du signal de fluorescence hors résonance « OFF » (excitation hors NO) et du signal en résonance « ON » (excitation de NO). Le signal de fluorescence de NO sera déduit du signal ON- signal OFF en éliminant tous les interférents. Thomsen et al. [57] ont excité NO sur la transition $Q_2(27)$ et collecté la fluorescence sur la bande A-X (0,1) avec une bande passante de 2.7 nm afin d'éviter la fluorescence de O_2 vers 233.5 nm et la diffusion Raman de N_2 vers 238 nm. Tandis que Desgroux et al. [55] ont excité NO sur la transition $Q_1(26)$ de la bande A-X (0,0) et leur collection était effectuée sur la bande A-X (0,2). Les auteurs ont trouvé que dans leurs conditions de flamme le signal parasite est négligeable en collectant la fluorescence sur la bande A-X (0,2).

Reisel et Laurendeau [103] ont mesuré la concentration absolue de NO dans les gaz brûlés de flammes de $C_2H_6/O_2/N_2$ à haute pression et à différentes richesses. Ils ont excité NO sur la transition $Q_2(27)$ de la bande A-X (0,0) et la fluorescence est collectée sur la bande A-X(0,1) entre 234 et 237 nm. Les mesures de fluorescence sont effectuées dans deux régimes : linéaire (LIF) et saturé (LSF). Une comparaison entre deux profils mesurés soit par LIF ou LSF montre une bonne corrélation ce qui indique que les variations de quenching le long de la flamme sont faibles. Les mesures absolues sont obtenues par la méthode d'ajouts dosés dans une flamme pauvre.

La calibration des mesures LIF de NO est obtenue par plusieurs méthodes dans la littérature. Powel et al. [98] ont calibré leurs mesures par FTIR après prélèvement de la flamme par une microsonde. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'absorption très performante bien adaptée pour leur flamme H_2/N_2O riche en NO mais insuffisante pour les flammes non dopées en composés azotés autre que N_2 .

Pillier et al. [104] ont utilisé la CRDS/in-situ pour calibrer leurs mesures de LIF sur NO. C'est une technique très sensible pour mesurer la concentration absolue des espèces minoritaires telles que NO. L'inconvénient de cette méthode d'absorption est qu'elle est

difficilement applicable à des espèces stables pour des mesures in-situ en milieu confiné. En effet il faut prendre en compte l'absorption hors de la flamme (sur le trajet du faisceau laser autour de la flamme) ce qui entraîne de grandes incertitudes. Les auteurs ont estimé à $\pm 20\%$ la précision de l'étape de calibration.

La méthode la plus utilisée dans la littérature est la méthode d'ajouts dosés [[103], [57], [39] et [58]]. C'est une méthode très simple qui présente une bonne précision. Cependant, il faut veiller à ne pas perturber la chimie de la flamme lors de grands ajouts dans la flamme (cf. I.3)

V.1.2 Mesure relative par LIF

La fluorescence induite par laser est utilisée ici pour mesurer les profils de concentration relative de NO dans nos flammes d'études. La LIF, dont le principe est déjà expliqué dans la partie (II.1), est relativement facile à mettre en œuvre. Cette technique ayant une très bonne sensibilité et offrant une bonne résolution spatiale permet d'obtenir les profils de concentration des espèces minoritaires dans les flammes.

V.1.2.1 Choix de la transition d'excitation et de la collection

La transition choisie pour exciter NO doit être isolée, intense et ayant un facteur de Boltzmann qui varie peu sur la gamme de température de la flamme. En se référant à la littérature, la transition $Q_2(27)$ de la bande A-X (0,0) est un bon candidat pour mesurer les profils de concentration de NO.

Le facteur de Boltzmann du niveau rotationnel $N''=27$ de la bande A-X(0,0) de NO présente une petite variation en fonction de la température. Une variation de 12 % est calculée dans la gamme de température 1000-2000 K qui correspond à celle de nos flammes (Figure V-1).

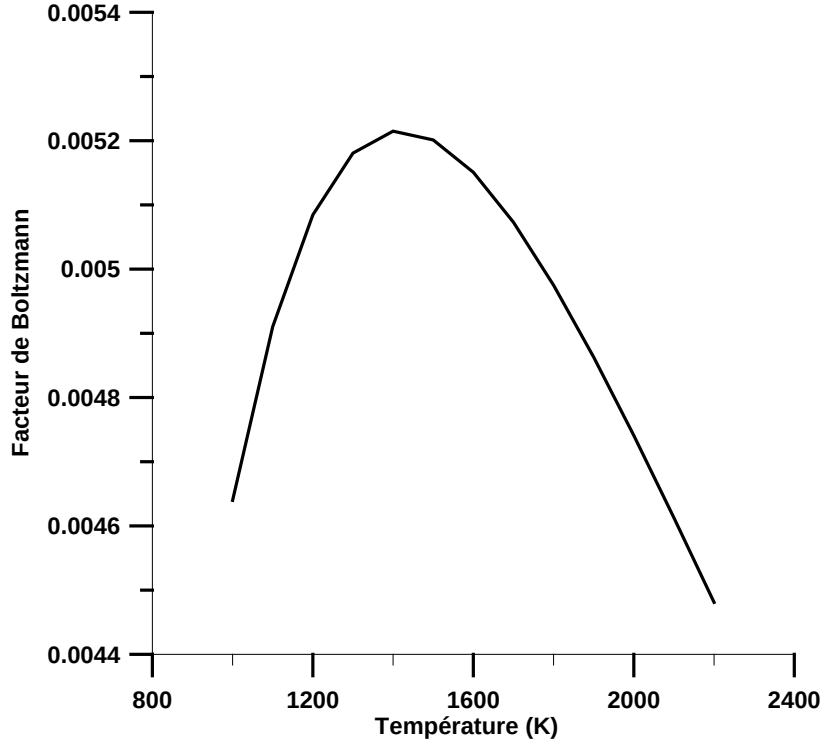


Figure V-1 : Variation du facteur de Boltzmann pour la transition $Q_2(27)$ ($v'=0$) en fonction de la température.

La longueur d'onde d'excitation hors résonance « OFF » est choisie le plus proche possible de la transition $Q_2(27)$ (225.58 nm) afin de minimiser la déviation de l'énergie du laser. Donc le signal OFF est obtenu vers 225.45 nm où aucune absorption n'a été décelée.

L'évolution du signal de fluorescence en fonction de l'énergie laser lors de l'excitation de la transition $Q_2(27)$ a été déjà présentée dans le chapitre IV (Figure IV-5). Pour la mesure de NO, l'excitation est effectuée dans un régime linéaire en énergie.

Le signal de fluorescence est collecté sur la bande A-X (0,2) avec une bande passante de 8.66 nm centrée à 245 nm.

V.1.2.2 Méthode d'obtention des profils de concentration relatifs de NO

Pour la mesure de NO, la fluorescence induite par laser est utilisée dans un régime stationnaire et linéaire en énergie. La population rotationnelle dans le niveau fondamental N_1^0 est déduite de la mesure du signal LIF à l'aide de l'Équation II-14.

$$\varphi = \frac{GV\Omega}{4\pi} N_1^0 B_{12} U_\nu \frac{A_{21}}{(A_{21} + Q_{21})}$$

Ensuite la fraction molaire relative de NO est obtenue après prise en compte des variations du f_b et de la température le long de l'axe vertical.

Afin de mesurer le profil de concentration, NO est excité sur une transition choisie selon différents critères (cf. V.1.2.1). Le signal de fluorescence en résonance « ON » est collecté plusieurs fois à chaque hauteur dans la flamme. Le signal de fluorescence est mesuré également à chaque hauteur dans la flamme en fixant la longueur d'onde du laser OFF résonance de toute absorption. Les deux signaux « ON » et « OFF » sont moyennés sur 256 tirs laser. Ainsi, le signal ON-OFF obtenu représente le signal de fluorescence dû à l'excitation de l'espèce NO [55]. Un exemple des deux profils ON et OFF obtenus dans la flamme pauvre CH₄ (080) est présenté dans la Figure V-2.

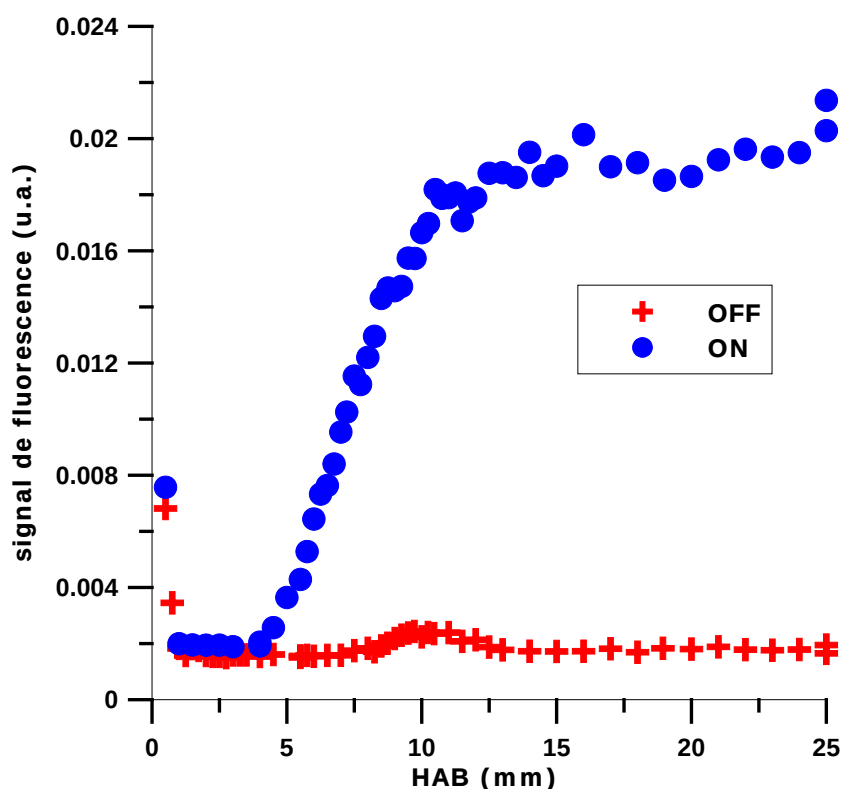


Figure V-2 : Profils ON et OFF obtenus dans la flamme pauvre CH₄ (080)

Pour chaque flamme, la mesure du profil de concentration relative de NO est effectuée au moins deux fois. La Figure V-3 représente deux profils de concentration relative mesurés dans la flamme de méthane pauvre CH₄ (080) en fonction de la hauteur au-dessus du brûleur. On obtient une reproductibilité excellente des mesures.

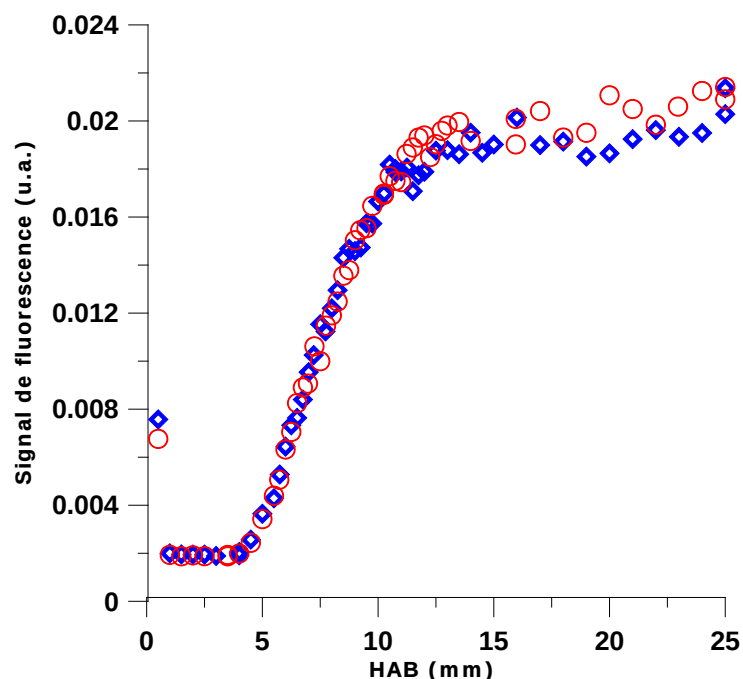


Figure V-3 : Profils du signal de fluorescence « ON » de NO obtenus dans la flamme CH₄ (080)

Nos profils démarrent à 1 mm du brûleur, en-dessous de cette hauteur la mesure de fluorescence est perturbée par la diffusion laser. La forme des profils obtenus est typique des profils de formation du NO-précoce dans les flammes basse pression (formation dans la zone réactionnelle et stabilité dans les gaz brûlés où la température est constante).

Ensuite à chaque hauteur le signal de fluorescence ON-OFF est moyenné, normalisé par rapport au signal à HAB= 20 mm (gaz brûlés) dans chaque flamme (entre 0 et 1). Ce signal est corrigé des variations du signal de la photodiode (pour prendre en compte les variations de l'énergie laser) et de l'angle solide de collection. Puis connaissant la température et le facteur de Boltzmann, le profil de fraction molaire relatif du NO est déduit.

D'après l'Équation II-14 liant le signal de fluorescence et la population dans le niveau fondamental, le quenching est un paramètre à prendre en compte. Nous avons dans un premier temps étudié ses variations spatiales dans nos flammes. Un exemple des variations de (A+Q) est présenté dans la Figure V-4 en fonction de la hauteur au-dessus du brûleur.

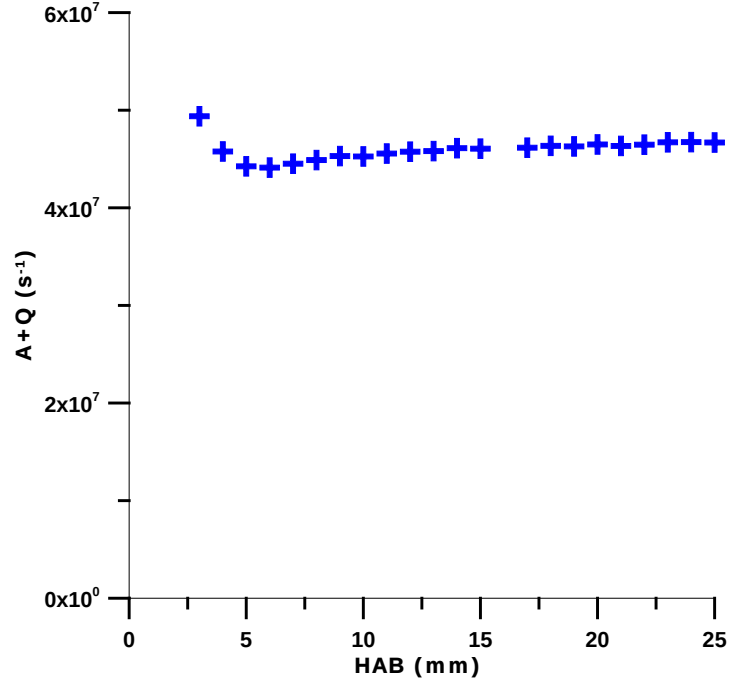


Figure V-4 : Variation du taux de A+Q pour la flamme CH₄-N₂O (100-20)

On obtient une valeur de A+Q autour de $4,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (la détermination de cette valeur est déjà expliquée dans la partie IV.4.3.2) dans les gaz brûlés de nos flammes (40 torr) proche de la valeur obtenue dans le travail de Pillier $A+Q = 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ [56] dans des conditions de pression (33 torr) et de flamme très proches de celles de ce travail.

Une seconde approche consiste à déterminer théoriquement le taux de quenching Q_{21} à partir des données de sections efficaces collisionnelles disponibles dans la littérature et de l'estimation de la fraction molaire des partenaires de collision par la modélisation. La relation permettant l'estimation du taux de quenching entre l'espèce A et les partenaires de collision q est :

$$Q_{A/q} = \sum_q N_q \sigma_{A/q}(T) V_{A/q}(T)$$

Où, N_q : densité de population du partenaire de collision q (m^{-3})

$\sigma_{A/q}$: section efficace de collision entre l'espèce étudiée A et le partenaire q à la température T (m^2)

$V_{A/q}$: vitesse relative entre les deux espèces à la température T (m/s)

$V_{A/q}$ peut se calculer à partir de la relation suivante.

$$V_{A/q}(T) = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{A/q}}}$$

Avec, $M_{A/q}$ masse réduite : $M_{A/q} = \frac{m_A m_q}{m_A + m_q}$, m représente la masse molaire

Les différents partenaires de collision majoritaires présents dans nos flammes sont : CH_4 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O et N_2 . La fraction molaire des différentes espèces est obtenue à partir des données de modélisation (Chapitre VII) et est ensuite convertie en densité de population. Les valeurs de section efficace de collision ont été extraites de Tamura et al. [90]. Dans nos conditions de flamme riche on a obtenu une valeur théorique de quenching de l'ordre de $3,45 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

La Figure V-4 montre le profil du taux de quenching obtenue dans la flamme de méthane riche « CH_4 (125) » et le profil de quenching calculé théoriquement dans la même flamme. Le taux de quenching expérimental est obtenu par soustraction de la valeur de $(A+Q)$, obtenue à partir de la décroissance exponentielle du signal LIF mesuré « $e^{-(A+Q)t}$ », de la valeur de $\sum A_{J,J'}$ (4198810 s^{-1}) calculé pour la raie $Q_2(27)$ qui représente la somme A des transitions émis (selon les transitions principales et satellites) sur les différentes bandes vibrationnelles $(A-X (0,0), (0,1), (0,2), (0,3))$.

La forme en cuvette du profil est liée à la variation de la composition chimique le long de la flamme, à la variation des sections efficaces de collision avec la température et au gradient de température de la zone réactionnelle de la flamme. Un accord satisfaisant est obtenu entre le quenching mesuré et calculé. La variation de quenching est la plus marquée au démarrage du profil de LIF de NO où le quenching est 20% plus faible que dans les gaz brûlés. Dans cette zone où le signal est faible, la mesure du temps de vie de fluorescence est affectée d'une incertitude de l'ordre de 10-15%. En pratique la mesure de LIF est effectuée au pic temporel du signal ce qui atténue l'effet des variations de quenching [47]. Dans ce travail nous avons donc fait le choix de ne pas corriger comme dans [103] nos profils LIF des variations de quenching, du fait des faibles variations constatées. Seule la zone de démarrage du profil de NO serait légèrement affectée.

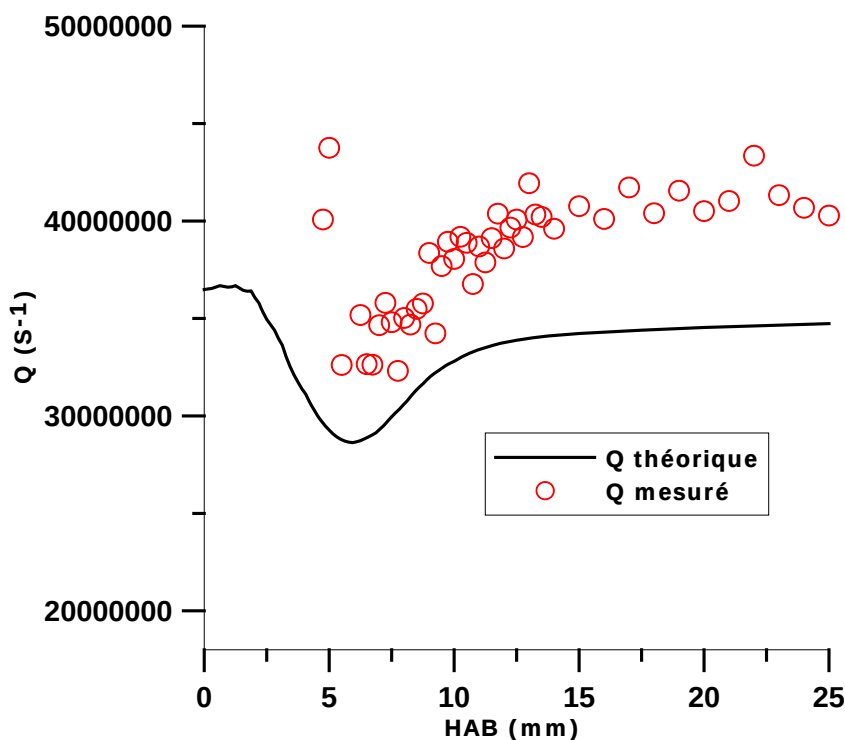


Figure V-5 : Variation du Quenching en fonction de la distance au-dessus du brûleur dans la flamme CH₄(125)

V.1.3 Calibration par ensemencement (dopage)

La calibration des mesures LIF-NO a été faite par la méthode d'ajouts dosés dont le principe est déjà discuté dans la partie (II.1.3). La première étape consiste à relier les signaux de chaque flamme au signal obtenu dans une flamme de référence. La flamme CH₄ (100) est choisie comme flamme de référence pour l'espèce NO. Le principe de la méthode de lien entre flammes est exposé dans la partie (II.1.2).

Les signaux LIF mesurés dans chaque flamme à HAB=20 mm sont moyennés sur 256 tirs laser, corrigés des variations de l'énergie laser, du facteur de Boltzmann f_b et de la température. Le Tableau V-2 représente le signal de LIF (ON-OFF) corrigé des variations de l'énergie laser et les valeurs de la fraction molaire relative, normalisés par rapport à la valeur dans la flamme CH₄(100), obtenue après prise en compte des différents termes : la température, le facteur de Boltzmann, (A+Q) et le facteur correctif du gain du photomultiplicateur pour la flamme CH₄-N₂O (100-20). En effet le signal de fluorescence étant nettement plus intense dans la flamme CH₄-N₂O (100-20), nous avons travaillé avec une tension appliquée au photomultiplicateur de -1500 V au lieu de -2100

V pour les flammes non ensemencées. Ceci engendre une variation du gain du photomultiplicateur qui a été obtenue après étalonnage de notre dispositif.

Flamme	LIF (ON-OFF)	Correction (Haute tension)	T (K)	$f_b (J''=26.5)$	A+Q (s ⁻¹)	χ relative
CH ₄ (080)	0.432	1	1790	0.00498	4.397×10 ⁷	0.42
CH ₄ (100)	1.000	1	1860	0.00490	4.290×10 ⁷	1.00
CH ₄ (125)	2.455	1	1795	0.00498	4.258×10 ⁷	2.32
CH ₄ (140)	2.328	1	2110	0.00459	5.503×10 ⁷	3.63
CH ₄ -N ₂ O (100-20)	27.144	25	2340	0.00429	4.618×10 ⁷	1077.00

Tableau V-2 : Moyenne des signaux LIF et de la fraction molaire relative normalisés par rapport à la valeur de la flamme CH₄(100) obtenue après prise en compte des différents termes présents dans le tableau

Les rapports de fraction molaire relative entre chaque flamme et la flamme de référence sont présentés dans le Tableau V-3.

Flammes comparées	CH ₄ (125)/ CH ₄ (100)	CH ₄ (140)/ CH ₄ (100)	CH ₄ (080)/ CH ₄ (100)	CH ₄ -N ₂ O (100-20) /CH ₄ (100)
Moyenne	2.32	3.63	0.42	1077.0
Ecart-type en %	4.3	3.7	5.3	5.3

Tableau V-3 : Rapport de fraction molaire relative de chaque flamme par rapport à la flamme de référence

Le taux de quenching à HAB=20 mm mesuré avec une précision de ±2% varie globalement de 13% entre les différentes flammes. Notons que la plus grande variation est observée dans la flamme peu diluée et plus chaude CH₄(140). Le signal de fluorescence a été corrigé des variations du taux de quenching dans la détermination des fractions relatives de NO.

La deuxième étape effectuée pour obtenir la concentration absolue du NO consiste à mesurer la fraction molaire de NO à HAB=20 (hauteur où les bascules entre flammes sont faites) dans la flamme pauvre. L'ajout du NO dans les gaz frais peut perturber la chimie de la flamme (I.3). En effet, le NO ajouté peut être consommé dans la zone réactionnelle de la flamme (si une grande quantité est ajoutée) lors de la réaction de NO avec CH. Nous avons choisi la flamme CH₄ (080) où le processus de reburning est plus faible en l'ensemencant avec une concentration maximale de 100 ppm de NO. La quantité de NO natif dans la flamme peut être obtenue à partir de la pente de la droite suivante (Équation II-18) :

$$Y = \frac{S(\chi_{ajout} + \chi_{natif})}{S(\chi_{natif})} - 1 = \frac{\chi_{ajout}}{\chi_{natif}}$$

Cette droite a été tracée dix fois. Chaque droite est constituée de 11 points (Chaque point représente une concentration de NO ajoutée entre 0 et 100 ppm). La Figure V-6 représente un exemple de droite d'étalonnage obtenue dans la flamme pauvre CH₄ (080).

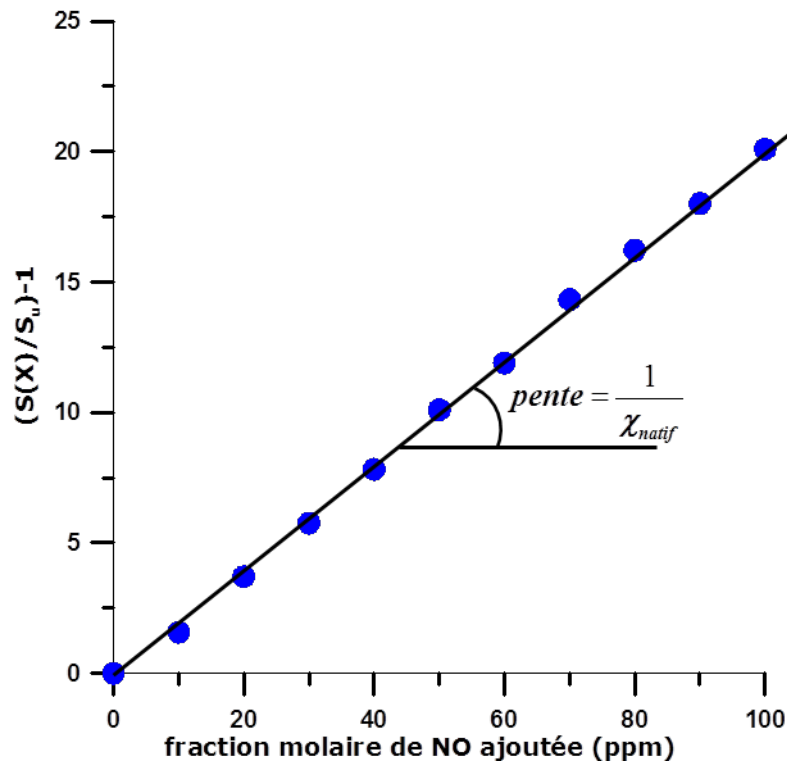


Figure V-6 : Exemple d'une droite d'étalonnage de NO

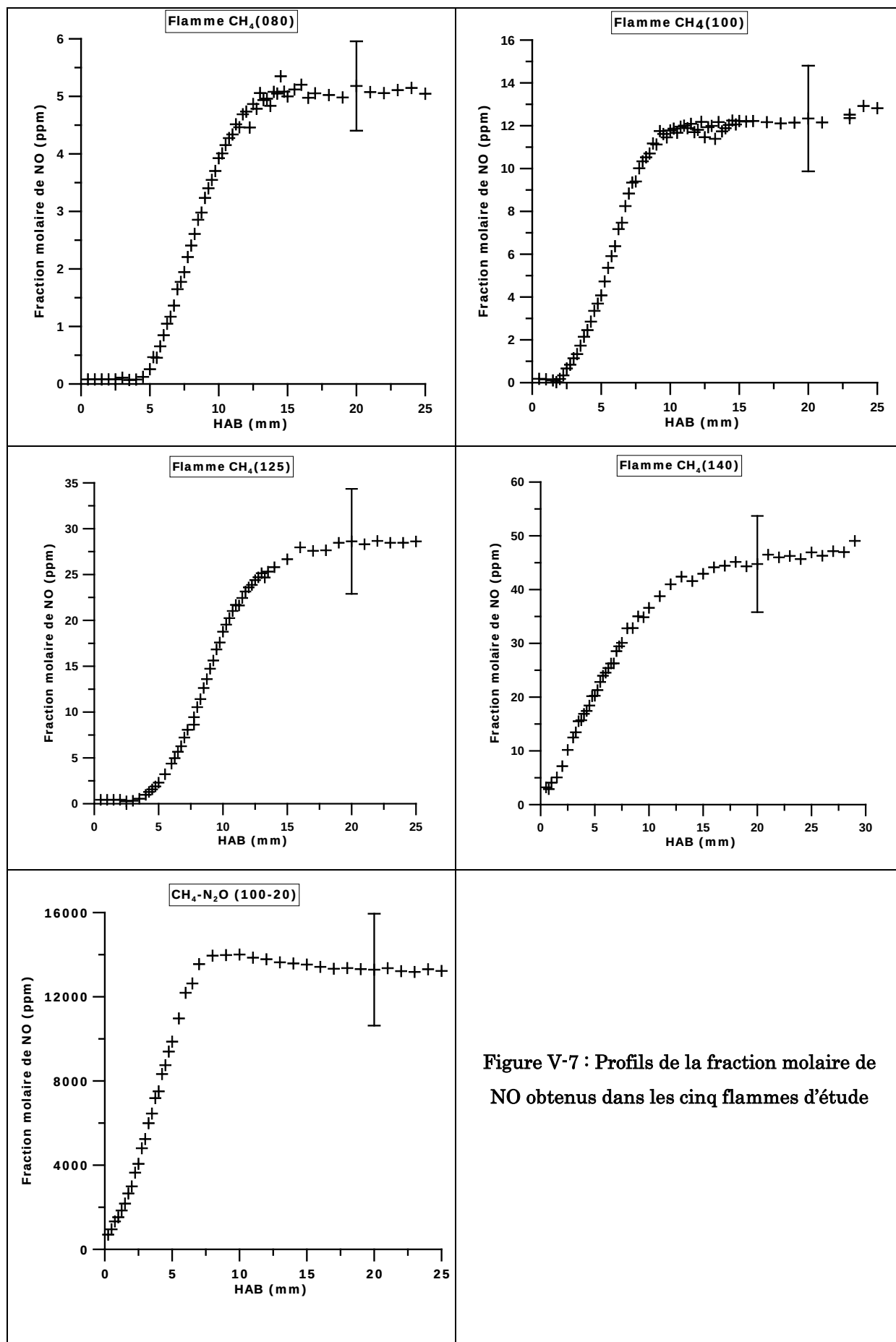
La fraction molaire moyenne obtenue lors des dix droites tracées est : 5.2 ppm avec un écart-type de $\pm 3.5\%$. Donc la concentration de NO mesurée à HAB=20mm dans la flamme CH₄ (080) est de 5.2 ± 0.18 ppm.

La concentration absolue de NO est obtenue dans toutes les flammes à partir de la valeur moyenne de concentration mesurée dans la flamme CH₄(080) (5.2 ppm) et les mesures de bascule. Le Tableau V-4 regroupe la concentration absolue de NO dans chaque flamme obtenue à 20 mm au-dessus du brûleur.

Flamme	CH ₄ (100)	CH ₄ (125)	CH ₄ (140)	CH ₄ (080)	CH ₄ -N ₂ O (100-20)
[NO] (ppm)	12.3	28.6	44.7	5.2	13286.1
Incertitude (%)	20	20	20	15	20

Tableau V-4 : L'incertitude et la concentration absolue de NO à 20 mm au-dessus du brûleur

Les profils de la fraction molaire absolue de NO dans toutes nos flammes sont présentés dans la Figure V-7.



V.1.4 Conclusions

La fluorescence induite par laser est majoritairement utilisée pour mesurer les profils de concentration relative de NO. Deux approches sont utilisées pour la calibration des mesures LIF de NO : La CRDS et la méthode d'ajouts dosés.

Dans ce travail, NO a été mesuré quantitativement dans nos flammes à basse pression. Les profils de concentration relative sont obtenus avec une excellente reproductibilité par LIF. L'excitation de NO est effectuée sur la transition $Q_2(27)$ de la bande A-X (0,0) et en collectant le signal de fluorescence sur la bande A-X (0,2) vers 245 nm en large bande (8.66 nm).

Les profils de la fraction molaire de NO sont obtenus en calibrant les mesures LIF par la méthode de dopage. Une petite quantité de NO (entre 0 et 100 ppm) est ajoutée dans les gaz frais afin de tracer la droite d'étalonnage de NO et obtenir la concentration absolue dans la flamme pauvre. La calibration est effectuée dans la flamme CH_4 (080) afin de limiter le processus de reburning. Les profils de fraction molaire de NO atteignent un plateau dans les gaz brûlés. La fraction molaire maximale évolue d'un facteur de 2.4 pour des richesses de flamme de méthane variant de 0.8 à 1.25.

V.2 Mesure de la concentration absolue de CN

Le radical CN est un intermédiaire important dans la formation du NO précoce (Figure I-4). Sa mesure est importante pour la validation du mécanisme cinétique de la formation du NO précoce. La concentration du radical CN est mesurée dans ce travail en combinant les deux méthodes LIF et CRDS.

Malgré les très faibles concentrations de CN dans nos flammes (quelques ppb en fraction molaire), les profils de concentration relative sont obtenus par LIF grâce à sa grande sensibilité. Les mesures LIF ont été calibrées par CRDS au pic du profil de concentration de CN dans la flamme CH₄-N₂O (100-20) où CN est plus abondant que dans les flammes non dopées. Ensuite les concentrations absolues sont obtenues dans toutes les flammes en utilisant la méthode de bascules entre flammes.

Par cette procédure LIF/CRDS, les profils de concentration absolue de CN sont obtenus avec une très bonne résolution spatiale dans toutes nos flammes.

V.2.1 Etude bibliographique sur les mesures du radical CN dans les flammes

Les mesures du radical CN dans la littérature sont effectuées principalement sur les bandes $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+ (0,0)$ ou $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+ (1,0)$ vers 388 et 357 nm respectivement.

Mesures relatives de CN dans les flammes

Une des premières mesures relatives de CN par LIF a été obtenue dans une flamme de CH₄/NO₂/O₂ à basse pression (55 torr) par Zabarnick [105]. Le radical CN est mesuré par LIF en excitant la tête de bande sur B-X (0,1) vers 421.7 nm. La tête de bande correspond au retournement de la branche P autour du nombre rotationnel $J''=23$. Le spectromètre est centré à 388 nm avec une bande passante de 1 nm pour détecter la fluorescence sur la bande B-X (0,0).

Etzkorn et al. [106] ont mesuré le profil relatif de CN par LIF dans des flammes à basse pression (10-125 torr) de CH₄/O₂ dopée par NO (1.8%). Les profils relatifs de CN sont obtenus en excitant la tête de bande sur la B-X (0,0) vers 388.475 nm et en collectant la fluorescence avec une bande passante entre 300 et 500 nm.

Williams et Fleming [107] ont mesuré également le profil relatif de CN dans des flammes à basse pression (10 torr) de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ dopées avec une fraction molaire de 0.0086 de N_2O , NO ou NO_2 . CN est excité sur la tête de bande B-X (0,0) correspondant au retournement de la bande P (autour de $J''=27$). La fluorescence a été collectée avec une bande passante de 40 nm centrée à 390 nm sur les bandes $\Delta v = 0$. L'ensemencement en NO ou NO_2 conduit à une formation de CN trois fois plus importantes que dans la flamme dopée par N_2O . Plus tard, cette équipe [108] a mesuré les profils de CN par LIF dans différentes flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ensemencées avec 1% de NO et stabilisées à 10 torr. Dans ce travail, les auteurs ont choisi de collecter le signal de fluorescence sur la bande (0,1) autour de 422 nm. Les auteurs estiment que le quenching affecte peu la mesure LIF car la durée de vie radiative A du radical CN dans l'état électronique B est très courte et donc $1/A$ est $\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$.

CN a également été mesuré dans des flammes turbulentes CH_4/air non dopées par LIF par plan laser [109]. Suivant le schéma d'excitation/collection sur la bande B-X (0,0), ils sont confrontés à des problèmes de diffusion Rayleigh. Les auteurs préconisent l'excitation sur la bande (1,0) avec une collection sur la bande (1,1). Suivant ce schéma, il est possible de travailler avec des énergies laser d'excitation plus importantes que par excitation de la bande (0,0) en restant en régime linéaire LIF. La mesure relative de CN est obtenue en excitant CN dans un régime non saturé en énergie sur la transition R(24) ($\text{R}_1(24)$ et $\text{R}_2(24)$) dans la bande B-X (1,0) et en collectant la fluorescence sur la bande B-X (1,1) centrée à $389 \pm 5 \text{ nm}$.

Mesures absolues de CN dans les flammes

Branch et al. [110] ont mesuré les profils relatifs de CN par LIF dans des flamme de $\text{CH}_4/\text{NO}_2/\text{O}_2$ et $\text{CH}_2\text{O}/\text{NO}_2/\text{O}_2$ à basse pression (55 torr). Leurs mesures absolues sont obtenues par absorption laser (multi-passage). Le radical CN est excité par LIF sur la transition $\text{R}_1(14)$ dans la bande B-X (0,0) vers 386 nm. 400 ppm de CN sont mesuré au pic du profil. Les auteurs annoncent une incertitude de 20% pour cette mesure avec une limite de détection de 1 ppm.

Une mesure absolue de CN est obtenue en calibrant les mesure LIF sur CN par absorption dans deux flammes à basse pression (63 torr) $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{O}_2$ et $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ [111]. L'absorption laser est effectuée en utilisant une lampe xenon (Hamamatsu à 150 Watt). Le faisceau est focalisé dans la flamme et le spectre d'absorption est obtenu en utilisant un spectromètre hautement résolu. Une résolution de 0.3 cm^{-1} (proche de la largeur

expérimentale des raies de CN) est obtenue avec ce spectromètre. CN est mesuré sur le doublet ($R_1(15)$ et $R_2(15)$) de la bande B-X (0,0) vers 386.35 nm. Le profil de CN mesuré présente un pic de ~ 20 ppm entre 3 et 3.5 mm au-dessus du brûleur.

Juchmann et al. [112] ont mesuré le radical CN dans une flamme de CH_4/O_2 dopée avec NO à basse pression (10 torr) dans les mêmes conditions que le travail précédent de Etzkorn et al.[106]. Le profil relatif de CN est obtenu par LIF suite à l'excitation du radical sur la tête de bande (0,0) de la branche P. La fluorescence est collectée en large bande entre 350 et 400 nm. La calibration en fraction molaire absolue est obtenue par mesure de diffusion Rayleigh sur la transition $P_{1,2}(10)$ à 388.11 nm. Les auteurs annoncent une incertitude de 40% sur leur méthode de calibration. La comparaison de leur profil expérimental avec des profils simulés de CN indique une forte surestimation des modèles cinétiques.

Rahinov et al. [113] présentent la première mesure absolue de CN dans le système rouge (vers 642 nm). Ils ont détecté CN sur la bande A-X (4,0) et (5,1) dans des flammes d'hydrocarbures à basse pression (30 torr) dopée par NO. La technique utilisée dans leur travail est l'ICLAS (la spectroscopie d'absorption laser intracavité) avec une sensibilité de l'ordre de 100 ppb à 1700K. Les mesures sont effectuées en dopant 2.2 % de NO dans la flamme.

Mercier et al. [114] ont mesuré le profil absolu de CN dans une flamme CH_4/O_2 dopée avec 1.8% de NO et stabilisée à 11.5 torr par CRDS (conditions de flammes très proche de celles dans [112], 11.5 torr au lieu de 10 torr). Le profil de CN a été mesuré par CRDS en excitant la transition $R_1(28)$ de la bande B-X(0,0). L'absorptivité intégrée de la transition $R_1(28)$ est déterminée après déconvolution du signal lié au chevauchement léger de la raie $R_2(28)$. La mesure absolue de CN est quatre fois plus importante que celle mesurée par Juchmann et al. [112] dans une flamme similaire. Mercier et al. [114] soulignent que la calibration du signal LIF par diffusion Rayleigh suppose de travailler en régime linéaire. Or dans le cas du radical CN, le régime de saturation partielle est rapidement atteint même sous une très faible énergie d'excitation. Mercier et al. [114] Suggèrent que les mesures de Juchmann et al. [112] ont pu être entachées d'une saturation ayant pu conduire à une forte sous-estimation de la concentration en CN.

Une autre mesure quantitative de CN est obtenue par CRDS pour la première fois dans une flamme de méthane/air ($\phi=1.2$) non dopée stabilisée à basse pression (53 hPa) [115]. Le profil du radical CN a été déterminé par soustraction des profils de pertes par

passage ON et OFF résonance avec une perte par passage maximale égale à $2 \cdot 10^{-5}$. Les profils ON sont obtenus en sondant la tête de la branche P de la bande B-X(0,0) à 388 nm. De façon à accroître la précision de la mesure absolue en concentration de CN, les pertes par passage ont été déterminées en sondant la raie $R_1(24)$ dans une flammeensemencée en NO. Ils ont ainsi pu mesurer le profil de CN avec une valeur maximale de la concentration égale à $4,7 \cdot 10^9$ molécule/cm³, correspondant à une fraction molaire de 22 ppb (avec une incertitude de 30%) dans la flamme de méthane/air nonensemencée.

Une mesure quantitative de CN est obtenue en combinant les techniques LIF et CRDS par Luque et al. [116] dans une flamme de CH₄/O₂/N₂ à basse pression. CN est également sondé sur la tête de la branche P de la bande B-X (0,0). Les mesures LIF sont réalisées avec une faible énergie (10 µJ) afin d'éviter les phénomènes de saturation. D'après une expérience d'imagerie de CN par LIF, une inhomogénéité est observée pour la distribution spatiale du CN. Cette inhomogénéité affecte la mesure CRDS intégrée spatialement sur le diamètre de la flamme. Une correction de 20% a été appliquée. Une limite de détection de quelques ppb en fraction molaire de CN est obtenue par la technique CRDS.

Mesures de CN dans des cas particuliers

L'évolution du radical CN a été aussi étudiée lors du dépôt de diamant par la technique CVD (Chemical Vapor Deposition) dans une flamme [117]. En effet le radical CN peut être considéré comme un traceur de composés azotés dont le rôle dans la croissance du diamant a été suggéré. Les auteurs ont développé l'imagerie par laser du radical CN en utilisant le même schéma d'excitation et de détection proposé par [109]. L'excitation de CN était effectuée sur la tête de bande de B-X (1,0) en collectant la fluorescence sur la bande B-X (1,1) vers 388 ± 2 nm. Leur signal était perturbé par l'émission naturelle de CH et C₂.

Bohm et al. [76] ont mesuré par CRDS la concentration absolue de CN dans des flammes H₂/O₂ à basse pression lors de la combustion du graphite. Deux flammes ($\phi = 1$ et $\phi = 1.5$) sont étudiées pour la mesure de CN en dopant la flamme à 1.8% de NO. CN est sondé sur la transition $P_{1,2}(13)$ de la bande B-X (0,0) vers 388.1 nm.

V.2.2 Mesure relative de CN par LIF

Dans ce travail nous avons opté pour le couplage CRDS/LIF. En effet, la sensibilité de la LIF est suffisante pour mesurer les profils de concentration relative de CN dans des flammes non dopées en composés azotés (autre que N_2). Le dispositif expérimental de LIF pour CN est le même que celui utilisé pour NO (cf. chapitre III).

V.2.2.1 Choix de la transition d'excitation

Dans ce travail CN est excité sur la bande B-X (1,0), le choix s'est imposé à partir de deux critères :

- La longueur d'onde d'excitation (356 nm) s'obtient par doublage du fondamental autour de 710 nm (obtenue par le colorant LDS 750). Or comme nous le verrons dans le chapitre VI, nous avons utilisé cette longueur d'onde pour mesurer HCN par CRDS
- Par ailleurs, le coefficient d'Einstein d'absorption dans la bande B-X (1,0) est dix fois plus petit que celui dans la bande B-X (0,0). Ainsi il est plus facile de travailler en régime linéaire en excitant la bande B-X (1,0)[109].

Le spectre d'excitation de CN présente pour chaque raie d'absorption dans la branche R un triplet (R_1 , R_2 et R_{21}). La contribution de la transition R_{21} peut être négligée puisque son coefficient d'Einstein d'absorption est de trois ordres de grandeur plus petit que celui de R_1 et R_2 . Ensuite, la contribution de la transition R_2 sur R_1 , ou l'inverse, n'affecte pas la mesure du profil relatif de concentration de CN puisque les deux transitions sont issues du même niveau rotationnel N'' (l'évolution du facteur de Boltzmann avec la température est la même pour les deux transitions).

Pour les mesures des profils relatifs, CN a été excité au pic de la transition $R_1(28)$ vers 356.238 nm. Le triplet ($R_1(22)$, $R_2(22)$ et $R_{21}(22)$, vers 356.228 nm) de la bande B-X (2,1) vient interférer à côté de la transition $R_1(28)$. La Figure V-8 présente la contribution de ce triplet ($R_1(22)$, $R_2(22)$ et $R_{21}(22)$) sur notre raie d'excitation. Dans cette figure un spectre d'excitation de CN, simulé par LIFBASE à la température de flamme ($CH_4(125)$, 1800K) avec une largeur instrumentale de 0.026 cm^{-1} équivalente à notre largeur spectrale expérimentale avec un Lorentzian de 35%, et un spectre expérimental autour de $R_1(28)$ sont présentés.

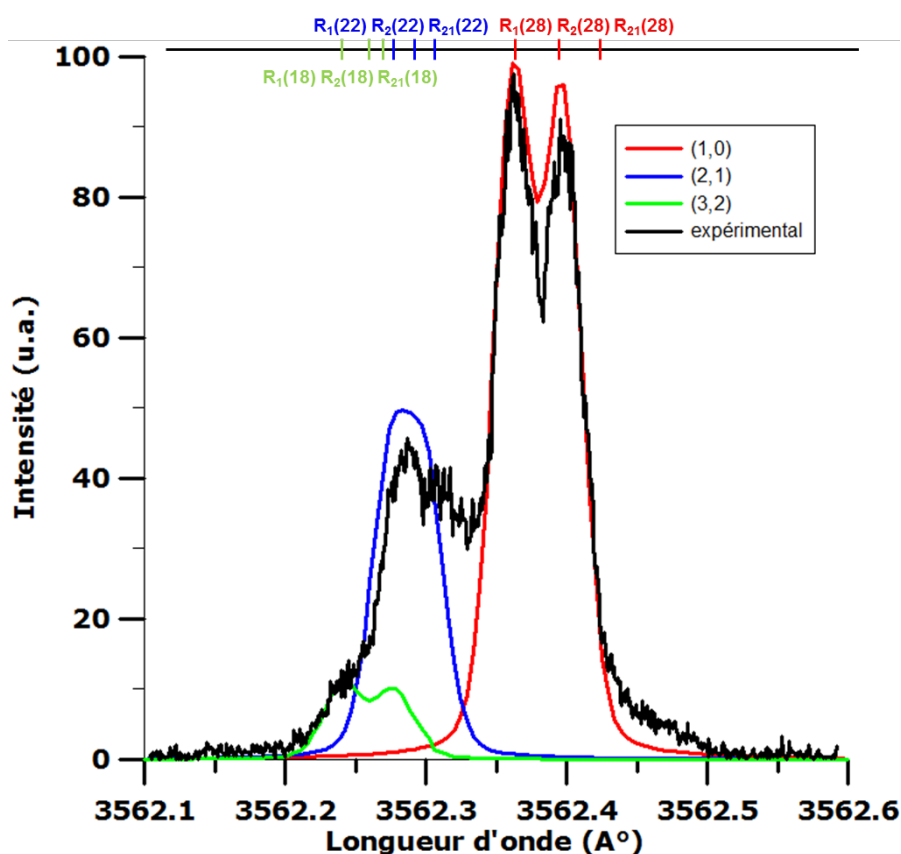


Figure V-8 : Spectre d'excitation de CN expérimental et simulé par LIFBASE ($T=1800$ K, largeur expérimentale $=0.026$ cm^{-1} et 35% de Lorentzian) (les couleurs rouges, bleus et vertes présentent les bandes (1,0), (2,1) et (3,2) respectivement)

Sachant que le signal de fluorescence est mesuré au pic de la transition $R_1(28)$, cette raie peut donc être considérée isolée dans nos flammes. Le critère de raie isolée est préférable car il facilite l'interprétation du signal de LIF en terme de détermination de la population rotationnelle. Cependant dans le cas où le signal fait défaut comme dans la flamme pauvre, on peut avoir recours à l'excitation d'un paquet de transitions comme celui au niveau de la tête de la branche P de la bande B-X (1,0). La Figure V-9 présente un spectre simulé montrant les deux transitions $R_1(28)$ et la tête de la branche P de la bande B-X (1,0). Cette stratégie a donc été adoptée dans la flamme pauvre afin d'avoir un profil mesurable. Pour tester le biais éventuel sur la forme du profil de CN selon que l'on excite une raie isolée $R_1(28)$ ou la tête de la branche P, nous avons comparé les profils de LIF obtenus dans la flamme $\text{CH}_4(125)$ (Figure V-10). On constate l'absence d'une déformation dans le profil. En excitant CN sur la tête de bande, le signal de fluorescence est amplifié d'un facteur 1.47 par rapport à l'excitation sur la transition $R_1(28)$. Cette valeur est obtenue à partir de la comparaison des signaux LIF mesurés soit en excitant la transition $R_1(28)$ soit la tête de la branche P dans la flamme CH_4 (125).

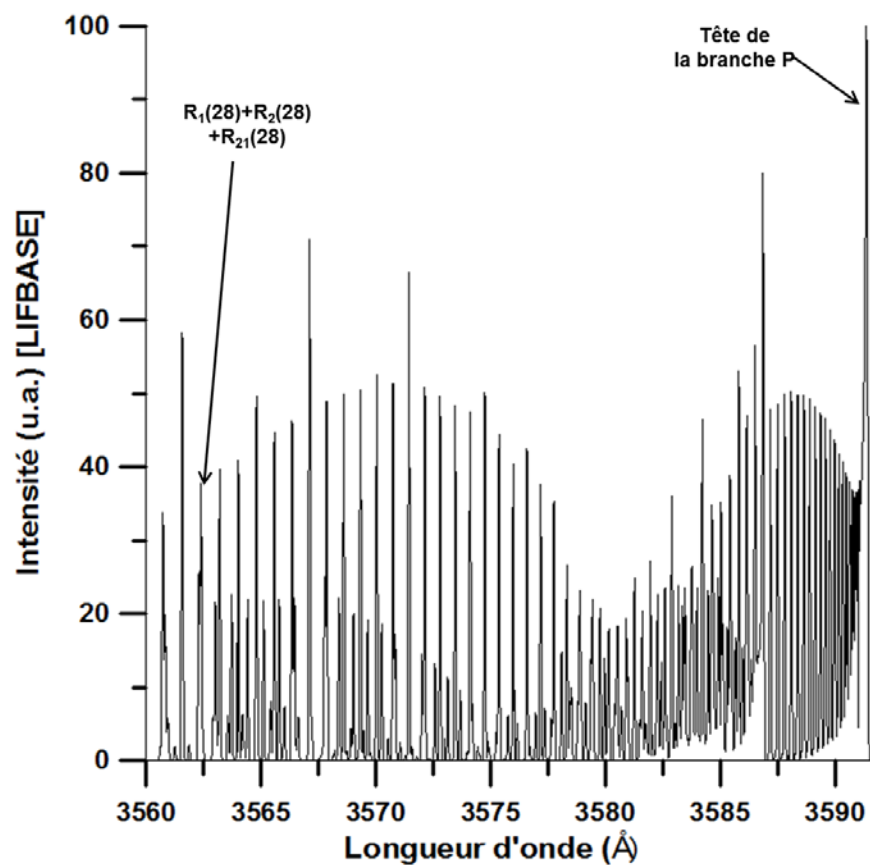


Figure V-9 : Spectre simulé de CN sur la bande B-X (1,0) à 1800 K

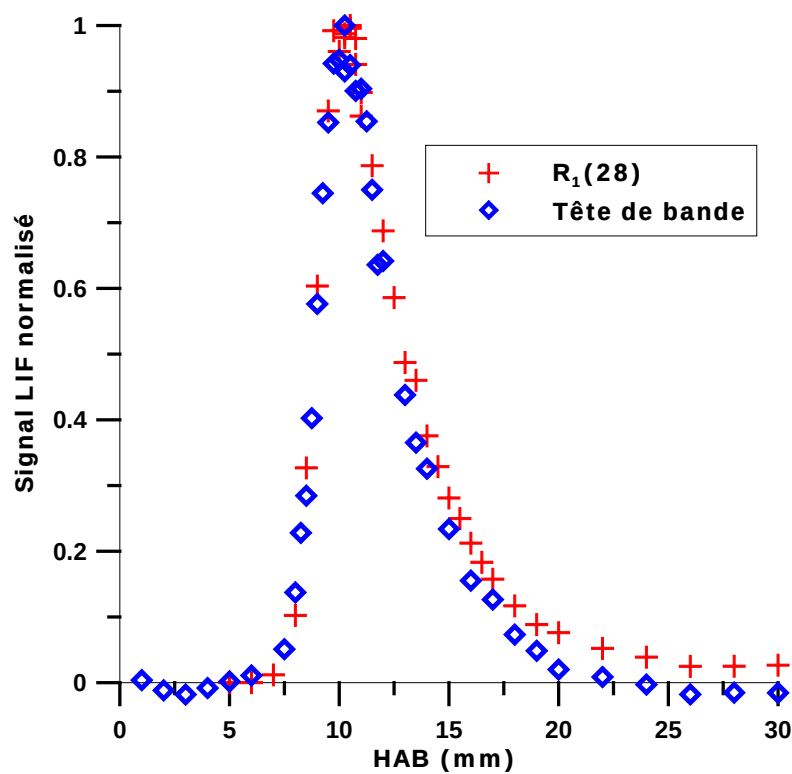


Figure V-10 : Comparaison du profil de CN dans la flamme CH₄(125) entre excitation sur la tête de bande et sur la R₁(28)

L'évolution du facteur de Boltzmann avec la température pour la transition $R_1(28)$ est présentée dans la Figure V-11. Elle présente 15% de variation entre 1000 et 2300 K.

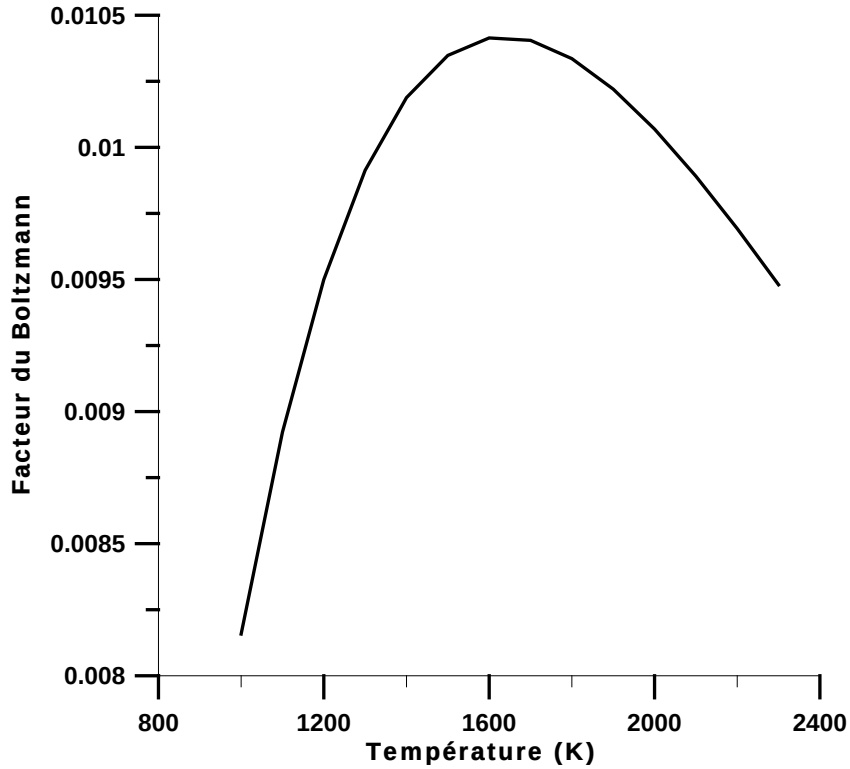


Figure V-11 : Evolution du facteur du Boltzmann pour la $R_1(28)$ ($v''=0$) de CN entre 1000 et 2300 K

La variation du signal de fluorescence en fonction de l'énergie laser injectée dans l'enceinte a été étudiée dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20) sur la transition $R_1(28)$ (Figure V-12). Cette variation reste linéaire jusqu'à 4 μJ (mesuré après la fente devant l'enceinte). Cependant faute de signal dans les flammes non dopées, les mesures LIF sur CN ont été obtenues avec une énergie laser de 13 μJ . Dans un régime de fluorescence partiellement saturé (région 2, cf. Figure II-2), la population rotationnelle dans le niveau fondamental est obtenue à partir de l'Équation II-10:

$$N_2^{stat} = N_1^0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \frac{1}{\left(1 + \frac{U_\nu^s}{U_\nu}\right)}$$

Le signal de fluorescence n'a pas été corrigé des variations du terme $\frac{1}{\left(1 + \frac{U_\nu^s}{U_\nu}\right)}$. Nous

nous sommes assurés de la stabilité de la densité spectrale d'énergie du laser au cours de

l'établissement des profils de concentration de CN. L'impact de la variation du quenching sur la précision de nos mesures sera discuté dans la partie V.2.2.3.

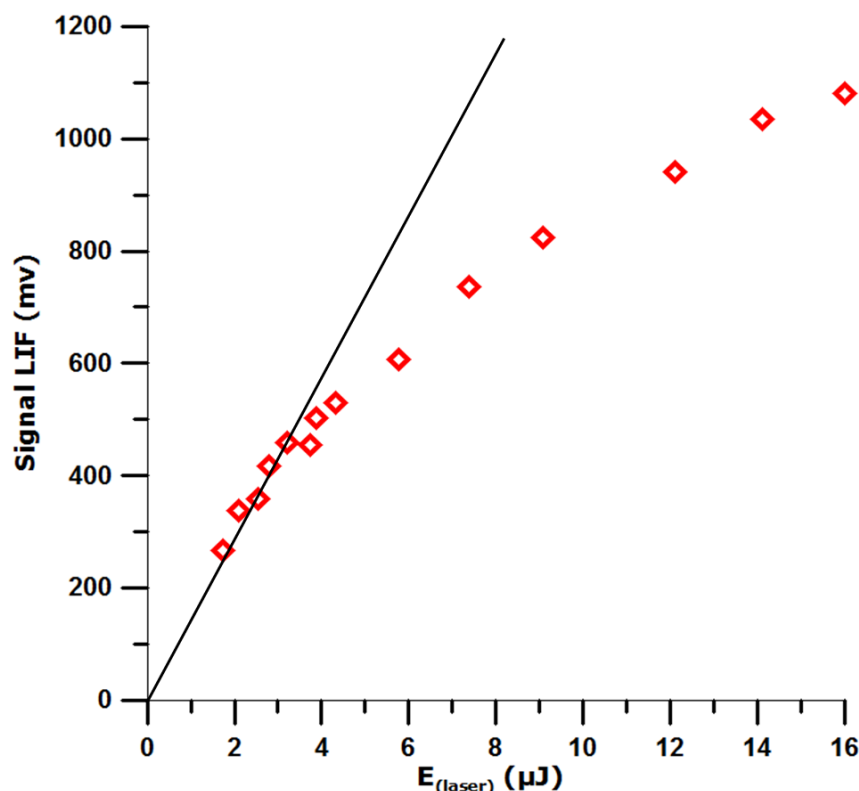


Figure V-12 : courbe de régime de fluorescence de CN par excitation de la transition $R_1(28)$ dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20)

V.2.2.2 Choix de la bande de collection

Le signal de fluorescence est collecté avec le spectromètre centré à 385.3 nm et une bande passante de 8.66 nm. Cette bande passante permet de collecter la fluorescence selon les transitions vibrationnelles B-X (0,0) et B-X (1,1). La Figure V-13 présente le spectre de fluorescence collecté selon que l'on excite la transition $R_1(28)$ ou la tête de la branche P. Un décalage spectral entre les deux spectres de fluorescence est observé. Ce décalage provient des retours différents par émission spontanée selon le niveau rotationnel N'' excité. En effet, en excitant la transition $R_1(28)$ dans la bande B-X (1,0), les retours radiatifs principaux s'effectuent autour de la transition $R_1(28)$ dans la bande (1,1) vers 384 nm et autour de la transition $P_1(30)$ dans la bande (1,1) vers 387 nm. Au contraire lorsqu'on excite la tête de la branche P de la bande (1,0) qui correspond à des transitions P autour de $J''=37\text{-}44$ (soit $J''_{\text{moyenne}}=40$), les retours s'effectuent principalement autour de la transition P(40) vers 387 nm dans la bande (1,1) et autour de la transition R(38) dans la bande (1,1) vers 382.56 nm. Ceci explique qualitativement

la modification du spectre de fluorescence observée avec la raie excitée. Le choix de notre bande passante permet donc de collecter toute la fluorescence quelle que soit la raie d'excitation.

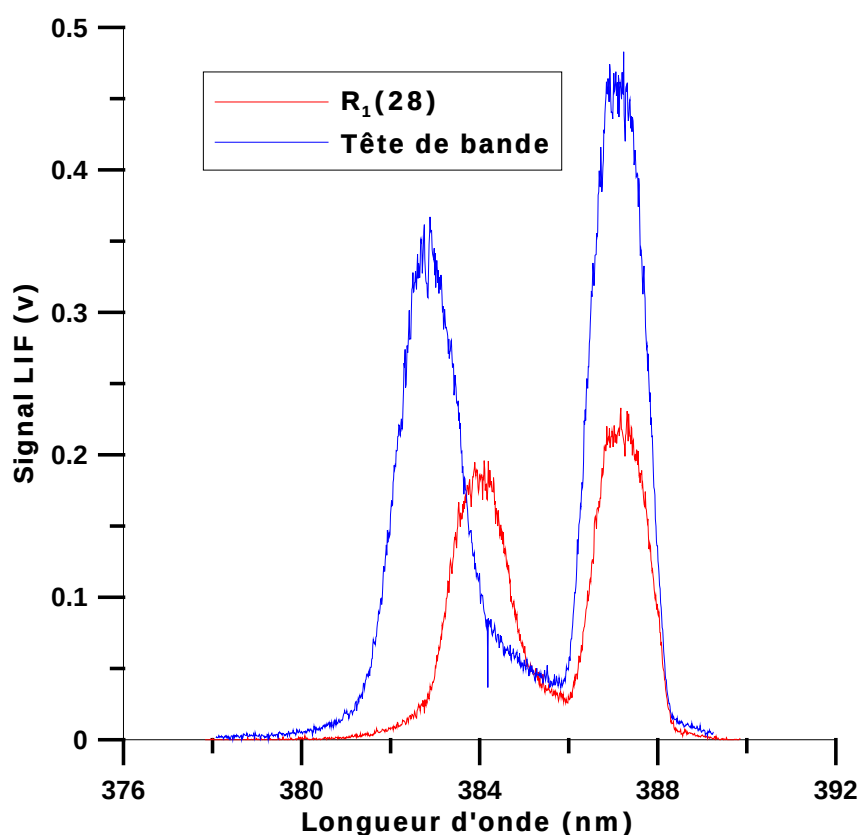


Figure V-13 : Spectre de fluorescence obtenu en excitant soit la $R_1(28)$ soit la tête de bande dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20)

V.2.2.3 Méthode d'obtention des profils de concentration relatifs de CN

La méthode de mesure des profils de concentration relative de CN est identique à celle utilisée pour NO. Une procédure de correction des éventuels signaux parasites est effectuée (ON-OFF) sans correction de la densité spectrale de l'énergie laser du fait que le signal est mesuré dans un régime partiellement saturé. La Figure V-14 présente les deux profils ON et OFF de CN mesurés dans la flamme $\text{CH}_4(100)$ et illustre la nécessité de prise en compte du signal parasite (OFF).

Comme pour NO, dans chaque flamme la mesure du profil de concentration relative de CN est effectuée plusieurs fois sachant que chaque point mesuré est moyenné sur 256 tirs laser. La Figure V-15 présente deux profils de signaux LIF mesurés dans la flamme de méthane pauvre $\text{CH}_4(080)$. Une très bonne reproductibilité des mesures est obtenue malgré le faible signal de LIF mesuré (quelques mV).

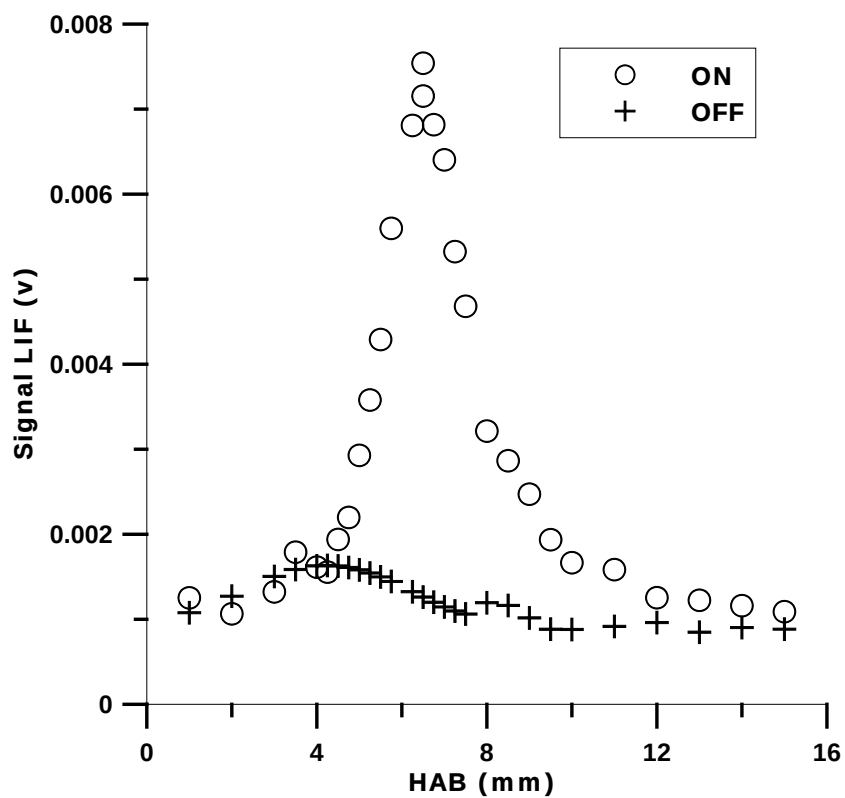


Figure V-14 : Profils ON ($R_1(28)$) et OFF (356.26 nm) de CN obtenus dans la flamme $\text{CH}_4(100)$

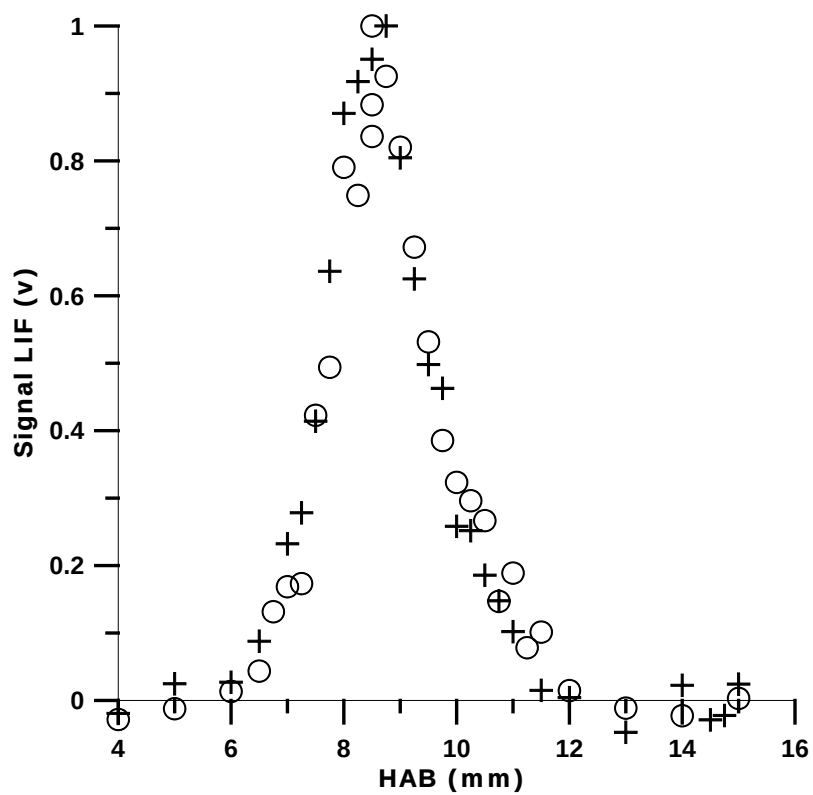


Figure V-15 : Deux profils ON-OFF de CN obtenue dans la flamme $\text{CH}_4(080)$ par excitation ON sur la tête de la branche P

Dans chaque flamme le profil de CN présente un pic de concentration dans la zone du front de flamme traduisant la formation et la consommation de cette espèce.

Enfin, le profil de fraction molaire relatif est obtenu en corrigeant la moyenne du signal ON-OFF normalisé (entre 0 et 1 par rapport au pic du profil) de l'angle solide, des variations du facteur de Boltzmann et de la température.

Concernant l'impact des variations du quenching sur la mesure des profils de concentration de CN, on a mesuré l'inverse de la durée de vie de fluorescence ($1/(A+Q)$) le long du profil de CN dans la flamme CH₄ (125) et au pic de chaque flamme. Le Tableau V-5 rapporte les valeurs de la durée de vie au pic de concentration dans chaque flamme.

Flamme	$(A+Q)$ (s ⁻¹)	Excitation
CH ₄ (125)	4.26×10^7	(tête de branche P)
CH ₄ (125)	4.14×10^7	R ₁ (28)
CH ₄ (100)	3.93×10^7	R ₁ (28)
CH ₄ (140)	5.42×10^7	R ₁ (28)
CH ₄ -N ₂ O (100-20)	4.32×10^7	R ₁ (28)

Tableau V-5 : Les valeurs de $(A+Q)$ mesurées dans chaque flamme

On constate que la valeur de $(A+Q)$ varie de ± 5 % entre les flammes CH₄(100), CH₄(125) (obtenue sur la R₁(28) et sur la tête de bande) et CH₄-N₂O (100-20). Faute de sensibilité, il n'a pas été possible de mesurer la valeur de $(A+Q)$ dans la flamme CH₄(080). On peut s'attendre à une variation voisine de celle obtenue dans la flamme CH₄(100) et CH₄(125) notamment du fait d'une composition chimique voisine. Par contre dans la flamme moins diluée et plus chaude CH₄(140) où la composition chimique est plus riche en hydrocarbure lourd, on constate une variation de quenching de 30 %. Compte-tenu de la difficulté de prise en compte du quenching en régime partiellement saturé, nous avons fait le choix de ne pas corriger les mesures de la variation de quenching. On peut raisonnablement considérer que l'erreur introduite lors des bascules entre flammes est de l'ordre de 5% sauf pour la flamme CH₄(140) où elle pourrait atteindre 30%.

V.2.3 Calibration par CRDS/In-situ

La calibration des mesures relatives de CN passe par deux étapes, relier les flammes entre elles par rapport à une flamme de référence (CH₄ (125)) et obtenir la concentration absolue de CN dans une flamme au pic du profil par CRDS/in-situ.

Mesures relatives LIF entre les flammes

Les rapports entre flammes sont obtenus au pic de chaque profil dans chaque flamme en corrigeant ce signal (moyenné sur 256 tirs laser) des variations de la température et du facteur de Boltzmann. Le Tableau V-7 représente le signal de LIF (ON-OFF) et les valeurs de la fraction molaire relative obtenue après prise en compte des différents termes : la température, le facteur de Boltzmann, et le facteur correctif du gain du photomultiplicateur pour la flamme CH₄-N₂O (100-20). Les valeurs de LIF et de fraction molaire pour les flammes (CH₄(100), CH₄(140) et CH₄-N₂O (100-20) sont normalisés par rapport à la flamme (CH₄(125) a) ; ceux de la flamme CH₄(080) sont normalisé par rapport à la flamme (CH₄(125) b).

Flamme	LIF (ON-OFF)	Correction (haute tension)	T (K)	f_b	χ relative
CH ₄ (100)	0.297	1.0	1767	0.01036	0.290
CH ₄ (140)	0.991	1.0	2137	0.00982	1.250
CH ₄ (125) a	1.000	1.0	1790	0.01034	1.000
CH ₄ (125) b	1.000	1.0	1790	0.00409	1.000
CH ₄ (080)	0.066	1.0	1586	0.00347	0.068
CH ₄ -N ₂ O (100-20)	30.726	5.8	2280	0.00989	236.600

Tableau V-6 : Moyenne des signaux LIF après chaque correction dans chaque flamme ; (CH₄(125) a) : excitation sur la R₁(28) et (CH₄(125) b) : excitation sur la tête de la branche P

Ainsi les rapports des fractions molaires relatives entre chaque flamme et la flamme de référence (CH₄(125)) sont présentés dans le Tableau V-7.

Rapport	CH ₄ (100)/C H ₄ (125)	CH ₄ (140)/C H ₄ (125)	CH ₄ (080)/C H ₄ (125)	CH ₄ -N ₂ O (100- 20)/CH ₄ (125)
Moyenne	0.29	1.25	0.068	236.6
Ecartype en %	4.5	5.4	6.6	4.1

Tableau V-7 : Rapport des fractions molaires relatives de CN dans chaque flamme par rapport à la flamme de référence

Mesure absolue de CN dans la flamme CH₄-N₂O (100-20)

La fraction molaire absolue de CN dans la flamme dopée est obtenue par CRDS/in-situ dont le principe a été présenté dans le chapitre II. Pour ce faire, un spectre d'absorption (évolution du temps de vie en fonction de la longueur d'onde en présence de l'absorbant) est enregistré autour de la transition R₁(26) et R₂(26) afin d'éviter l'interférence (la contribution des raies R(22) de la bande (2,1)) présente à proximité de la transition R₁(28). Comme la concentration absolue de CN est déterminée à partir de l'absorptivité intégrée (mesure de l'aire sous la raie), le choix d'une transition isolée est indispensable. Ensuite ce spectre est converti en spectre de perte par passage à partir de l'Équation II-29:

$$k(\omega)I_{\Delta} = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau_{ON}} - \frac{1}{\tau_{OFF}} \right)$$

La variation du temps de vie de l'impulsion laser est présentée sur la Figure V-16 en fonction de la fréquence d'excitation du laser autour de la transition R₁(26). On constate que le temps de vie augmente avec le nombre d'onde (due à la variation de la réflectivité des miroirs avec la longueur d'onde). Afin d'estimer $\tau_{OFF} = \tau_{OFF}(\omega)$ nous avons considéré que la contribution de l'absorption de CN devait être nulle en deux points du spectre ($\omega_1 = 28054 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_2 = 28062 \text{ cm}^{-1}$) pour lesquels le spectre simulé de CN prévoit une absorption nulle.

La **Figure V-17** illustre l'excellent accord observé entre le spectre d'absorption de CN expérimental obtenu dans la flamme CH₄-N₂O (100-20) et celui simulé par LIFBASE (T=2280 K, forme de raie Voigt avec 70 % de Lorentzian, une largeur instrumentale de 0.046 Å et à une pression de 40 torr).

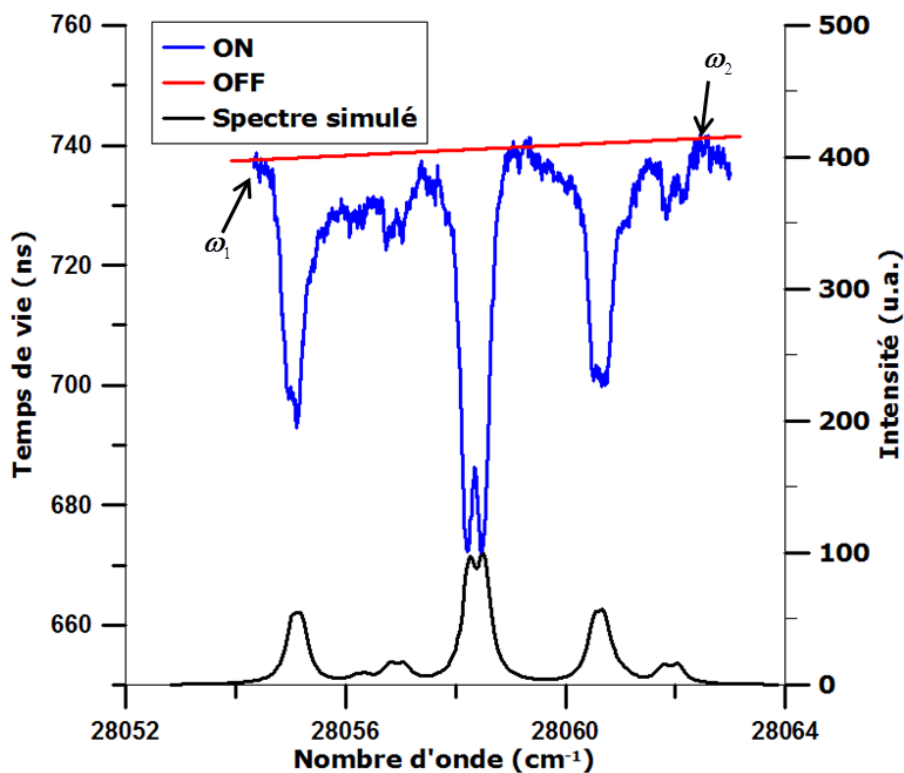


Figure V-16 : Evolution du τ_{ON} et τ_{OFF} en fonction du nombre d'onde dans la flamme CH₄-N₂O (100-20) comparé au spectre d'absorption simulé de CN

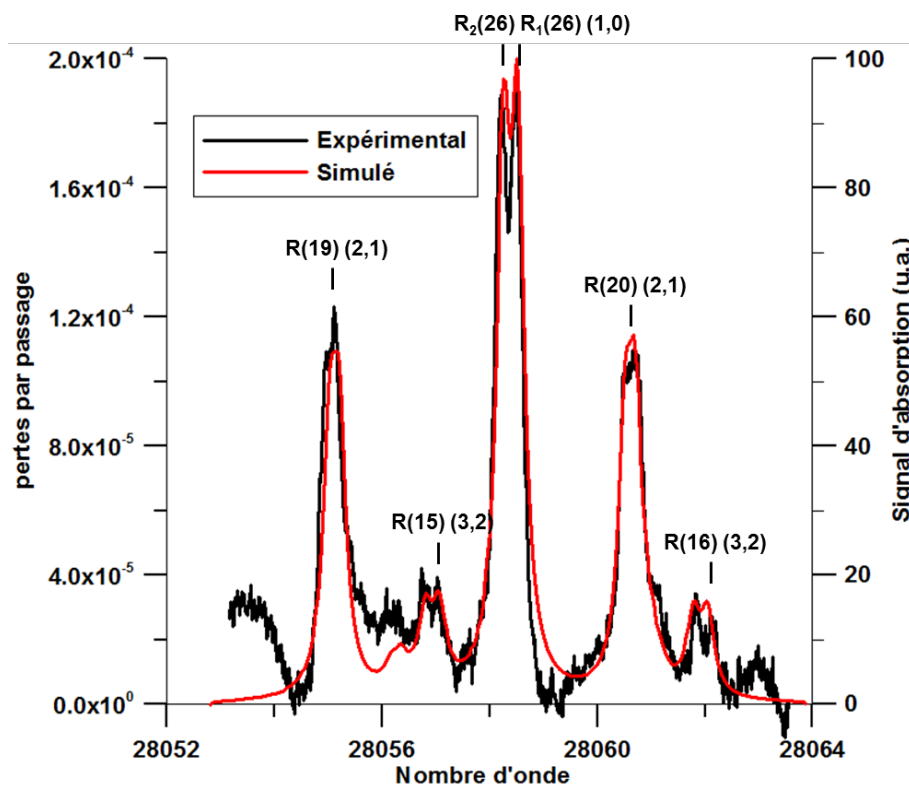


Figure V-17 : Spectres d'absorption de CN expérimental et simulé par LIFBASE (T=2280 K, largeur instrumentale = 0.046 cm⁻¹ et 70% de Lorentzian)

L'absorptivité intégrée des transitions R₁(26) et R₂(26) est déterminée en utilisant le logiciel ORIGIN. Ce programme permet de relisser les courbes expérimentales afin de calculer l'aire sous chaque transition (Figure V-18). Les profils expérimentaux sont reproduits par ce logiciel en ajustant la valeur du nombre d'onde de chaque pic, la largeur spectrale, le pourcentage de contribution de forme gaussien et lorentzien dans la fonction Voigt, la ligne de base et le maximum de chaque pic. Lorsque le meilleur accord est obtenu entre le doublet expérimental et celui proposé par ORIGIN, le logiciel calcul l'aire sous chaque raie lissée et isolée conduisant ainsi à l'absorptivité de chaque raie.

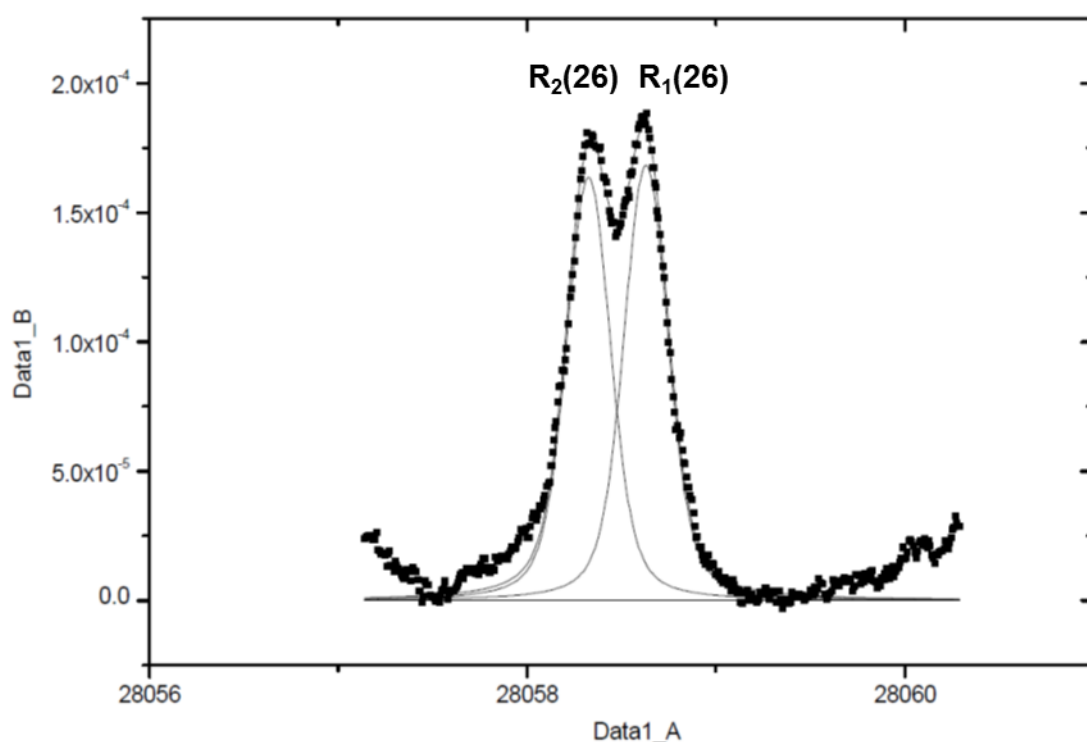


Figure V-18 : Courbes expérimentales et courbes lissés par ORIGIN

La concentration totale absolue de CN est obtenue à partir de l'absorptivité intégrée en utilisant l'Équation II-30 :

$$W_I(J'', J') = \frac{h\omega_0 B_{J''J'} f_b N_{Tot} l_{\Delta}}{c} = h\omega_0 b_{J''J'} f_b N_{Tot} l_{\Delta}$$

La valeur des différents termes présents dans cette équation sont présentés pour chaque transition (R₁(26) et R₂(26)) dans le Tableau V-8.

	R₁(26)	R₂(26)
ω_0 (cm ⁻¹)	28058.52	28058.25
$b_{J''J'}$ (cm ² .J ⁻¹ .s ⁻¹)	7,513.10 ¹³	7,518.10 ¹³
f_b à 2280 K	0.0101	0.0101
$W_I(J'',J')$ (cm ⁻¹)	5,73.10 ⁻⁵	5,61.10 ⁻⁵
$N_{J''}$ (molécule.cm ⁻³)	6,76.10 ¹¹	6,61.10 ¹¹

Tableau V-8 : Valeurs des différents termes utilisé dans l'Équation II-30 pour les deux transitions R₁(26) et R₂(26)

Finalement la fraction molaire absolue est obtenue en utilisant la loi des gaz parfaits. On obtient 3.95 ppm de CN au pic du profil dans la flamme dopée avec une incertitude de 4.4% (erreur statistique). Cette valeur est la moyenne de la concentration obtenue sur les deux transitions R₁(26) (3.99 ppm) et R₂(26) (3.90 ppm). Sachant que pour chaque transition la concentration obtenue est la moyenne de six valeurs (six spectres).

La concentration absolue de CN est obtenue dans les flammes non dopées à partir de la valeur moyenne de concentration mesurée dans la flamme CH₄-N₂O (100-20) (3.95 ppm) et les mesures de bascule. Le Tableau V-9 regroupe la concentration absolue obtenue au pic du profil de CN dans chaque flamme.

Flamme	CH₄(100)	CH₄(125)	CH₄(140)	CH₄(080)	CH₄-N₂O (100-20)
[CN] (ppb)	4.8	16.7	20.8	1.1	3950
Incrtitude (%)	25	25	50	25	25

Tableau V-9 : L'incertitude et la concentration absolue au pic de CN

V.2.4 Comparaison de la résolution spatiale des technique LIF et CRDS

Afin d'obtenir le profil de concentration totale absolue de CN par CRDS, il fallait tout d'abord mesurer l'évolution du temps de vie ON (sur la transition R₁(26)) et OFF (pas d'absorption à 356.3385 nm) pour en déduire le profil de pertes par passage (Figure V-19). Ensuite la concentration totale est obtenue en corrigeant cette valeur de perte par passage des différents termes suivants : facteur de Boltzmann, constante de Planck,

coefficient d'Einstein d'absorption de la transition $R_1(26)$, du nombre d'onde d'absorption et de la longueur de l'échantillon.

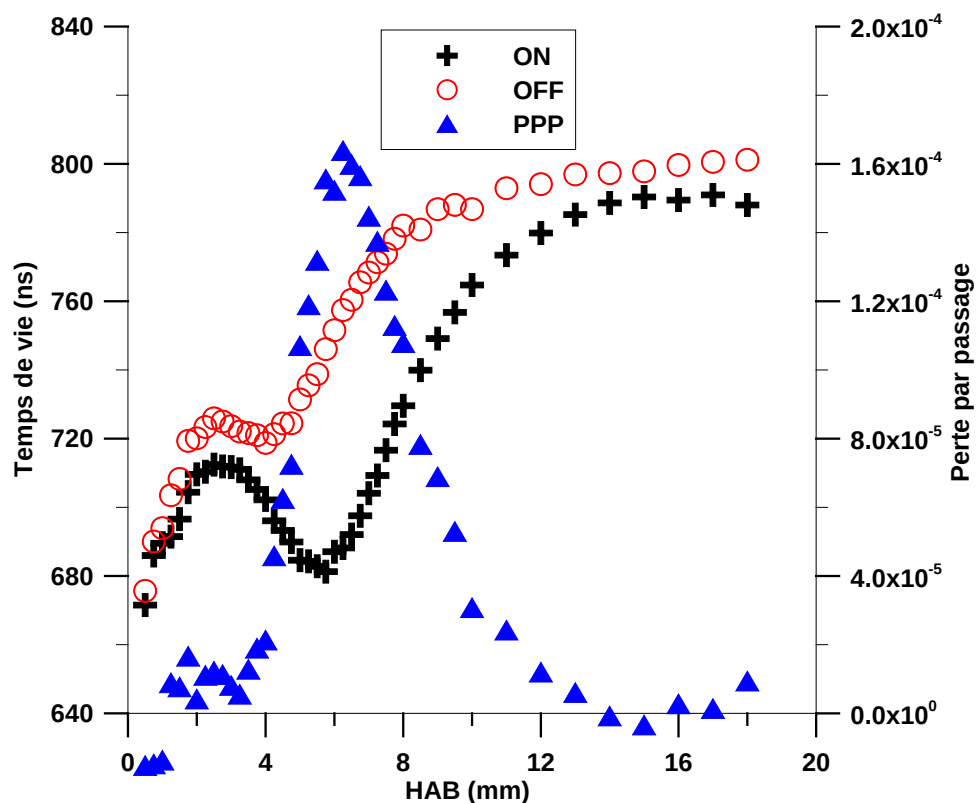


Figure V-19 : Evolution du temps de vie ON résonance (excitation au pic de la raie $R_1(26)$ et OFF en fonction de HAB et le profil de pertes par passage (ppp)

Grâce à la bonne résolution spatiale obtenue par CRDS/in-situ (comparable à la résolution spatiale obtenue par LIF), on a pu tracer un profil de concentration rotationnelle absolue de CN par CRDS qui reproduit le profil obtenu par LIF (Figure V-20).

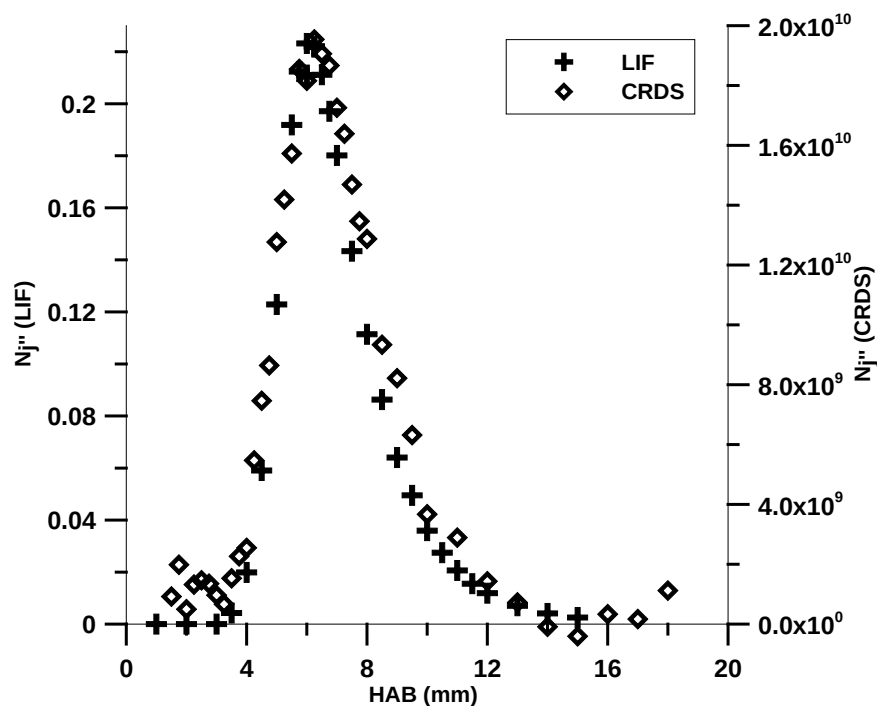


Figure V-20 : Deux profils expérimentaux de CN obtenus par LIF et CRDS dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20)

Malgré la largeur spectrale importante de notre source laser, une décroissance mono-exponentielle est observée dans la mesure de CN par CRDS dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20). Ce caractère mono-exponentiel reste valide dans nos expériences du fait de la très faible concentration de CN (quelques ppm) (cf. partie II.2.1.2).

Les profils de concentration absolue de CN obtenus dans nos flammes sont présentés dans la Figure V-21.

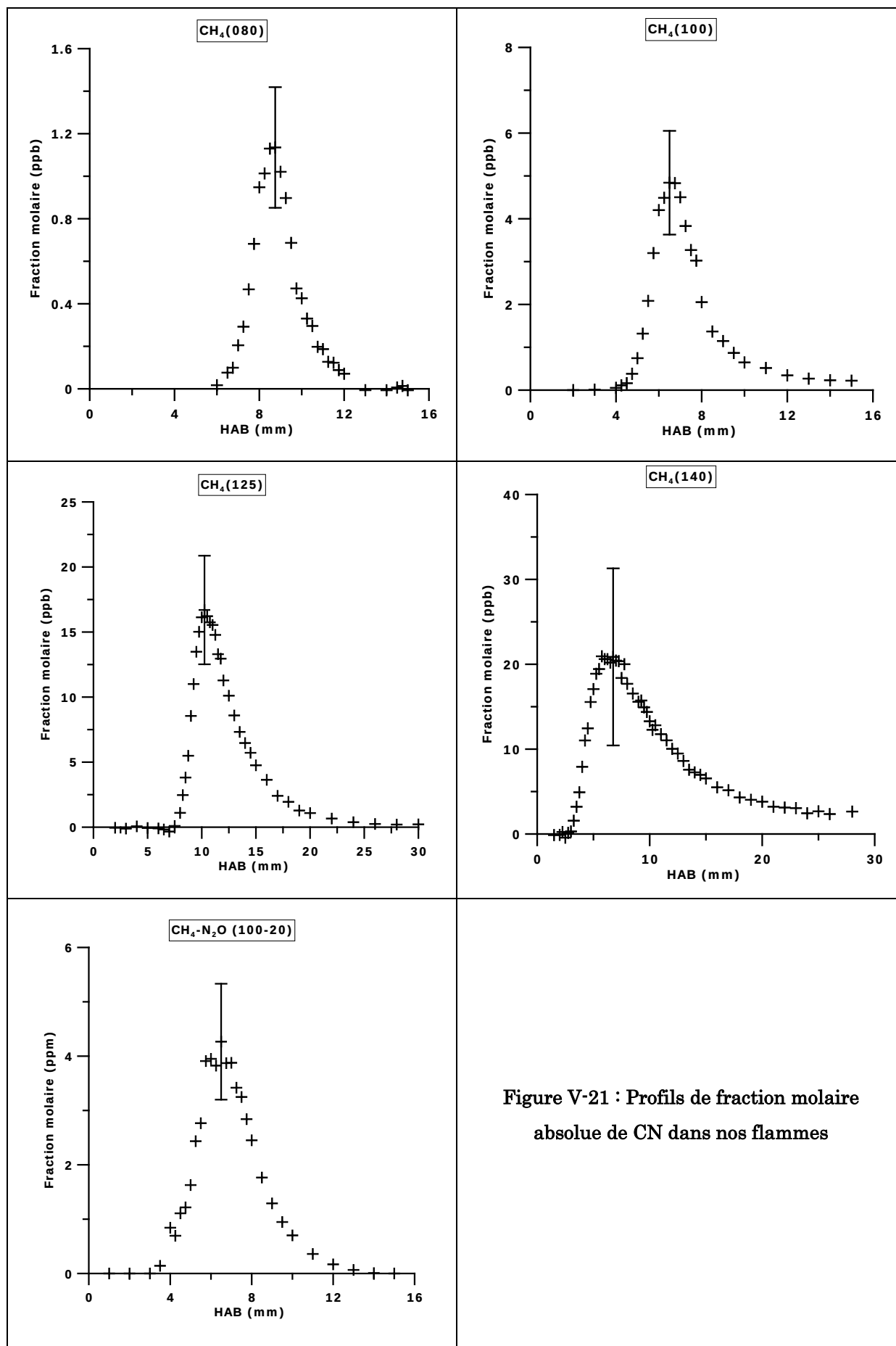


Figure V-21 : Profils de fraction molaire absolue de CN dans nos flammes

V.2.5 Conclusions

D'après la littérature, la mesure de CN est majoritairement effectuée par LIF pour obtenir la concentration relative. La calibration reste un challenge pour ce radical, les techniques utilisées sont : CRDS, ICLAS et diffusion Rayleigh.

Dans ce travail, on a pu mesurer les profils de concentration absolue de CN dans nos flammes malgré ses bas niveaux. La combinaison LIF/CRDS présente la meilleure sensibilité pour effectuer cette mesure dans les flammes à basse pression.

Les profils de concentration relative sont obtenus avec une excellente reproductibilité par LIF. L'excitation de CN est effectuée sur la transition $R_1(28)$ de la bande B-X (1,0) et sur la tête de cette bande pour la flamme $CH_4(080)$ pour augmenter la sensibilité. La collection du signal de fluorescence est optimisée pour les deux excitations en collectant toute la fluorescence vers 385.3 nm en large bande (8.66 nm).

Les profils de la fraction molaire de CN sont obtenus en calibrant les mesures LIF par la CRDS/in-situ.

VI. Mesure de HCN en ex-situ par CRDS

Ce chapitre présente la mesure de la molécule HCN réalisée par la technique CRDS après extraction dans la flamme. Le profil de concentration absolue de HCN est obtenu dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20) sur les transitions R(7) et R(8) dans la bande R de (003-000). La technique CRDS/ex-situ est validée tout d'abord en introduisant des concentrations connues de HCN dans la cellule CRDS. La concentration de HCN est obtenue avec une précision de 10% et une limite de détection de 20 ppm à 5.3 kPa dans la flamme.

VI.1 Introduction sur les mesures de HCN

Le cyanure d'hydrogène HCN joue un rôle très important dans la formation des oxydes d'azote NO_x dans le processus de combustion concernant la formation du NO précoce.

Le mécanisme de formation de NO précoce a été étudié par un certain nombre d'études. La réaction d'initiation de ce mécanisme (Réaction I-12), produit le radical NCN contrairement à la réaction d'initiation (Réaction I-11) proposée par Fenimore [2]. La voie conduisant à NCN a été validée expérimentalement [3] et par la modélisation cinétique [23]. A partir des données de la modélisation, une grande partie de NCN formée dans la flamme est convertie en HCN par la Équation VI-1 :

$\text{NCN} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{N}$	Équation VI-1
--	---------------

Il ressort que la mesure de HCN reste très intéressante pour mieux comprendre le mécanisme de la voie prompt de production de NO dans les flammes.

De Soete [118] a pu mesurer pour la première fois le profil de HCN dans des flammes de C₂H₄/O₂/N₂ à pression atmosphérique dopées en petite quantité de (C₂N₂, NH₃ ou NO) et dans des flammes non dopées. Il a mesuré une fraction molaire de 25 ppm au pic du profil de HCN dans les flammes non dopées. HCN est mesuré par des méthodes chimiques après des absorptions successives dans des solutions acides et basiques. Cette étude a mis en évidence la présence de HCN comme un intermédiaire dans le mécanisme de formation du NO combustible et aussi du NO précoce.

HCN est une espèce qui ne fluoresce pas ce qui rend sa mesure optique difficile. En particulier, HCN étant une espèce stable, sa mesure optique in-situ est perturbée par l'absorption supplémentaire due à la recirculation des gaz dans l'enceinte confinée [104]. Pour cela la majorité des études dédiées pour la mesure de HCN est basée sur les techniques d'absorption après prélèvement des gaz par microsonde.

Le spectre principal d'absorption de cette molécule se situe dans la gamme infrarouge où un nombre important d'espèces stables peuvent interférer (C₂H₂, H₂O et CO₂...). D'autres techniques sont utilisées pour la mesure de HCN comme la spectrométrie de masse dans un faisceau moléculaire (molecular beam-mass spectrometry (MBMS)) et

l'absorption infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transformed infrared (FTIR)) ayant une limite de détection de quelques dizaines de ppm.

Goldman et al. [119] ont rapporté la mesure in-situ du profil du HCN dans une flamme pré-mélangée $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ dopée par NH_3 (entre 0.13-1.36 %) à basse pression. Cette équipe a utilisé une technique d'absorption in situ pour mesurer HCN appelée Fiber intra cavity absorption spectroscopy (FLICAS) vers $1,5 \mu\text{m}$ dans la bande (002)-(000). Cette mesure a été perturbée par des espèces comme NH_3 dont les bandes d'absorption interfèrent avec celles de HCN. Ceci conduit à un rapport signal sur bruit faible. De même, les auteurs ont été confrontés à la difficulté de mesure dans les gaz brûlés à cause de la recirculation des gaz comme HCN qui va surestimer la valeur mesurée.

HCN a été également mesuré in-situ par Sun et al. (Sun et al. 2011) en utilisant la technique IRPS (mid-infrared polarization spectroscopy) vers $3 \mu\text{m}$ dans la bande (001)-(000). Ils ont mesuré la concentration absolue de HCN dans des flammes de $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$ à pression atmosphérique sur la transition P(20) avec une limite de détection de $2 \cdot 10^{14}$ molécule/ cm^3 .

Les autres techniques ex situ (par exemple, extraction par microsonde) semblent plus adéquates pour effectuer cette mesure. Awtry et Miller [120] ont mesuré HCN dans une flamme atmosphérique de diffusion CH_4/air après extraction par microsonde dans une cellule de 27 cm de longueur par la technique « continuous wave cavity ring down spectroscopy (cw-CRDS) » avec une limite de détection de $2,25 \cdot 10^{11}$ molécule. cm^{-3} dans la cellule. Cette étude a été faite en utilisant une diode laser injectée dans la cellule vers $1,5 \mu\text{m}$ dans la bande (002-000).

D'autres techniques plus simples ont été utilisées également pour la mesure de HCN comme « Wavelength modulated absorption spectroscopy » (WMAS) et la technique d'absorption simple passage. L'équipe de Levinsky a mesuré HCN par les deux méthodes WMAS [121] et la technique d'absorption simple passage [122] dans une flamme pré-mélangée CH_4/air à pression atmosphérique après extraction des gaz par microsonde. Ces mesures sont réalisées dans une cellule de 100 cm de longueur avec une limite de détection de $2,4 \cdot 10^{12}$ molécules. cm^{-3} à pression atmosphérique dans les deux techniques en utilisant un laser diode vers $1,5 \mu\text{m}$.

Au contraire des travaux mentionnés précédemment utilisant une source laser vers $1,5 \mu\text{m}$ ou $3 \mu\text{m}$ en utilisant des techniques relativement complexes, dans ce travail on va

mesurer HCN en utilisant un laser accordable à colorant par la technique CRDS pulsée. La seule exigence pour appliquer cette mesure était de trouver une bande d'absorption de HCN suffisamment intense atteignable par un laser à colorant.

Une bande de HCN (003-000) vers $1\text{ }\mu\text{m}$ a été identifiée par Smith et al. [123] en utilisant la technique IRTF dans une cellule d'absorption multipassage. Cette bande n'a jamais été utilisée pour mesurer HCN dans les flammes. Selon la base de données de GEISA [124], la bande (003-000) identifiée par Smith est trente fois moins intense que la bande (002-000) utilisée à $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

Dans ce travail la génération d'un rayonnement laser autour de 1036 nm est réalisé à partir de l'association d'un laser à colorant pompé par un YAG et d'une cellule Raman (cf. partie III.4). A partir des calculs théoriques spectroscopiques, nous avons estimé au démarrage de ce travail qu'une détection limite de quelques ppm était envisageable avec notre dispositif expérimental. Grâce à ce dispositif HCN est mesuré pour la première fois dans cette bande (003-000). La mesure de HCN a été réalisée après extraction par microsonde d'une flamme dopée par N_2O à basse pression en utilisant la technique CRDS pulsée. Les gaz prélevés sont injectés en continu dans une cellule CRDS de 1 m de longueur. Le principe de la technique CRDS et le dispositif expérimental utilisé sont déjà présentés dans la partie II.2 et la partie III.3.2 respectivement.

VI.2 Validation de la technique CRDS

Tout d'abord, des quantités connues de HCN dilué dans N_2 sont injectées dans la cellule CRD. La fraction molaire de HCN peut varier entre 207 ppm (gaz commercial par Air Liquide à $207\text{ ppm} \pm 3\%$) et 0 ppm (N_2 pur) en ajustant les débits volumiques des deux gaz HCN dilué et N_2 (deux régulateurs de débit massique de 0.1 slpm (avec une précision de 1% en pleine échelle)).

Le spectre d'absorption est obtenu en utilisant le mélange commercial HCN/ N_2 (207 ppm) à 3.4 kPa et à 297 K . Le temps de vie obtenu est de l'ordre de $12.8\text{ }\mu\text{s}$. Deux spectres de temps de vie sont mesurés dans le mélange commercial et dans N_2 pur respectivement.

Lors de l'acquisition des deux spectres en absorption et hors absorption, des ondulations systématiques avec la longueur d'onde et reproductibles sont observées. Les oscillations se superposent bien dans les deux cas (hors et en absorption) comme on peut

le voir sur la Figure VI-1. La ligne de base est alors définie soit en utilisant le spectre de temps de vie mesuré hors absorption (N_2 pur) soit en créant un fit sinusoidal comme déjà conseillé par Romanini et al. [125] qui reproduit parfaitement la ligne de base mesurée hors absorption. La période de la fonction sinusoidale trouvée est de 16 GHz, son amplitude est de 200 ns. L'amplitude de cette fonction dépend de l'alignement de la cavité. Elle peut varier entre 50 et 200 ns sans aucune modification au niveau de la qualité de la décroissance temporelle mesurée et du temps de vie mesuré. Le fit sinusoidal est obtenu en fonction de la différence de fréquence en utilisant le spectre expérimental du temps de vie (ON) en dehors du pic d'absorption de HCN.

La vitesse de balayage en fréquence du laser a été réduite au maximum (0.1 pm/s) afin d'augmenter le rapport signal/bruit en moyennant le signal CRDS sur 63 pulses.

Ensuite le spectre de pertes par passage est obtenu en utilisant l'Équation II-29.

$$k(\omega)l_{\Delta} = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau_{ON}} - \frac{1}{\tau_{OFF}} \right)$$

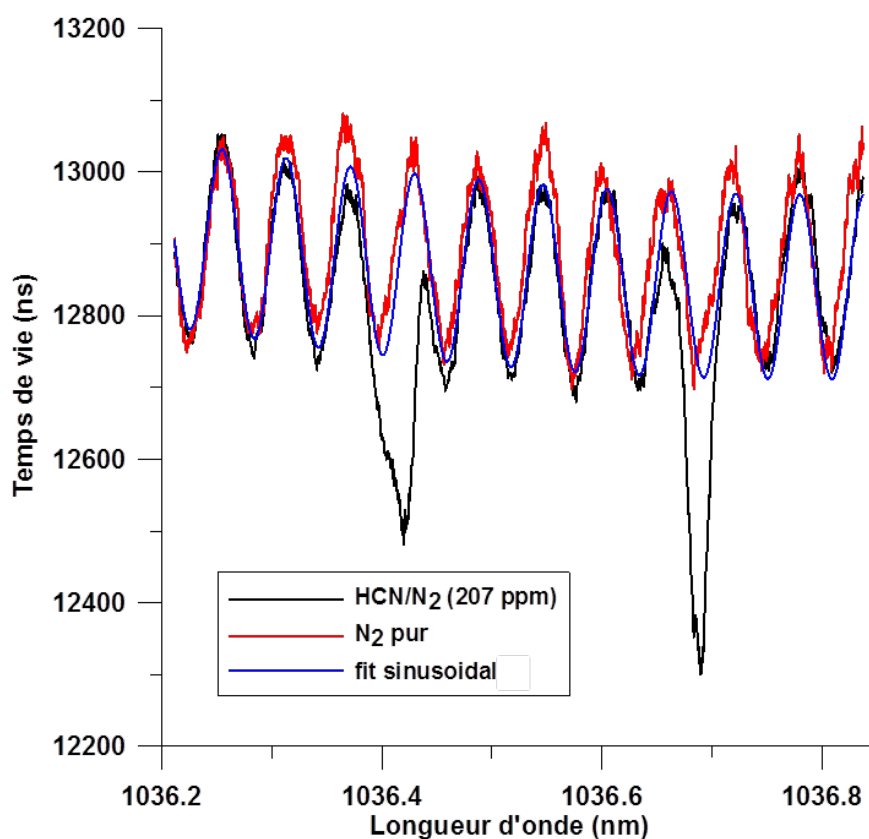


Figure VI-1 : Spectre de temps de vie en présence de HCN, N_2 pur (à 40 torr) et le fit sinusoidal

En utilisant les données de GEISA [124], un spectre d'absorption de HCN est simulé dans la bande R de (003-000). Un spectre simulé de perte par passage pour 207 ppm de HCN à 3.4 kPa de pression et 297 K comparé avec un spectre expérimental à 207 ppm et à la même pression et température, est présenté dans la Figure VI-2. Les deux transitions R(7) et R(8) sont les plus intenses dans le spectre. Elles ont la même intensité ($1,51 \cdot 10^{-22}$ (cm²/molécule)/cm)) et ont été sélectionnée pour sonder HCN.

L'espacement théorique entre les raies dans cette bande n'est pas constant ce qui nous a permis de bien caler la longueur d'onde du laser lors de l'établissement du spectre d'absorption. Dans la figure ci-dessus, l'espacement entre les transitions expérimentales reproduit bien la simulation tandis que des différences pour les intensités des raies sont observées. Cette différence d'intensité peut être expliquée par l'alignement de la cavité qui ne peut être optimisé que pour une seule raie voire deux dans le meilleur des cas.

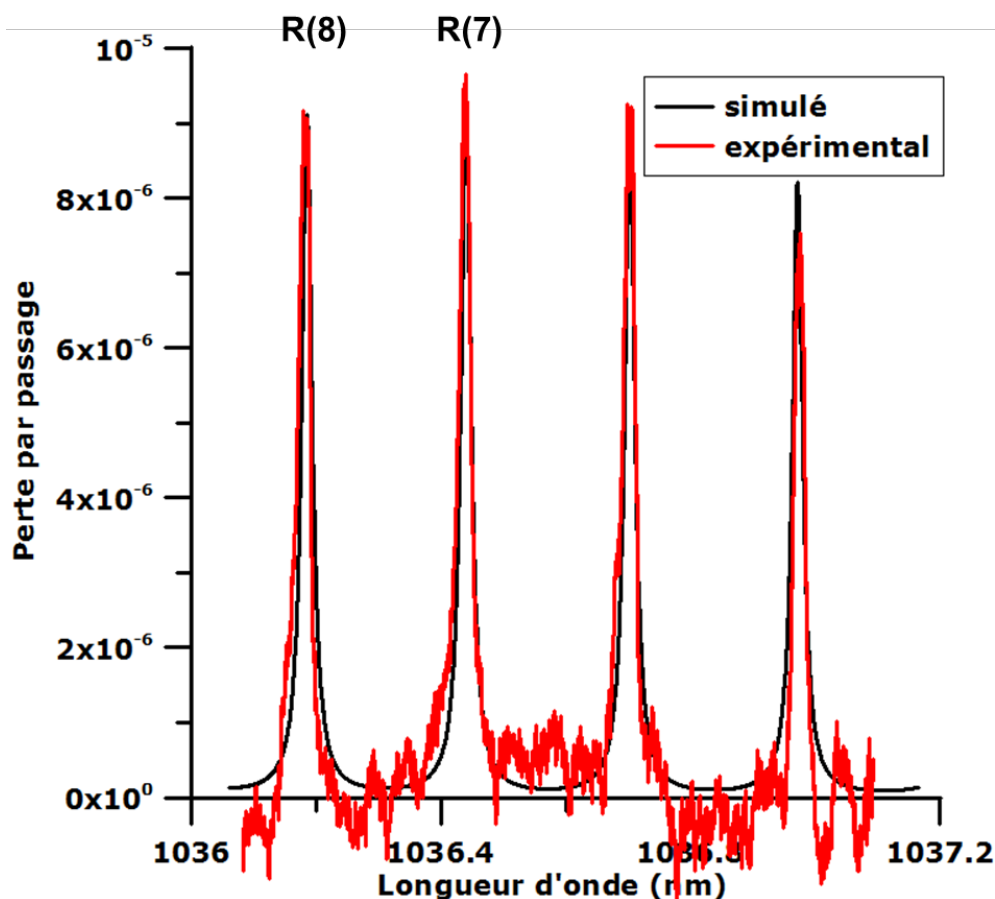


Figure VI-2 : spectre expérimental et simulé de HCN

La transition R(8) est utilisée pour calibrer notre technique de mesure CRDS/ex-situ en injectant des quantités connues de HCN dilué dans l'azote à 5.3 kPa et 297 K dans la cellule. La concentration de HCN est calculée en mesurant l'absorptivité intégrée de la

transition. La concentration de HCN mesurée en fonction de la concentration de HCN injecté dans la cellule est présentée dans la Figure VI-3. On obtient une droite de calibration linéaire avec une pente de 1,07 montrant une bonne linéarité de la méthode. Cette petite déviation peut être expliquée par des incertitudes expérimentales et spectroscopiques. En prenant en compte les incertitudes expérimentales (0.1% pour la pression, 0.4% pour la température, 3 % pour la concentration du mélange HCN/N₂ dans la bouteille et 0.3 % pour la détermination du temps de vie), on estime 10% d'incertitude globale sur cette technique de mesure de HCN. La limite de détection en fraction molaire pour HCN est de 20 ppm à 5.3 kPa.

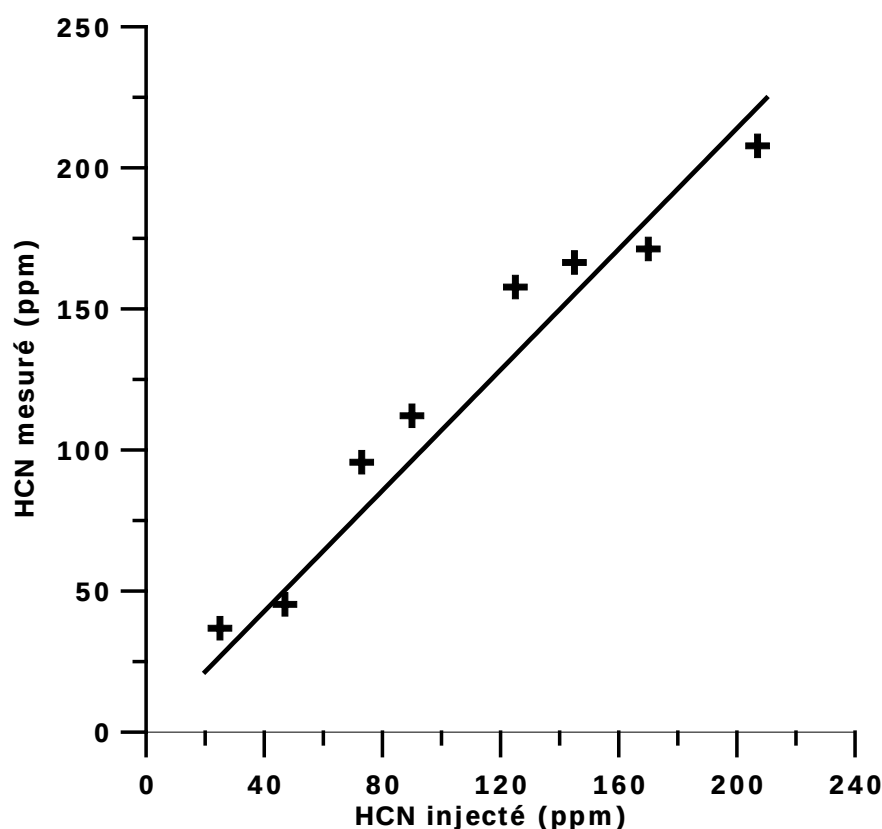


Figure VI-3 : Courbe d'étalonnage de HCN sur la transition R(8)

VI.3 Mesure de HCN dans la flamme

Les profils de HCN sont mesurés après extraction par microsonde d'une flamme stœchiométrique à basse pression 5.3 kPa dopée par N₂O (CH₄/N₂O/O₂/N₂) par CRDS/ex-situ à 3.4 kPa. A chaque position les spectres sont réalisés plusieurs fois.

Le profil de HCN a été mesuré à différentes distances au-dessus du brûleur de 1 à 10 mm. Le fit sinusoidal est utilisé pour définir le spectre de temps de vie hors absorption pour une question de temps et de stabilité de l'alignement de la cavité. La mesure des spectres de temps de vie est soustrait par les valeurs issues du fit afin de déterminer le spectre d'absorption en terme de perte par passage. La mesure d'absorptivité intégrée, réalisée à l'aide du programme ORIGIN, permet ensuite de calculer la concentration absolue de HCN dans la cellule et la fraction molaire dans la flamme. Une illustration de la procédure de lissage des raies par le logiciel ORIGIN en ajustant différents paramètres (largeur spectrale, nombre d'onde au pic de la raie, ligne de base et la contribution du forme gaussien et lorentzien dans la fonction Voigt) est présentée dans la Figure VI-4.

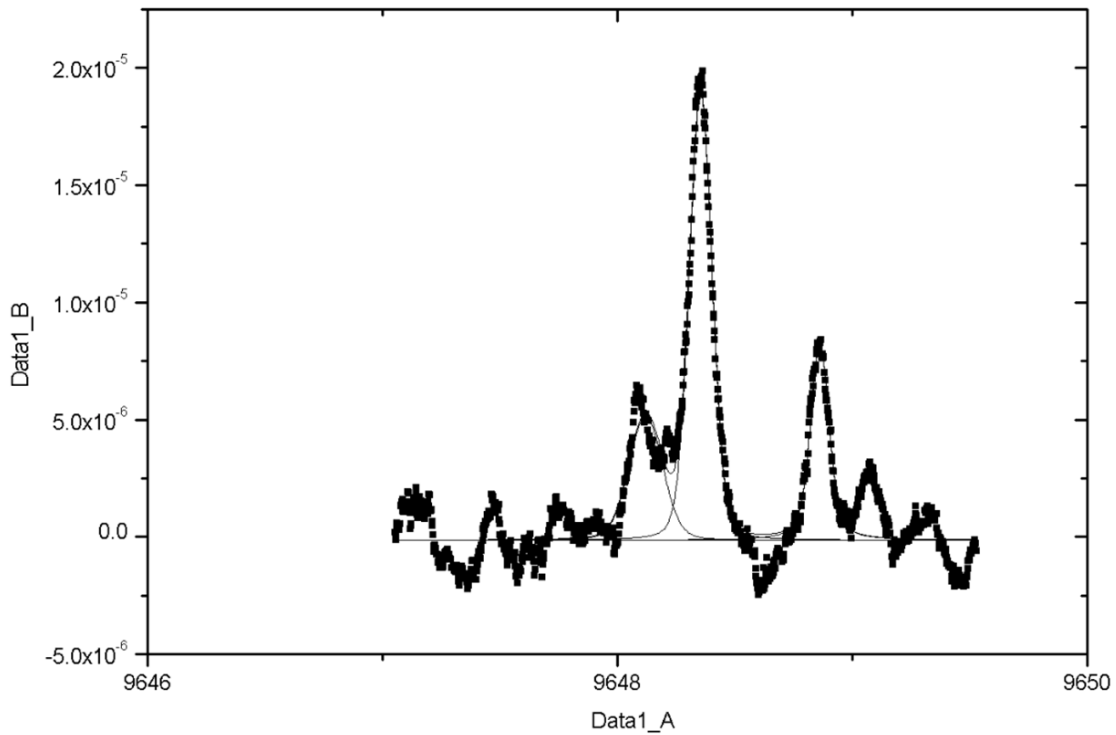


Figure VI-4 : illustration sur la procédure de lissage autour de la raie R(7) de HCN obtenue par le logiciel ORIGIN

Ensuite la concentration absolue de HCN est obtenue à partir de l'Équation II-30 à chaque hauteur dans la flamme.

$$W_I(J'', J') = \frac{h\omega_0 B_{J''J'} f_b N_{Tot} l_{\Delta}}{c}$$

VI.3.1 Choix de la raie

Ainsi que précisé précédemment, dans ce domaine de longueurs d'onde, il existe d'autres molécules qui peuvent venir perturber la mesure d'absorption de HCN. L'examen de la base de données spectroscopiques de GEISA [124] nous a permis de relever la présence de raies d'absorption associées à C_2H_2 , CO_2 et H_2O . La Figure VI-5 présente les intensités de ces transitions dans le domaine de longueurs d'ondes examinées lors de ce travail. Les transitions les plus intenses de HCN sont les raies R(7) et R(8). Les raies correspondant aux nombres rotationnels $J'' \geq 9$ sont fortement affectées par la présence de raies d'absorption de l'acétylène et de l'eau. Les raies correspondant aux nombres rotationnels $J'' \leq 6$ sont affectées par les raies d'absorption du CO_2 .

Afin d'établir le choix de la raie d'absorption de HCN pour notre étude, nous avons réalisé des mesures à différentes positions dans la flamme, autour de quatre raies de la molécule HCN (J'' compris entre 5 et 8). Les spectres d'absorption sont présentés sur la Figure VI-6 pour quatre positions de prélèvement (1.5, 4.5, 6 et 10 mm au-dessus du brûleur). Près du brûleur, les spectres d'absorption mesurés autour des raies R(5) et R(7) montrent la présence de raies d'absorption que nous n'avons pas pu identifier. Les spectres d'absorption mesurés autour de la raie R(6) ne montrent pas la présence de raies interférentes. Cependant, l'examen du diagramme spectral (Figure VI-5) met en évidence la présence d'une raie d'absorption de C_2H_2 coïncidante avec la raie R(6) de la molécule HCN. Les spectres d'absorption mesurés autour de la raie R(8) montrent la présence de l'absorption de l'acétylène près du brûleur et de l'eau dans les gaz brûlés. Ces raies sont suffisamment éloignées de la raie R(8) de HCN. Dans la suite du travail, les mesures ont été réalisées par mesure de l'absorption autour des raies R(7) et R(8).

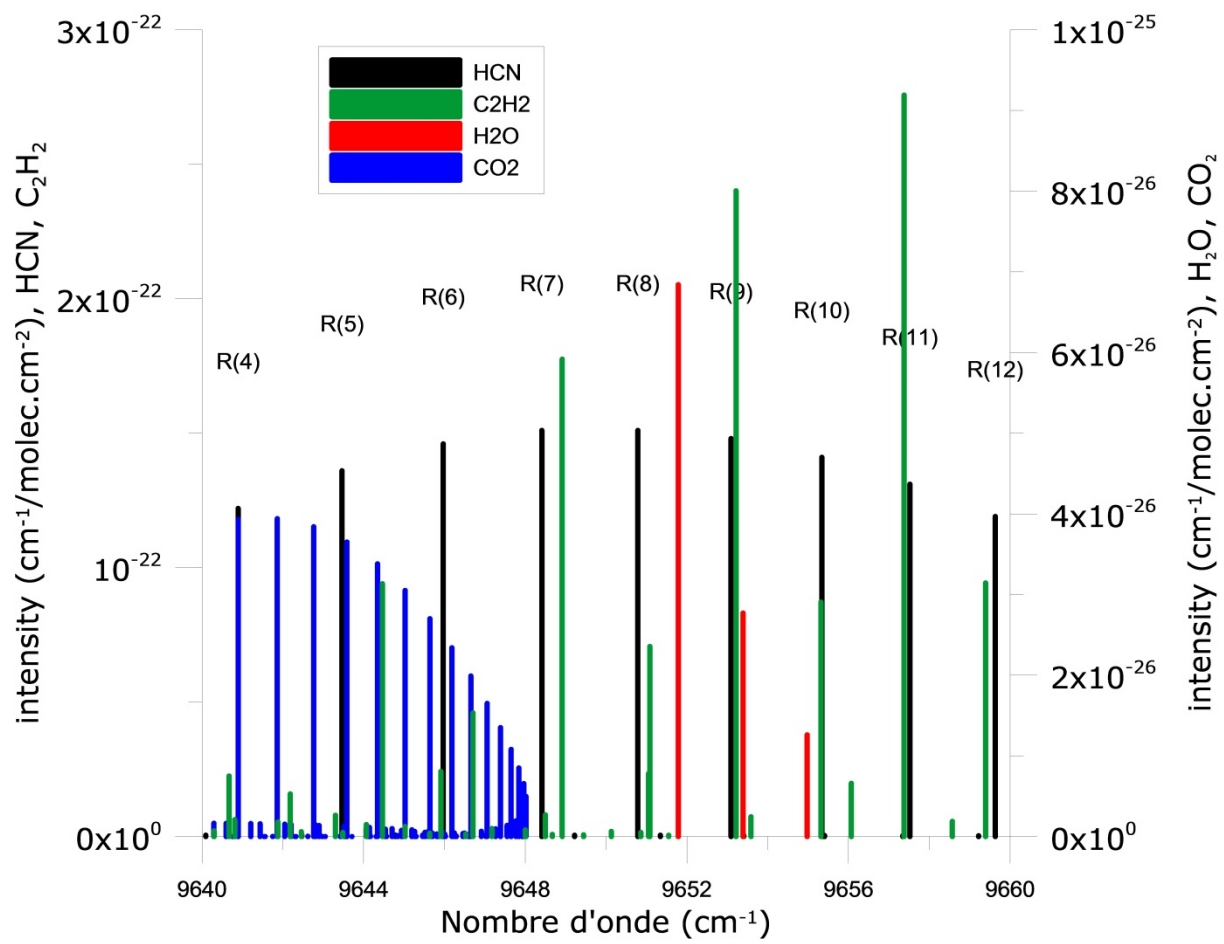


Figure VI-5 : Les intensités des transitions de HCN, C₂H₂, CO₂ et H₂O entre 9640 et 9660 cm⁻¹

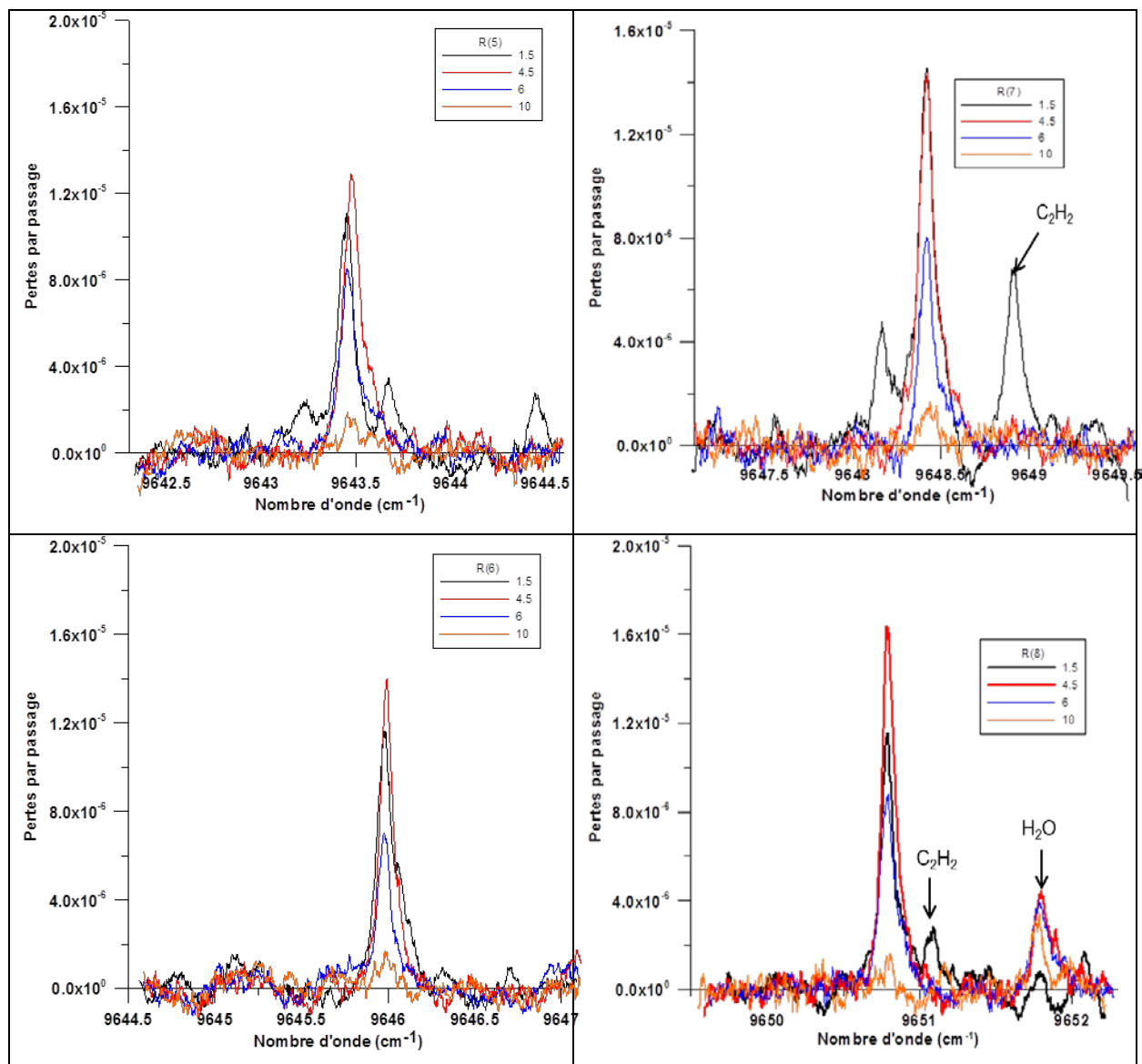


Figure VI-6 : Spectres de pertes par passage pour R(5), R(6), R(7) et R(8) à différents HAB : 1,5/4,5/6 et 10 mm

VI.3.2 Mesure du profil de HCN sur R(7)

Les spectres d'absorption ont été mesurés autour de la raie R(7) de HCN dans les gaz prélevés à travers la microsonde à différentes hauteurs au-dessus du brûleur (Figure VI-7).

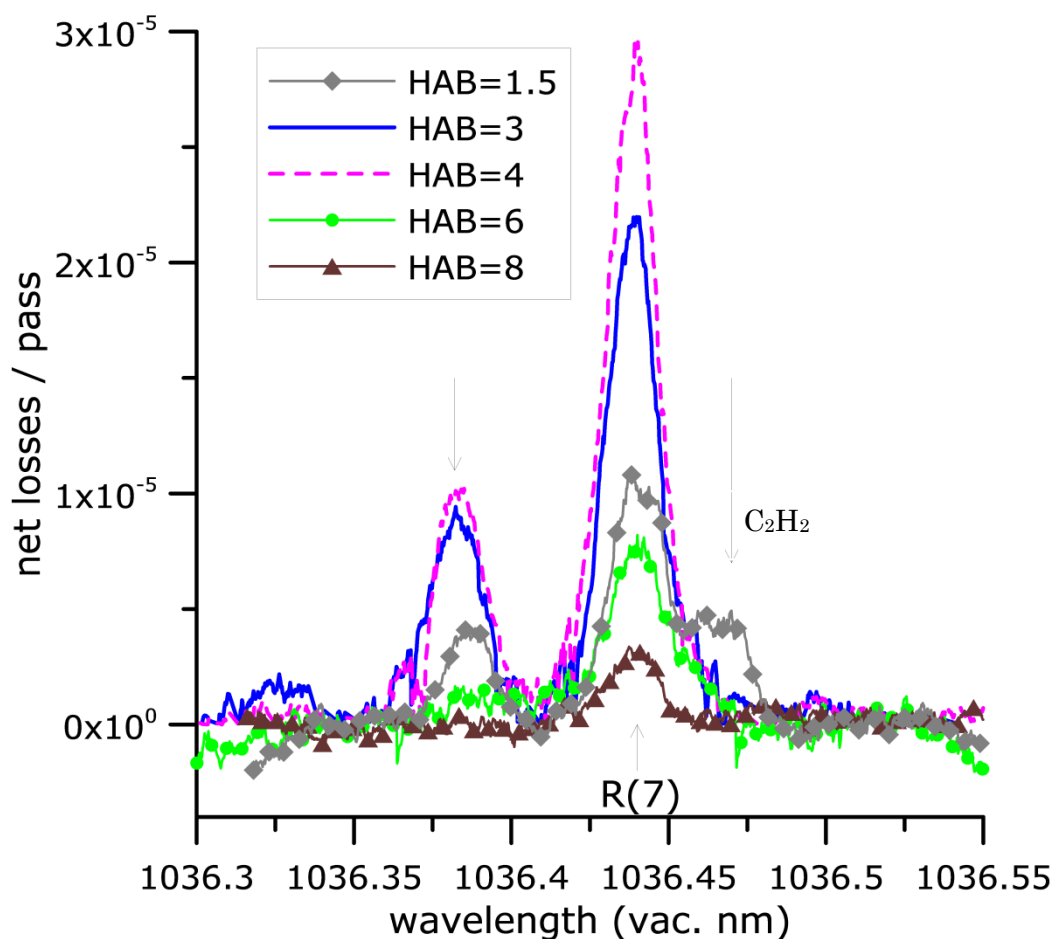


Figure VI-7 : spectres de pertes par passage effectués autour de la transition R(7) après prélèvement des gaz à différents hauteurs au-dessus du brûleur (largeur expérimental de la raie R(7) = 0.18 cm^{-1}) [75]

Le profil de HCN dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ (100-20) est obtenu en présentant les concentrations absolues moyennes de HCN en fonction du HAB. Le profil de HCN obtenu sur la transition R(7) présente un pic à $\text{HAB} = 4 \text{ mm}$ pour une concentration de $\sim 500 \text{ ppm}$ (Figure VI-8) avec une largeur expérimentale de la raie de 0.18 cm^{-1} .

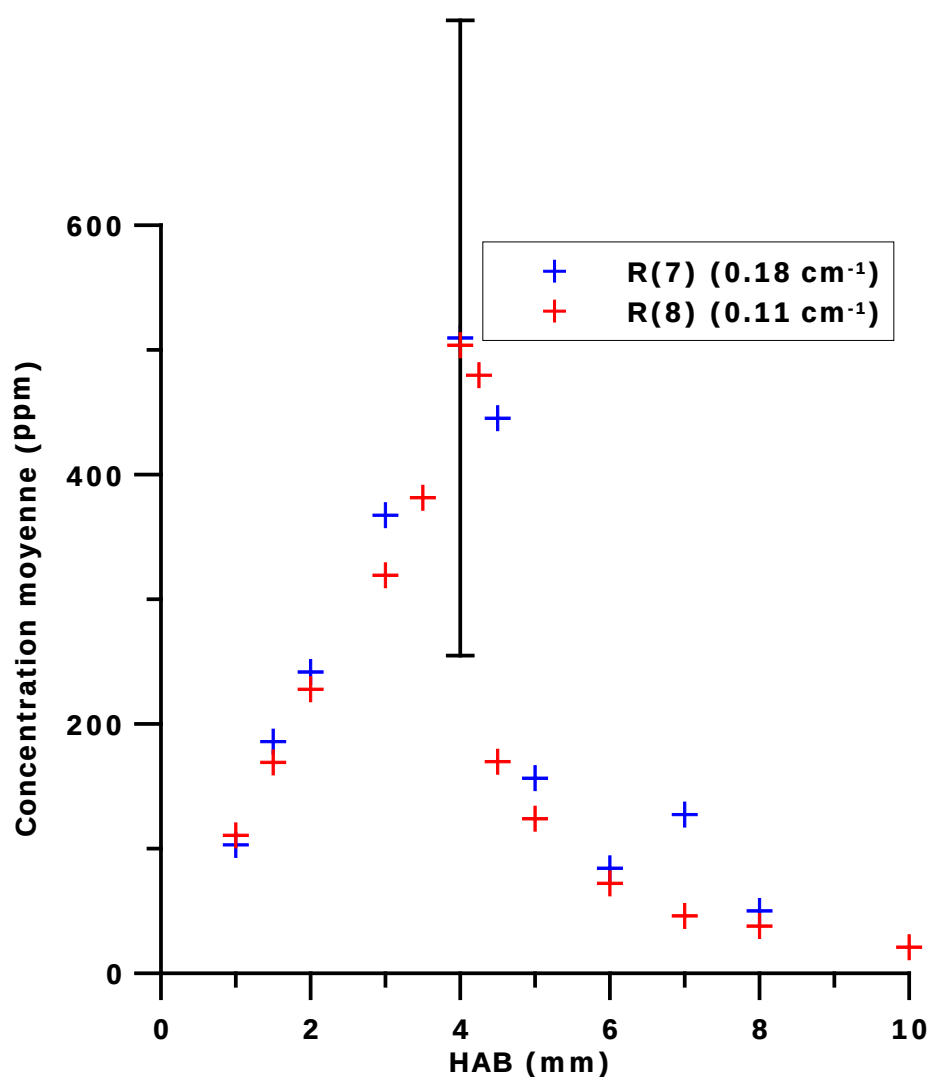


Figure VI-8 : Profils de HCN obtenus sur la transition R(7) et R(8) (les croix bleues présentent les mesures obtenues sur la raie R(7) avec une source laser large (0.18 cm^{-1}) et les croix rouges présentent celles obtenues sur la raie R(8) avec une source laser fin spectralement (0.11 cm^{-1}))

VI.3.3 Mesure du profil de HCN sur R(8)

La transition R(8) est moins perturbée que la R(7). En effet, comme le montre la Figure VI-5 une raie de faible intensité de l'acétylène est coïncidente avec la raie R(7) de HCN. Les spectres d'absorption autour de la raie R(8) sont présentés sur la Figure VI-9.

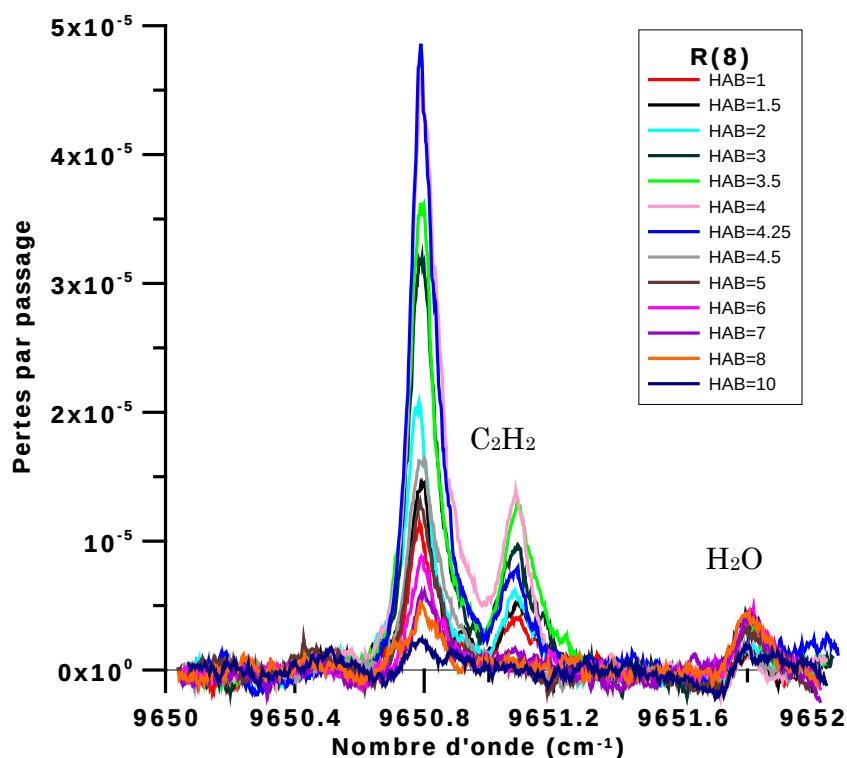


Figure VI-9 : spectres de pertes par passage effectués autour de la transition R(8) à différents hauteurs

Le profil de HCN sur la transition R(8) est présenté sur la Figure VI-8, on estime une concentration de ~ 500 ppm en fraction molaire de HCN au pic du profil à HAB = 4mm. La largeur expérimentale de la raie R(8) est estimée à 0.11 cm^{-1} .

Les deux profils de HCN obtenus sur les deux transitions R(7) (laser large) et R(8) (laser fin) présentés sur la Figure VI-8 donnent une bonne cohérence au niveau de l'allure du profil et en fraction molaire mesurée avec 50 % d'incertitudes sur les mesures.

VI.4 Conclusion

La technique CRDS pulsée après prélèvement semble être adéquate pour la mesure de HCN dans les flammes. Cette technique est validée en mesurant avec une précision de 10% la concentration de HCN dans des mélanges HCN/N₂ de concentration connue. La limite de détection est estimée à 20 ppm de fraction molaire de HCN soit $2,5 \cdot 10^{13} \text{ molécule.cm}^{-3}$ à 5.3 kPa et 297 K dans la cellule. Le profil de HCN est mesuré dans une flamme de méthane stœchiométrique dopée par N₂O (CH₄-N₂O (100-20)) sur les deux transitions R(7) et R(8) dans la bande (003-000) après extraction par microsonde. La sensibilité de notre dispositif expérimental s'est avérée insuffisante pour doser HCN

dans des flammes non dopées. Pour atteindre la sensibilité requise, il sera nécessaire de sonder la transition la plus intense autour de $1.5\text{ }\mu\text{m}$ en utilisant un dispositif de *cw*-CRDS [126].

VII. Synthèse des résultats et comparaison avec la modélisation cinétique

La modélisation cinétique de nos flammes d'étude a été réalisée à l'aide du code de calcul Chemkin/Premix associé avec un modèle cinétique développé et validé au laboratoire PC2A pour l'oxydation des hydrocarbures légers et la prédiction de la formation du NO précoce. Ce mécanisme chimique détaillé prend en compte la voie de formation du NO précoce via le radical NCN.

Les calculs ont été effectués en considérant les profils de température mesurés au cours de ce travail. Les résultats de simulation sont comparés aux résultats expérimentaux pour les espèces NO, CN et HCN (mesurées dans ce travail) et CH, NCO et NCN (mesurés précédemment au laboratoire PC2A).

VII.1 Programmes de modélisation des flammes

Les calculs ont été réalisés par N. Lamoureux, à l'aide des codes de simulation Chemkin/Tranfit/Premix développé en fortran par la Sandia. Ces programmes sont compilés sur PC (windows 64 bit) avec le compilateur Visual Fortran Intel. Les trois modules permettent successivement de :

- Calculer les paramètres thermocinétiques selon la base de données de thermodynamique (*therm.dat*) et le fichier (*chem.inp*) où sont déclarées les espèces et les réactions élémentaires. A chaque réaction est associée une constante de vitesse de la réaction. De façon générale, les réactions sont réversibles et la constante inverse est calculée à partir de la constante d'équilibre à pression constante grâce au module Chemkin. Les informations sont stockées dans un fichier binaire (*chem.bin*).
- Calculer les propriétés de transport d'espèces et de température à partir d'un fichier (*tran.dat*) où sont répertoriés les paramètres nécessaires aux calculs des coefficients de diffusion thermique, moléculaire et de viscosité pour chaque espèce chimique du système réactionnel. Ceci est effectué par le module Tranfit à partir des paramètres tels que diamètre de collision, la polarisabilité, le potentiel de Lennard-Jones... Les données sont stockées dans un fichier binaire (*tranfit.bin*)
- Calculer l'évolution du système réactif connaissant les propriétés de transport (*tranfit.bin*), les données thermocinétiques (*chem.bin*) et les données initiales (*premix.inp*). Ces calculs fondés sur la résolution des équations de conservation sont réalisés dans le module Senkin, générant deux fichiers de données ; le premier écrit en format ASCII, le second écrit en format binaire. La connaissance du profil de température pour la simulation des flammes laminaires de prémélange permet de s'affranchir de la connaissance et de la résolution des équations de pertes thermiques liées aux échanges entre la flamme et le dispositif expérimental d'une part, et au rayonnement d'autre part. D'autres possibilités de calculs sont possibles avec ce module, seule cette option a été utilisée dans le cadre de ce travail.

Toutes les informations concernant ces codes sont détaillées dans les notices d'utilisation [[127] et [128]].

VII.1.1 Paramètres de calculs

Les calculs sont réalisés en considérant la composition du prémélange gazeux en fraction molaire, le profil de température expérimental, le flux massique total à la surface du brûleur et la pression de stabilisation de la flamme. De façon à faciliter et obtenir la convergence du calcul, on procède par étapes en augmentant progressivement le nombre de mailles le long de l'axe vertical de la flamme, en affinant les critères de convergence dans la zone de fort gradient des variables (de 1 vers 0.3). De plus, le code Premix permet d'effectuer une analyse de sensibilité sur la base d'un solveur LSODE permettant de rendre compte de l'impact d'une petite variation du facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse de chaque réaction sur la prédiction de chaque espèce.

VII.1.2 Exploitation des calculs

Afin de faciliter l'exploitation des données, un programme développé au laboratoire permet de lire le fichier binaire (premix.bin). Outre les profils d'espèces en fraction molaire, il permet de calculer les vitesses de réaction de formation/destruction des espèces chimiques afin d'effectuer l'analyse des voies réactionnelles. Les résultats de l'analyse de sensibilité sont également triés par le programme afin de rendre compte des réactions dont la constante de vitesse a une forte influence sur la prédiction des profils d'espèces. La combinaison de ces informations permet de valider un mécanisme chimique détaillé en s'appuyant sur la comparaison entre les données simulées et expérimentales.

VII.2 Mécanisme cinétique

Lors de ce travail, nous avons comparé les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres précédents et ceux simulés en considérant un mécanisme chimique détaillé développé au laboratoire. Ce mécanisme s'appuie sur le mécanisme GDFkin®3.0_NCN [4] pour l'oxydation du méthane, et sur le sous mécanisme de formation du NO précoce validé à partir des mesures de profils des radicaux NCN [23]. La version GDFkin®3.0_NCN a été largement validée à partir des données expérimentales de

Gasnot et al. [64], Pillier [14] et Berg et al. [[47] et [13]]. La nouvelle version du sous mécanisme de formation du NO précoce a été validée à partir des données expérimentales de CH, NO et NCN mesurées en flammes de méthane et d'acétylène [23]. Dans ce sous mécanisme, seules cinq valeurs de constantes de vitesse ont été ajustées ou mises à jour en accord avec les données les plus récentes de la littérature et sont rappelées dans le Tableau VII-1. Ces réactions sont les seules où le radical NCN est impliqué.

	réaction	A	n	E (cal.mol⁻¹)	réf
1	CH+N ₂ =NCN+H	2.80x10 ¹²	0.00	17910	[23]
2	NCN+H=HCN+N	3.40x10 ¹³	0.00	0	[23]
3	NCN+O=CN+NO	3.80x10 ⁹	0.51	24616	[32]
4	NCN+O ₂ = NO+NCO	2.55x10 ¹³	0.15	-34	[31]
5	NCN+OH=HCN+NO	4.71x10 ¹⁰	0.44	4006	[33]

Tableau VII-1 : Constantes de vitesse des réactions impliquant le radical NCN dans le sous mécanisme de formation du NO précoce. La constante s'exprime selon

$$k(\text{molec} / \text{cm}^3 / \text{s}) = AT^n \exp(-E / RT(K)).$$

VII.3 Comparaison simulation / expérience

Pour chacune des cinq flammes étudiées, les profils d'espèces ont été calculés en considérant les profils de température déterminés expérimentalement en combinant les mesures par thermométrie LIF sur NO et les mesures par thermocouple. Les données expérimentales ont été lissées suivant l'expression proposée par Berg et al. [47] et dont les paramètres sont précisés dans le Tableau IV-3.

Afin de rendre compte de l'avancement du travail effectué dans le cadre de l'ANR NO-MECHA, nous avons également reporté les profils des espèces CH, NCN et NCO lorsqu'elles étaient disponibles. Le Tableau VII-2 présente une synthèse des résultats expérimentaux obtenus dans les cinq flammes étudiées au cours de ce travail de thèse.

La Figure VII-1 montre les profils de CH et NO (dans la colonne de gauche) et de CN, NCO et NCN (dans la colonne de droite) en fonction de la distance au-dessus du brûleur. Les profils de CH et NO simulés sont en très bon accord avec les profils expérimentaux. Notons que les profils expérimentaux de température utilisés pour réaliser les calculs n'ont pas été décalés spatialement pour améliorer l'accord entre les positions des pics

expérimentaux et simulés. Le modèle tend à sous-estimer légèrement les profils de NO obtenus dans la flamme pauvre CH₄(080). Le radical NCN n'a été mesuré que dans la flamme riche CH₄(125), et les constantes de vitesse des réactions R1 et R2 ont été ajustées par comparaison les profils de NCN et NO dans cette flamme ainsi que dans deux flammes C₂H₂/O₂/N₂ [23]. On observe un excellent accord entre le profil simulé et expérimental pour NCN dans cette flamme. Les profils simulés du radical CN sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, avec une surestimation d'un facteur 2. La forme des profils simulés et expérimentaux est similaire, montrant une consommation lente du CN dans les gaz brûlés. Alors que les mesures du radical NCO montrent un profil étroit centré dans la zone réactionnelle, les profils simulés montrent des profils où NCO est consommé plus lentement dans les gaz brûlés. Les calculs sous-estiment d'un facteur 2 les mesures. Notons que la position spatiale des pics des espèces est correctement prédite par le modèle chimique.

Flamme	CH ₄ (080)	CH ₄ (100)	CH ₄ (125)	CH ₄ (140)	CH ₄ -N ₂ O
T	✓	✓	✕ ^a	✓	✓
CH	✓	✓	✕ ^a		
NCN			✕ ^a		
NCO	✕ ^b	✕ ^b	✕ ^b		✕ ^b
CN	✓	✓	✓	✓	✓
NO	✓	✓	✕ ^a	✓	✓
HCN					✕ ^c

Tableau VII-2 : Synthèse des résultats expérimentaux. Les symboles ✕ se rapportent à des résultats publiés [a/[23], b/ [129], c/[75]].

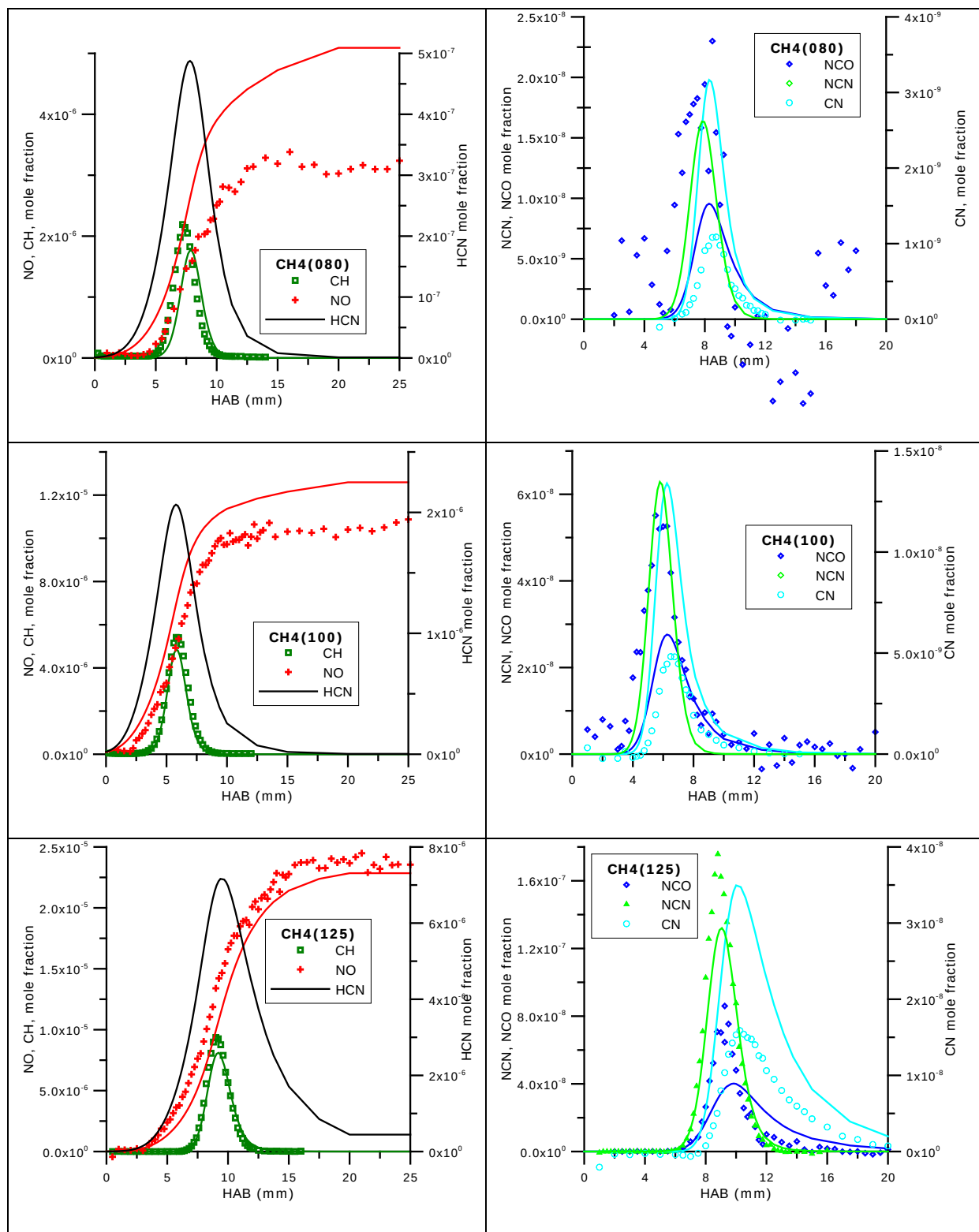


Figure VII-1 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et simulés (ligne) obtenus dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ de richesse 0.8, 1.0 et 1.25. La simulation est réalisée avec le mécanisme modifié GDFkin®3.0_NCN [23]. Les détails concernant les mesures sont donnés Tableau VII-2.

La comparaison des résultats de simulation avec les données expérimentales de van Essen et al. [39] montrait des divergences importantes pour les flammes les plus riches.

Ceci nous a conduit à étudier une flamme de richesse 1.40, relativement peu diluée. La Figure VII-2 montre les profils expérimentaux de NO et CN en fonction de la distance au-dessus du brûleur. Les profils simulés des espèces impliquées dans le mécanisme de formation du NO précoce sont également représentés. On peut observer que les profils simulés surestiment les profils expérimentaux.

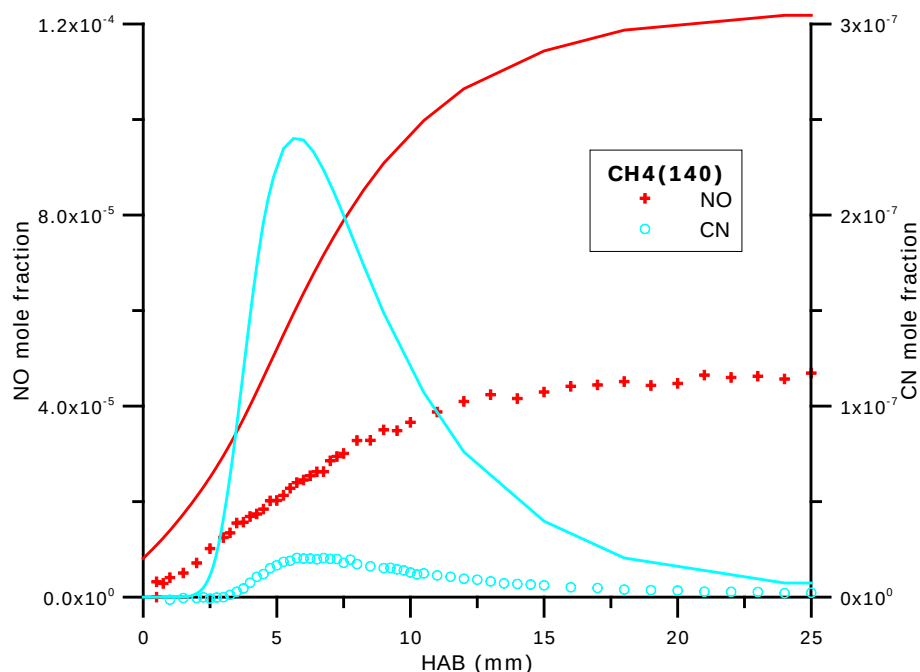


Figure VII-2 : Comparaison entre les profils expérimentaux (symboles) et simulés (lignes) de NO et CN dans la flamme CH₄(140). La simulation est réalisée avec le mécanisme modifié GDFkin*3.0_NCN [23]. Les détails concernant les mesures sont donnés Tableau VII-2.

La flamme CH₄-N₂O a été étudiée dans l'objectif de quantifier en concentration absolue les radicaux NCO et CN. En effet, dans ce cas l'ajout de N₂O favorise la formation des espèces azotées dans le milieu réactionnel, sans provoquer d'interférences spectrales avec l'espèce à quantifier. Le sous-mécanisme de formation des oxydes d'azote que nous avons développé, n'a jamais été validé dans ces conditions où 1/ l'ensemencement en N₂O est important et 2/ la température des gaz est très élevée (2300K dans les gaz brûlés). La Figure VII-3 montre les profils expérimentaux des radicaux NCO et CN ainsi que de NO et HCN mesurés dans la flamme CH₄-N₂O. On note que le mécanisme chimique prédit correctement la position spatiale des pics d'espèce. Le profil de NCO est parfaitement reproduit par le modèle cinétique. On peut toutefois observer que le profil de HCN mesuré après prélèvement des gaz dans la flamme par microsonde est très étroit en comparaison avec le profil simulé.

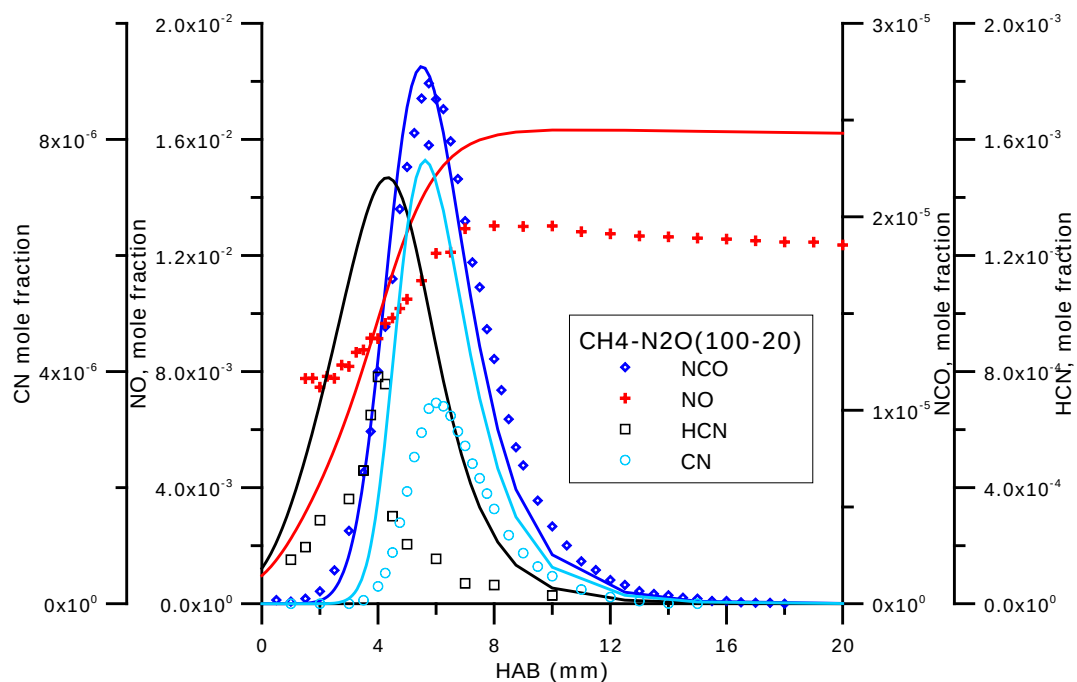


Figure VII-3 : Comparaison entre les profils expérimentaux (symboles) et simulés (lignes) de NCO, CN et HCN dans la flamme $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$. La simulation est réalisée avec le mécanisme modifié GDFkin®3.0_NCN [23]. Les détails concernant les mesures sont donnés Tableau VII-2.

VII.4 Conclusion

Le modèle cinétique développé et validé au laboratoire PC2A rend compte de façon satisfaisante des profils expérimentaux de CN, NCO, CH et NO mesurés dans les cinq flammes étudiées au cours de ce travail de thèse. Des améliorations peuvent encore être apportées au mécanisme cinétique afin de mieux reproduire les profils de NCO (sous-estimés) et les profils de CN (surestimés). Pour atteindre la sensibilité requise, il sera nécessaire de sonder la transition la plus intense autour de $1.5\ \mu\text{m}$ en utilisant un dispositif de *cw*-CRDS [126].

Conclusions générales

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse avaient pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension du mécanisme de formation du NO précoce dans les flammes.

Notre démarche a consisté à compléter la base de données de référence, utilisée pour valider le mécanisme cinétique du NO précoce, laquelle au démarrage de cette étude comportait les espèces CH, NCO et NCN. Nous avons ainsi dosé quantitativement certaines espèces minoritaires et avons établi leur profil de fraction molaire sur une large étendue de richesses de flammes de prémélange de méthane stabilisées à basse pression.

Les espèces ciblées au cours de ma thèse sont celles participant à la transformation du radical NCN, produit de la réaction d'initiation entre CH et N₂, en NO, à savoir les espèces CN, NO et HCN. Leur détection s'est appuyée sur la mise en place de techniques spectroscopiques quantitatives basées sur la fluorescence induite par laser (LIF) et la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS).

L'espèce NO a été détectée au sein des flammes par LIF en excitant la transition Q₂(27) de la bande A-X (0,0). Sa quantification a été réalisée par la méthode des ajouts dosés en ensemencant la flamme de richesse 0.8 par de faibles quantités de NO. L'impact de la richesse sur la formation du NO précoce est très important puisque la fraction molaire de NO dans les gaz brûlés augmente d'un facteur 9 (de 5 à 45 ppm) lorsque la richesse varie de 0.8 à 1.4. L'espèce NO a également été utilisée comme « traceur » pour la mesure de température par LIF sur NO. Il s'agit d'un développement récent de cette technique de thermométrie au laboratoire, dont l'avantage repose sur la sensibilité et l'invariance au quenching.

L'espèce CN a été détectée par LIF en excitant la transition R₁(28) de la bande B-X (1,0). Le choix de la bande vibrationnelle (1,0) a été dicté par le fait que la fréquence d'excitation est le double de celle utilisée pour l'espèce HCN. Les mesures ont été calibrées par CRDS dans une flamme dopée en N₂O. Jusqu'alors seules deux études avaient rapporté des mesures quantitatives de CN dans des flammes de méthane basse-pression non dopées en composés azotés autres que N₂, et ce en excitant la bande vibrationnelle (0,0). Luque et al. [116], ont ainsi dosé CN par couplage LIF/CRDS dans une flamme basse-pression méthane/air de richesse 1.07, présentant un pic de fraction

molaire de CN de 7 ppb. Mercier et al. [115] ont adopté une stratégie basée uniquement sur le CRDS. Ils sont parvenus à doser CN dans une flamme de richesse 1.2 dans laquelle le pic de CN atteignait une vingtaine de ppb. Dans notre étude nous avons mesuré les profils de CN sur la gamme de richesse étudiée (0.8-1.4). Pour atteindre la sensibilité requise en condition de flamme pauvre, nous avons combiné l'excitation de la transition $R_1(28)$ et de la tête de la branche P. Nous avons ainsi pu observer que la fraction molaire évoluait d'un facteur 18 (de 1,2 à 22 ppb) sur la gamme de richesse.

La détection de l'espèce HCN a nécessité la mise en œuvre d'un dispositif nouveau au laboratoire. Il s'agit d'un dispositif CRDS pulsé appliqué dans une cellule dans laquelle est introduit le flux échantillonné après prélèvement par microsonde. L'espèce HCN a été détectée en excitant les transitions $R(7)$ et $R(8)$ de la bande (003)-(000), à $\lambda=1036$ nm, bande qui n'avait jamais été mise en évidence expérimentalement. Ce choix a été motivé par le fait que nous pouvions générer cette longueur d'onde, par Raman shifting, en utilisant le laser à colorant disponible au laboratoire. Des calculs préalables de sensibilité basés sur la spectroscopie de la transition étudiée et sur le potentiel théorique du montage CRDS, laissaient espérer une détection limite de l'ordre de quelques ppm, compatible avec la fraction molaire attendue de HCN. Sur le plan pratique nous avons obtenu une limite de sensibilité estimée à 20 ppm, qui s'est avérée insuffisante pour doser HCN dans une flamme non dopée. Nous avons toutefois établi le profil de fraction molaire de HCN dans la flamme dopée en N_2O , une donnée importante pour valider ultérieurement les mécanismes de recombustion. Pour atteindre la sensibilité requise, il sera nécessaire de sonder la transition la plus intense autour de $1.5\ \mu m$ en utilisant un dispositif de *cw*-CRDS [126].

Globalement la base de données disponible pour valider le mécanisme du NO précoce est remarquablement étendue, tant du point de vue du nombre d'espèces clés que des conditions de flamme à basse pression. Ceci permettra de consolider le mécanisme GDFkin[®]3_NCN. Dans le cadre de cette thèse, les profils expérimentaux de NO et CN sont comparés à ceux simulés en utilisant ce mécanisme cinétique. La comparaison avec les profils expérimentaux de NCO mesurés antérieurement à ce travail est présentée, montrant que la simulation sous-estime les résultats expérimentaux. Les profils simulés de CN sont deux fois plus importants que ceux mesurés. Ce mécanisme sera ensuite testé dans de larges conditions de flamme à contre-courant à haute pression pour lesquelles une base de données portant sur des profils de NO a été établie dans le cadre de l'ANR NO-mecha par le laboratoire ICARE.

Bibliographie

- [1] L. V. Moskaleva et M. C. Lin, «The Spin-Conserved Reaction $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HCN}$: A Major Pathway to Prompt NO Studied by Quantum/Statistical Theory Calculations and Kinetic Modeling of Rate Constant,» *28th Symp. (Int.) Combust.*, pp. 2393-2401 , 2000.
- [2] C. P. Fenimore, «Formation of NO in premixed hydrocarbon flames,» *Proceedings of 13rd Symposium (International) on Combustion*, pp. 373-380, 1971.
- [3] G. P. Smith, «Evidence of NCN as a flame intermediate for prompt NO,» *Chemical Physics Letters*, vol. 367, pp. 541-548, 2003.
- [4] A. El Bakali, L. Pillier, P. Desgroux, B. Lefort, L. Gasnot, J. Pauwels et I. Da Costa, «NO Prediction in Natural Gas Flames using GDF-Kin $\square$ 3.0 mechanism. NCN and HCN contribution to Prompt-NO Formation,» *Fuel*, vol. 85, pp. 896-909, 2006.
- [5] CITEPA, «Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique,» 2013. [En ligne]. Available: www.citepa.org.
- [6] Y. Zeldovich, «The oxidation of nitrogen in combustion and explosion,» *Acta Physicochimica USSR*, vol. 21, pp. 577-628, 1946.
- [7] J. A. Miller et C. Bowman, «Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in combustion,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 15, pp. 287-338, 1989.
- [8] J. Warnatz, U. Maas et R. W. Dibble, *Combustion : physical and chemical fundamentals, modelling and simulation, experiments, pollutant formation*, Berlin : Springer, 1999.
- [9] P. Dagaut, P. Glarborg et M. Alzueta, «The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry,» *Progress in energy and combustion science*, vol. 34, pp. 1-46, 2008.

- [10] C. T. Bowman, «Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions technology driven by regulation,» *Proceedings of the 24th Symposium International on Combustion*, pp. 859-878, 1992.
- [11] F. Bachmaier, K. H. Eberius et T. Just, «The Formation of Nitric Oxide and the Detection of HCN in Premixed Hydrocarbon-Air Flames at 1 Atmosphere,» *Combustion Science and Technology*, vol. 7, pp. 77-84, 1973.
- [12] J. Blauwens, B. Smets et J. Peeters, «Mechanism of "Prompt" NO Formation in Hydrocarbon Flames,» *16th Symp. (Int.) Combust.*, pp. 1055-1064, 1977.
- [13] P. A. Berg, D. A. Hill, A. R. Noble, G. P. Smith, J. B. Jeffries et D. R. Crosley, «Absolute CH Concentration Measurements in Low-Pressure Methane Flames: Comparisons with Model Results,» *Combust. Flame*, vol. 121, pp. 223-235, 2000.
- [14] L. Pillier, A. El Bakali, X. Mercier, A. Rida, J. F. Pauwels et P. Desgroux, «Influence of C-2 and C-3 Compounds of Natural Gas on NO Formation: an Experimental Study Based on LIF/CRDS Coupling,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, pp. 1183-1191, 2005.
- [15] A. Dean, R. Hanson et C. Bowman, «Proc Combust Inst,» *High temperature shock tube study of reactions of CH and C atoms with N₂*, vol. 23, pp. 259-265, 1991.
- [16] D. Lindackers, M. Burmeister et P. Roth, «Perturbation studies of high temperature C and CH reactions with N₂ and NO,» *Proc Combust Inst*, vol. 23, pp. 251-257, 1991.
- [17] J. Miller et S. Walch, «Prompt NO: Theoretical prediction of the high-temperature rate coefficient for $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$,» *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 29, p. 253-259, 1997.
- [18] Q. Cui, K. Morokuma, J. M. Bowman et S. Klippenstein, «The spin-forbidden reaction $\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}_2$ revisited. ii. nonadiabatic transition state theory and application,» *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 9469-9482, 1999.
- [19] L. B. Harding, S. J. Klippenstein et J. A. Miller, «Kinetics of $\text{CH} + \text{N}_2$ Revisited with Multireference Methods,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp. 522-532, 2008.

- [20] V. Vasudevan, R. K. Hanson, C. T. Bowman, D. M. Golden et D. F. Davidson, «Shock Tube Study of the Reaction of CH with N₂: Overall Rate and Branching Ratio,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, pp. 11818-11830, 2007.
- [21] J. A. Sutton, B. A. Williams et J. W. Fleming, «Laser-induced fluorescence measurements of NCN in low-pressure CH₄/O₂/N₂ flames and its role in prompt NO formation,» *Combustion and Flame*, vol. 153, pp. 465-478, 2008.
- [22] N. Lamoureux, X. Mercier, C. Western, J. Pauwels et D. P., «NCN Quantitative Measurement in a Laminar Low Pressure Flame,» *Proc. Comb. Institute*, vol. 32, pp. 937-944, 2009.
- [23] N. Lamoureux, P. Desgroux, A. El Bakali et J. Pauwels, «Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure CH₄-O₂-N₂ and C₂H₂-O₂-N₂ flames,» *Combustion and Flame*, vol. 157, p. 1929-1941, 2010.
- [24] R. J. H. Klein-Douwél, N. J. Dam et J. J. t. Meulen, «Laser-induced fluorescence of NCN in low and atmospheric pressure flames,» *Optics Letters*, vol. 33, pp. 2620-2622, 2008.
- [25] Z. Sun, N. Damb, Z. Li et M. Aldén, «NCN detection in atmospheric flames,» *Combustion and Flame*, vol. 157, p. 834-836, 2010.
- [26] C. Western, «PGOPHER, a program for simulating rotational structure, University of Bristol,» [En ligne]. Available: <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [27] R. Klein-Douwél, A. Konnov, N. Dama et J. t. Meulen, «NCN concentration and interfering absorption by CH₂O, NH and OH in low pressure methane/air flames with and without N₂O,» *Combustion and Flame*, vol. 158, p. 2090-2104, 2011.
- [28] J. A. Sutton, B. A. Williams et J. W. Fleming, «Investigation of NCN and prompt-NO formation in low-pressure C₁-C₄ alkane flames,» *Combustion and Flame*, vol. 159, p. 562-576, 2012.
- [29] P. Glarborg, M. Alzueta, K. Dam-Johansen et J. Miller, «Kinetic modeling of hydrocarbon / nitric oxide interactions in a flow reactor,» *Combustion and Flame*,

- vol. 115, pp. 1-27, 1998.
- [30] G. Smith, D. Golden, M. Frenklach, N. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. Bowman, R. Hanson, S. Song, J. W. Gardiner, V. Lissianski et Z. Qin, «Mécanisme GRI-Mech3.0,» 1999. [En ligne]. Available: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
 - [31] R. S. Zhu et M. C. Lin, «Ab initio study of the oxidation of NCN by O₂,» *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 37, n° 110, pp. 593-598, 2005.
 - [32] R. S. Zhu et M. C. Lin, « Ab Initio Study on the Oxidation of NCN by O (3P): Prediction of the Total Rate Constant and Product Branching Ratios,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, pp. 6766-71, 2007.
 - [33] R. S. Zhu, H. M. T. Nguyen et M. C. Lin, «Ab Initio Study on the Oxidation of NCN by OH: Prediction of the Individual and Total Rate Constants,» *Phys. Chem. A*, vol. 113, p. 298–304, 2009.
 - [34] A. Konnov, «Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism,» *Comb. & Flame*, vol. 156, pp. 2093-2115, 2009.
 - [35] A. A. Konnov, «Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion , Release 0.5,» 2000a. [En ligne]. Available: <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.
 - [36] E. Goos, C. Sickfeld, F. Mauß, L. Seidel, B. Ruscic, A. Burcat et T. Zeuch, «Prompt NO formation in flames: The influence of NCN thermochemistry,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, p. 657–666, 2013.
 - [37] K. Hoyer mann, F. Mauß et T. Zeuch, «A detailed chemical reaction mechanism for the oxidation of hydrocarbons and its application to the analysis of benzene formation in fuel-rich premixed laminar acetylene and propene flames,» *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 6, p. 3824–3835, 2004.
 - [38] B. Connelly, M. Long, M. Smooke, R. Hall et M. Colket, «Computational and experimental investigation of the interaction of soot and NO in coflow diffusion flames,» *Proceedings of the combustion institute*, vol. 32, pp. 777-784, 2009.
 - [39] V. Van Essen, A. Sepman, A. Mokhov et H. Levinsky, «The effects of burner stabilization on Fenimore NO formation in low-pressure, fuel-rich premixed

- CH₄/O₂/N₂ flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, pp. 329-337, 2007.
- [40] J. Wolfrum, «Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung,» *Chemie Ingenieur Technik – CIT*, vol. 44, pp. 656-659, 1972.
- [41] P. Malte et D. Pratt, «The role of energy-releasing kinetics in NO_x formation : fuel lean, jet stirred CO-air combustion,» *Combustion Science and Technology*, vol. 9, p. 221, 1974.
- [42] A. Hayhurst et E. Hutchinson, «Evidence for a new way of producing NO via NNH in fuel-rich flames at atmospheric pressure,» *Combustion and Flame*, vol. 114, pp. 274-279, 1998.
- [43] J. Bozzelli et A. Dean, «O + NNH : A possible new route for NO_x formation in flames,» *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 27, pp. 1097-1109, 1995.
- [44] A. Konnov, G. Colson et J. De Ruyck, «The new route forming NO via NNH,» *Combustion and Flame*, vol. 121, pp. 548-550, 2000b.
- [45] D. Dao, Technologies de recombustion avancée des oxydes d'azote : études expérimentale et cinétique sur pilote semi-industriel, Lille: Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2010.
- [46] R. J. Cattolica, J. A. Cavalowsky et T. G. Mataga, «Laser fluorescence measurements of nitric oxide in low pressure H₂/O₂/NO flames,» *Proc. Combust. Inst.*, vol. 22, pp. 1165-1173, 1988.
- [47] P. Berg, G. Smith, J. Jeffries et D. Crosley, «Nitric oxide formation and reburn in low-pressure methane flames,» *27th Symposium (International) on Combustion*, pp. 1377-1384, 1998.
- [48] L. Thorne, M. Branch, D. Chandler, R. Kee et J. Miller, «Hydrocarbon/nitric oxide interactions in low- Pressure flames,» *21st Symposium (International) on Combustion*, pp. 965-977, 1986.
- [49] J. Luque et D. Crosley, *LIFBASE : Database and spectral simulation Program, Version 1.9*, SRI International Report MP 99-009, 1999.

- [50] N. Pasquier, B. Lecordier, M. Trinité et A. Cessou, «An experimental investigation of flame propagation through a turbulent stratified mixture,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, pp. 1567-1574, 2007.
- [51] B. Böhm, C. Heeger, I. Boxx, W. Meier et A. Dreizler, «Time-resolved conditional flow field statistics in extinguishing turbulent opposed jet flames using simultaneous highspeed PIV/OH-PLIF,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, pp. 1647-1654, 2009.
- [52] A. Eckbreth, *Laser Diagnostics for combustion temperature and species*, Cambridge: Abacus Press, 1988.
- [53] D. Stepowski et M. Cottureau, «Study of OH Saturated Laser Induced Fluorescence in Low-Pressure Flame,» *Prog. Astronaut. Aeronaut.*, vol. 95, p. 642, 1985.
- [54] P. Desgroux et M. J. Cottureau, «Local OH concentration measurement in atmospheric pressure flames by a laser-saturated fluorescence method: two-optical path laser-induced fluorescence,» *Appl. Opt.*, vol. 30, pp. 90-97, 1991.
- [55] P. Desgroux, P. Devynck, L. Gasnot, J. Pauwels et L. Sochet, «Disturbance of laser-induced-fluorescence measurements of NO in methane-air flames containing chlorinated species by photochemical effects induced by 225-nm-laser excitation,» *Appl. Opt.*, vol. 37, pp. 4951-4962, 1998.
- [56] L. Pillier, *Formation de monoxyde d'azote dans des flammes pré-mélangées CH₄/C₂H₆/C₃H₈/O₂/N₂ : Etude expérimentale par diagnostics Laser et Modélisation*, Lille: Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [57] D. D. Thomsen, F. F. Kuligowski et N. M. Laurendeau, «Background corrections for laser-induced-fluorescence measurements of nitric oxide in lean, high-pressure, premixed methane flames,» *Applied Optics*, vol. 36, pp. 3244-3252, 1997.
- [58] N. Lamoureux, A. El Bakali, L. Gasnot, J. Pauwels et P. Desgroux, «Prompt-NO formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatile organic compounds: methyl ethyle ketone or ethyl acetate,» *Combustion and Flame*, vol. 153, pp. 186-201, 2008.

- [59] G. Berden et R. Engeln, *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications*, United Kingdom: Wiley, 2009.
- [60] J. Herbelin, J. McKay, M. Kwok, R. Ueunten, D. Urevig, D. Spencer et D. Bernard, «Sensitive Measurements of Photon Lifetime and True Reflectances in an Optical Cavity by a Phase-Shift Method,» *Journal of Applied Physics*, vol. 19, p. 144, 1980.
- [61] A. O'Keefe et D. Deacon, «Cavity Ring-Down Optical Spectrometer for Absorption Measurements Using Pulsed Laser Sources,» *Review of Scientific Instrumentation*, vol. 59, p. 2544, 1988.
- [62] R. Cattolica, «Laser Absorption Measurements of OH in an Atmospheric Pressure Methane-Air Flat Flame,» Sandia Laboratories Energy Report SAND79-8717, 1979.
- [63] R. Lucht, R. Peterson et N. Laurendeau, *Fundamentals of Absorption Spectroscopy for Selected Diatomic Flame Radicals*, PURDU-CL-78-06 éd., West Lafayette, Indiana: National Science Fundation, 1978.
- [64] L. Gasnot, P. Desgroux, J. Pauwels et L. Sochet, «Detailed Analysis of Low-pressure Premixed Flames of $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$: A study of Prompt-NO,» *Combustion and Flame*, vol. 117, pp. 291-306, 1999.
- [65] X. Mercier, *Mesure de Concentrations Absolues d'Espèces Réactives Minoritaires dans les Flamme par la Technique d'Absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy*, Lille: Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2000.
- [66] X. Mercier, E. Therssen, J. F. Pauwels et P. Desgroux, «Quantitative Features and Sensitivity of Cavity Ring-Down Measurements of Species Concentrations in Flames,» *combustion and flame*, vol. 125, p. 656-667, 2001b.
- [67] A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude et P. Ewart, «Cavity ring-down measurements in flames using a single-mode tunable laser system,» *Applied Physics B*, vol. 77, pp. 101-108, 2003.
- [68] J. Luque, P. Berg, J. Jeffries, G. Smith, D. Crosley et J. Scherer, «Cavity ring-down absorption and laser-induced fluorescence for quantitative measurements of CH

- radicals in low-pressure flames,» *Applied Physics B*, vol. 78, pp. 93-102, 2004.
- [69] P. Zalicki et R. Zare, «Cavity Ring-Down Spectroscopy for Quantitative Absorption Measurements,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 102, p. 2708, 1995.
- [70] A. P. Yalin et R. N. Zare, «Effect of Laser Lineshape on the Quantitative Analysis of Cavity Ring-Down Signals,» *Laser Physics*, vol. 12, pp. 1065-1072, 2002.
- [71] S. Cheskis, I. Derzy, V. Lozovsky, A. Kachanov et D. Romanini, «Cavity Ring-Down Spectroscopy of OH Radicals in a Low Pressure Flame,» *Applied Physics B*, vol. 66, p. 377, 1998.
- [72] X. Mercier, P. Jamette, J. Pauwels et P. Desgroux, «Absolute CH Concentration Measurements by Cavity Ring-Down Spectroscopy in an Atmospheric Diffusion Flame,» *Chemical Physics Letters*, vol. 305, p. 334, 1999.
- [73] A. E. Siegman, *Lasers*, California: University Science Books, 1986.
- [74] A. McIlroy et J. Jeffries, «Cavity Ring-Down Spectroscopy for Concentration Measurements,» chez *Applied Combustion Diagnostics*, J. J. Kohse-Höinghaus K., Éd., New York, Taylor and Francis, 2002, pp. 98-127.
- [75] N. Lamoureux, H. El Merhubi, X. Mercier, J. Pauwels et P. Desgroux, «HCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame at 1036 nm using pulsed CRDS technique,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, pp. 3557-3564, 2013b.
- [76] T. Bohm, N. Ditzian, G. Peiter, H. R. Volpp, S. Cheskis et J. Wolfrum, «Absolute radical concentration measurements in low-pressure H₂/O₂ flames during the combustion of graphite,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, p. 2131–2139, 2005.
- [77] S. V. Naik et N. M. Laurendeau, «Measurements of absolute CH concentrations using cavity ring-down spectroscopy and linear laser-induced fluorescence in laminar, counter-flow partially premixed and non-premixed flames at atmospheric pressure,» *Applied Optics*, vol. 43, pp. 5116-5125, 2004.
- [78] D. Halmer, G. Basum, P. Hering et M. Mürtz, «Fast exponential fitting algorithm

- for real-time instrumental use,» *Review of Scientific instruments*, vol. 75, pp. 2187-2191, 2004.
- [79] C. V. Raman et K. S. Krishnan, «The Production of New Radiations by Light Scattering Part I,» *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 122, pp. 23-39, 1929.
- [80] G. W. Faris et M. J. Dyer, «Raman-shifting ArF excimer laser radiation for vacuum vacuum ultraviolet multiphoton spectroscopy,» *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 10, pp. 2273-2286, 1993.
- [81] K. Rensberger, J. Jeffries, R. Copeland, K. Kohse-Höinghaus, M. Wise et D. Crosley, «Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames,» *Appl. Opt.*, vol. 28, pp. 3556-3566, 1989.
- [82] I. Namer et R. W. Schefer, «Error estimates for Rayleigh scattering density and temperature measurements in premixed flames,» *Experiments in Fluids*, vol. 3, pp. 1-9, 1985.
- [83] W. Kreutner, W. Stricker et T. Just, «Temperature Measurements in Flames by Laser Raman Techniques,» *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 87, p. 1045–1048, 1983.
- [84] R. L. Farrow, P. L. Mattern et L. A. Rahn, «Comparison between CARS and corrected thermocouple temperature measurements in a diffusion flame,» *Applied Optics*, vol. 21, pp. 3119-3125, 1982.
- [85] A. Fateev et S. Clausen, «In situ Gas Temperature Measurements by UV-Absorption Spectroscopy,» *Int J Thermophys*, vol. 30, p. 265–275, 2009.
- [86] A. O. Vydrov, J. Heinze, M. Dillmann, U. E. Meier et W. Stricker, «Laser-induced fluorescence thermometry and concentration measurements on NO A-X (0-0) transitions in the exhaust gas of high pressure CH₄/air flames,» *Appl. Phys. B*, vol. 61, pp. 409-414, 1995.
- [87] A. Hartlieb, B. Atakan et K. Kohse-Höinghaus, «Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames,» *Applied Physics B*, vol. 70,

p. 435–445, 2000.

- [88] L. Gasnot, Application du Couplage de la Fluorescence Induite par Laser et de la Chromatographie à l'Etude de la Formation de NO dans des Flammes Basse Pression Méthane/Air., Lille: Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.
- [89] P. Desgroux, L. Gasnot, J. F. Pauwels et L. R. Sochet, «Correction of LIF temperature measurements for laser absorption and fluorescence trapping in a flame,» *Applied Physics B*, vol. 61, pp. 401-407, 1995.
- [90] M. Tamura, J. Luque, J. Harrington, P. Berg, G. Smith, J. Jeffries et D. Crosley, «Laser-induced fluorescence of seeded nitric oxide as a flame thermometer,» *Applied Physics B*, vol. 66, p. 503–510, 1998.
- [91] H. Kronemayer, P. Ifeacho, C. Hecht, T. Dreier, H. Wiggers et C. Schulz, «Gas-temperature imaging in a low-pressure flame reactor for nano-particle synthesis with multi-line NO-LIF thermometry,» *Applied Physics B*, vol. 88, pp. 373-377, 2007.
- [92] R. Joklik et J. Daily, «Two-line atomic fluorescence temperature measurement in flames: an experimental study,» *Applied Optics*, vol. 21, pp. 4158-4162, 1982.
- [93] J. Hult, I. Burns et C. Kaminski, «Two-line atomic fluorescence flame thermometry using diode lasers,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, p. 1535–1543, 2005.
- [94] I. Burns, X. Mercier, M. Wartel, R. Chrystie, J. Hult et C. Kaminski, «A method for performing high accuracy temperature measurements in low-pressure sooting flames using two-line atomic fluorescence,» *P Combust Inst*, vol. 33, pp. 799-806, 2011.
- [95] R. Gillette et E. Eyster, «The fundamental rotation-vibration band of Nitric Oxide,» *Physical Review*, vol. 56, pp. 1113-1119, 1939.
- [96] D. Heard, J. Jeffries, G. Smith et D. Crosley, «LIF measurements in methane/air flames of radicals important in prompt-NO formation,» *Combustion and Flame*, vol.

88, pp. 137-148, 1992.

- [97] C. Schulz, V. Sick, J. Heinze et W. Stricker, «Laser-induced-fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames with A–X(0, 2) excitation,» *Applied Optics*, vol. 36, pp. 3227-3232, 1997.
- [98] O. Powell, P. Papas et C. Dreyer, «Flame structure measurements of NO in premixed hydrogen-nitrous oxide flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, p. 1053–1062, 2011.
- [99] A. Sepman, S. Abtahizadeh, A. Mokhov, J. van Oijen, H. Levinsky et L. de Goey, «Numerical and experimental studies of the NO formation in laminar coflow diffusion flames on their transition to MILD combustion regime,» *Combustion and Flame*, vol. 160, pp. 1364-1372, 2013.
- [100] B. Li, Y. He, Z. Li et A. Konnov, «Measurements of NO concentration in NH₃-doped CH₄ + air flames using saturated laser-induced fluorescence and probe sampling,» *Combustion and Flame*, vol. 160, p. 40–46, 2013.
- [101] P. Krupenie, «The Spectrum of Molecular Oxygen,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, pp. 423-534, 1972.
- [102] W. Partridge, Jr., M. Klassen, D. Thomsen et N. Laurendeau, «Experimental assessment of O₂ interferences on laser-induced fluorescence measurements of NO in high-pressure, lean premixed flames by use of narrow-band and broadband detection,» *Applied Optics*, vol. 34, pp. 4890-4904, 1996.
- [103] J. Reisel et N. Laurendeau, «Quantitative LIF Measurements of Nitric Oxide in Laminar High-Temperature Flames,» *Energy & Fuels*, vol. 8, pp. 1115-1122, 1994.
- [104] L. Pillier, C. Moreau, X. Mercier, J. Pauwels et P. Desgroux, «Quantification of stable minor species in confined flames by cavity ring-down spectroscopy : application to NO,» *Applied Physics B*, vol. 74, pp. 427-434, 2002.
- [105] S. Zabarnick, «Laser-Induced Fluorescence Diagnostics and Chemical Kinetic Modeling of a CH₄/NO₂/O₂ Flame at 55 Torr,» *Combustion and flame*, vol. 85, pp. 27-50, 1991.

- [106] T. Etzkorn, S. Muris, J. Wolfrum, C. Dembny, H. Bockhorn, P. Nelson, A. Attia-Shahin et J. Warnatz, «Destruction and formation of NO in low pressure stoichiometric CH₄/O₂ flames,» *Twenty-Fourth Symposium on Combustion*, vol. 24, p. 925–932, 1992.
- [107] B. Williams et J. Fleming, «Comparative species concentrations in CH₄/O₂/Ar flames doped with N₂O, NO, and NO₂,» *Combustion and flame*, vol. 98, pp. 93-106, 1994.
- [108] B. Williams et L. Pasternack, «The effect of nitric oxide on premixed flames of CH₄, C₂H₆, C₂H₄, and C₂H₂,» *Combustion and flame*, vol. 111, pp. 87-110, 1997.
- [109] A. Hirano et M. Tsujishita, «Visualization of CN by the use of planar laser-induced fluorescence in a cross section of an unseeded turbulent CH₄-air flame,» *Applied optics*, vol. 33, pp. 7777-7780, 1994.
- [110] M. Branch, M. Sadeqi, A. Alfarayedhi et P. Van Tiggelen, «Measurments of the structure of laminar, premixed flames of CH₄/NO₂/O₂ et CH₂O/NO₂/O₂ mixtures,» *Combustion and flame*, vol. 83, pp. 228-239, 1991.
- [111] S. Zabarnick, «A comparaisn of CH₄/NO/O₂ and CH₄/N₂O flames by LIF diagnostics and chemical modeling,» *Combustion Sciences and Technology*, vol. 83, pp. 115-134, 1992.
- [112] W. Juchmann, H. Latzel, D. Shin, D. Peiter, T. Dreier, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, R. Lindstedt et K. Leung, «Absolute radical concentration measurements and modeling of low pressure CH₄/O₂/NO flames,» *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 469-476, 1998.
- [113] I. Rahinov, N. Ditzian, V. Lozovsky et S. Cheskis, «Intracavity laser absorption spectroscopy measurements of CN using red system A-X. Simultaneous observation of CN, NH₂, HNO and 1CH₂ in low pressure hydrocarbon flames doped with nitrogen oxides,» *Chemical physics letters*, vol. 352, pp. 169-175, 2002.
- [114] X. Mercier, L. Pillier, A. El Bakali, M. Carlier, J.-F. Pauwels et P. Desgroux, «NO Reburning Study Based on Species Quantification Obtained by Coupling LIF and Cavity Ring-Down Spectroscopy,» *Faraday Discussions of The Chemical Society*,

- vol. 119, pp. 305-319, 2001a.
- [115] X. Mercier, L. Pillier, J. Pauwels et P. Desgroux, «Quantitative measurement of CN radical in a low-pressure methane/air flame by cavity ring-down spectroscopy,» *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, pp. 965-972, 2001c.
- [116] J. Luque, J. Jeffries, G. Smith, D. Crosley et J. Scherer, «Combined cavity ringdown absorption and laser-induced fluorescence Imaging measurements of CN (B-X) and CH (B-X) in low pressure CH₄-O₂-N₂ and CH₄-NO-O₂-N₂ flames,» *Combustion and flame*, vol. 126, pp. 1725-1735, 2001.
- [117] R. Klein-Douwel, J. Schermer et J. Ter Meulen, «CN distribution in flame deposition of diamond and its relation to the growth rate, morphology, and nitrogen incorporation of the diamond layer,» *Diamond and Related Materials*, vol. 7, p. 1118-1132, 1998.
- [118] G. De Soete, «Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen,» *Symp. (int) Combust.*, vol. 15, pp. 1093-1102, 1975.
- [119] A. Goldman, I. Rahinov, S. Cheskis, B. Löhden, S. Wexler, K. Sengstock et V. Baev, «Fiber laser intracavity absorption spectroscopy of ammonia and hydrogen cyanide in low pressure hydrocarbon flames,» *Chemical Physics Letters*, vol. 423, p. 147-151, 2006.
- [120] A. Awtry et J. Miller, «Development of a cw-laser-based cavity-ringdown sensor aboard a spacecraft for trace air constituents,» *Applied physics B*, vol. 75, pp. 255-260, 2002.
- [121] S. Gersen, A. Mokhov et H. Levinsky, «Diode laser absorption measurement and analysis of HCN in atmospheric-pressure, fuel-rich premixed methane/air flames,» *Combustion and Flame*, vol. 155, p. 267-276, 2008.
- [122] A. Sepman, A. Mokhov et H. Levinsky, «The effects of the hydrogen addition on the HCN profiles in fuel-rich-premixed, burner-stabilized C₁-C₃ alkane flames,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 36, pp. 13831-13837, 2011.

- [123] A. Smith, S. Coy, W. Klemperer et K. Lehmann, «Fourier transform spectra of overtone bands of HCN from 5400 to 15100 cm^{-1} ,» *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 134, pp. 134-153, 1989a.
- [124] GEISA, «Spectroscopic Database,» [En ligne]. Available: <http://ether.ipsl.jussieu.fr/etherTypo/?id=950&L=0>.
- [125] D. Romanini et K. Lehmann, «Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta,» *J. Chem. Phys.*, vol. 99, pp. 6287-6301, 1993.
- [126] J. Miller, A. Awtry, M. Moses, A. Jewel et E. Wilson, «Measurements of hydrogen cyanide and its chemical production rate in a laminar methane/air, non-premixed flame using cw cavity ringdown spectroscopy,» *Proceedings of the combustion institute*, vol. 29, pp. 2203-2209, 2002.
- [127] R. Kee, J. Grcar, M. Smooke et J. Miller, «A fortran program for modelling steady laminar one-dimensional premixed flames,» Sandia report SAND85-8240, 1985.
- [128] R. Kee, F. Rupley et J. Miller, «Chemkin-II: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics,» Sandia report SAND89-8009B, 1989.
- [129] N. Lamoureux, X. Mercier, J. Pauwels et P. Desgroux, «NCO quantitative measurement in premixed low pressure flames by combining LIF and CRDS techniques,» *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, pp. 5346-5353, 2011.

Application de diagnostics spectroscopiques pour la mesure d'espèces clés impliquées dans la formation du NO précoce dans des flammes de prémélange à basse pression

Depuis les travaux de chimie théorique de Moskaleva et Lin (2000), il est connu que le radical NCN est le produit de la réaction d'initiation $\text{CH} + \text{N}_2$ du NO précoce dans les flammes. Dans le cadre de l'ANR NO-mecha, cette thèse avait pour but d'étendre la base de données expérimentales initiale (comprenant les profils de CH et NCN) dans différentes flammes stabilisées à basse pression (5.3 kPa), aux espèces NO, HCN et CN impliquées dans le processus de formation du NO-précoce afin de valider à terme un sous mécanisme cinétique.

Lors de ce travail, les mesures de fractions molaires ont été mesurées in situ (pour les espèces labiles) et ex situ (HCN) en combinant deux méthodes de spectroscopie laser. La fluorescence induite par laser (LIF) permet de mesurer les profils relatifs d'espèce directement dans la flamme. Cette technique permet de mesurer la température à partir de la distribution de population rotationnelle de NO. Les mesures par LIF sont calibrées par une méthode des ajouts dosés (NO) ou par une méthode d'absorption (CN). La technique d'absorption retenue est le Cavity Ringdown Spectroscopy (CRDS) qui repose sur la mesure du temps de vie d'une impulsion laser au sein d'une cavité optique. La mesure du profil de HCN a été réalisée de façon tout à fait originale après extraction des gaz vers une cellule CRDS externe à 1036 nm.

Les études portent sur cinq flammes (de richesse comprise entre 0.8 et 1.25) de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ dont une dopée par N_2O .

Les résultats expérimentaux sont comparés à la simulation cinétique réalisée avec le code Chemkin/Premix et le mécanisme GDFkin[®]3.0_NCN, montrant dans l'ensemble un accord satisfaisant.

Application of spectroscopic diagnostics to measure species involved in the formation of prompt NO in low pressure premixed flames

Since the work of theoretical chemistry by Moskaleva and Lin (2000), it is known that the NCN radical is the product of the initiation reaction $\text{CH} + \text{N}_2$ of prompt NO in flames. Under the ANR NO-mecha program, the objective of this thesis was to extend in different flames stabilized at low pressure (5.3 kPa), the initial experimental database (including CH and NCN profiles) to the species NO, HCN and CN involved in the prompt NO formation in order to validate a kinetic mechanism.

In this work, measurements of mole fractions were measured in situ (for labile species) and ex situ (HCN) by combining two methods of laser spectroscopy. The laser induced fluorescence (LIF) is used to measure profiles of species directly in the flame. This technique is used to measure the temperature from the rotational population distribution of NO. The LIF measurements are calibrated by a method of standard additions (NO) or by absorption (CN). The adopted absorption technique is the Cavity Ringdown Spectroscopy (CRDS) based on the measurement of the lifetime of a laser pulse in an optical cavity. Measurement of HCN profile was carried out using an original method after gas extraction to an external CRDS cell at 1036 nm.

The studies focused on five premixed flames of $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ (richness comprised between 0.8 and 1.25) with a doped flame by N_2O .

The experimental results are compared with the kinetic simulation using the Chemkin/Premix code and the GDFkin[®]3.0_NCN mechanism, showing an overall satisfactory agreement.