

N° d'ordre 41609

# THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université Lille 1 Sciences et Technologies

Par

Thomas MOUTON

Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

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

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

## **Analyse des processus de nucléation et de croissance des particules de suie dans des flammes par fluorescence induite par laser en jet froid appliquée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et par incandescence induite par laser**

Soutenue le 1<sup>er</sup> Décembre 2014 devant la commission d'examen

G. LEGROS	Maître de Conférences, IJLRA, Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
T. PINO	Chargé de Recherche CNRS, ISMO, Université Paris Sud	Rapporteur
F. BATTIN-LECLERC	Directrice de Recherche CNRS, LRGP, Université de Lorraine	Examinatrice
I. SIMS	Professeur, IPR, Université de Renne 1	Examinateur
P. DESGROUX	Directrice de Recherche CNRS, PC2A, Université de Lille 1	Directrice
X. MERCIER	Chargé de Recherche CNRS, PC2A, Université de Lille 1	Encadrant
R. LEMAIRE	Maître de Conférences, DEI, Ecole des Mines de Douai	Membre invité



## Remerciements

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de juger mon travail de thèse et de leur présence lors de ma soutenance.

J'exprime ma reconnaissance à Jean-François Pauwels, directeur du laboratoire lors de mon arrivée, ainsi qu'à Laurent Gasnot, directeur actuel du PC2A.

Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse, Pascale Desgroux, pour m'avoir prodigué de précieux conseils, pour sa grande culture scientifique ainsi que son regard critique vis-à-vis des résultats obtenus.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à mon encadrant de thèse, Xavier Mercier, pour ses grandes compétences techniques, les moments de galère partagés, sa bonne humeur ainsi que son aide et son soutien au cours de ce long périple. Et je tiens à le repreciser : non, je ne suis pas ronchon !

Ma reconnaissance va aussi à l'ensemble des techniciens et ingénieurs du labo pour leur grande aide, mais aussi pour leur bonne humeur et leurs conseils. Ainsi, merci à Pascal, Olivier, Jean-Jacques, Sadio, Sébastien<sup>3</sup>, sans oublier Patrick ! Une dédicace spéciale aux trois drôles de dames du labo : Béatrice, Valérie, et Sylvie pour les excellents moments passés en leur compagnie.

Je tiens à remercier les étudiants, thésards et post-doc rencontrés au laboratoire. A mes compagnons de longue date : Dam et Gui pour leurs six ans de bons et loyaux services, à mon colloc' d'un temps Khanh-le guerrier du bonheur, à Hilal, Pat', Sympho, Michael, Momo, Amir, Amad, Marame, Marion<sup>2</sup>, Pauline, Maxence et à tous les autres avec qui j'ai partagé de très bons moments.

Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien indéfectible.



# Sommaire

<b>Table des symboles, abréviations et acronymes .....</b>	<b>v</b>
--	----------

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## **Chapitre I : Mécanismes de formation des particules de suie dans les flammes .....**

1. Particules de suie : structure et morphologie.....	5
2. Mécanisme de formation et croissance des particules de suie dans les flammes .....	7
2.1. Formation du premier noyau aromatique .....	7
2.1.1 Voie en C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> .....	8
2.1.2 Voie en C <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> .....	8
2.1.3 Voie en C <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> .....	9
2.2. Croissance en taille des HAPs.....	9
2.2.1 Mécanisme HACA.....	9
2.2.2 Mécanisme PAC .....	10
2.2.3 Mécanisme MAC.....	11
2.2.4 Autres mécanismes de croissance des HAPs .....	11
2.3. Phase de nucléation, formation des premières particules de suie .....	13
2.4. Croissance de surface et vieillissement des particules .....	14
2.5. Coagulation et agglomération des suies .....	14
3. Etat des lieux des connaissances sur la phase de nucléation de suie dans les flammes .....	16
3.1. Stabilité thermodynamique des HAPs et de leurs dimères en conditions de flamme .....	16
3.2. Etudes spectroscopiques .....	19
3.3. Détermination de la distribution de taille des suies et de leurs précurseurs.....	22
3.4. Etudes par spectrométrie de masse des particules et précurseurs.....	25

## **Chapitre II : Fluorescence et incandescence induite par laser : principes d'utilisation .....**

1. La fluorescence induite par laser appliquée à l'étude des HAPs .....	33
1.1. Principe de la fluorescence induite par laser (LIF).....	35
1.1.1 Temps de vie radiatif et effectif .....	35
1.1.2 Cinétique de fluorescence .....	36
1.1.3 Signal de fluorescence.....	40
1.2. Spécificités et caractéristiques spectrales des HAPs .....	42
1.3. Bibliographie sur la spectroscopie des composés étudiés .....	44

1.3.1 Naphtalène (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ).....	44
1.3.2 Pyrène (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ).....	46
1.3.3 Fluoranthène (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ).....	49
1.3.4 Benzo[e]pyrène (C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ).....	53
2. Incandescence induite par laser et propriétés optiques des suies .....	56
2.1. Principe de l'incandescence induite par laser (LII) .....	56
2.1.1 Equilibre énergétique.....	56
2.1.2 Expression du signal de LII.....	60
2.2. Principe de la LII à deux couleurs d'émission (2C-LII) .....	62
2.3. Propriétés optiques des particules de suie .....	63
2.4. Variations de la valeur de E(m) .....	67

### **Chapitre III : Présentation des dispositifs expérimentaux .....73**

1. Brûleur basse-pression et dispositifs annexes.....	73
2. Dispositif expérimental de LIF en jet froid pour l'étude des flammes basse-pression de méthane .....	74
2.1. Système de génération de concentrations variables en HAPs .....	76
2.2. Système d'injection des gaz et chambre d'analyse .....	76
2.2.1 Lignes de transfert .....	76
2.2.2 La buse d'injection .....	77
2.2.3 La chambre d'analyse.....	77
2.3. Dispositif d'excitation laser .....	78
2.3.1 La source laser .....	78
2.3.2 Le dispositif optique d'excitation.....	79
2.4. Dispositif de collection de la fluorescence.....	80
2.4.1 Le spectromètre.....	80
2.4.2 Le photomultiplicateur et l'oscilloscope .....	81
2.4.3 La caméra ICCD.....	82
2.4.4 Le dispositif optique de collection .....	83
2.4.5 Fonction de transmission du système de collection .....	84
3. Dispositif expérimental de LII pour l'étude des flammes basse-pression de méthane.....	85
3.1. Dispositif expérimental d'acquisition des signaux temporels LII.....	85
3.1.1 Le système d'excitation.....	85
3.1.2 Le système de collection .....	86
3.2. Dispositif expérimental d'acquisition des spectres d'émission .....	87
3.3. Correction des spectres acquis et détermination des fonctions de transmission des dispositifs expérimentaux.....	89
3.3.1 Matériel utilisé et principe .....	89

3.3.2 Détermination des fonctions de transmission des dispositifs expérimentaux de LII .....	91
4. Dispositif expérimental pour l'étude par LII des flammes atmosphériques d'éthylène.....	93
4.1. Brûleur et conditions de stabilisation des flammes.....	94
4.2. Système d'excitation .....	94
4.3. Système de collection.....	95
<b>Chapitre IV : Développement et optimisation du dispositif de LIF en jet froid .....</b>	<b>97</b>
1. Couplage du jet supersonique à la fluorescence induite par laser .....	97
1.1. Théorie du jet supersonique .....	97
1.1.1 Définition et caractérisation.....	97
1.1.2 Régime hydrodynamique .....	98
1.1.3 Modèle de conduction thermique .....	99
1.2. Intérêts de la LIF en jet froid pour la mesure des HAPs.....	102
2. Influence de la température initiale sur la capacité de refroidissement du jet supersonique .....	106
2.1. Résultats expérimentaux.....	106
2.1.1 Conditions expérimentales.....	106
2.1.2 Spectres obtenus .....	108
2.2. Détermination des températures de refroidissement du naphthalène par modélisation spectrale.....	111
3. Calibrage des signaux LIF par la méthode des ajouts dosés .....	121
3.1. Principe de la méthode.....	121
3.2. Détermination de la concentration de l'espèce prélevée dans la flamme.....	123
3.2.1 Calcul de la fraction molaire ajoutée au prélèvement .....	123
3.2.2 Calcul de la fraction molaire de l'espèce dans la flamme.....	124
3.3. Pressions de vapeur théoriques des HAPs .....	125
<b>Chapitre V : Résultats expérimentaux et analyse .....</b>	<b>129</b>
1. Etude expérimentale par incandescence induite par laser des particules de suie .....	131
1.1. Caractérisation des premières particules de suie formées dans les flammes basse-pression de méthane .....	131
1.1.1 Décroissances temporelles et courbes de fluence.....	132
1.1.2 Analyse des spectres d'émission.....	137
1.2. Analyse des particules de suie formées dans les flammes atmosphériques d'éthylène par LII à deux couleurs d'émission.....	140
2. Modélisation des signaux de décroissance temporelle LII .....	145
2.1. Méthodologie et données d'entrée du modèle .....	145
2.2. Résultats et discussion.....	147
3. Méthodologie d'obtention des profils quantifiés de HAPs par LIF en jet froid.....	151

3.1. Conditions expérimentales .....	151
3.2. Etude spectroscopique du fluoranthène et du benzo[e]pyrène .....	152
3.2.1 Fluoranthène .....	152
3.2.2 Benzo[e]pyrène.....	155
3.3. Validation de la sélectivité de la méthode .....	156
3.4. Calibrage des signaux et obtention des profils expérimentaux.....	159
4. Résultats et analyse .....	162
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>169</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>173</b>

# Table des symboles, abréviations et acronymes

---

## Abréviations et Acronyme

---

2C-LII	Two-Color Laser Induced Incandescence
AFM	Atomic Force Microscopy
b[a]p	Benzo[a]pyrène
b[e]p	Benzo[e]pyrène
CARS	Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CRDS	Cavity Ring Down Spectroscopy
DCM	4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4 <i>H</i> -pyran
DMA	Differential Mobility Analyser
EtOH	Ethanol
FTIR	InfraRouge à Transformée de Fourier (Fourier transform InfraRed spectroscopy)
FWHM	Largeur spectrale à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)
GCMS	Gaz Chromatography-Mass Spectrometry
HACA	Hydrogen Abstraction/Acetylene Addition (mécanisme)
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HIM	Helium-Ion Microscopy
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
IC	Conversion Interne (Internal Conversion)
ICCD	Intensified Couple Charge Device
IGAC	International Global Atmospheric Chemistry Project
interVR	Relaxation Vibrationnelle Intermoléculaire (Intermolecular Vibrational Relaxation)
ISC	Croisement Intersystème (InterSystem Crossing)
JCLIF	Fluorescence Induite par Laser en Jet Froid (Jet-Cooled Laser Induced Fluorescence)
LD/LI/TOFMS	Laser Desorption/Laser Ionization/ Time of Flight Mass Spectrometry
LIF	Fluorescence Induite par Laser (Laser Induced Fluorescence)
LII	Incandescence Induite par Laser (Laser Induced Incandescence)
LMMS	Laser Microprobe Mass Spectrometry
MAC	Méthyl Addition/Cyclisation (mécanisme)

MeOH	Methanol
NOC	Composé nano-organique (Nano-Organic Compound)
PAC	Phényl Addition/Cyclisation (mécanisme)
PI	PhotoIonisation
PIAMS	PhotoIonisation Aerosol Mass Spectrometry
PIMS	PhotoIonisation Mass Spectrometry
PM	Photomultiplicateur
RDG	Théorie de Rayleigh-Debye-Gans
RDG-PFA	Théorie de Rayleigh-Debye-Gans appliquée aux Agrégats Fractaux Polydisperses
RDM	régulateur de débit massique
Rh	Rhodamine
S/B	Rapport signal sur bruit
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TEM	Microscopie Electronique à Transmission (Transmission Electron Microscopy)
TLAF	Two Line Absorption Fluorescence
TPD	Thermocouple Particle Densitometry
UV	Ultraviolet

---

## Constantes

---

$N_A$	Nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ molécule.mol <sup>-1</sup> )
$k_b$	Constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup> )
$c$	Vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$ m.s <sup>-1</sup> )
$h$	Constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)
$R$	Constante des gaz parfait ( $8,314$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann ( $5.67 \cdot 10^{-18}$ W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-4</sup> )

---

## Symboles

---

$A$	Aire de la section du faisceau laser ( $m^2$ )
$C_p$	Chaleur spécifique ( $J.Kg^{-1}.K^{-1}$ )
$D$	Diamètre d'une lentille (m)
$D$	Débit volumique ( $m^3.s^{-1}$ )
$d_0$	Diamètre d'ouverture de l'orifice du jet (m)
$D_f$	Dimension fractale (sans dimension)
$d_g$	diamètre de giration (m)
$dm/dt$	Masse perdue par la particule pendant l'intervalle de temps dt ( $Kg.s^{-1}$ )
$d_p$	Diamètre moyen des particules primaires de suie (m)
$E$	Energie laser par pulse (J)
$E(m)$	Fonction d'absorption des particules de suie (sans unité)
$f$	Focale d'une lentille (m)
$F$	Fluence ou densité énergétique laser ( $J.m^{-2}$ )
$F(m)$	Fonction de diffusion des particules de suie (sans unité)
$f_b$	Facteur de Boltzmann
$f_v$	Fraction volumique de suie (sans dimension)
$f_v^\infty$	Fraction volumique de suie maximale (sans dimension)
$G$	Efficacité de collection du système optique (sans unité)
$g$	Fonction de recouvrement spectral entre la raie laser et l'absorbant ( $Hz^{-1}$ )
$I_0$	Irradiance spectrale centrale du laser ( $W.m^{-2}$ )
$k$	Partie imaginaire de l'indice de réfraction $m$ (sans unité)
$K_{abs}$	Coefficient d'absorption de la particule ( $m^{-1}$ )
$k_{abs}$	Coefficient d'absorption de l'espèce ( $m^3.J^{-1}.s^{-2}$ )
$k_{coll}$	Taux de relaxation par collision (quenching) ( $s^{-1}$ )
$\tilde{k}_{coll,i}$	Coefficient de collision bimoléculaire avec un partenaire collisionnel (i)
$K_{diff}$	Coefficient de diffusion de la particule ( $m^{-1}$ )
$k_{em}$	Coefficient d'émission stimulée de l'espèce ( $m^3.J^{-1}.s^{-2}$ )
$K_{ext}$	Coefficient d'extinction de la particule ( $m^{-1}$ )
$K_f$	Préfacteur fractal (particules. $m^{-3}$ )
$k_{fluor}$	Taux de relaxation par fluorescence ( $s^{-1}$ )
$k_I$	Taux d'ionisation ( $s^{-1}$ )
$k_{IC}$	Taux de relaxation par conversion interne ( $s^{-1}$ )
$k_{ISC}$	Taux de relaxation par croisement intersystème ( $s^{-1}$ )

$k_{nr}$	Taux de relaxation par processus non radiatifs ( $s^{-1}$ )
$k_p$	Taux de prédissociation ( $s^{-1}$ )
$k_{phos}$	Taux de relaxation par phosphorescence ( $s^{-1}$ )
$k_r$	Taux de relaxation par processus radiatifs ( $s^{-1}$ )
$K_{SG}$	Constante de croissance de surface des suies ( $s^{-1}$ )
$K_T$	Coefficient de transfert de chaleur ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )
$k_{VR}$	Taux de relaxation par redistribution vibrationnelle ( $s^{-1}$ )
$m$	Indice de réfraction complexe d'une particule (sans unité)
$M$	Nombre de mach (sans unité)
$M$	Masse molaire de l'espèce ( $Kg.mol^{-1}$ )
$M$	Emittance d'un corps noir ( $W.m^{-2}$ )
$m_p$	Masse de la particule ( $Kg$ )
$M_s$	Masse molaire du carbone solide ( $kg.mol^{-1}$ )
$N$	Densité de population de l'état rovibronique initial ( $molécule.m^{-3}$ )
$n$	Partie réelle de l'indice de réfraction $m$ (sans unité)
$N^*$	Densité de population de l'état vibronique excité ( $molécule.m^{-3}$ )
$N_0$	Densité de population de l'espèce avant excitation laser ( $molécule.m^{-3}$ )
$n_o$	Indice de réfraction du milieu (sans unité)
$n_i$	Nombre de mole de l'espèce $i$ ( $mol$ )
$N_a$	Nombre d'agrégats par unité de volume ( $m^{-3}$ )
$N_{coll,i}$	Concentration du partenaire de collision ( $molécule.m^{-3}$ )
$N_m$	Nombre de monomères dans un agrégat
$N_p$	Nombre de particules par unité de volume ( $particules.m^{-3}$ )
$N_{stat}$	Densité de population de l'espèce lorsque l'état stationnaire est atteint ( $molécule.m^{-3}$ )
$N_T$	Densité de population totale de l'espèce ( $molécule.m^{-3}$ )
$ON$	Ouverture numérique (sans unité)
$P_0$	Pression initiale des gaz avant détente ( $Pa$ )
$P_i$	Pression partielle de l'espèce $i$
$P_{LII}$	Puissance émise par une particule ( $J.m^{-2}$ )
$P_{vap, sat}$	Pression de vapeur saturante ( $Pa$ )
$q$	Irradiance laser ( $W.m^{-2}$ )
$Q_{abs}$	Efficacité d'absorption de la particule
$Q_{conduction}$	Efficacité de conduction de la particule ( $m^{-1}$ )
$Q_{radiation}$	Efficacité de radiation de la particule ( $m^{-1}$ )
$Q_{sublimation}$	Efficacité de sublimation de la particule ( $m^{-1}$ )
$r$	Degré de liberté de rotation de la molécule

$r_p$	Rayon de la particule (m)
$T_0$	Température initiale des gaz avant détente (Pa)
$T_e$	Température du milieu extérieur (K)
TF	Fonction de transmission du dispositif expérimental de collection
$T_g$	Température des gaz (K)
$T_{orth}$	Température orthogonale (K)
$T_p$	Température de la particule (K)
$T_{rad}$	Température radiale (K)
$T_{rot}$	Température rotationnelle de la molécule (K)
$T_{vib}$	Température vibrationnelle de la molécule (K)
$U_{interne}$	Energie interne de la molécule (J)
$U_v$	Densité spectrale d'énergie ( $J.m^{-3}.s$ )
$U_v^s$	Densité spectrale d'énergie de saturation ( $J.m^{-3}.s$ )
V	Volume de collection ( $cm^3$ )
$v_g$	Vitesse locale d'écoulement des gaz ( $m.s^{-1}$ )
$v_s$	Vitesse locale de propagation du son ( $m.s^{-1}$ )
$x$	Paramètre de taille d'une particule (sans unité)
$X_i$	Fraction molaire de l'espèce i (sans unité)
$x_m$	Distance le long de l'axe du jet supersonique (m)
$f/\#$	Ouverture physique d'une fibre (sans unité)
$\alpha_T$	Coefficient d'accommodation thermique (sans unité)
$\gamma$	Grandissement (sans unité)
$\gamma$	Rapport de capacités calorifiques (sans unité)
$\varepsilon$	Coefficient d'émissivité des particules de suie (sans unité)
$\Delta_s H$	Chaleur latente de sublimation ( $J.mol^{-1}$ )
$\Delta\lambda_{em}$	Gamme spectrale d'émission (m)
$\zeta$	Grandeur réduite de distance (sans unité)
$\theta$	Demi-angle d'ouverture ( $^\circ$ )
$\lambda$	Longueur d'onde (m)
$\nu$	Nombre d'onde ( $m^{-1}$ )
$\Xi$	Paramètre source (sans unité)
$\xi$	Paramètre de couplage translationnel-rotationnel (sans unité)
$\rho_p$	Masse volumique de la particule ( $kg.m^{-3}$ )
$\sigma_{abs}$	Section efficace d'absorption ( $m^2$ )

$\tau$	Grandeur réduite de température (sans unité)
$\tau_{exp}$	Durée de vie de fluorescence (s)
$\tau_L$	Largeur temporelle du pulse laser (s)
$\tau_p$	Taux de pompage (s)
$\tau_r$	Durée de vie radiative (s)
$\phi$	Rendement quantique de fluorescence (sans unité)
$\phi$	Richesse du mélange combustible (sans unité)
$\varphi_{fluo}$	Flux de photons de fluorescence (photon.m <sup>-2</sup> )
$\Omega/4\pi$	Angle solide de collection (sans unité)

# Introduction

Les émissions de suie liées aux processus de combustion sont reconnues comme responsables de pathologies respiratoires et cardiovasculaires. En juin 2012, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé les gaz d'échappement des moteurs Diesel comme cancérigènes certains. Sur le plan environnemental, les particules de suie ont tendance à s'accumuler dans l'atmosphère ou à se déposer sur les neiges et glaciers. Leur impact sur le climat est associé à leur fort pouvoir absorbant. Ainsi, bien que la quantité totale de carbone noir libérée dans l'atmosphère soit difficile à évaluer ainsi que le forçage radiatif qui en découle, un article émanant de l'International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC) [1] estime que les émissions de suie seraient le second facteur anthropique, après le CO<sub>2</sub> et avant le méthane, impliqué dans le réchauffement climatique. Par ailleurs, les suies ne persistant que quelques jours dans l'atmosphère, contrairement au CO<sub>2</sub>, toute régulation visant à réduire les émissions de suie pourrait conduire à des résultats rapides sur le climat [2].

C'est pourquoi la recherche orientée vers la compréhension des mécanismes de formation des particules de suie dans les flammes présente un fort intérêt à la fois fondamental et environnemental.

A ce jour, les mécanismes de formation des particules de suie dans les flammes posent toujours de nombreuses questions. Bien que trois étapes principales aient été clairement identifiées (nucléation, croissance par coagulation/réactions de surface et agrégation), les paramètres cinétiques et thermodynamiques associés aux réactions de formation de ces particules sont encore affectés d'une large incertitude. En particulier, la phase de nucléation, qui conduit à la formation des particules primaires de suie (nuclei) à partir de molécules en phase gazeuse reste mal comprise. La plupart des modèles cinétiques [3] considèrent qu'elles sont formées via la coalescence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) gazeux. Cependant la nature des espèces mises en jeu est mal connue. C'est pourquoi des données expérimentales pertinentes sont indispensables afin d'aboutir à une meilleure compréhension du processus de nucléation des suies.

Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux expérimentaux ont été réalisés sur l'analyse de la phase de nucléation des suies et ont conduit à une meilleure compréhension de ce processus. Les voies réactionnelles les plus probables impliqueraient des structures tridimensionnelles, notamment des aromatiques reliés par des ponts aliphatiques, ou encore

des empilements de composés aromatiques (stacked PAHs) reliés entre eux via des liaisons de type Van der Waals, qui au-delà d'une masse critique condenseraient pour former le premier noyau de suie. Cependant, à l'heure actuelle, aucune identification directe des précurseurs mis en jeu n'a abouti. L'une des raisons est liée à la difficulté de réaliser des mesures quantitatives de HAPs et des particules de suie au voisinage de la zone de nucléation. L'utilisation de techniques sélectives et sensibles, adaptées à l'étude de ce milieu, comme les techniques laser, est donc requise.

Dans ce contexte, ce travail de thèse est ciblé sur cette interface entre phase gazeuse et phase condensée, suivant deux axes de travail. Le premier axe consiste en la détection des premières particules de suie formées et de l'analyse de leurs caractéristiques dans diverses flammes par Incandescence Induite par Laser (LII). Le second travail se focalise sur la détection de HAPs, tel le pyrène, benzo[e]pyrène ou le fluoranthène, de grand intérêt pour l'élaboration et l'optimisation des mécanismes chimiques. La mesure précise des profils de concentration de ces espèces pourrait permettre d'améliorer la compréhension des voies prépondérantes de formation des suies (mise en jeu de HAPs contenant des cycles à 5 carbones ou de HAPs purement benzéniques). Cet objectif sera rempli par l'utilisation d'une méthode spectroscopique spécifique: la Fluorescence Induite par Laser en Jet Froid (JC-LIF), technique mise au point au laboratoire récemment pour la quantification d'espèces aromatiques plus légères comme le benzène, le naphthalène ou le pyrène. Ainsi le couplage des deux techniques JC-LIF et LII permet de cerner cette zone de nucléation, avec un travail d'analyse amont (analyse des HAP) et aval (détection des jeunes suies).

Le manuscrit est divisé en 5 chapitres.

Le premier chapitre bibliographique présente le mécanisme de formation des particules de suie en condition de flamme et les études expérimentales menées pour l'analyse de la phase de nucléation des particules.

Le chapitre II développe le principe des techniques laser utilisées, i.e. la LII ainsi que la LIF et sa variante en jet froid pour la détection sélective et quantitative de HAPs. Une partie de ce chapitre est consacrée à l'étude bibliographique de la spectroscopie UV-visible des aromatiques étudiés (naphthalène, pyrène, fluoranthène et benzo[e]pyrène).

Nous décrivons dans le chapitre III les conditions des flammes étudiées ainsi que les dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour leur étude. L'essentiel des expériences a été

réalisé dans des flammes de prémélange méthane/oxygène/azote stabilisées à basse pression (200torr) et dont la richesse varie de 1,95 à 2,32.

Le chapitre IV est consacré à la technique JC-LIF. La JC-LIF repose sur la détection sélective et la mesure par LIF de HAPs après leur extraction de la flamme et leur refroidissement au sein d'un jet supersonique. Une partie importante de cette thèse a été consacrée à l'optimisation du dispositif déjà mis en œuvre dans une thèse précédente afin d'obtenir une plus grande sensibilité, par le biais d'une meilleure maîtrise du refroidissement des espèces ainsi que par l'amélioration du système de collection. Ce chapitre est divisé en deux parties. La première présente le principe du jet supersonique et les avantages du couplage de ce dispositif à la technique de LIF. La seconde partie, dédiée à la spectroscopie du naphthalène en jet froid, est focalisée sur l'impact spectral du paramètre de température d'injection des gaz avant leur refroidissement influant sur la sélectivité de la technique.

Le chapitre V est quant à lui dédié aux résultats expérimentaux obtenus pour l'analyse qualitative des processus de formation et de croissance des particules de suie, ainsi que la mesure quantitative des suies et des HAPs étudiés. Nous montrons que la technique LII est un outil très sensible permettant de « suivre » le processus de croissance des particules de suie au cours du temps c'est-à-dire le long de l'axe de la flamme. Grâce à cet outil nous avons pu montrer l'existence de flammes appelées « flammes de nucléation » dans lesquelles les particules de suie sont essentiellement formées par nucléation, sans subir de croissance de surface. Ces flammes d'un grand intérêt pour la modélisation cinétique ont fait l'objet d'une étude spécifique à basse pression et à pression atmosphérique. Cette dernière étude s'est effectuée en partenariat avec le département de « Combustion Physics » de l'Université de Lund, ce qui a conduit à la détermination de la taille des particules primaires observées à partir de la modélisation des signaux LII résolus en temps, c'est-à-dire de la phase de refroidissement des particules de suie après leur échauffement laser.

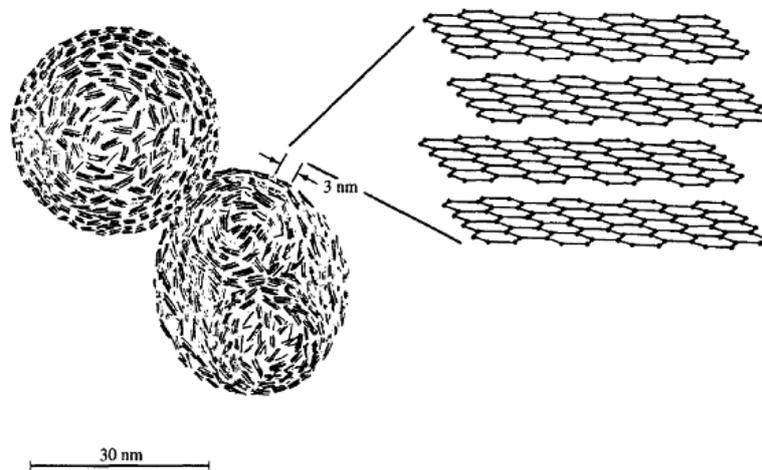
Ce mémoire se conclut sur les perspectives offertes par ce travail et les améliorations envisagées pour les dispositifs expérimentaux actuels.



# Chapitre I: Mécanismes de formation des particules de suie dans les flammes

## 1. Particules de suie : structure et morphologie

Les particules de suie résultent d'une combustion incomplète du combustible et leur formation est donc favorisée en milieu riche, i.e. en milieu faiblement oxydant, par réaction de combustion ou de pyrolyse à haute température. Les conditions du milieu (pression, température ou combustible) entraînent de fortes différences physiques sur la nature même des suies. Cependant certaines caractéristiques morphologiques restent communes. D'un point de vue macroscopique une particule de suie se compose d'un agrégat de particules primaires sphériques regroupées sous forme des chaînes ramifiées. Les atomes de carbone qui composent ces particules sont agencés en structure hexagonale (aromatiques) qui forment différentes couches superposées appelées plaquettes. Un groupe de 2 à 5 plaquettes forme alors une cristallite (2-3 nm de diamètre). Les particules primaires comportent environ un millier de cristallites [4]. La Figure I-1 présente la structure des particules de suie.



*Figure I-1 : Schéma de la microstructure interne des suies par Seinfeld et Pandis [4]. A gauche particules primaires de suie, à droite plaquettes.*

Ces particules de suie sont majoritairement composées de carbone, cependant leur surface spécifique importante (et variable selon le processus de combustion) les rendent susceptibles d'adsorber, ou d'interagir, via les sites réactionnels en surface, avec des molécules comme des espèces oxydées, des HAPs ou de l'eau [5].

La Figure I-2 présente un cliché de microscopie électronique d'un agrégat de suie:

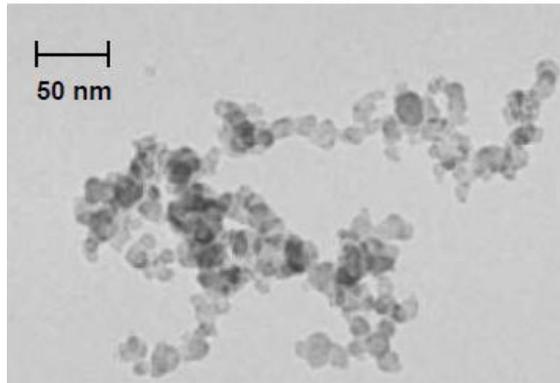


Figure I-2 : Imagerie par microscopie électronique à transmission d'un agrégat de suie [6].

Une description physique complète des agrégats de suie, dont les différences structurales peuvent être importantes, requiert la connaissance de nombreux termes :

- le nombre de particules par unité de volume  $N_p$
- la fraction volumique de suie  $f_v$
- la dimension fractale  $D_f$  qui est reliée à la compacité de l'agrégat de suie.
- le diamètre de giration  $d_g$  correspondant au diamètre équivalent d'une sphère de même masse et de même moment d'inertie que l'agrégat.
- le diamètre moyen des particules primaires constitutives de l'agrégat  $d_p$

Certains de ces paramètres peuvent être reliés entre eux via la loi de distribution statistique fractale [7] suivant l'Equation I.1 :

$$N_p = K_f \left( \frac{d_g}{d_p} \right)^{D_f} \quad \text{Equation I.1}$$

Une seconde loi permet quant à elle de relier la fraction volumique au nombre de particules, si l'on considère une distribution monodisperse, grâce à l'Equation I.2:

$$f_v = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_p^3 \cdot N_p \quad \text{Equation I.2}$$

De manière générale, les particules primaires possèdent une distribution en diamètres de type log-normale [8], dont un exemple est présenté sur la Figure I-3. Usuellement, les agrégats sont eux aussi considérés comme possédant une distribution log-normale, avec  $N_g$  et  $\sigma_g$  pour paramètres de taille et de largeur [9].

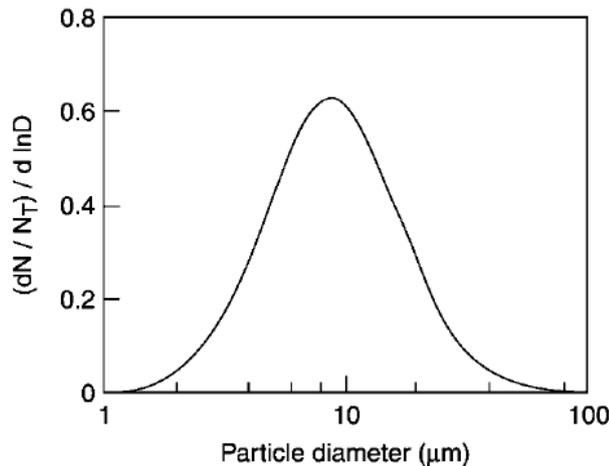


Figure I-3 : Présentation d'une loi log-normale d'après Finlayson-Pitts et Pitts [10].

## 2. Mécanisme de formation et croissance des particules de suie dans les flammes

La chimie de formation des HAPs et des suies dans les flammes est un domaine complexe qui nécessite encore à l'heure actuelle de nombreuses études pour aboutir à une compréhension fine et détaillée des nombreux mécanismes mis en jeu. Cependant le mécanisme général de formation admis est un mécanisme séquentiel scindé en plusieurs étapes :

- la création du premier cycle aromatique
- la formation des premiers hydrocarbures aromatiques polycycliques
- la phase de nucléation des particules de suie
- la phase de croissance des suies par coagulation et croissance de surface puis agglomération aboutissant à la formation d'agrégats de suie.

De nombreuses revues détaillées regroupant l'ensemble des connaissances sur le sujet ont déjà été publiées, comme celles de Richter [11], Frenklach [12] ou encore plus récemment McEnally [13].

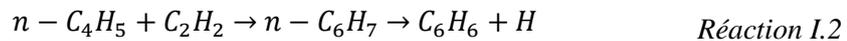
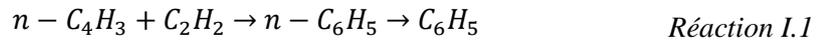
### 2.1. Formation du premier noyau aromatique

Le mécanisme de formation des particules de suie commence par la formation du premier cycle aromatique, c'est-à-dire la formation du benzène ( $C_6H_6$ ) et du phényle ( $C_6H_5$ ) [14] [15] [16]. Ces espèces se forment par recombinaisons radicalaires de fragments issus de la décomposition thermique de l'hydrocarbure utilisé. De nombreux travaux ont été mis en

œuvre pour déterminer les chemins réactionnels menant à leur formation. Evidemment, la voie réactionnelle dominante dépend des conditions de flamme (pression, température, hydrocarbure utilisé).

### 2.1.1 Voie en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>

Bittner et Howard [17] proposent une réaction de recombinaison radicalaire de l'acétylène avec le n-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> (*Réaction I.1*). Wang et Frenklach [18] proposent quant à eux l'addition de l'acétylène sur le radical 1-buten-3-yn-1-yl (*Réaction I.2*). Cole et al [14] montrent qu'il s'agit de la réaction dominante dans la formation du benzène et phényle dans une flamme de 1-3-butadiène à basse-pression.



Les radicaux n-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> et n-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> sont obtenus grâce aux radicaux éthynyle [15] et vinyle (*Réactions I.3-4*) [14] :



Westmoreland et al. [19] confirment ces résultats pour des flammes d'acétylène, et proposent d'ailleurs des chemins plus directs menant à la formation du benzène et du phényle (*Réactions I.5-6*) :



### 2.1.2 Voie en C<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>

La voie de recombinaison des radicaux de type C<sub>3</sub> s'appuie sur les travaux de Miller et Melius [20] (addition de deux radicaux propargyl, *Réaction I.7-8*) et Marinov et al. [21] (propargyl et allyle, *Réaction I.9*) :





Les radicaux  $C_3H_3$  et  $C_3H_5$  sont obtenus par addition de radicaux  $CH_x$  à l'acétylène [20]:



D'après McEnally, [13], ce mécanisme (*Réactions I.10-12*) est prépondérant dans le cas de la combustion du méthane (notre cas).

### ***2.1.3 Voie en $C_5$ - $C_1$***

La troisième voie majoritaire de formation du benzène est basée sur la réaction du radical cyclopentadienyl avec le méthane (*Réaction I.14*) [22]. Le radical  $C_5H_5$  provient de la recombinaison d'un radical propargyl avec l'acétylène (*Réaction I.13*) [12].



## **2.2. Croissance en taille des HAPs**

Il existe dans la littérature un certain nombre de mécanismes et de voies réactionnelles qui expliquent le mode de croissance en taille des HAPs. Les principaux mécanismes sont présentés dans cette partie.

### ***2.2.1 Mécanisme HACA***

Le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction / Acetylene Addition) a été introduit par Frenklach et Wang [23] en 1984. Ce mécanisme est constitué d'une répétition de deux séquences à savoir l'arrachement d'un hydrogène atomique à la molécule aromatique puis l'addition d'une molécule d'acétylène sur le radical formé. Cette addition crée une espèce chimiquement réactive qui va se stabiliser par cyclisation après la rupture d'une autre liaison C-H et ainsi libérer un nouvel atome H. Il se forme alors un nouveau cycle aromatique à

chaque séquence ce qui va conduire à la formation d'aromatiques de plus en plus lourds comme présenté sur la Figure I-4.

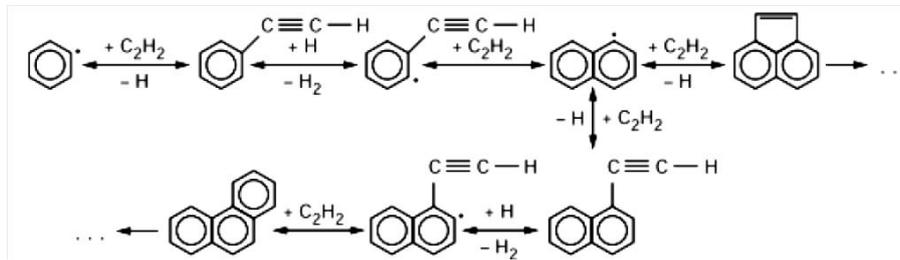


Figure I-4 : Schéma réactionnel pour la formation des HAP par le mécanisme HACA [23].

Toujours selon ces auteurs, une voie supplémentaire contribuant à la formation des composés aromatiques peut être initiée par le réarrangement des molécules à noyau aromatique simple (benzène et phényle). La réaction de ces molécules avec l'acétylène permet également ensuite la formation de HAPs. Ces mécanismes représentés sur la Figure I-4 et la Figure I-5 font consensus à l'heure actuelle au sein de la communauté en combustion et sont considérés comme les voies principales de formation et de croissance en taille des HAPs en phase gaz.

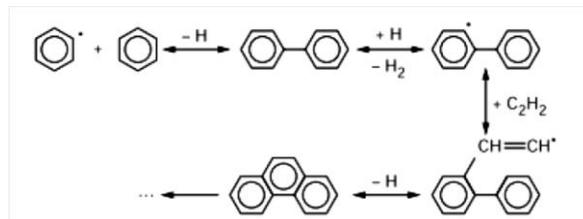


Figure I-5 : Formation des HAP par l'addition au benzène et du radical phényle.

### 2.2.2 Mécanisme PAC

Le mécanisme PAC (Phenyl Addition / Cyclisation), proposé par Shukla et al. [24] [25], peut être combiné au mécanisme HACA. Il correspond à l'addition d'un radical phényle sur un carbone déshydrogéné d'un aromatique péricondensé avant déshydrocyclisation pour la formation d'un aromatique plus lourd. Il peut permettre entre autre la formation directe du benzo[e]pyrène à partir du phénanthrène comme observable sur la Figure I-6. Ce mécanisme permet aussi la formation de HAPs composés de cycles à cinq carbones, aboutissant à la formation du coranulène, de structure similaire au cœur des particules de suie.

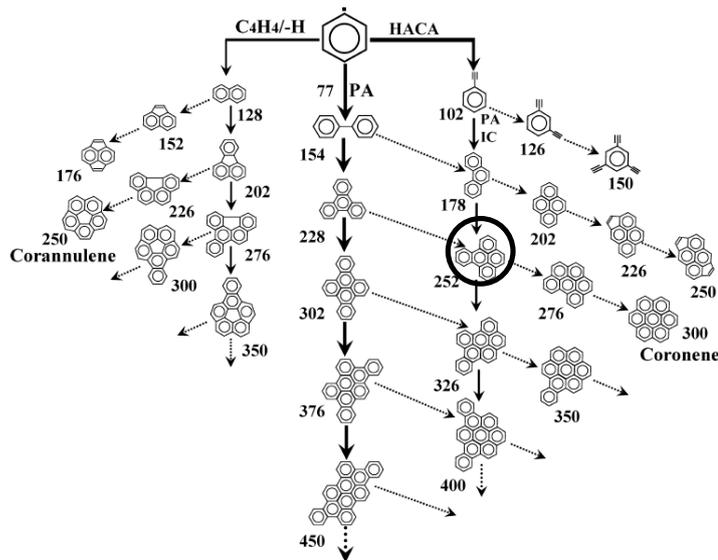


Figure I-6 : Formation des HAPs par les mécanismes HACA (flèches en pointillés) et PAC (flèches en gras). La molécule de benzo[e]pyrène, espèce étudiée, est encadrée en noir.

### 2.2.3 Mécanisme MAC

Le mécanisme MAC (Méthyl Addition / Cyclisation) est également proposé par Shukla et al. [26] et débute avec l'addition d'un ou plusieurs radicaux méthyles avant déshydrogénation pour la formation de cycles à quatre ou cinq carbones péricondensés ou de structures benzéniques comme présenté sur la Figure I-7.

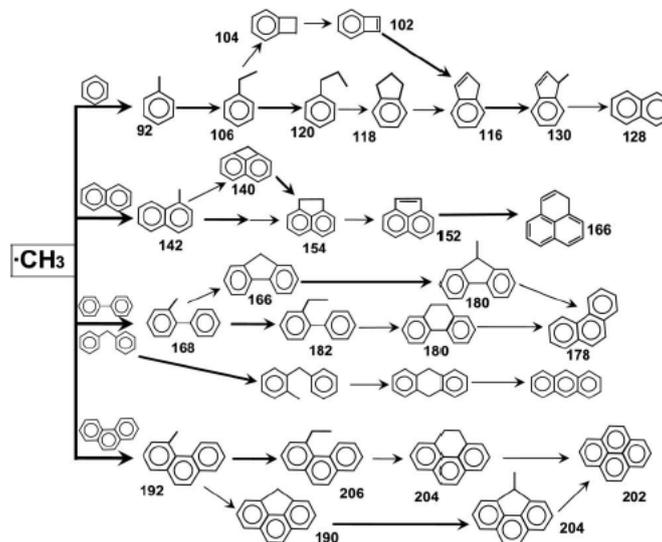


Figure I-7 : Formation des aromatiques par le mécanisme MAC.

### 2.2.4 Autres mécanismes de croissance des HAPs

Plusieurs études démontrent que pour des flammes de prémélange d'éthane et d'éthylène, le mécanisme HACA ne suffit pas pour rendre compte de la quantité de HAP formée [27] [28] [29].

Stein et al. [30] ajoutent la contribution de la réaction de cycles benzéniques substitués avec le radical propargyl à la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques comme présenté Figure I-8.

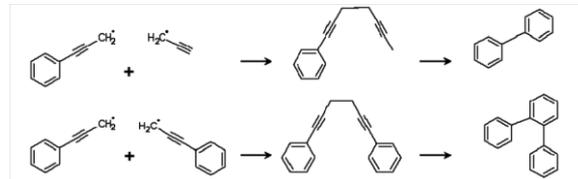


Figure I-8 : Réaction de recombinaison d'aromatiques avec le propargyl pour la formation des HAPs.

Castaldi et al. [27] préconisent une voie supplémentaire de formation des HAPs, schématisée sur la Figure I-9, par recombinaison de deux radicaux cyclopentadienyl menant à la formation du naphthalène ou suivant la réaction radical indenyl avec un cyclopentadienyl pour la formation directe du phénanthrène.

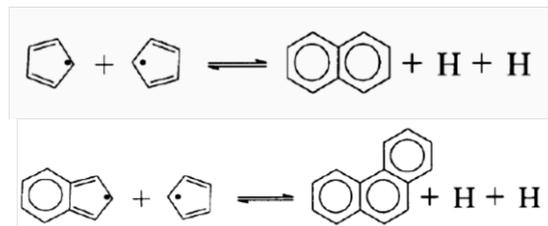


Figure I-9 : Voies de formation supplémentaire de formation des HAPs par Castaldi et al. [27].

D'Anna et al. [31] ont proposé plus récemment un mécanisme de croissance par réaction entre HAPs radicalaires et moléculaires. Ce mécanisme présente une mécanique similaire à celle du mécanisme HACA avec l'abstraction d'un hydrogène pour former un HAP radicalaire qui va interagir avec un autre HAP pour former un composé aromatique plus lourd. Cette séquence, présentée Figure I-10, se répète ainsi pour former des composés de poids moléculaire de plus en plus important.

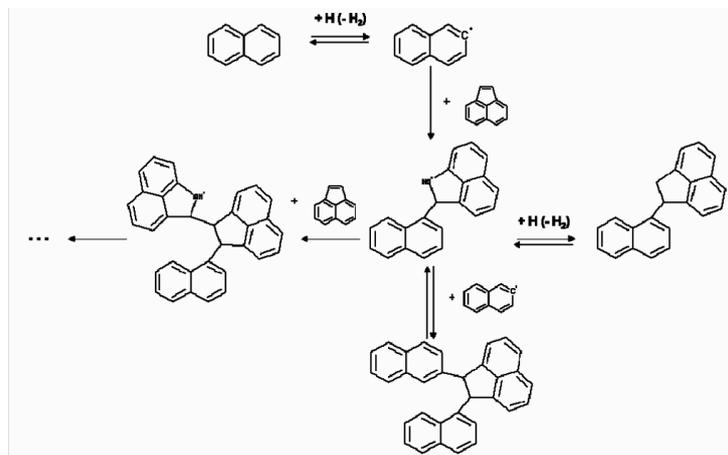


Figure I-10 : Mécanisme de croissance par réaction radicalaire par D'Anna [31].

### 2.3. Phase de nucléation, formation des premières particules de suie

L'étape de nucléation des premières particules de suie demeure la zone d'ombre la plus importante concernant le mécanisme de formation des suies dans les flammes [11]. Dans les années 1980 [32], les premiers modèles alors mis au point postulaient que les processus de formation de suies en condition de flamme étaient intimement liés aux procédés de formation chimique en phase gaz. Les premiers nucléis de suie seraient formés par condensation de HAPs lourds.

Dans une récente revue, Wang [33] a synthétisé les différents mécanismes actuellement envisagés pour la phase de nucléation. Trois mécanismes, représentés sur la Figure I-11, ont ainsi été recensés et discutés dans ce travail. Une première voie, nommée A sur la figure, envisage la formation des premiers nucléis à partir de structures tridimensionnelles, type fullerènes, composées de HAPs générés dans la flamme [34]. La deuxième voie réactionnelle fait intervenir des HAPs péricondensés assez larges comme le coronène, formant des dimères reliés entre eux par des liaisons aliphatiques de type Van der Waals qui, par collisions successives, évoluent vers une structure solide [23] [12]. La troisième voie réactionnelle envisagée (C) implique l'interaction de HAPs légers voire de taille modérée reliés via des liaisons chimiques, jusqu'à formation de structures tridimensionnelles avec des liaisons aliphatiques [35] [36]. Un certain nombre de travaux ayant pour objet l'étude de la nucléation et de la compréhension des espèces et structures mises en jeu dans ce processus sont présentés dans la partie dédiée (Chapitre I.3).

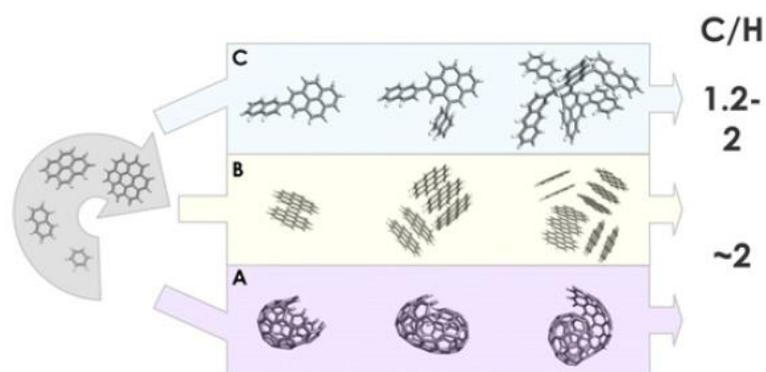


Figure I-11 : Structures envisagées lors de la phase de nucléation par Wang [33].

## **2.4. Croissance de surface et vieillissement des particules**

Une fois les nucléis formés, ceux-ci évoluent pour former des particules primaires de plus grande taille. Ce phénomène est l'étape de croissance de surface, effectuée via des réactions entre les espèces hydrocarbonées en phase gazeuse et les sites actifs présents à la surface des suies (formation de liaisons chimiques, puis croissance via le mécanisme HACA à la surface de la suie), conduisant à une augmentation du diamètre des particules, et par conséquent de leur masse, ainsi que de la fraction volumique de suie. L'espèce principale responsable de ce processus est l'acétylène [37] [38].

D'autres composés comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont susceptibles de contribuer eux-aussi de manière non négligeable, par phénomène de collision du fait d'une concentration suffisamment importante de ces espèces couplée à un coefficient de collision suies/HAPs important.

Il a été observé empiriquement [39] que la croissance de surface des suies suivait une loi cinétique du premier ordre suivant l'*Equation I.3* :

$$\frac{df_v}{dt} = K_{SG}(f_v^\infty - f_v) \quad \text{Equation I.3}$$

$f_v^\infty$  : fraction volumique de suie maximale

$K_{SG}$  : constante de croissance de surface des suies ( $s^{-1}$ ).

Par ailleurs, on observe un vieillissement de surface des suies avec le temps, qui correspond à une réduction du nombre de sites actifs, une graphitisation progressive des particules de suie et l'élimination des groupements fonctionnels. On passe alors de particules de suies jeunes de structure amorphe à des suies matures plus structurées. A cela s'ajoute le phénomène d'oxydation des particules, dont la vitesse est très dépendante de la structure de la suie [40] ainsi que de la présence d'oxydants, et qui modifie grandement leur morphologie et leur réactivité [41].

## **2.5. Coagulation et agglomération des suies**

La coagulation des particules de suie est un second phénomène physique, simultané à celui de croissance de surface. Il correspond à la fusion de plusieurs particules de suie pour former une particule de plus grande taille, toujours de forme sphérique [12] [42].

Ce procédé de coagulation provoque une augmentation de la taille des particules et donc une diminution de leur nombre (sans toutefois changer la masse totale de carbone) ce qui n'implique aucune modification concernant la fraction volumique de suie. La coagulation des particules de suie est un phénomène efficace en début de croissance, c'est-à-dire quand les suies sont jeunes. En parallèle à ces deux procédés de croissance intervient un dernier processus, l'agglomération en chaînes des sphérules de suie matures, entraînant la formation d'agrégats.

La prépondérance de la coagulation et l'agglomération sont relativement bien connus [43]. Deux cas de figures sont envisagés, correspondant à une action simultanée ou consécutive du phénomène d'augmentation en taille des suies (par croissance de surface et coagulation) et d'agglomération. Le premier cas considère que l'agglomération commence quand les réactions de surface sont trop lentes pour former des particules sphériques, tandis que le second considère que l'agglomération des particules ne commence qu'après l'arrêt du processus de croissance de surface.

L'ensemble des processus mis en jeu dans la formation des suies est présenté sur la Figure I-12.

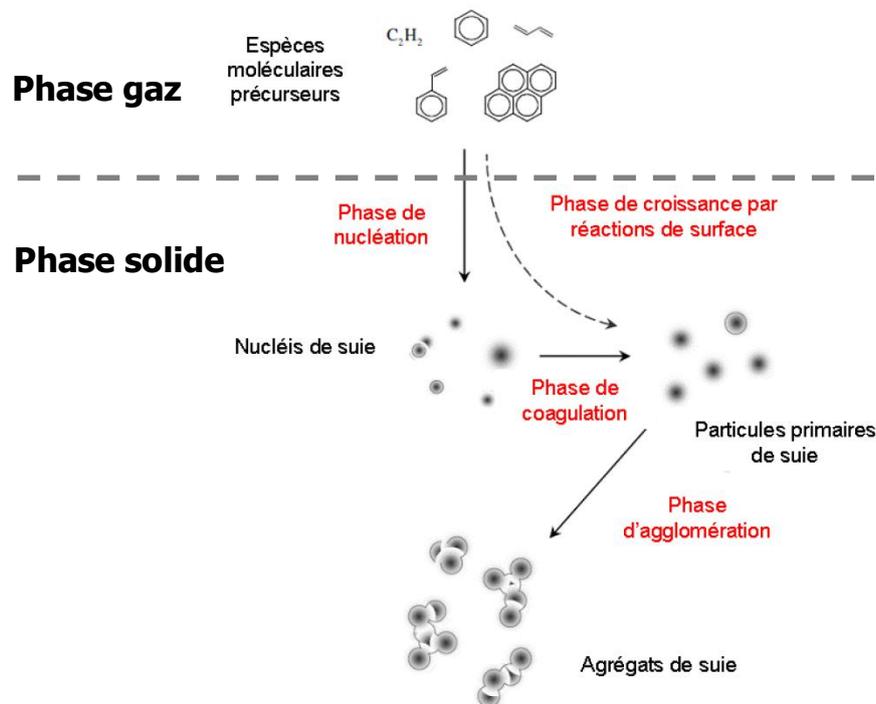


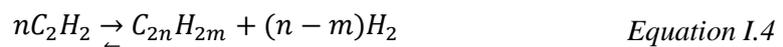
Figure I-12 : Schéma général du mécanisme de formation des suies dans les flammes d'après Faccinetto [44].

### 3. Etat des lieux des connaissances sur la phase de nucléation de suie dans les flammes

Comme nous l'avons dit précédemment, la phase de nucléation reste encore très mal comprise malgré le grand nombre d'études sur le sujet dans la littérature. Il est difficile de déterminer avec exactitude la nature chimique des espèces impliquées directement dans la formation des premiers nucléis de suie, notamment à cause de la transformation graduelle des espèces vers une structure particulière.

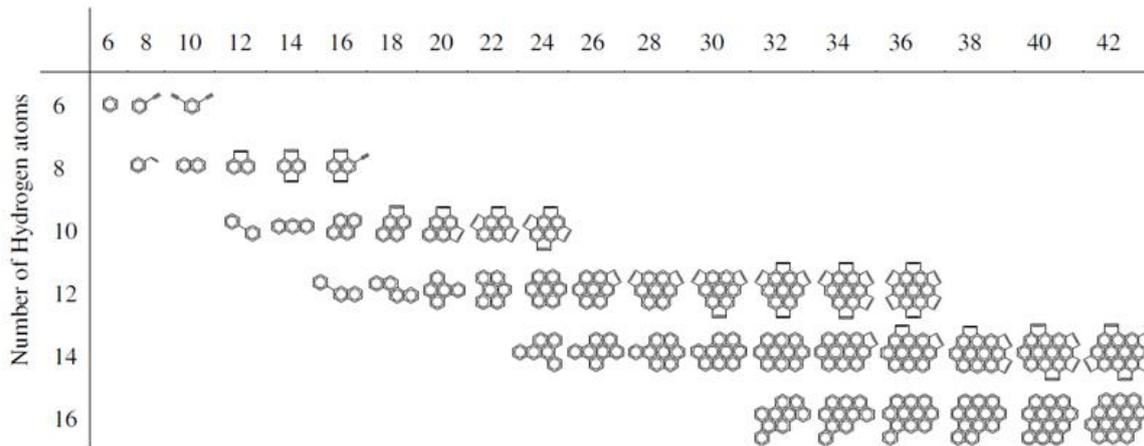
#### 3.1. Stabilité thermodynamique des HAPs et de leurs dimères en conditions de flamme

La stabilité thermodynamique à haute température des HAPs a fait l'objet d'un grand nombre de travaux dans la littérature. Stein et Farh [45] ont considéré un grand nombre de structures aromatiques, de formule moléculaire de type  $C_{2n}H_{2m}$ , pouvant être potentiellement impliqué dans la formation de structures de type graphitique à partir de petites unités moléculaires. Dans leur modèle ces auteurs partent de considérations purement thermodynamiques et chimiques pour prédire les isomères les plus stables (stabilomères) dans des conditions de flamme typiques en termes de pression et de température. Sous ces conditions l'acétylène et l'hydrogène sont parmi les molécules non-oxygénées les plus stables [46] [47]. Ainsi il est possible d'évaluer la stabilité thermodynamique de structures de type  $C_{2n}H_{2m}$  en termes d'équilibre de concentrations suivant la réaction chimique :



Stein et Farh estiment alors la constante d'équilibre de l'Equation I.4 en calculant les propriétés thermodynamiques par sommation des contributions de chaque groupe fonctionnel constitutif de la molécule. Les constantes d'équilibre obtenues sont reportées de manière pratique sur des grilles de forme  $n \times m$  sur une gamme de températures, et de pressions partielles de l'hydrogène et de l'acétylène. Dans une gamme de températures comprises entre 1500 et 3000 K, les calculs mènent à deux comportements différents dépendant du rapport relatif entre de ces deux espèces. Lorsque  $PH_2 \geq PC_2H_2$ , la plupart des espèces stables sont des HAPs de type benzénique avec occasionnellement la présence d'aromatiques à cinq carbones en périphérie. A contrario, lorsque  $PH_2 \leq PC_2H_2$ , les espèces non-cycliques comme

les polyacétylènes prévalent. La grille de Stein et Fahr (à 1500 K) présentée sur la Figure I-13, offre un exemple de structures proposées.



*Figure I-13 : Grille de stabilomères de Stein et Fahr à 1500 K [45].*

Les auteurs suggèrent que les HAPs sont impliqués en tant que premiers intermédiaires dans le processus de croissance moléculaire dans les flammes. Ils prédisent un chemin réactionnel initié par de petites molécules et menant à des structures type-graphite, basé sur une série d'intermédiaires déterminé par leurs conditions de stabilité. Ces résultats offrent des bases théoriques pour le développement du mécanisme HACA présenté précédemment. Notons que dans leur travail Stein et Fahr ont étudié des aromatiques comportant jusque quarante-deux atomes de carbone. Par ailleurs, ils n'ont pas pris en compte les espèces possédant un nombre impair d'atomes de carbone, ces espèces étant généralement moins stables que les molécules de structure comparable avec un nombre de carbone pair, à cause d'une résonance incomplète de la molécule. Cependant, il semble que les radicaux les plus stables thermodynamiquement à haute température possèdent généralement un nombre impair d'atomes d'hydrogène et de carbone [47].

Ainsi, en l'absence d'une compréhension fine du processus de formation des nucléis, la plupart des modèles cinétiques visant à reproduire la formation des suies dans les flammes considèrent que les premières particules sont formées par coalescence de deux HAPs gazeux (généralement deux pyrènes) en un dimère considéré comme un premier nucléi. La raison de ce choix fait suite à des calculs de chimie quantique réalisés par Appel et al. [48], montrant que la formation des premiers nucléis de suie pouvait être imputée à des dimères de HAPs possédant 16 à 18 carbones. Ainsi le pyrène, composé aromatique péricondensé de 16 carbones, avait été défini comme le plus petit aromatique polycyclique susceptible de former des dimères dans une flamme.

Cependant de récents travaux ont démontré l'instabilité de ce composé à température de flamme. Ainsi Sabbah et al. [49] ont étudié la formation du dimère du pyrène par injection de fortes concentrations de l'espèce dans un réacteur cinétique à écoulement uniforme à des températures comprises entre 60 K et 470 K. Ils ont montré que celui-ci n'était pas stable en condition de flamme remettant en cause son rôle précurseur entre la phase gazeuse et solide. En effet, à une température de 1500 K, ils prédisent que 3,6 bar de pression partielle de pyrène seraient nécessaires, sur le plan thermodynamique, pour convertir 1% (valeur définie par Kraft et al. [50]) de pyrène monomère en dimère, alors que les concentrations de pyrène mesurées dans les flammes sont de l'ordre du ppm/ppb. Une seconde analyse faite par Wang [33] sur la dimérisation du coronène, vient confirmer les résultats précédents. En effet moyennant des approximations et des hypothèses concernant les constantes vibrationnelles, rotationnelles et les valeurs d'énergie de liaison issues de la littérature (24,5 kcal/mol [51]), il évalue la valeur de la constante d'équilibre  $k_p$  de la dimérisation du coronène à  $4 \cdot 10^{-8} \text{ atm}^{-1}$  à 1600 K. Considérant que la valeur critique (minimale) pour  $k_p$  est de  $10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ , le dimère ne serait pas stable à des températures supérieures à 1000 K. (Il faut une énergie de liaison minimale de 40 kcal/mol pour obtenir un dimère stable sous les 2000 K). De plus, avec ses 35 kcal/mol d'énergie de liaison, l'ovalène serait aussi instable sous sa forme dimérisée à ces hautes températures, le circumcoronène étant l'initiateur le plus plausible sous ces conditions. Cette étude est retranscrite sur la Figure I-14.

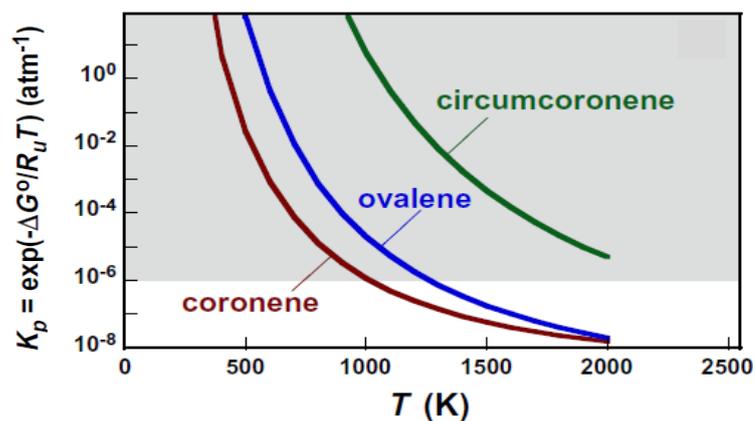


Figure I-14 : Détermination des conditions de stabilité de divers dimères par Wang [33]. Les zones ombragées présentent les régions où une dimérisation homo-moléculaire est possible.

Elvati et Violi [52] ont eux aussi étudié la stabilité de dimères pour une température de 1000 K en utilisant un modèle atomistique. Leurs conclusions amènent à la formation possible de dimères d'aromatiques lourds comme l'ovalène ou le circumcoronène en condition de flamme, dont la stabilité est supérieure à leurs monomères respectifs. De plus ils mettent en

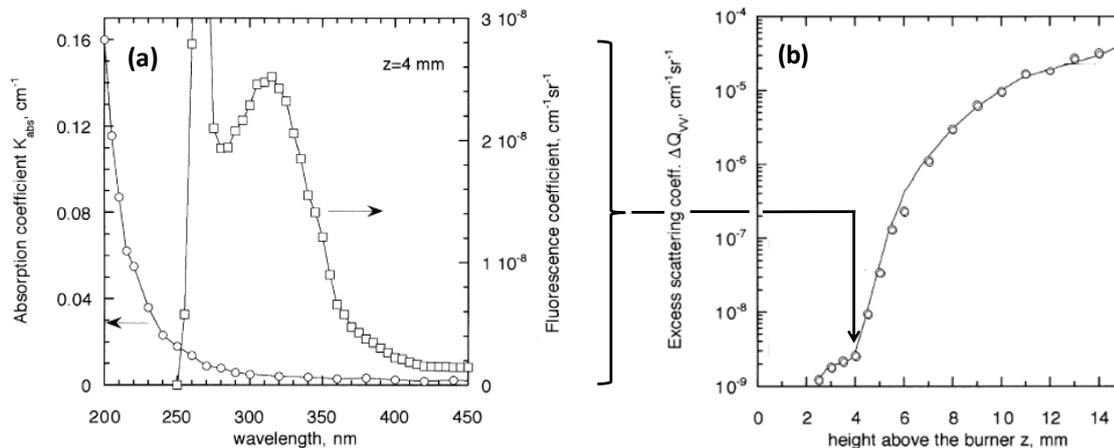
avant une meilleure stabilisation des HAPs à chaînes aliphatiques. Le pyrène reste cependant instable malgré cette possible stabilisation, confortant les conclusions des autres équipes.

La plupart de ces études restent théoriques et n'offrent que peu de preuves de la réelle participation des HAPs à la formation des particules de suie. Parmi les études les plus marquantes sur leur implication, Dobbins et al. [53] mettent en évidence par microscopie électronique à transmission (TEM) et par spectrométrie de masse (LMMS) que les particules de suie pourraient être composées de HAPs stabilomères constitués de 6 cycles aromatiques. De plus ils observent la présence de structures plus lourdes (jusque 500 u.m.a soit l'équivalent de 12 cycles) pouvant être à l'origine de la formation des premières particules de suie. Ces très jeunes suies auraient une structure de type liquide et se structureraient par graphitisation. Des observations similaires sont faites par Chenk et al. [54] qui ont obtenus des clichés de ces particules naissantes par HIM (Helium-Ion Microscopy), permettant une caractérisation de la morphologie de particules jusque 5 nm de diamètre et la détection de particules de 2 nm de diamètre. Il en résulte que contrairement à des suies plus matures, de forme sphérique (hormis les agrégats), les petites particules possèdent des inhomogénéités structurales et de compositions chimiques. Ces propriétés évoluent alors graduellement avec la croissance en taille des particules. La composition chimique peut avoir de fortes influences sur les propriétés spectroscopiques de la particule. Aussi, de nombreux groupes ont étudié cet aspect présenté dans le paragraphe suivant.

### **3.2. Etudes spectroscopiques**

Le groupe de recherche de Naples a étudié des flammes riches de prémélange éthylène/air stabilisées sur poreux à pression atmosphérique par des techniques d'absorption, fluorescence et diffusion in-situ. Basé sur les travaux de D'Alessio et al. [55] [56] [57] et Minutolo et al. [58], ils observent que la région de la flamme directement en amont de la formation des suies (débutant à une hauteur de 2 mm dans la flamme de rapport C/O=0,7) est caractérisée par un spectre d'absorption entre 200 et 270 nm, comme sur la Figure I-15(a). Ce comportement diffère des observations faites dans la zone suitée où les particules de suie sont caractérisées par un continuum d'absorption de type corps noir allant de l'UV à l'infrarouge. Ces auteurs interprètent ces résultats comme caractéristiques de l'existence d'espèces appelées composés nano-organiques ou NOCs, de structure moléculaire n'absorbant pas dans le visible mais uniquement dans l'UV. Pour obtenir la contribution de ces particules transparentes à l'absorbance UV, il est néanmoins nécessaire d'estimer les contributions à

l'absorption de la phase gazeuse et condensée. En l'absence de mesures de concentrations d'espèces dans cette zone, la concentration est évaluée à partir de la modélisation chimique et de l'estimation de valeurs de sections efficaces d'absorption  $\sigma_{abs}$ . Le spectre de fluorescence présenté sur la Figure I-15(a), similaire à celui des HAPs, est attribué aux nano-particules à cause de l'augmentation importante du signal de diffusion observé en parallèle, et présenté sur la Figure I-15(b).



**Figure I-15 :** Spectre d'absorption et de LIF ( $\lambda_{exc}=266$  nm) obtenus à 4 mm dans la flamme C/O=0,77 (a) et évolution du signal de diffusion dans cette même flamme (b) par D'Alessio et al. [56].

D'Alessio attribue cette fluorescence à des particules transparentes (dans le visible) dont le diamètre est compris entre 2 et 3 nm. Bruno et al. [59] confirment et affinent ces observations en étudiant une flamme éthylène/air par fluorescence anisotrope résolue en temps. Le rapport d'intensité des composantes parallèles et verticales du signal de fluorescence polarisé permet de déterminer le rayon hydrodynamique des particules prélevées au sein des flammes. Ils observent deux types de particules, les premières ayant un diamètre compris en 1 et 1,5 nm et fluorescent dans le domaine de l'UV, les deuxièmes de diamètre supérieur à 2 nm émettant dans le domaine du visible. D'Anna et al. indiquent que ces structures seraient principalement composées d'assemblage de HAPs à 2 ou 3 cycles aromatiques [60].

Toujours dans l'équipe de Naples, d'autres travaux se sont focalisés sur la morphologie et la structure des suies. Ainsi, Minutolo et al. [61] ont interprété grâce aux diagrammes de Tauc [62] (modèle de gap optique de bande) des flammes atmosphériques de prémélange benzène /air en condition de richesse proche des conditions de génération de suies. La méthode s'appuie sur l'analyse d'un spectre d'absorption large bande (200-700 nm), obtenu grâce à une lampe Xenon couplée à un spectromètre. Ce travail permet d'obtenir des informations sur le type et l'évolution de graphitisation des particules de suie. Pour le

diamant, contenant des sites de carbone de type  $sp^3$ , le gap optique de bande (écart énergétique entre la bande de valence et celle de conduction) est de 5,5 eV, tandis que pour le graphite (type  $sp^2$ ) l'énergie est proche de 0 eV. Le gap optique peut être estimé en traçant  $\sqrt{K_{ext,\lambda} \cdot E}$  en fonction de l'énergie spectrale laser E. Ils observent que dans des conditions de flamme suitée ( $C/O = 0,82$ ,  $z = 8mm$ ) le diagramme ne comporte qu'une seule droite et un faible gap optique ( $E_g \sim 0.6 eV$ ). Ce résultat implique que les structures absorbantes sont constituées de larges clusters type  $sp^2$  formés de nombreux noyaux aromatiques condensés. A contrario, en conditions non suitées ( $C/O = 0,7$ ,  $z = 2mm$ ) le diagramme de Tauc obtenu montre deux pentes différentes caractérisées par des gaps optiques  $E_{g1} \sim 4.6 eV$  et  $E_{g2} \sim 3 eV$ . Un gap de bande de 5 eV est comparable à celui du benzène ( $E_g \sim 5.8 eV$ ) ce qui pourrait impliquer la présence de carbones  $sp^2$  issus d'aromatiques constitués de 1 à 2 cycles, mais aussi la présence de carbones  $sp^3$ , d'énergie semblable à celle du diamant. Pour la flamme de conditions proche d'une flamme suitée ( $C/O = 0,7$ ,  $z = 8mm$ ) trois droites peuvent être déterminées avec  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  ayant également des valeurs respectives de 5 et 3 eV. Cependant à plus basse énergie une troisième valeur peut être déterminée soit  $E_{g3} \sim 1 eV$ , indiquant une prépondérance supérieure de clusters aromatiques de types  $sp^2$ . L'auteur conclut que la formation des particules de suie consiste en une aromatisation progressive de structures initialement transparentes dans le domaine du visible. La Figure I-16 présente les travaux de cette équipe.

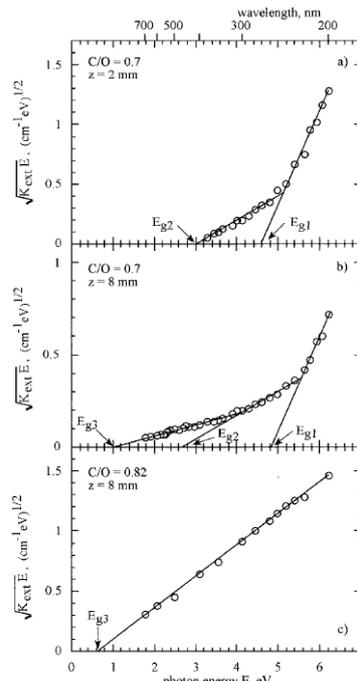


Figure I-16 : Diagrammes de Tauc obtenus par Minutolo et al. [61] dans trois conditions diverses. La valeur du gap optique est obtenue par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses.

Des expérimentations in-situ effectuées par Vander Wal et al. [63] de manière simultanée par LIF (excitation à 266 nm) et LII (excitation à 1064 nm) mènent à la conclusion de l'existence d'une « zone noire » où le signal de LIF chute juste avant l'apparition des suies. Selon les auteurs cette zone serait corrélée à l'existence de particules de type liquide qui n'émettraient pas de signal d'incandescence et ne possèderaient pas un rendement quantique de fluorescence suffisant pour être mesurées par LIF. Cette chute du signal de LIF pourrait être la conséquence de la consommation des petits aromatiques pour la formation de structures de taille supérieure. Bejaoui et al [64] observent le même phénomène dans une flamme de diffusion. Cependant les conclusions des auteurs divergent. En effet, ce phénomène semble dû au choix de la longueur d'excitation UV qui privilégie l'excitation de petites espèces aromatiques, consommées durant le processus de combustion pour la formation d'aromatiques plus lourds. L'utilisation d'une longueur décalée vers le visible permet au contraire l'excitation d'aromatiques plus lourds et l'observation d'un signal de fluorescence dans cette « zone noire ».

L'étude spectroscopique de suies et de leurs précurseurs nécessite une connaissance de leurs propriétés optiques. Or, il s'avère que l'évolution de la maturité de la suie s'accompagne d'une modification de leurs propriétés optiques. A titre d'exemple, Bladh et al. [65] observent une augmentation de la valeur de la fonction d'absorption  $E(m)$  des suies d'un facteur deux avec la hauteur dans une flamme de prémélange atmosphérique d'éthylène. Un travail bibliographique détaillé à ce sujet est présenté Chapitre II.2.4.

### **3.3. Détermination de la distribution de taille des suies et de leurs précurseurs**

L'étude de la distribution de taille particulaire permet l'évaluation de la taille des premières particules observables en conditions de flamme. Sgro et al. [66] présentent des mesures effectuées par DMA (Differential Mobility Analyser) et AFM (Atomic Force Microscopy) dans des flammes atmosphériques éthylène/air. La Figure I-17 présente la comparaison des diverses distributions en taille obtenues dans trois flammes de rapport C/O variable. Les résultats obtenus par AFM sont présentés avec et sans correction de l'efficacité d'adhésion de la particule sur les plaques de prélèvement. La Figure I-17 (a) montre que dans la flamme de rapport C/O=0,56 la quasi-totalité des particules ont un diamètre inférieur à 3 nm et un diamètre modal d'environ 2 nm. Pour la flamme à C/O=0,61, dont les résultats sont présentés Figure I-17 (b), les mesures par AFM montrent des particules de taille légèrement

plus grande que par DMA, avec un diamètre modal supérieur à 2 nm et une distribution étendue jusqu'à 5 nm. On observe par DMA une distribution bimodale, dont le premier mode est inférieur à 1,5 nm et peut être imputé aux NOCs formés dans la flamme. Le second mode est centré à 1,5 nm ce qui diffère des observations par AFM, tout comme le nombre de particules mesurées. Sur la Figure I-17 (c) on observe que pour la flamme de rapport C/O=0,65 (proche du seuil de formation des suies, déterminé par la détection concomitante d'un signal d'absorption dans le visible et d'un signal LII, situé à C/O=0,7) les résultats par AFM et DMA sont concordants en considérant l'effet d'adhésion des particules, avec un diamètre modal de 1,5-2 nm et des particules de diamètres inférieurs à 5 nm. Bien que les distributions entre les deux flammes extrêmes soient différentes, aucune différence n'est observable concernant les propriétés spectroscopiques des particules sondées (spectre d'absorption et de fluorescence). De plus, aucun signal d'incandescence n'est observable (flamme non-suivée d'après la définition émise par l'auteur).

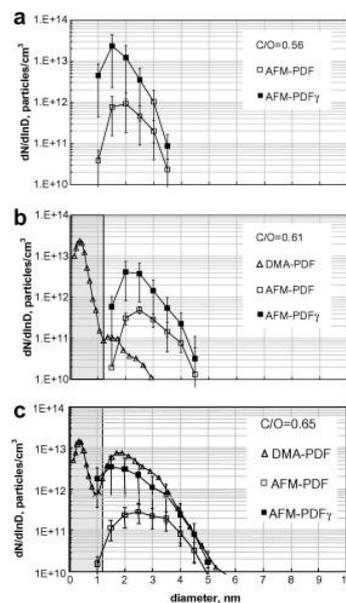
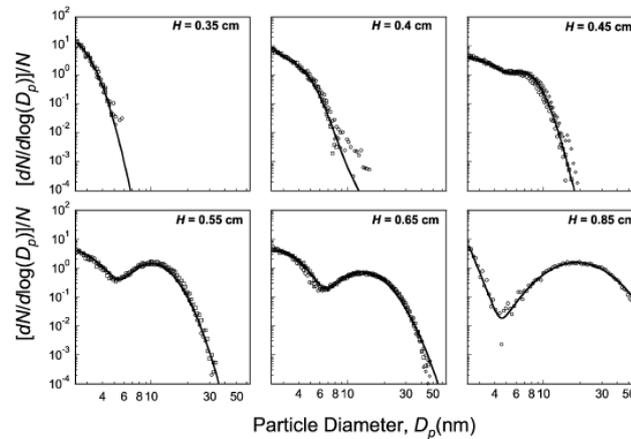


Figure I-17 : Fonction de distribution en taille des particules par DMA et par AFM sans correction ( symboles vides) et avec correction (en symbole plein) pour trois flammes : (a) C/O=0,56 ; (b) C/O=0,61 ; (c) C/O=0,65.

Des distributions bimodales du diamètre de mobilité ont aussi été observées par DMA (nano-differential mobility analyser) dans des flammes atmosphériques d'éthylène par d'autres équipes. Abid et al. [67] observent dans diverses flammes éthylène/oxygène/argon de richesse 2,07, dont la température maximale est variable, une distribution modale de particules de taille inférieure à 10 nm évoluant vers une distribution bimodale, l'un entre 2 et 6 nm attribué aux nucléis de suie et le second entre 10 et 50 nm identifié comme des particules primaires où les processus de croissance de surface et de coagulation ont déjà pris

part. Un exemple de résultats obtenus est présenté sur la Figure I-18. Ces résultats concordent avec ceux de Maricq [68]. La température de flamme a une influence sur la taille des particules formées, avec une taille plus importante à température de flamme plus faible.



**Figure I-18 :** Evolution des distributions particulières pour une flamme d'éthylène atmosphérique ( $\phi=2,07$ ,  $T_{max}=1710$  K) par Abid [67]. Les symboles représentent les données expérimentales, les lignes les fonctions de distribution bi-lognormales pour la reproduction des résultats.

Dans la même équipe, Zhao et al. [69] ont aussi utilisé un SMPS pour l'analyse de l'évolution de la fonction de distribution en taille des particules de suie, puis confronté les résultats à un modèle de cinétique chimique, comportant un sous-modèle de formation des suies. Plusieurs observations sont faites avec tout d'abord, l'aspect bimodal de la fonction qui apparaît après la phase de nucléation de la particule. Dans ce modèle l'étape de nucléation est initiée par la dimérisation de deux pyrènes et la bimodalité en taille observée expérimentalement est prédite, avec un creux de la fonction bimodale aux alentours de 4-5 nm.

Di Stasio [70] a utilisé la technique in-situ SAXS (Small Angle X-ray Scattering) pour étudier les premières étapes de formation des particules de suie formées dans des flammes de diffusion éthylène-air. Avec cette technique, la radiation utilisée est de longueur d'onde de l'ordre de l'angström, i.e de l'ordre des distances interatomiques. Les données obtenues par SAXS peuvent fournir des informations sur la taille des particules. Ils observent ainsi des particules sub-primaires de taille estimée à 4-6 nm (distribution monomodale) consommées lors de l'apparition de plus large particules primaires (de taille supérieure à 12 nm). Les auteurs concluent que ces particules primaires sont formées suite à l'agglomération des susdites particules sub-primaires. A des hauteurs intermédiaires dans la flamme, une distribution bimodale est également observée. Ils notent aussi l'existence de très petits nucléis

de l'ordre de 1-2 nm de diamètre avant l'observation des particules sub-primaires qui pourraient être des HAPs de taille large.

La morphologie et la taille des particules ont aussi été étudiées par techniques laser. Ainsi, des travaux récents ont été menés par Herdman et al. [71] en combinant les techniques LII et de spectroscopie Raman (longtemps utilisée pour la caractérisation de matière carbonée) sur des échantillons prélevés thermophorétiquement dans une flamme de diffusion d'éthylène. Ils montrent qu'un signal Raman peut être détecté à des hauteurs de flammes inférieures à celle d'apparition des premiers signaux LII. Ils assignent ces signatures Raman à des particules possédant des cristallites (sous-structure de particule primaire) de l'ordre de 1 nm, ce qui correspondrait à des particules naissantes composées de HAPs de masses comprises entre 500 et 1000 u.m.a.

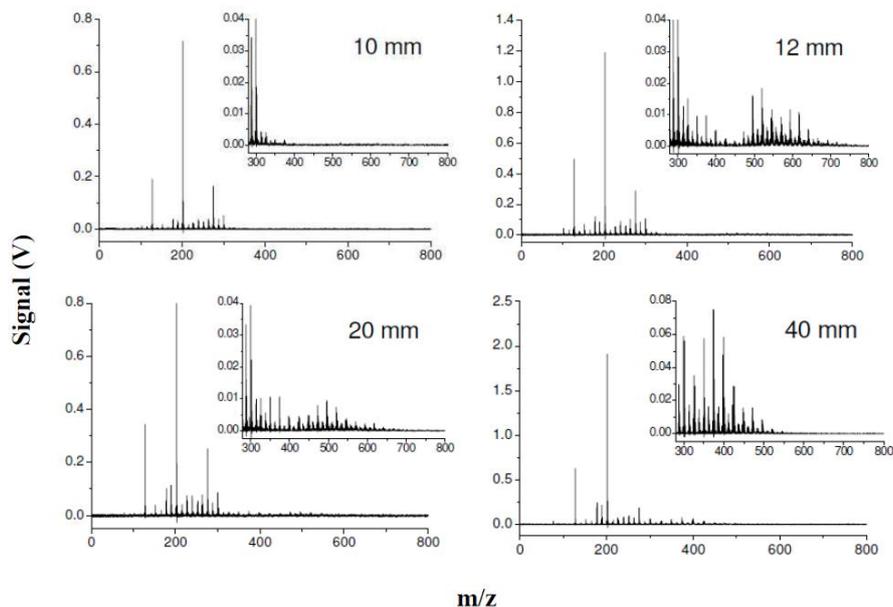
Ces études sur l'aspect physique des suies mettent en évidence la formation de petites particules. La nature chimique des espèces constitutives de ces nucléis est ainsi un point d'étude important, qui est notamment permis grâce aux techniques de spectrométrie de masse présentées dans la partie suivante.

### **3.4. Etudes par spectrométrie de masse des particules et précurseurs**

De nombreuses investigations ont également été menées à partir de l'analyse d'échantillons obtenus par prélèvement. Elles permettent d'accéder à certaines caractéristiques de la matière, notamment chimique, dans la zone de formation et de croissance des suies. L'interprétation des résultats reste cependant assez délicate à cause de la condensation de la phase gazeuse ou de la possible réactivité des espèces lors de l'échantillonnage. L'utilisation de méthode de prélèvement en ligne comme l'extraction par faisceau moléculaire peut cependant permettre la mesure de larges HAPs et de particules très fines. Le couplage de méthodes de désorption laser avec la spectrométrie de masse permet notamment l'extraction de la plupart des espèces volatiles issues de la surface de nanoparticules sans destruction de la matrice même. Il offre des informations sur les espèces adsorbées à la surface des particules, et, en particulier, sur la nature des HAPs provenant de la phase désorbée qui peut alors être déduite du spectre de masse obtenu.

Faccinnetto et al [5] ont utilisé la technique LD/LI/TOFMS (Laser Desorption / Laser Ionization / Time of Flight Mass Spectrometry) dans des flammes basse pression de méthane. Un spectre de masse non fragmenté peut être obtenu en choisissant des fluences laser de

désorption et d'ionisation appropriées. Il compare les spectres de masse d'échantillons prélevés à différentes hauteurs dans la flamme par microsonde avec un filtre en borosilicate et un filtre en borosilicate recouvert de charbon actif. L'objectif est de séparer la contribution due aux HAPs adsorbés à la surface des suies des espèces condensées. Il collecte ainsi les particules de suie et les HAPs adsorbés à la surface grâce aux filtres en borosilicate tandis que les filtres couverts de charbon actif permettent de piéger les HAPs présents sous forme gazeuse ainsi que les suies. Les spectres de masse issus de ces prélèvements collectés sur charbon actif avant la zone de formation des suies ( $h \leq 10 \text{ mm}$ ) ne montrent que la présence des HAPs de faibles masses n'excédant pas 360 u.m.a (composés de 7 à 8 cycles). L'auteur met en évidence une différence notable de ces spectres entre 12 et 20 mm, où il observe l'apparition soudaine de HAPs lourds entre 450 et 800 u.m.a. sur les filtres en borosilicate. L'absence de grandes masses juste avant la zone de formation des suies suggère que le processus de nucléation est dicté par des HAPs relativement légers ( $< 360 \text{ u.m.a}$ ). La Figure I-19 présente l'évolution des spectres de masse à différentes hauteurs dans la flamme de richesse  $\phi=2,32$  à 200 torr.

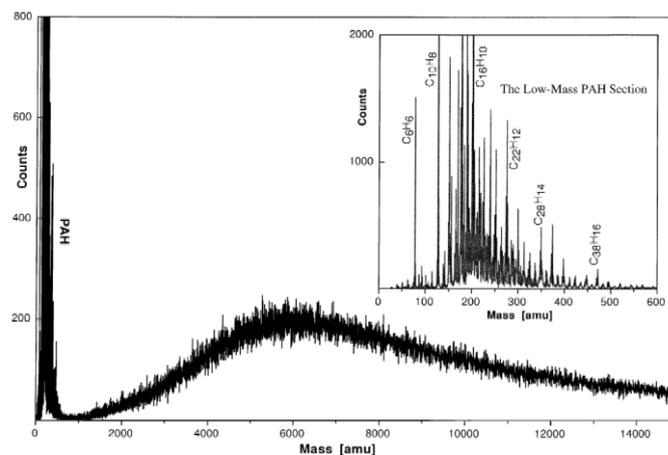


**Figure I-19 : Spectres de masse à différentes hauteurs dans la flamme de richesse  $\phi=2,32$  à 200 torr obtenus par Faccinnetto et al. [5].**

Récemment, Cain et al. [72] ont déterminé le rapport  $C - H_{aliphatique} / C - H_{aromatique}$  par micro FTIR (InfraRouge à Transformée de Fourier) après sélection de taille par un nano-SMPS (Scanning Mobility Particle Sizing) sur des dépôts issus de diverses flammes à température variable de richesse  $\phi=2,07$ . Ils montrent une présence importante d'aliphatiques qui croît avec la montée en température. Cependant

aucune tendance avec la hauteur dans la flamme n'est observable. L'analyse du spectre de masse est interprétée comme révélatrice de l'alkylation des HAPs, bien que la structure des suies naissantes soit principalement aromatique. Ces résultats contredisent l'étude de Santamaria et al. [73] par FTIR dans une flamme de diffusion d'éthylène, où les particules sont considérées comme similaires à des suies naissantes. Ils montrent que la fraction soluble des suies devient de plus en plus aromatique et de moins en moins aliphatique avec la hauteur dans la flamme.

D'autres travaux obtenus par photoionisation directe d'échantillons de suies extraits de la flamme rapportent des spectres de masse montrant des structures allant jusqu'à des masses supérieures à 15000 u.m.a., les ions produits étant collectés et analysés par TOF-MS. Cette approche offre la possibilité d'ioniser des particules ultrafines dont la masse est estimée en considérant une densité de  $1,8 \text{ g/cm}^3$ . Par conversion, une valeur de 15000 u.m.a. correspond alors à une particule sphérique de rayon 1,5 nm. Ainsi Siegman et al. [74] ont photoionisé des échantillons prélevés d'une flamme de diffusion de méthane par microsonde. Le spectre de masse, présenté sur la Figure I-20, montre deux modes différents, l'un structuré à des valeurs inférieures à 600 u.m.a et l'autre large et non structuré entre 1000 et 15000 u.m.a. assigné aux particules de suie. De plus, ils détectent des HAPs lourds ( $m/z > 202 \text{ u.m.a}$ ) avant l'apparition du maximum de concentration des particules. Les auteurs postulent que la croissance des HAPs s'effectue à la surface de ces particules, ce qui diffère des considérations cinétiques et des modèles actuels.



**Figure I-20 : Spectre de masse de la phase gazeuse de la flamme ionisée à 248 nm par Siegman et al. [74]. La région zoomée présente la région de faibles masses.**

Dans une même approche, Happold et al. [75] ont étudié diverses flammes de prémélange acétylène/oxygène ( $P=100 \text{ torr}$ ,  $\phi=3,25$ ). Ils prélèvent les espèces grâce à un faisceau moléculaire avant photoionisation (PI) laser à deux longueurs d'onde. A une énergie

de 248 nm (processus à deux photons), le spectre de masse obtenu s'étend jusqu'à une masse  $m/z < 1000$  et est attribué aux HAPs présents en phase gazeuse. Cependant à 193 nm (processus à un photon) une série de masses supplémentaires apparaît à  $m/z > 680$  en plus des précédentes. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à 248 nm le processus d'ionisation est résonnant (le premier photon atteint un niveau d'énergie réel stable) favorisant l'ionisation des HAPs de petites tailles (100-300 uma) [76]. Ces masses plus lourdes ont dans un premier temps été attribuées à des HAPs sous formes dimérisées. Les résultats sont présentés sur la Figure I-21.

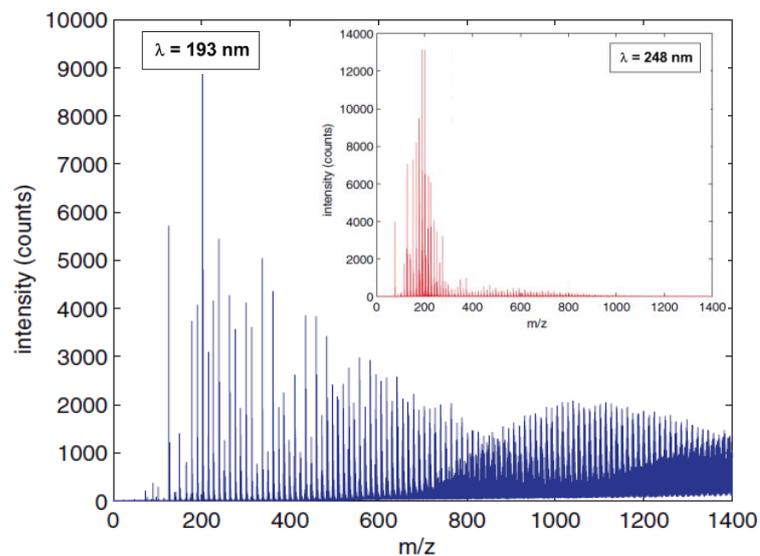


Figure I-21 : Spectres de masse obtenus par Hoppel et al. à deux longueurs d'ionisation [75].

Grotheer et al. [77] ont étudié des flammes semblables par PIMS (PhotoIonisation Mass Spectrometry). Les spectres de masse obtenus peuvent être convertis en distribution en taille de particules en imposant une densité (dans ce cas de  $1 \text{ g/cm}^3$ ). La Figure I-22 présente les résultats obtenus par cette équipe. Trois pics sont observables, dont le premier est lié d'après les auteurs aux espèces en phase gazeuse. Les particules naissantes présentent donc une distribution bimodale, noté A et B. Cette bimodalité d'ailleurs est plus prononcée dans les basses hauteurs de la flamme. Aux plus grandes hauteurs, ces deux modes s'intensifient et la masse maximale représentative du second mode semble inchangée tandis que celle du premier mode (A) se décale vers des masses de plus en plus lourdes. Il en résulte que le creux entre les deux modes devient de moins en moins perceptible jusqu'à une disparition possible à plus fortes hauteurs pour la formation d'un unique mode. Grotheer et al. suggèrent que le mode A correspond aux particules transparentes proposées par D'Alessio [55], tandis que le second mode correspond aux particules de Dobbins [53], c'est-à-dire des micro-cristallites comme des dimères de larges aromatiques.

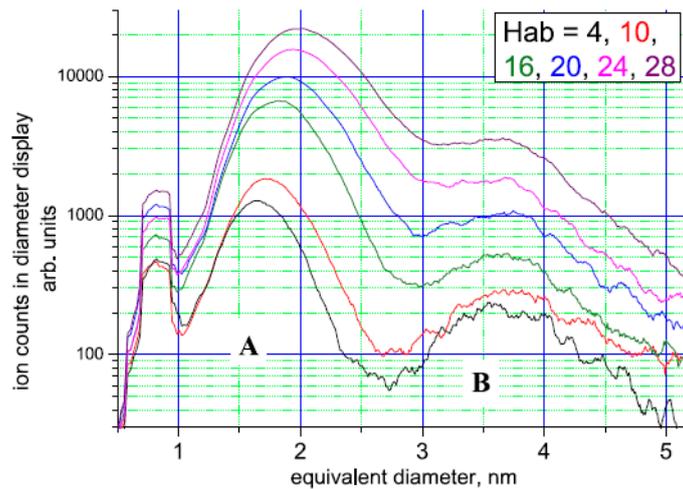


Figure I-22 : Fonction de distribution en taille des nanoparticules naissantes pour différentes hauteurs dans une flamme atmosphérique d'éthylène/air ( $C/O=0,62$ ) par Grotheer et al. [77].

Pour affiner la compréhension de la structure de ces particules, Wang [33] intercroise les résultats obtenus par diverses techniques, à savoir en SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) [78], TEM (Transmission Electron Microscopy) [79], PIAMS (Photoionization Aerosol Mass Spectrometry) [78], SANS (Small Angle Neutron Scattering) [80] et TPD (Thermocouple Particle Densitometry) [78]. La fraction volumique est issue de [79] par TPD. L'ensemble des résultats est présenté sur la Figure I-23. Ainsi d'après l'auteur, l'initiation de la nucléation des suies est marquée par le début de la zone II de la figure. La différence entre la fonction de distribution en taille des particules données par SMPS et les tailles obtenues par TEM suggèrent un aplatissement des particules sur la grille TEM après impact. Cela pourrait suggérer un aspect semi-liquide des jeunes particules, contrairement à la nature solide et carbonisée des particules matures. La partie II se termine avec l'apparition de l'agrégation des particules de suie, et la séparation de la fonction de distribution en taille des particules en deux lois lognormales. Les mesures PIAMS indiquent que les suies sont dans cette zone composées en majorité de HAPs allant du pyrène à l'ovalène, ainsi que d'une quantité non négligeable d'aliphatiques. La présence de ces aliphatiques est observable du fait de l'utilisation d'un laser d'ionisation à 118 nm (processus à une étape) mais leur présence semble cohérente avec la nature liquide des particules observées par TEM. Dans la zone III, la distribution en taille montre une bimodalité, et les images TEM correspondantes montrent la présence d'agrégats formés de dizaines de particules primaires. Le ratio C/H calculé à partir du spectre de masse approche de l'unité, d'où une masse volumique des suies  $\rho_s$  proche de la valeur de celle des suies matures ( $\rho_s=1,8-2,0 \text{ g/cm}^3$ ) [81]. Les données TPD et SANS coïncident d'ailleurs entre elles en considérant  $\rho_s = 1,5 \text{ g/cm}^3$  et  $C/H \sim 1$ .

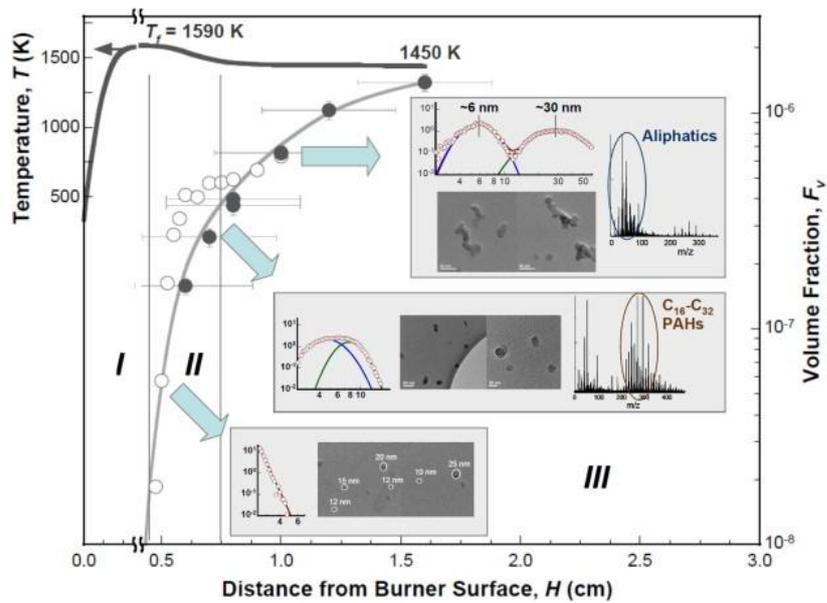
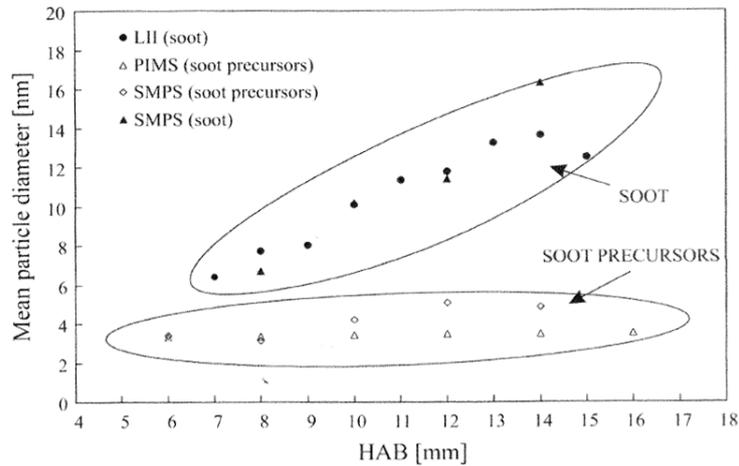


Figure I-23 : Schéma récapitulatif de résultats obtenus par diverses techniques par Wang [33].

Le croisement d'informations issues de diagnostics optiques (LIF, LII, absorption...) et non-optiques (TEM, SMPS,...) a permis une amélioration des connaissances concernant la phase de nucléation d'un point de vue physico-chimique, bien que de nombreuses questions restent toujours en suspens concernant les intermédiaires mis en jeu lors de la phase de nucléation. Les mécanismes chimiques accompagnant la transition entre suies naissantes et particules de suie restent incompris notamment du fait de la difficulté d'identifier et de caractériser les espèces mises en jeu. Ces espèces sont en effet délicates à distinguer expérimentalement à cause de propriétés optiques semblables. Une distinction possible pourrait être la capacité des suies à émettre un signal d'incandescence suite à leur échauffement. Cependant peu de travaux dans la littérature font mention d'études par incandescence induite par laser pour l'analyse de la phase de nucléation.

On peut noter à titre d'exemple les travaux de Stirn et al. [82] qui ont comparé les profils de diamètres de particules obtenus par PIMS, SMPS et LII à deux couleurs (2C-LII) dans des flammes suitées atmosphériques éthylène/air pour des richesses comprises entre 2,0 et 2,6. Les auteurs observent divers modes de la distribution particulière en masse. Par SMPS, un premier mode est observable dès l'étude de flammes stœchiométriques tandis que le second mode n'est obtenu que dans une gamme de richesses comprises entre 1,76 et 1,89 (le seuil d'apparition des suies est estimé à une richesse  $\phi=1,80$ ). L'étude par LII, où le diamètre des particules est obtenu par modélisation des signaux de décroissances temporelles, est concordante avec les résultats obtenus par SMPS concernant l'analyse de particules de suie ayant déjà subi une croissance en taille (second mode observé). Le premier mode distingué

par SMPS est quant à lui en accord avec les observations par PIAMS ( $m < 10000$  u.m.a), et ressemble aux NOCS observé par d'Alessio dans les flammes non suitées. La Figure I-24 présente la comparaison des diamètres moyens des particules mesurés par les trois méthodes dans la flamme de richesse  $\phi=2,1$ . Selon les auteurs, la technique LII ne serait efficace que pour l'observation des plus grandes particules mais inadaptée pour distinguer les plus petites observables par PIAMS et SMPS (considérées comme des précurseurs).



**Figure I-24 : Diamètres moyens particulaires mesurés par PIAMS, SMPS et LII et leur attributions pour diverses hauteurs dans la flamme éthylène/air atmosphérique de richesse  $\phi=2,1$ .**

Ainsi au cours de ces dernières années de nombreux travaux ont été réalisés sur la phase de nucléation des suies. Même si on note un certain nombre de points communs concernant ces observations faites par divers auteurs, il subsiste tout de même de nombreux points de désaccords et aucune réelle certitude concernant cette phase de nucléation, notamment quant aux diverses espèces formées et les interactions mises en jeu lors de ce processus. Ce travail de thèse est dédié à l'étude par techniques laser de cette étape de nucléation. L'objectif est la détection par LIF de HAPs gazeux considérés comme précurseurs des nucléis ainsi que l'étude de ces premières particules formées par LII. Au cours de ce travail, la détermination de conditions de flammes spécifiques dites de « nucléation », où se forment de très petites particules n'opérant aucune croissance de surface, a permis de mettre en évidence des phénomènes divergeant des observations faites dans des flammes plus riches (usuellement étudiées pour des facilités d'analyse). Le chapitre suivant est dédié à la présentation de ces deux techniques laser, et leur application à l'analyse des composés étudiés.



## Chapitre II : Fluorescence et incandescence induite par laser : principes d'utilisation

### 1. La fluorescence induite par laser appliquée à l'étude des HAPs

La fluorescence induite par laser (LIF) est un phénomène reposant sur l'interaction lumière/matière. La méthode consiste dans un premier temps à exciter l'espèce étudiée sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser. La fluorescence correspond alors à l'émission spontanée de photons par relaxation des molécules de l'état excité vers l'état fondamental. La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent de mesurer la densité de population du niveau rovibronique excité, à partir de laquelle la concentration totale de l'espèce peut être déterminée. Cette première partie est dédiée à la description du principe de fluorescence induite par laser et de son application à la mesure des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Dans le cas de molécules polyatomiques comme les HAPs, le nombre important d'états vibrationnels et rotationnels au sein des divers états électroniques se superposent entre eux et présentent de forts couplages (comme des interactions entre  $S_1$  et  $T_1$ ). Ces structures vibroniques induisent un ensemble important de processus photophysiques suite à l'impulsion laser. L'ensemble de ces phénomènes est retranscrit sur la Figure II-1 représentant le diagramme de Jablonski.

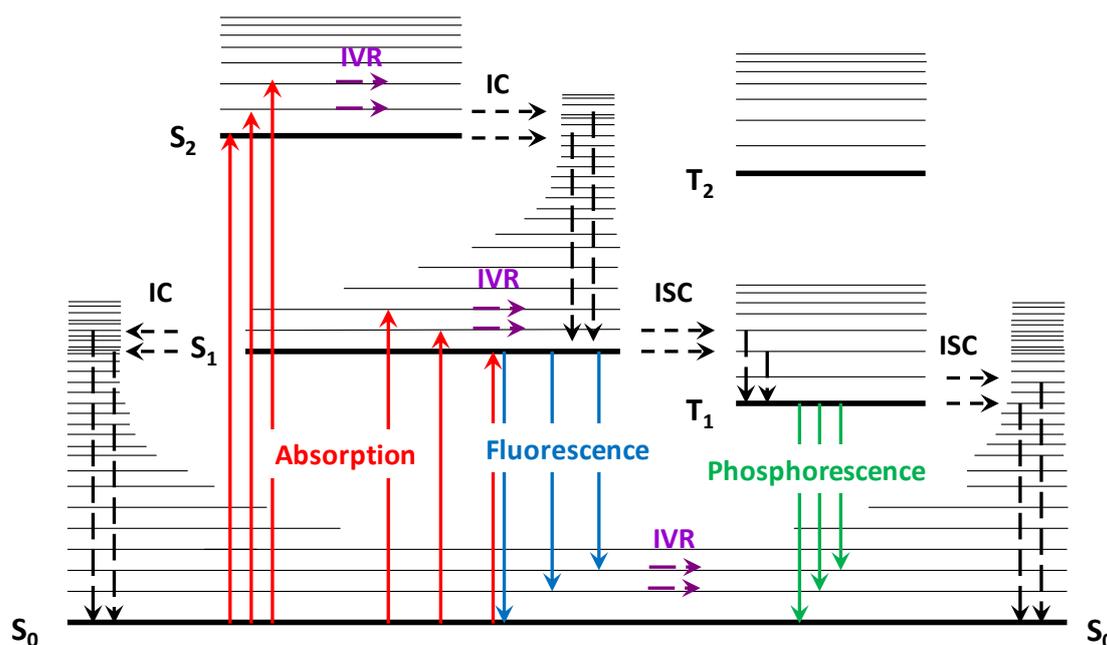


Figure II-1 : Diagramme de Jablonski représentant les divers processus photophysiques suite à l'excitation d'une espèce HAP.

Les HAPs possèdent plusieurs états électroniques : un état fondamental singulet ( $S_0$ ), des états excités singulets ( $S_n$ ), et des états excités triplets ( $T_n$ ). Cette description, bien adaptée aux molécules aromatiques, n'est pas valable pour des molécules comme  $O_2$  (diatomique) qui possède un état électronique fondamental triplets. Dans le cas de la fluorescence induite par laser de nombreux processus présentés sur la Figure II-1 sont mis en jeu :

- L'absorption (avec conservation du spin)  $S_1 \leftarrow S_0$  ou  $S_n \leftarrow S_0$ .
- L'émission de fluorescence depuis l'état  $S_1$ .
- L'émission de fluorescence depuis les états  $S_n$  ( $n>1$ ).
- L'émission de phosphorescence depuis l'état  $T_1$ .
- L'émission de phosphorescence depuis les états  $T_q$  ( $q>1$ ).
- Les processus de désexcitation non radiative des états  $S_n$  vers  $S_1$ .
- Les processus de désexcitation non radiative de  $S_1$  vers  $S_0$ .
- Le transfert d'énergie de  $S_1$  vers  $T_1$  et  $T_q$ .
- Les transferts d'énergie des états  $S_n$  vers les états  $T_q$ .

Pour comprendre la façon dont les processus électroniques donnent naissance aux spectres de fluorescence qui sont mesurés et présentés dans les divers chapitres, il est nécessaire d'étudier plus en détail certaines de ces transitions, classées en plusieurs catégories :

- L'absorption qui représente le passage de l'état fondamental vers un état excité de même multiplicité, par absorption d'un photon.
- La fluorescence correspondant à la désexcitation radiative d'un état excité de même multiplicité que l'état fondamental, vers cet état fondamental, par émission d'un photon.
- La phosphorescence correspondant à la désexcitation d'un état excité de multiplicité de spin différente de celle de l'état fondamental, vers cet état fondamental, par émission d'un photon.
- La conversion interne (IC pour Internal Conversion) représentant une désexcitation non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité
- Le croisement intersystème (ISC pour InterSystem Crossing) correspondant au transfert d'énergie par voie non radiative entre deux états électroniques de multiplicités différentes.
- La relaxation vibrationnelle intermoléculaire (interVR pour intermolecular vibrational relaxation) représentant un transfert d'énergie entre niveaux vibrationnels au sein du

même état électronique par collision intra ou intermoléculaire. Dans un système isolé, à basse pression comme dans le cas du jet supersonique, l'absence de collision ne permet que des redistributions vibrationnelles intramoléculaire.

Pour de plus amples informations concernant les processus photophysiques des HAPs, le lecteur peut se référer aux travaux de Birks [83] ou de Koban [84].

## **1.1. Principe de la fluorescence induite par laser (LIF)**

### ***1.1.1 Temps de vie radiatif et effectif***

Suite à l'absorption de photons par les molécules  $N + h\nu \rightarrow N^*$ , les divers processus mis en jeu lors de la phase de relaxation doivent être pris en compte lors de l'analyse cinétique du phénomène de fluorescence. Ce phénomène temporel est caractérisable par plusieurs termes explicités ci-dessous.

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

$$k_r = k_{fluo} + k_{phos} \quad \text{Equation II.1}$$

Le taux de relaxation par processus non radiatifs regroupe les contributions non radiatives hors quenching (relaxation collisionnelle) :

$$k_{nr} = k_{VR} + k_{IC} + k_{ISC} + k_I + k_P \quad \text{Equation II.2}$$

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

$k_{IC}$  : taux de relaxation par conversion interne, aussi noté InterVR ( $s^{-1}$ )

$k_{ISC}$  : taux de relaxation par croisement intersystème ( $s^{-1}$ )

$k_I$  : taux d'ionisation ( $s^{-1}$ ) (considéré comme nul dans notre cas, à cause de la faible énergie laser utilisée)

$k_P$  : taux de prédissociation ( $s^{-1}$ ) (considéré comme nul dans notre cas, en l'absence d'états prédissociés pour les molécules étudiées)

Le coefficient de collision (quenching) correspond quant à lui à la somme des taux de coefficients de collision de l'espèce considérée avec chacune des espèces (i) présentes dans le mélange.

$$k_{coll} = \sum_{i=1}^n \tilde{k}_{coll,i} N_{coll,i} \quad \text{Equation II.3}$$

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

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

On appelle durée de vie radiative l'inverse du taux de relaxation radiative.

$$\tau_r = \frac{1}{k_r} \quad \text{Equation II.4}$$

Expérimentalement, la durée de vie de fluorescence observée correspond à  $\tau_{exp}$ . Elle prend en compte les contributions de tous les processus aussi bien radiatifs ( $k_r$ ) que non-radiatifs ( $k_{nr}$  et  $k_{coll}$ ) :

$$\tau_{exp} = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{coll}} \quad \text{Equation II.5}$$

Il en découle que  $\tau_{exp} < \tau_r$ .

### 1.1.2 Cinétique de fluorescence

#### Cinétique de pompage

Lors de l'impulsion laser, la cinétique de peuplement de l'état rovibronique excité est décrite par la relation suivante :

$$\left( \frac{dN^*}{dt} \right)_{peuplement} = N \cdot k_{abs}(\nu) \cdot U_\nu \quad \text{Equation II.6}$$

$k_{abs}$  : coefficient d'absorption de l'espèce ( $\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ) pour un nombre d'onde d'excitation  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

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

$U_\nu$  : densité spectrale d'énergie ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}$ ) pour un nombre d'onde d'excitation  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

La cinétique de dépeuplement de l'état excité peut s'exprimer via l'Equation II.7 :

$$\left(\frac{dN^*}{dt}\right)_{\text{dépeuplement}} = -(k_r + k_{nr} + k_{coll}) \cdot N^* - k_{em}(\nu) \cdot U_\nu \cdot N^* \quad \text{Equation II.7}$$

$N^*$  : densité de population de l'état vibronique excité ( $\text{molécule}\cdot\text{m}^{-3}$ )

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

$k_{em}$  : coefficient d'émission stimulée de l'espèce ( $\text{m}^3\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ ) pour un nombre d'onde d'excitation  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

La variation de la population de l'espèce sur l'état rovibronique excité peut donc être décrite par l'équation différentielle du premier ordre :

$$\frac{dN^*}{dt} = N \cdot k_{abs}(\nu) \cdot U_\nu - (k_r + k_{nr} + k_{coll}) \cdot N^*(t) - k_{em} \cdot U_\nu \cdot N^*(t) \quad \text{Equation II.8}$$

On considère qu'à  $t = 0$ , avant pompage laser, toutes les molécules se trouvent dans l'état initial, d'où

$$N^*(t = 0) = 0 \quad \text{Equation II.9}$$

Suite à l'excitation laser, une partie de ces molécules est excitée vers un état de plus haute énergie. Cette fraction de molécules est notée  $N^*$ . On considère la conservation des espèces, soit :

$$N(t) + N^*(t) = N_0 \quad \text{Equation II.10}$$

D'où une variation de la population de l'espèce sur l'état rovibronique excité retranscrite de la manière suivante :

$$\frac{dN^*}{dt} = N_0 \cdot k_{abs}(\nu) \cdot U_\nu - [(k_{abs}(\nu) + k_{em}(\nu)) \cdot U_\nu + k_r + k_{nr} + k_{coll}] \cdot N^*(t) \quad \text{Equation II.11}$$

La résolution de cette équation différentielle conduit à la solution suivante :

$$N^*(t) = K. \exp[-((k_{abs}(\nu) + k_{em}(\nu)). U_\nu + k_r + k_{nr} + k_{coll}). t] + \frac{N_0. k_{abs}(\nu). U_\nu}{((k_{abs}(\nu) + k_{em}(\nu)). U_\nu + k_r + k_{nr} + k_{coll})} \quad \text{Equation II.12}$$

Pour décrire cette cinétique de pompage on introduit le taux de pompage  $\tau_p = \frac{1}{(k_{abs}(\nu) + k_{em}(\nu)). U_\nu + k_r + k_{nr} + k_{coll}}$ , permettant d'exprimer la relation sous la forme :

$$N^*(t) = K. \exp[-t/\tau_p] + N_0. k_{abs}(\nu). U_\nu. \tau_p \quad \text{Equation II.13}$$

La valeur de la constante K peut être déterminée grâce à la condition initiale  $N^*(t = 0) = 0$ , offrant la solution suivante :

$$K = -N_0. k_{abs}(\nu). U_\nu. \tau_p \quad \text{Equation II.14}$$

Ainsi l'évolution de la population excitée peut être décrite par la relation suivante :

$$N^*(t) = N_0. k_{abs}(\nu). U_\nu. \tau_p. (1 - \exp(-t/\tau_p)) \quad \text{Equation II.15}$$

Lors de l'impulsion laser (considéré comme de type créneau), on émet l'hypothèse que l'état stationnaire est rapidement atteint [83], se traduisant par  $t \gg \tau_p$ , comme représenté sur la Figure II-2. Ainsi la variation de la population de l'état excité est régie par la relation simplifiée :

$$N^* = N_0. k_{abs}(\nu). U_\nu. \tau_p = N_{stat} \quad \text{Equation II.16}$$

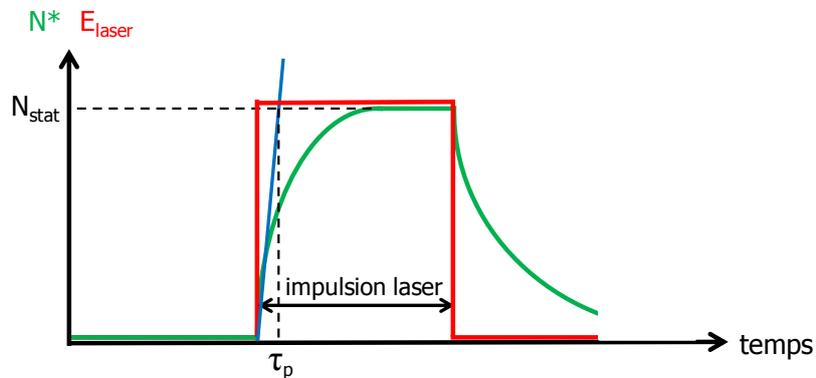


Figure II-2 : Evolution temporelle de la population de l'état excité  $N^*$ .

Pour prendre en compte la dépendance de la population excitée  $N^*$  en fonction de l'énergie de l'impulsion laser, on définit le terme  $U_v^s = \frac{k_r + k_{nr} + k_{coll}}{k_{abs}(v) + k_{em}(v)}$  qui correspond à l'énergie de saturation, i.e la densité d'énergie laser au-delà de laquelle la population excitée n'augmente plus de manière linéaire avec l'énergie laser. On obtient alors :

$$N_{stat} = N_0 \cdot \frac{k_{abs}(v)}{(k_{abs}(v) + k_{em}(v))} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{U_v^s}{U_v}\right)}$$

*Equation II.17*

Ainsi, on peut mettre en évidence deux régimes d'utilisation, le régime linéaire en énergie est obtenu pour  $U_v \ll U_v^s$ , et le régime saturé pour  $U_v \gg U_v^s$ .

Si on se place dans le cadre du régime linéaire en énergie on peut considérer que  $\left(1 + \frac{U_v^s}{U_v}\right) = \frac{U_v^s}{U_v}$ . L'Equation II.17 devient alors :

$$N_{stat} = N_0 \cdot \frac{k_{abs}(v) \cdot U_v}{k_r + k_{nr} + k_{coll}}$$

*Equation II.18*

### Cinétique de relaxation

Après l'impulsion laser, l'évolution de la population excitée est régie par sa cinétique de dépeuplement :

$$\frac{dN^*}{dt} = -(k_r + k_{nr} + k_{coll}) \cdot N^*(t)$$

*Equation II.19*

La résolution de cette équation mène à la solution suivante :

$$N^*(t) = K \cdot \exp(-(k_r + k_{nr} + k_{coll}) \cdot t)$$

*Equation II.20*

$$N^*(t) = K \cdot \exp(-t/\tau_{exp})$$

*Equation II.21*

Avec  $\tau_{exp} = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{coll}}$ , le temps de vie de fluorescence

En prenant pour origine des temps la fin de l'impulsion laser, nous avons pour condition limite à  $t = 0$ ,  $N^*(t = 0) = N_{stat}$ . D'où,

$$N^*(t = 0) = N_{stat} \cdot \exp(-t/\tau_{exp})$$

*Equation II.22*

Grâce à l'Equation II.18, dans le cas du régime linéaire en énergie, on obtient alors la relation finale:

$$N^*(t) = N_0 \cdot \frac{k_{abs}(\nu)}{k_r + k_{nr} + k_{coll}} \cdot U_\nu \cdot \exp(-t/\tau_{exp}) \quad \text{Equation II.23}$$

### 1.1.3 Signal de fluorescence

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

$$\varphi_{fluor}(\lambda, t) = G \iiint_V \frac{\Omega}{4\pi} \cdot k_{fluor} \cdot N^*(t) \cdot dV \quad \text{Equation II.24}$$

$\varphi_{fluor}(t)$  : flux de photons de fluorescence (photon.m<sup>-2</sup>)

G : grandeur caractérisant l'efficacité de collection du système optique

V : volume de collection (cm<sup>3</sup>)

$\Omega/4\pi$  : angle solide de collection

La densité de population de l'état excité étant considérée comme constante sur le volume de mesure, cette relation devient :

$$\varphi_{fluor}(\nu, t) = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} \cdot k_{fluor} \cdot N^*(t) \quad \text{Equation II.25}$$

En combinant cette équation avec l'Equation II.23, on en déduit l'expression du flux de photons de fluorescence après excitation laser :

$$\varphi_{fluor}(\nu, t) = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} \cdot U_\nu \cdot \frac{k_{fluor}}{k_r + k_{nr} + k_{coll}} \cdot k_{abs}(\nu) \cdot N_0 \cdot \exp(-t/\tau_{exp}) \quad \text{Equation II.26}$$

Dans cette expression, on peut définir le rendement quantique de fluorescence  $\phi(P, T)$ , qui correspond au rapport  $k_{fluor}/(k_r + k_{nr} + k_{coll})$  et traduit l'efficacité du processus de fluorescence en comparaison avec les autres processus photophysiques. Cette grandeur adimensionnelle peut prendre une valeur comprise entre 0 et 1 selon la contribution des différents types de relaxation.

On peut également introduire dans cette expression la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}(\nu, T)$  (en  $m^2$ ) qui caractérise l'efficacité d'absorption d'un photon à un nombre d'onde donné. Cette valeur est indépendante des propriétés physiques du faisceau laser (diamètre, géométrie, énergie). Pour un nombre d'onde d'excitation  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ),  $\sigma_{abs}(\nu, T)$  est donné par la relation :

$$\sigma_{abs}(\nu, T) = h \cdot \nu \cdot k_{abs}(\nu) \cdot f_b(\nu, T) \cdot g(\nu) \quad \text{Equation II.27}$$

$f_b(\nu, T)$  : facteur de Boltzmann, reliant la population de l'espèce sur le niveau étudié  $N$  à la population totale  $N_T$  selon la relation  $N_0 = N_T \cdot f_b(\nu, T)$

$g(\nu)$  : fonction caractérisant le recouvrement spectral entre la raie laser et l'absorbant ( $Hz^{-1}$ )

Enfin, on peut caractériser la densité d'énergie  $U_\nu$  du laser suivant la relation :

$$U_\nu = \frac{E}{A \cdot c \cdot \tau_L} \cdot g(\nu) = \frac{I_0}{c} \cdot g(\nu) \quad \text{Equation II.28}$$

$E$  : énergie laser par pulse (J)

$A$  : aire de la section du faisceau laser ( $m^2$ )

$\tau_L$  : largeur temporelle du pulse laser (s)

$I_0$  : irradiance spectrale centrale du laser ( $W \cdot m^{-2}$ )

$c$  : vitesse de la lumière ( $m \cdot s^{-1}$ )

Ainsi, au moyen de ces différents termes, on peut réécrire l'expression du signal de fluorescence après l'impulsion laser :

$$\varphi_{fluo}(\nu, t) = \frac{I_0}{h \cdot \nu} \cdot \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} \cdot \sigma_{abs}(\nu, T) \cdot \phi(P, T) \cdot N_T \cdot \exp(-t/\tau_{exp})$$

*Equation II.29*

Le signal de fluorescence décroît de manière exponentielle avec un temps caractéristique  $\tau_{exp}$  qui rend compte des différents processus photophysiques mis en jeu après l'impulsion laser. Le temps de vie de fluorescence prend en compte à la fois le type de

transition excitée, la pression, la température et l'environnement gazeux de l'espèce sondée par fluorescence.

Cependant, bien que la fluorescence induite par laser soit une méthode de choix pour la mesure d'espèces de part sa grande sensibilité, elle ne permet pas d'accéder à des concentrations absolues d'espèces de manière directe. Ceci est lié à la dépendance de la fluorescence à un certain nombre de paramètres difficiles à estimer (en particulier le rendement quantique de fluorescence  $\phi$ ). Ainsi il est nécessaire de calibrer les signaux de fluorescence mesurés au moyen d'une autre technique de mesure (absorption, CRDS,...) ou par comparaison avec des signaux LIF provenant de quantités connues de l'espèce à doser.

## **1.2. Spécificités et caractéristiques spectrales des HAPs**

Les HAPs possèdent des propriétés spectroscopiques intéressantes, notamment des sections efficaces d'absorption et rendements quantiques de fluorescence élevés [85]. Une des spécificités des hydrocarbures aromatiques polycycliques est la gamme spectrale correspondant à leurs transitions électroniques située dans l'ultraviolet et le visible (typiquement de 250 à 700 nm). La durée de la décroissance du signal temporel de fluorescence est une donnée dépendante de l'espèce sondée. Elle est essentiellement liée au rapport entre les processus photophysiques radiatifs et non radiatifs (présentés ci-dessus). La dissipation d'énergie par voie radiative est une caractéristique propre à chaque espèce. Les dissipations non radiatives, sont quant à elles, dépendantes de l'environnement (température, pression, espèces voisines...).

De plus ces espèces respectent dans la grande majorité la règle de Kasha, qui décrit que l'émission de fluorescence a lieu depuis les plus bas niveaux vibrationnels du premier état excité singulet  $S_1$  vers le niveau fondamental  $S_0$  et ce quel que soit l'état excité par l'impulsion laser. Cette règle s'explique par le fait que les processus non radiatifs tels que les croisements inter-systèmes, les conversions internes ou les redistributions vibrationnelles sont beaucoup plus rapides que la fluorescence ou la phosphorescence. Ainsi il y a dépeuplement des hauts niveaux rovibrationnels de  $S_1$  au profit des plus bas niveaux de ce même niveau électronique. Cet effet se traduit spectralement par une symétrie entre le spectre d'absorption et de fluorescence de l'aromatique. Cette observation n'est plus tout à fait vraie en condition de jet froid, car les processus collisionnels sont très faibles ce qui limite les effets de redistributions vibrationnelles responsables de cet effet miroir. Un effet similaire est observable pour la phosphorescence, avec des transitions ayant lieu depuis l'état  $T_1$  vers  $S_0$ .

Les écarts énergétiques entre ces niveaux électroniques étant plus faibles, l'émission de phosphorescence est alors décalée vers les plus hautes longueurs d'onde, en comparaison de l'émission de fluorescence. Ces phénomènes sont représentés sur la Figure II-3.

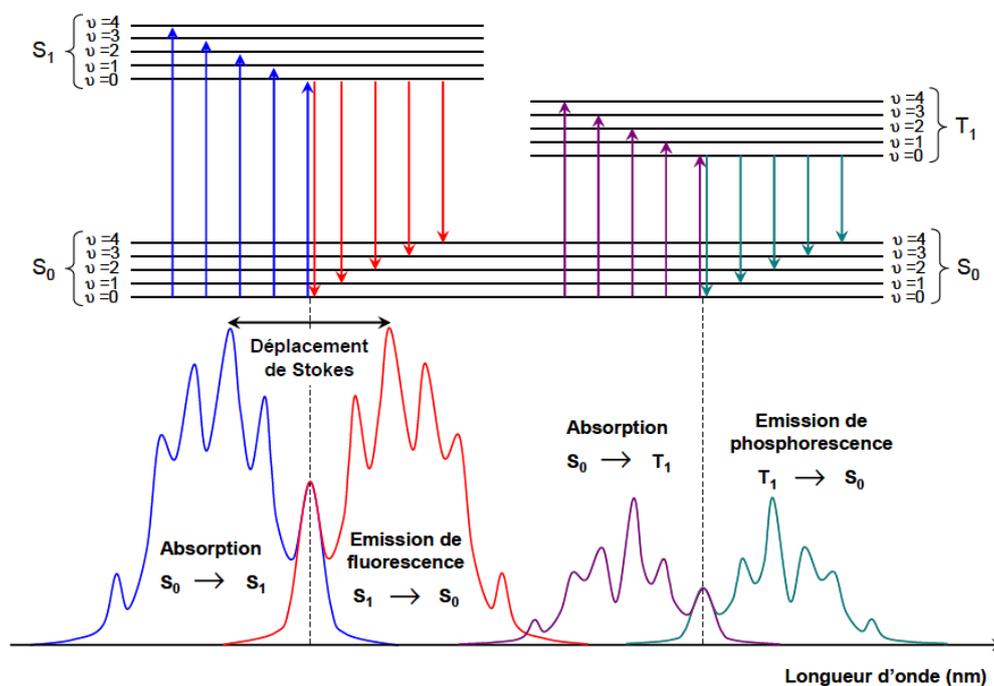


Figure II-3 : Caractéristiques spectrales des HAPs issues de la règle de Kasha.

Qui plus est, un décalage vers les hautes longueurs d'onde (effet bathochrome ou redshift) dans la gamme spectrale d'absorption et d'émission de fluorescence est observable avec l'augmentation du nombre de cycles aromatiques des molécules. Ce phénomène s'explique par une augmentation de recouvrement d'orbital p des carbones  $sp_2$  constituant les noyaux aromatiques, impliquant une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type  $\pi$ , et donc une réduction des écarts énergétiques entre états électroniques par effet de conjugaison. En effet, l'absorption et l'émission de photons de la part d'espèces aromatiques s'effectuent via des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre orbitales liantes (état  $S_0$ ) et anti-liantes (états  $S_1$  ou  $S_2$ ). Le décalage bathochromique est illustré dans le Tableau II-1 pour une série de HAPs linéaires.

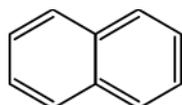
Espèce (formule)	Longueur d'onde d'excitation $S_1 \leftarrow S_0$ (0 - 0)
Naphtalène ( $C_{10}H_8$ )	314 nm
Anthracène ( $C_{14}H_{10}$ )	381 nm
Naphtacène ( $C_{18}H_{12}$ )	475 nm

Tableau II-1 : HAPs et longueur d'onde d'excitation en solution [86].

### 1.3. Bibliographie sur la spectroscopie des composés étudiés

Chaque espèce aromatique possède des caractéristiques spectroscopiques qui lui sont propres. La connaissance des bandes d'excitation et de la gamme de collection de fluorescence de l'espèce, entre autre, est ainsi nécessaire pour leur détection par LIF. Cette partie est dédiée à la littérature disponible concernant les quatre HAPs étudiés au cours de ce travail de thèse, à savoir le naphthalène, le pyrène, le fluoranthène et le benzo[e]pyrène.

#### 1.3.1 Naphthalène ( $C_{10}H_8$ )



Le naphthalène fait partie des espèces aromatiques les plus étudiées par fluorescence induite par laser dans la littérature. Par conséquent, les niveaux électroniques singulets et triplets sont bien connus. Le Tableau II-2 présente un récapitulatif des niveaux d'énergie relatifs aux transitions électroniques entre l'état fondamental et les premiers états excités singulets et triplets :

Auteur (année)	Transitions électroniques ( $cm^{-1}$ )					
	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_3 \leftarrow S_0$	$T_1 \leftarrow S_0$	$T_2 \leftarrow S_0$	$T_3 \leftarrow S_0$
Birks (1970) [83]	32200	35000	45300	21300	-	-
Hollas (1971) [87]	32018,5	-	-	-	-	-
Stockburger (1975) [88]	32200	35900	47500	21400	31700	33100
Gattermann (1977) [89]	32020	35910	47530	-	-	-
Beck (1980) [90]	32020,2	35900	-	21398	-	-
Behlen (1981) [91]	-	35806	-	-	-	-
Suzuki (1986) [92]	32020	-	-	-	-	-
Reylé (2000) [93]	32019,3	-	-	-	-	-
Crépin (2001) [94]	32018	35870	-	21398	-	-
Joo (2002) [95]	32018,5	-	-	-	-	-

*Tableau II-2 : Récapitulatif des niveaux d'énergie des transitions entre l'état fondamental et les états excités du naphthalène issus de la littérature.*

Les forces d'oscillateur des transitions entre états singulets sont disponibles dans la littérature. Hermine [96] propose des valeurs de forces d'oscillateur (traduisant la probabilité avec laquelle une molécule peut transiter d'un état à un autre) pour les trois premières

transitions  $S_1 \leftarrow S_0$ ,  $S_2 \leftarrow S_0$  et  $S_3 \leftarrow S_0$  qui sont respectivement de  $2.10^{-3}$ ,  $1,8.10^{-1}$  et  $1,7$ . La force d'oscillateur et donc potentiellement la sensibilité du dispositif augmente avec l'écart énergétique entre les deux niveaux concernés. Le naphthalène respectant la règle de Kasha, la fluorescence du naphthalène se fait depuis le niveau  $S_1$ . Cependant, le spectre de fluorescence du naphthalène est soumis également à des changements de structure selon l'énergie en excès par rapport à l'origine de la transition  $S_1 \leftarrow S_0$ . Cet effet est illustré sur la Figure II-4 présentant les spectres d'émission de fluorescence issus des travaux de Beck et al. [97], pour des transitions présentant un excès d'énergie différent par rapport au niveau  $S_1$  de  $\Delta E = 435$  et  $3068 \text{ cm}^{-1}$ .

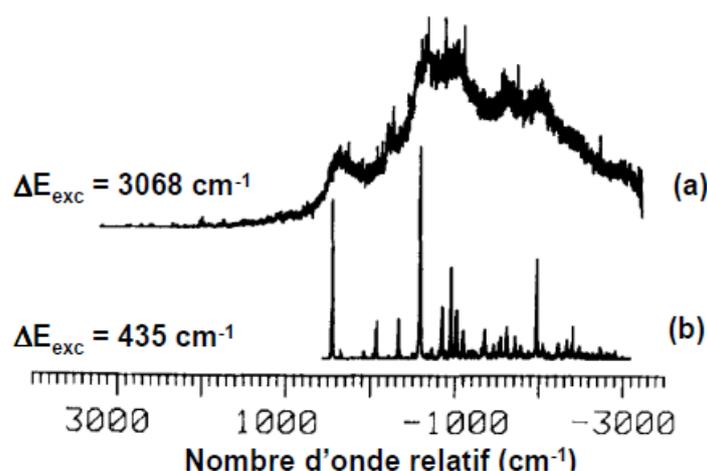


Figure II-4 : Spectre d'émission de fluorescence du naphthalène. (a) excitation de la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  à  $\Delta E = 3068 \text{ cm}^{-1}$  (shift de  $500 \text{ cm}^{-1}$  vers les bas nombres d'onde), (b) excitation de la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  à  $\Delta E = 435 \text{ cm}^{-1}$ .

La structure du spectre d'émission de fluorescence du naphthalène varie selon l'énergie en excès : pour de basses énergies ( $\Delta v = 435 \text{ cm}^{-1}$ ), le spectre de fluorescence correspondant possède une bonne résolution faisant apparaître des structures caractéristiques de la molécule excitée tandis que pour de plus fortes énergies en excès ( $\Delta v = 3068 \text{ cm}^{-1}$ ), les spectres sont plus diffus, moins intenses et décalés vers les hautes longueurs d'onde. Ces différences de structure peuvent s'expliquer par des contributions plus importantes des processus non radiatifs à de grands excès d'énergie, compétitifs de la fluorescence. Il est donc préférable, pour des raisons de sélectivité essentiellement, d'exciter à de faibles énergies en excès par rapport à l'origine de la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  (meilleure structuration des spectres dans ces conditions). Ainsi nous avons sélectionné la transition  $\bar{8}_0^1(b_{1g}), S_1(^1B_{3u}) \leftarrow S_0(^1A_{1g})$ , d'énergie équivalente à  $32455 \text{ cm}^{-1}$  (308,12 nm) située à  $\Delta v = 435 \text{ cm}^{-1}$  de la transition  $S_1(v' = 0) \leftarrow S_0(v = 0)$ . La Figure II-5 présente le spectre d'excitation pour la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  obtenu par Beck et al. [90] en jet supersonique.

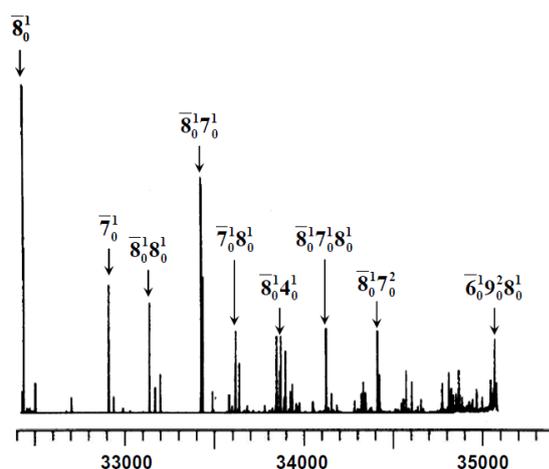
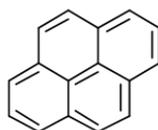


Figure II-5 : Spectre d'excitation de la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  du naphthalène en jet supersonique par Beck et al. [90].

### 1.3.2 Pyrène ( $C_{16}H_{10}$ )

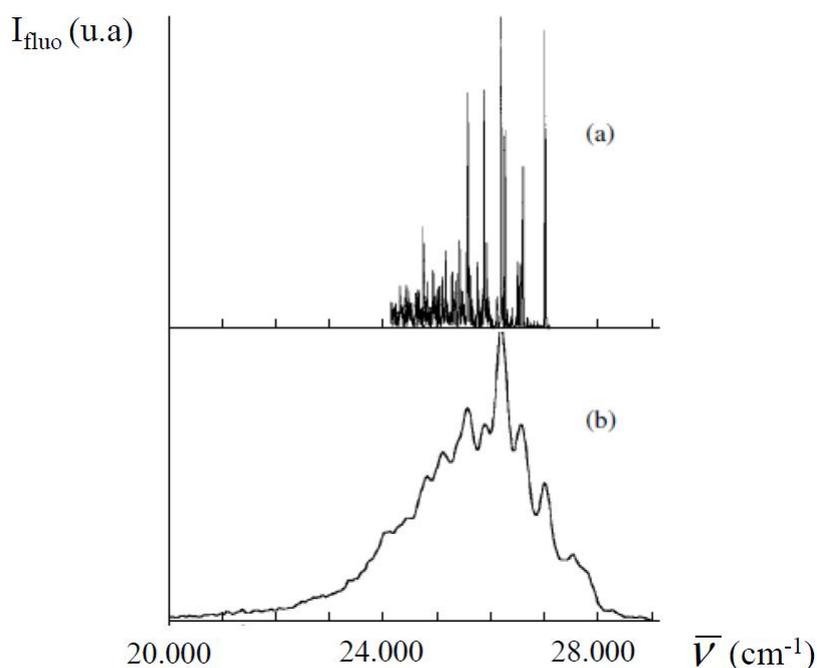


Le pyrène est également un composé important dans les processus de formation des suies, au point d'être généralement envisagé comme l'espèce aromatique à l'origine de la formation des premiers nucléis. Celui-ci fait partie des espèces ne respectant pas la règle de Kasha (double fluorescence  $S_1 \rightarrow S_0$  et  $S_2 \rightarrow S_0$ ) [98] [99]. Les diverses transitions électroniques du pyrène ont été étudiées par de nombreuses équipes et sont présentées dans le Tableau II-3.

Auteur (année)	Transitions électroniques ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_3 \leftarrow S_0$	$T_1 \leftarrow S_0$	$T_2 \leftarrow S_0$	$T_3 \leftarrow S_0$
Ham (1951) [100]	26500	30200		16500	24400	27100
Stevens (1966) [101]	27000				24400	27100
Geldof (1969) [98]		31000				
Baba (1971) [99]	27100	31000	37600			
Mangle (1986) [102]	27216	31177				
Ohta (1987) [103]	27208	31150				
Hermine (1994) [96]	27216	31168	37600			
Borisevich (1997)	27204	31160	37576			
Rouillé (2004) [105]		31160,9				

Tableau II-3 : Récapitulatif des niveaux d'énergie des transitions entre l'état fondamental et les états excités du pyrène issus de la littérature.

Comme pour tous les hydrocarbures aromatiques, la force d'oscillateur du pyrène est plus importante pour la transition  $S_2 \leftarrow S_0$  que pour la  $S_1 \leftarrow S_0$ . Selon Yoshinaga et al. [106] celles-ci sont respectivement de  $3,3 \cdot 10^{-1}$  et  $1,4 \cdot 10^{-3}$ . Les concentrations de pyrène dans les flammes étant bien inférieures à celles du naphthalène, la transition  $S_2 \leftarrow S_0$  semble être un bon compromis entre sensibilité et sélectivité du dispositif. Comme pour le naphthalène la structure du spectre de fluorescence est également dépendante de l'énergie en excès par rapport à l'origine de la transition  $S_1 \leftarrow S_0$ . Comme présenté sur la Figure II-6, Borisevich et al. [104] montrent ainsi la dégradation spectrale du spectre d'émission de fluorescence du pyrène pour une excitation de  $S_1$  (Figure II-6 (a)) et  $S_2$  (Figure II-6 (b)). La nature diffuse du spectre d'émission de fluorescence après excitation de la transition  $S_2$  s'explique principalement par le fort excès d'énergie qui implique une plus forte contribution des processus non radiatifs tels que l'IC (conversion interne), l'ISC (croisement inter-système) et le VR (redistribution vibrationnelle). Le processus d'ISC est notamment favorisé dans ce cas à cause des très faibles écarts énergétiques entre l'état singulet  $S_1$  et les états triplets  $T_2$  et  $T_3$ .

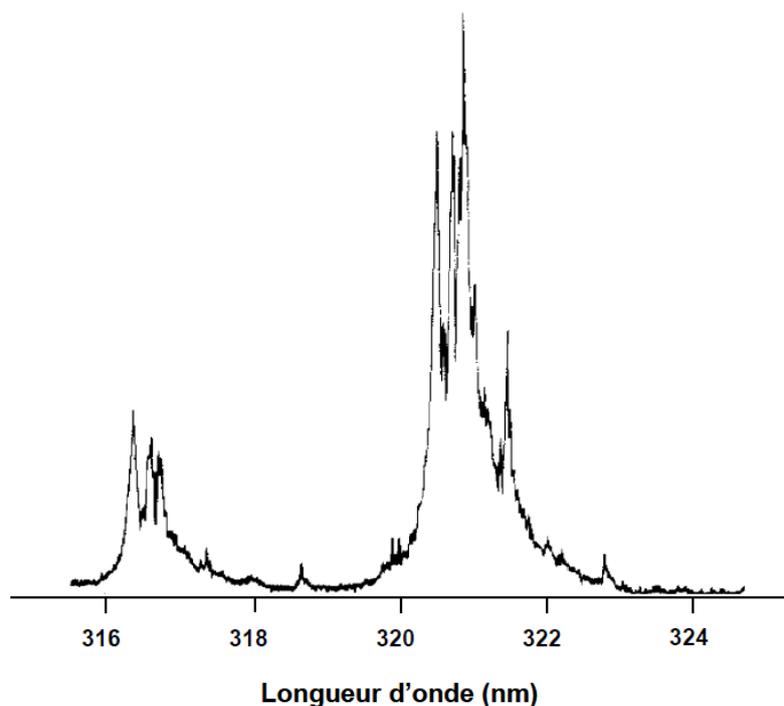


**Figure II-6 : Spectres d'émission de fluorescence du pyrène après excitation de  $S_1$  à  $27204 \text{ cm}^{-1}$  (a) et de  $S_2$  à  $31160 \text{ cm}^{-1}$  (b) par Borisevich et al. [104].**

Cette dégradation spectrale s'explique également par la contribution de processus d'IntraVR (redistribution vibrationnelle intramoléculaire). Ce processus est efficace pour les HAPs lourds à cause du mixage des niveaux vibroniques par le biais d'interactions anharmoniques. Ainsi selon Baba et al. [99] le phénomène d'IntraVR est particulièrement efficace pour le pyrène à partir de très faibles énergies en excès ( $730 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette

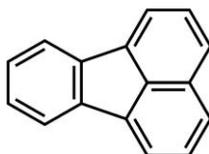
observation corrobore l'étude antérieure menée par Ohta et al. [103] qui ont déterminé des taux de relaxation par IntraVR et IC respectivement de  $10^{-12} s^{-1}$  et  $1.10^{13} s^{-1}$ . Le phénomène réversible de la conversion interne perturbe alors le phénomène de redistribution vibrationnelle, limitant l'efficacité du dépeuplement des hauts niveaux vibroniques de  $S_1$ . Il en résulte une émission de fluorescence depuis de nombreux niveaux rovibroniques expliquant la nature diffuse des spectres obtenus.

La Figure II-7 présente le spectre d'excitation du pyrène pour la transition  $S_2 \leftarrow S_0$  mesuré par Mangle et Topp [102] en condition de jet supersonique. Cette transition a été sélectionnée pour notre étude afin d'améliorer la sensibilité du dispositif, avec une excitation à 321 nm, proche de la transition  $S_2(^1B_{1u}) \leftarrow S_0(^1A_{1g})$  située à environ 320,8 nm.



*Figure II-7 : Spectre d'excitation de la  $S_2 \leftarrow S_0$  du pyrène en jet supersonique par Mangle et Topp [102].*

### 1.3.3 Fluoranthène ( $C_{16}H_{10}$ )



Le fluoranthène est également un des rares HAPs, au même titre que l'azulène ou le pyrène, à ne pas suivre la règle de Kasha. De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre la fluorescence du fluoranthène, et aboutir à une détermination précise des énergies de transitions des premiers états excités singulets.

Pesteil et al. [107] ont pour la première fois étudié la spectroscopie du fluoranthène ainsi que de l'acénaphthylène en solution (n-pentane) à très basse température (20 K). Ils ont aussi dénombré 19 vibrations issues de la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  identifiés par la suite en jet supersonique par Chan et Dantus [108] comme des combinaisons de modes. Heilbronner et al., [109] Michl (1969) [110] puis Kolc et al. (1974) [111] ont étudié la spectroscopie électronique de ce composé dans diverses conditions.

Les travaux de Chan & Dantus proposent une analyse détaillée des diverses bandes vibrationnelles de la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  de type  ${}^1L_b$  possible grâce au caractère simplifié du spectre d'excitation dans les conditions de jet froid, comme on peut le voir sur la Figure II-8 (a). Les deux spectres de fluorescence obtenus pour des longueurs d'onde d'excitation de  $25216,9 \text{ cm}^{-1}$  (1) et de  $26562 \text{ cm}^{-1}$  (2) sont représentés sur la Figure II-8 (b). On observe que le spectre de fluorescence présente un aspect différent selon l'excès énergétique. D'après les auteurs, ce phénomène peut être imputé à des redistributions vibrationnelles avant l'émission de fluorescence.

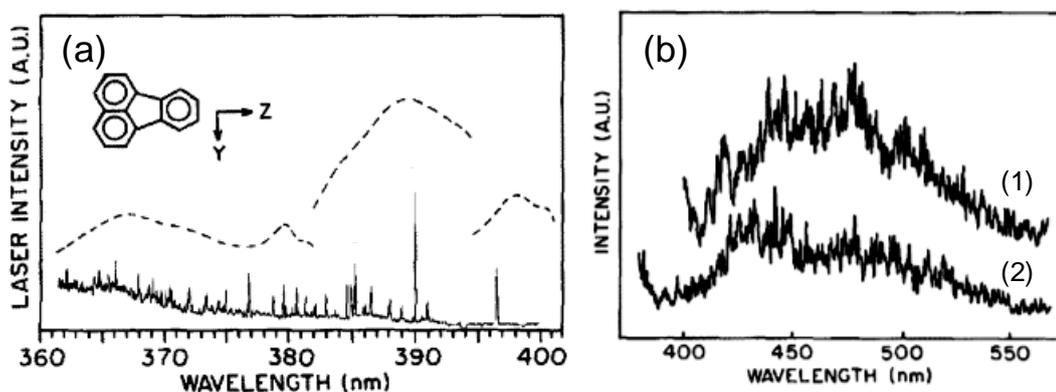


Figure II-8 : Spectre d'excitation (à gauche) et de fluorescence (à droite) obtenus par Chan et Dantus en condition de jet supersonique [108].

Ruth & Wick [112] ont étudié la fluorescence de  $S_1 \rightarrow S_0$  suite à l'absorption via la transition  $S_4 \leftarrow S_0$  en condition de jet supersonique continu. Leur objectif était de déterminer le temps de vie de l'état  $S_4(v' = 0)$  et de caractériser le couplage vibronique entre les états excités  $S_4 \leftrightarrow S_3$ . Le spectre d'excitation de la bande  $S_4 \leftarrow S_0$  pour une collection centrée à  $413 \pm 11,5$  nm, correspondant à l'émission de fluorescence selon  $S_1 \rightarrow S_0$ , est représenté sur la Figure II-9. La bande la plus intense du spectre d'excitation correspondant à la transition  $S_4 \leftarrow S_0$  se situe aux alentours de 280,4 nm ( $35664 \text{ cm}^{-1}$ ). Par ailleurs, les auteurs font mention dans leur papier d'une contribution provenant de la transition  $S_3 \leftarrow S_0$  dans cette gamme de longueurs d'onde qui vient se superposer au signal issu de la  $S_4 \leftarrow S_0$ .

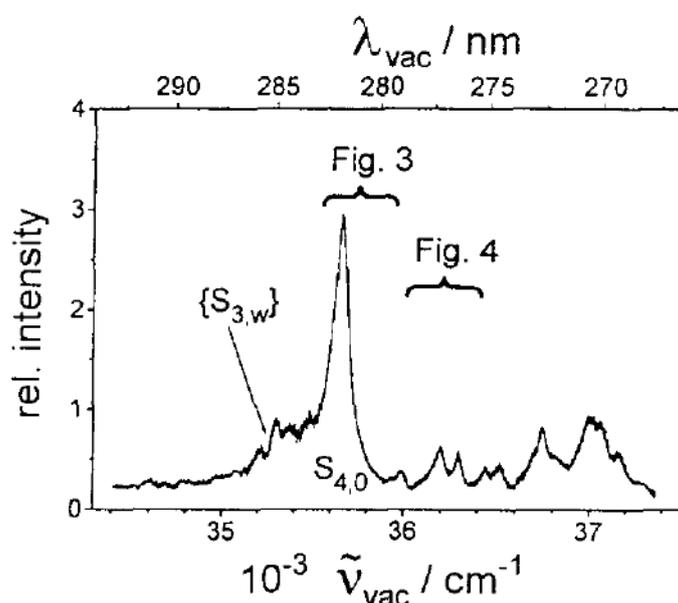


Figure II-9 : Spectre d'excitation  $S_4 \leftarrow S_0$  obtenu par Ruth et Wick en condition de jet supersonique [112].

Les auteurs observent un décalage du spectre d'absorption global mesuré dans du perfluoro-n-hexane vers les hautes longueurs d'onde d'environ  $360 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 2,6 \text{ nm}$ ) par rapport au composé gazeux. Cet effet de solvant a déjà été étudié longuement dans la littérature et peut rendre compte de certains écarts énergétiques quant à l'attribution de l'énergie de transitions mesurées par d'autres auteurs. Les énergies des quatre premiers niveaux électroniques déterminés par l'ensemble de ces groupes sont présentées dans le Tableau II-4.

Auteurs	Conditions expérimentales	Transitions électroniques (cm <sup>-1</sup> )			
		S <sub>1</sub> ← S <sub>0</sub>	S <sub>2</sub> ← S <sub>0</sub>	S <sub>3</sub> ← S <sub>0</sub>	S <sub>4</sub> ← S <sub>0</sub>
Pestel (1964) [107]	n-pentane, 20 K	24857			
Heilbronner (1966) [109]	Ethanol, T <sub>amb</sub>	~26000	27800	30800	34800
Michl (1969) [110]	Phase gaz, T <sub>amb</sub>	24670	27840	30910	34840
Kolc (1974) [111]	Stretched polymers, 77 K	24750	27750	30950	34700
Chan (1985) [108]	Jet supersonique	25216,9			
Ruth (1996) [112]	Jet supersonique	25218			35664

**Tableau II-4 : Récapitulatif des niveaux d'énergie des transitions entre l'état fondamental et les états excités du fluoranthène issus de la littérature.**

A ces études se rajoutent de nombreux travaux spécifiquement axés sur la fluorescence du fluoranthène. Berlman et al. [113] montrent que le spectre de fluorescence du fluoranthène (obtenu dans une solution de cyclohexane, à une longueur d'onde d'excitation de 355 nm) s'étend entre 16000 et 25000 cm<sup>-1</sup> (soit 400-625 nm), correspondant à la fluorescence de l'état S<sub>1</sub>, en accord avec les résultats obtenus par Karcher et al. dans leur atlas [85].

Une controverse, aujourd'hui résolue, concernait l'existence de la fluorescence d'états singulets supérieurs du fluoranthène (S<sub>n</sub> → S<sub>0</sub>, avec n > 1) [114] [111]. Ainsi, Philen & Hedges [115] font partie des premières équipes à avoir démontré la double fluorescence du fluoranthène par le biais d'expériences à basse température (fluoranthène piégé dans une matrice EPA (éthanol / diéthyether / isopentane) à 77 K. En excitant le fluoranthène à 365 nm (S<sub>2</sub> ← S<sub>0</sub>), la fluorescence de (S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>) s'étend de 400 nm à 540 nm tandis que l'excitation à des longueurs d'onde plus courtes permet la double fluorescence issue de S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> et de S<sub>2</sub> → S<sub>0</sub> (entre 370 et 395 nm). Les spectres obtenus par cette équipe pour deux conditions d'acquisitions (émission collectée sans délai et avec un délai de 120 ns après le pulse laser) Ce décalage temporel permet de mettre en évidence un temps de vie de fluorescence plus important pour la fluorescence issue de l'état S<sub>2</sub> en comparaison de celle issue de l'état S<sub>1</sub> (rapports d'intensité différents).

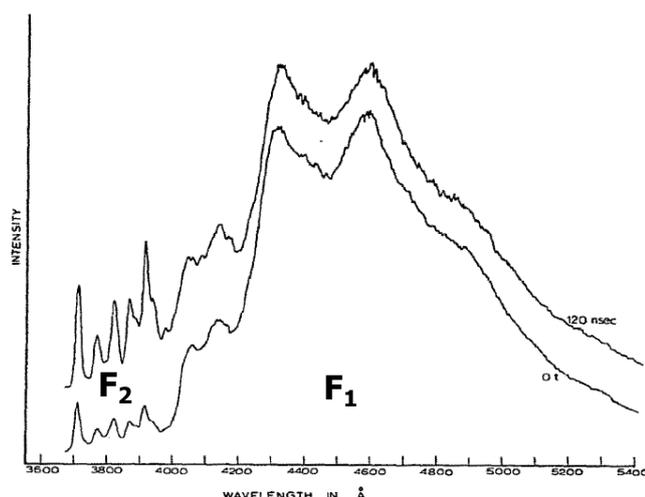


Figure II-10 : Spectre de fluorescence du fluoranthène obtenu avec et sans décalage temporel par Philen et al. [115].  $F_1$  : Fluorescence issue de  $S_1 \leftarrow S_0$ .  $F_2$  : Fluorescence issue de  $S_2 \leftarrow S_0$ .

Nickel [116] présente quant à lui l'étude de la fluorescence du fluoranthène dans du méthylcyclohexane à  $-80^\circ\text{C}$  mesurée pour divers délais par rapport au pic du signal de fluorescence. Ils ont ainsi pu clairement définir l'origine des différentes bandes d'émission de fluorescence. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le Tableau II-5.

Gamme de nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Gamme de longueur d'onde (nm)	Assignement
15000-25000	400-666	$S_1 \rightarrow S_0$
25000-27000	370-400	$S_1 \rightarrow S_0$ (bandes chaudes)
27600	362	$S_2 \rightarrow S_0$
31000-35000	286-322	$S_4 \rightarrow S_0$
26350/28200	355/380	impuretés

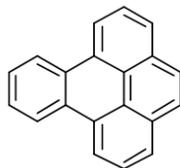
Tableau II-5 : Assignement des bandes de fluorescence issues des travaux de Kolc et al. [111].

L'observation de cette multiple fluorescence est également montrée par Bark & Forcé [117] en phase gaz. Le signal émis entre 402 et 571 nm est alors attribué à la fluorescence de  $S_1 \rightarrow S_0$  alors que l'émission de  $S_2 \rightarrow S_0$  correspond à une gamme de longueurs d'onde comprises entre 353 et 393 nm. Les auteurs imputent cette double fluorescence à un faible écart énergétique entre les états  $S_1$  et  $S_2$ . En effet comme l'écart énergétique entre ces deux états électroniques est très faible ( $3450 \text{ cm}^{-1}$ ) une conversion interne  $S_1 - S_2$  peut être attendue.

Nous avons sélectionné pour notre travail l'excitation de la transition  $S_4 \leftarrow S_0$  pour une collection de la fluorescence issue de la  $S_1 \rightarrow S_0$ . Ces conditions sont identiques à celles utilisée par Ruth et Wick et permettent une confirmation des résultats obtenus, tout en offrant

une sensibilité supérieure en comparaison de l'excitation de niveaux électroniques excités de plus basses énergies.

### 1.3.4 Benzo[e]pyrène ( $C_{20}H_{12}$ )

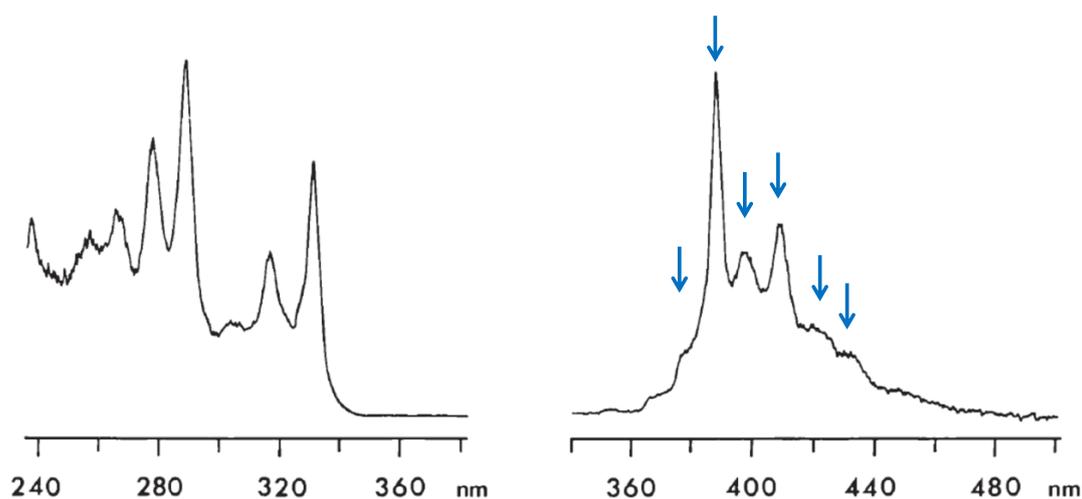


Il n'existe que peu d'études concernant la spectroscopie électronique du benzo[e]pyrène (b[e]p) en comparaison des espèces précédemment discutées comme le naphthalène ou le pyrène. Les données disponibles présentent des spectres d'absorption, d'excitation et/ou de fluorescence de l'espèce en solution ou en matrice, ce qui peut induire des différences notoires avec les spectres de l'espèce en phase gazeuse (jamais étudiée sous cette forme à notre connaissance). Par ailleurs, ces travaux offrent peu d'analyses spectroscopiques détaillées (attribution des diverses bandes d'absorption, temps de vie de fluorescence). Ainsi, un travail de spectroscopie dans nos conditions expérimentales est donc requis.

La première étude a été menée par Schwarz et Wasik en 1976 [118] qui présentent les spectres d'excitation (entre 220 et 310 nm) et de fluorescence (entre 390 et 470 nm) du benzo[e]pyrène en solution aqueuse, à température ambiante (298 K). Le spectre de fluorescence est obtenu après excitation à 297 nm (transition  $^1A \rightarrow ^1B_b$ ) avec une lampe à deutérium. Les spectres enregistrés présentent une très faible résolution spectrale, sûrement dû à l'utilisation de l'eau comme solvant. En 1993, Lee et Wdowiak [119] déterminent les spectres d'absorption de divers HAPs de 4 à 7 cycles, dont le benzo[e]pyrène, à 295 K dans le but de créer une base de données pour l'interprétation de spectres d'absorption issus du milieu interstellaire. Les échantillons sont préparés dans une matrice d'oxyde de bore scellée entre deux plaques de quartz, offrant l'avantage d'une grande transparence entre 190 et 820 nm tout en limitant les phénomènes de phosphorescence issus de la transition  $T_1 \rightarrow S_0$ . Le spectre d'absorption obtenu, d'une résolution bien supérieure au spectre obtenu par Schwarz et Wasik, présente de nombreuses bandes dans le proche UV entre 250 et 350 nm dues à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ , mais aussi un continuum d'absorption dans l'UV-visible qui pourrait être, d'après les auteurs, intrinsèque à la molécule ou causé par la matrice jouant un rôle de piège à électrons. Ces observations sont confirmées par Karcher et al. [85] qui présentent deux

spectres d'excitation entre 210 et 430 nm, et entre 350 et 490 nm dans le cyclohexane à température ambiante. Les spectres d'excitation et de fluorescence du benzo[e]pyrène sont présentés sur la Figure II-11. D'autres travaux présentent le spectre de fluorescence du b[e]p dans divers solvants, comme ceux de Firessi et Arce dans le méthanol et l'hexane [120].

A ces études s'ajoute un travail de Fiorelli et al. [121] qui ont étudié la formation de clusters du b[e]p et du b[a]p, enregistrant un spectre de fluorescence du benzo[e]pyrène à 298 K entre 365 et 500 nm. L'espèce adsorbée à la surface d'une silice est excitée à 330 nm au moyen d'une lampe Xe(Hg). Ce spectre présente les mêmes bandes que celles des spectres issus de l'atlas de Karcher et al. mais avec des intensités relatives différentes. Ainsi aucun décalage spectral lié à un effet de solvant n'est observable, en comparaison du spectre de fluorescence obtenu dans le cyclohexane, confirmant la position des bandes proposées par Karcher et al.



*Figure II-11 : Spectre d'excitation (à gauche) et d'émission de fluorescence (à droite) du benzo[e]pyrène dans le cyclohexane à 298 K par Karcher et al. [85]. Les flèches indiquent la position des six bandes principales du spectre de fluorescence de l'espèce.*

L'aspect caractéristique du spectre d'émission de fluorescence du benzo[e]pyrène, composé de six bandes principales, pourrait ainsi dans notre cas faciliter la détection sélective de l'espèce en condition de flamme.

Les données issues de la littérature sur le spectre d'excitation et de fluorescence du benzo[e]pyrène sont regroupées sur les Tableau II-6(a) et Tableau II-(b).

Tableau II-6 (a) : Spectre d'excitation / d'absorption ( $\lambda$  en nm).

Auteurs	Solvant, T	$\lambda_{coll}$	$\lambda_{max}$										
Schwarz et Wasik [118]	eau, 298 K	-	228 (~0,5)	245* (~0,6)	257 (~0,9)	268 (1)	288 (~0,7)	297 (~0,8)					
Karcher et al. [85]	cyclohexane, 298 K	388	230 (0,47)	238 (0,55)	258 (0,45)	267,5 (0,54)	278,5 (0,74)	306 (0,25)	317 (0,44)	328* (0,33)	332 (0,69)		
Lee et Wdowiak [119]	matrice d'oxyde de bore, 298 K	**	216 (0,81)	223,5 (0,77)									

spectre quasi-identique à celui de Karcher et al.

( ) : intensité relative

\* : épaulement

\*\* : spectre d'absorption

 Tableau II-6 (b) : Spectre de fluorescence ( $\lambda$  en nm).

Auteurs	Solvant, T	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{max}$						
Schwarz et Wasik [118]	eau, 298 K	297			405 (1)	430 (~0,5)			
Karcher et al. [85]	cyclohexane, 298 K	290	378* (0,19)	388 (1)	397,5 (0,48)	420* (0,18)	433* (0,18)		
Fioressi et al. [121]	absorbé sur silice, 298 K	330	380 (0,8)	390 (0,88)	398 (1)	422 (0,5)			
Fioressi et Arce [120]	méthanol, 298 K		378,3 (0,6)	388,5 (1)	398 (0,6)	420,7 (0,42)			
Fioressi et Arce [120]	hexane, 298 K		379* (0,2)	388,5 (1)	398 (0,94)	421* (0,32)	432,9 (0,22)		

( ) : intensité relative

\* : épaulement

## 2. Incandescence induite par laser et propriétés optiques des suies

### 2.1. Principe de l'incandescence induite par laser (LII)

La technique d'Incandescence Induite par Laser est une méthode optique qui permet la mesure de fraction volumique de suies dans les flammes avec une grande précision et sensibilité. Son principe repose sur l'échauffement préalable des particules de suie par un rayonnement laser. L'incandescence correspond au rayonnement thermique émis lors de la phase de refroidissement des particules de suie. La détermination de la quantité de particules de suie résulte de l'analyse de ce rayonnement thermique. La Figure II-12 présente les divers processus mis en jeu suite à l'absorption par les particules de l'énergie laser.

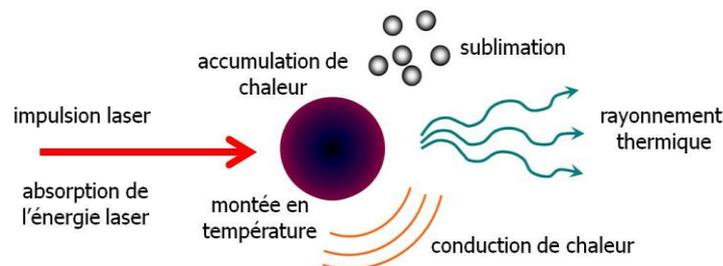


Figure II-12 : Transferts de masse et d'énergie se produisant lors de l'interaction laser-particule.

Sous l'effet d'une impulsion laser, les particules de suie peuvent absorber l'énergie, et de ce fait, voir leur énergie interne augmenter par accumulation de chaleur. Ces particules peuvent alors atteindre des températures proches de la température de sublimation du carbone graphite (3940 K à pression atmosphérique), voire même supérieures (4200 K) [122]. Elles vont ensuite se refroidir suivant trois processus compétitifs : la conduction vers le milieu extérieur, la sublimation ou le rayonnement thermique. Il existe une littérature abondante sur le sujet [123] [124] [125] [126] et le lecteur intéressé pourra s'y rapporter pour de plus amples informations. Le développement qui suit s'appuie sur la présentation détaillée du phénomène LII, à l'instar de la description faite dans la thèse de R. Lemaire [127].

#### 2.1.1 Equilibre énergétique

Les processus de chauffe mis en jeu lors de la LII peuvent être modélisés en considérant une approche ciblée sur un nucléi constituant l'agrégat [128] [129] [130] [131]. L'équation énergétique basée sur un laser d'irradiance  $q(t)$  est la suivante :

$$\frac{dU_{interne}}{dt} = \dot{q}_{abs} - \dot{q}_{conduction} - \dot{q}_{sublimation} - \dot{q}_{radiation} \quad \text{Equation II.30}$$

La variation d'énergie interne d'une particule peut être représentée par les variations des quatre termes de cette équation qui correspondent respectivement aux vitesses de gain d'énergie par absorption de l'énergie laser  $q_{abs}$ , et de perte d'énergie par conduction avec le milieu ambiant  $q_{conduction}$ , sublimation de la suie  $q_{sublimation}$  et radiation thermique  $q_{radiation}$ . Certains termes comme l'oxydation  $q_{oxydation}$  ou l'annealing  $q_{annealing}$  (restructuration des cristallites graphites de la particule en multi-couches sphériques) peuvent aussi être introduits [126]. Dans un souci de simplicité, ces termes ont été négligés dans la suite du développement présenté.

La variation d'énergie interne peut également être décrite au moyen de la capacité calorifique de la particule  $C_{pp}$  suivant l'équation :

$$\frac{dU_{interne}}{dt} = m_p(t) \cdot C_{pp} \cdot \frac{dT_p(t)}{dt} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3(t) \cdot \rho_p \cdot C_{pp} \cdot \frac{dT_p(t)}{dt}$$

*Equation II.31*

$m_p(t)$  : masse de la particule (Kg)

$C_{pp}$  : chaleur spécifique de la particule (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\rho_p$  : masse volumique de la particule (kg.m<sup>-3</sup>)

$T_p(t)$  : température de la particule (K)

$r_p(t)$  : rayon de la particule (m)

Le terme d'absorption  $q_{abs}$  représente l'énergie apportée à la suie par l'impulsion laser. Elle dépend de l'irradiance du faisceau ( $q(t)$  en W.m<sup>-2</sup>) ainsi que de l'efficacité d'absorption de la particule ( $Q_{abs}(t)$ ).

$$\dot{q}_{abs} = Q_{abs}(t) \cdot \pi \cdot r_p^2(t) \cdot q(t)$$

*Equation II.32*

Dans l'approximation du régime de Rayleigh (diamètre<sub>particule</sub> <<  $\lambda_{laser}$ ), le coefficient d'absorption ( $K_{abs}$  en m<sup>-1</sup>) d'un agrégat de suie de fraction volumique  $f_v$  s'exprime comme suit :

$$K_{abs} = \frac{6 \cdot \pi \cdot E(m)}{\lambda} \cdot f_v$$

*Equation II.33*

Ce coefficient d'absorption est relié à la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  par la relation :

$$K_{abs} = N_p \cdot \sigma_{abs} \quad \text{Equation II.34}$$

La fraction volumique de suie correspond au produit du nombre de particules primaires  $N_p$  par le volume moyen des particules :

$$f_v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3(t) \cdot N_p \quad \text{Equation II.35}$$

On a donc :

$$K_{abs} = 8 \cdot \pi^2 \cdot \frac{E(m)}{\lambda} \cdot r_p^3(t) \cdot N_p \quad \text{Equation II.36}$$

$$\sigma_{abs} = 8 \cdot \pi^2 \cdot \frac{E(m)}{\lambda} \cdot r_p^3(t) \quad \text{Equation II.37}$$

Si l'on considère que les particules sont sphériques, la surface des particules  $S = \pi \cdot r_p^2(t)$  peut ainsi relier l'efficacité d'absorption  $Q_{abs}$  aux propriétés optiques des suies (regroupées dans la fonction  $E(m)$ ) et au rayon des particules. La section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}(t)$  correspond au produit de l'efficacité d'absorption  $Q_{abs}(t)$  par la surface d'interaction entre le laser et la particule (c'est-à-dire un disque, image de la sphère par le plan de propagation du pulse laser).

$$Q_{abs}(t) = \frac{\sigma_{abs}}{\pi \cdot r_p^2(t)} = 8 \cdot \pi \cdot \frac{E(m)}{\lambda} \cdot r_p(t) \quad \text{Equation II.38}$$

Le terme d'absorption  $\dot{q}_{abs}$  vaut ainsi :

$$\dot{q}_{abs} = 8 \cdot \pi^2 \cdot \frac{E(m)}{\lambda} \cdot r_p^3(t) \cdot q(t) \quad \text{Equation II.39}$$

Le mode de transfert thermique par conduction  $q_{conduction}$  est induit par la différence de température entre la particule et le gaz environnant. Par la suite on considérera que la température des particules est uniforme dans leur volume. L'expression généralement utilisée pour rendre compte de ce phénomène est la suivante :

$$\dot{q}_{conduction} = 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t) \cdot (T_p - T_g) \cdot K_T(t) \quad \text{Equation II.40}$$

$K_T$  : coefficient de transfert de chaleur ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Le terme de sublimation  $q_{sublimation}$  rend compte du possible phénomène de sublimation de la particule aux fortes températures. Il provoque notamment une réduction en taille des particules analysées. Ce changement d'état s'exprime grâce aux lois thermodynamiques comme suit [129]:

$$\dot{q}_{sublimation}(t) = -\frac{\Delta_s H}{M_s} \cdot \frac{dm(t)}{dt} \quad \text{Equation II.41}$$

$\Delta_s H$  : chaleur latente de sublimation (J.mol<sup>-1</sup>)

$M_s$  : masse molaire du carbone solide (kg.mol<sup>-1</sup>)

$dm/dt$  : masse perdue par la particule pendant l'intervalle de temps dt (Kg.s<sup>-1</sup>)

Les particules de suie émettent un rayonnement thermique  $q_{radiation}$  dont la gamme d'émission est dépendante de sa température. Ce terme de perte d'énergie par radiation est basé sur la loi de Stefan-Boltzmann, correspondant à la loi de Planck intégrée à tout l'espace des longueurs d'onde.

$$q_{radiation}(t) = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_e^4 - T_p^4(t)) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t) \quad \text{Equation II.42}$$

$\sigma$  : constante de Stefan-Boltzmann (5.67.10<sup>-18</sup> W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-4</sup>)

$T_e$  : température du milieu extérieur (K)

$\varepsilon$  : coefficient d'émissivité des particules de suie (corps gris), correspondant à la capacité des suies à émettre de l'énergie par rayonnement.

Par substitution des divers termes de l'Equation II.30 grâce aux Equations II.31 et II.39-41, la balance énergétique des divers processus devient alors :

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3(t) \cdot \rho_p \cdot C_{pp} \cdot \frac{dT_p(t)}{dt} = 8 \cdot E(m) \cdot \frac{\pi^2 \cdot r_p^3(t)}{\lambda} \cdot q(t) - 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t) \cdot (T_p - T_g) \cdot K_T(t) + \frac{\Delta_s H}{M_s} \cdot \frac{dm(t)}{dt} - \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_e^4 - T_p^4(t)) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t) \quad \text{Equation II.43}$$

L'Equation II.43 donne l'évolution de la température de la particule de suie lors de l'échauffement laser. La température  $T_p(t)$  ainsi que le diamètre de la particule  $d_p(t)$  sont des données déduites numériquement par résolution des équations différentielles de conservation énergétique et de conservation de masse [129]. Sur le plan pratique, l'incandescence induite par laser revient à collecter les photons d'incandescence. On obtient un signal résolu en temps dont l'analyse spectrale, temporelle et l'intensité permet d'accéder à la température  $T_p$ , au diamètre et à la fraction volumique comme indiqué ci-dessous.

### 2.1.2 Expression du signal de LII

Le signal LII s'exprime à partir de la loi de Planck (loi d'émission thermique du corps noir), où interviennent certains paramètres comme le nombre de particules, leur géométrie et leurs propriétés optiques. L'émittance monochromatique d'un corps noir à une température  $T$  intégrée sur la gamme spectrale d'émission  $\Delta\lambda_{em}$  est donnée par la relation :

$$M(\Delta\lambda_{em}, T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5} \cdot \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k_b \cdot T}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot d\lambda_{em} \quad \text{Equation II.44}$$

$M(\Delta\lambda_{em}, T)$  : émittance ( $W \cdot m^{-2}$ )

$\Delta\lambda_{em}$  : gamme spectrale d'émission ( $\Delta\lambda_{em} = \lambda_2 - \lambda_1$ ) (m)

$T$  : température du corps noir (K)

$h$  : constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s)

$k_b$  : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>)

$c$  : vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>)

Les particules de suie se comportent comme des corps gris, c'est-à-dire qu'elles ne réémettent pas l'intégralité de l'énergie absorbée. On introduit donc le terme d'émissivité  $\varepsilon(\lambda)$  pour rendre compte de cette déviation à la loi du corps noir (corps qui réémet la totalité du flux absorbé) pour un émetteur type corps gris (corps n'en réémettant qu'une partie). La puissance émise par une seule particule sphérique de diamètre  $r_p(t)$  sur sa gamme d'émission  $\Delta\lambda_{em}$  peut être exprimée à n'importe quel instant  $t$  durant le processus de refroidissement [130]:

$$P_{LII}(t, \lambda_{em}) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5} \cdot \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k_b \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot d\lambda_{em}$$

Equation II.45

Si l'on applique à notre cas l'hypothèse de Kirchhoff qui stipule que les particules sont en équilibre thermique avec le rayonnement électromagnétique, l'efficacité d'absorption ( $Q_{abs}(\lambda)$ ) peut être considérée comme égale à son émissivité  $\varepsilon(\lambda)$  :

$$Q_{abs}(\lambda) = 8 \cdot \pi \cdot r_p(t) \cdot \frac{E(m)}{\lambda_{abs}} = 8 \cdot \pi \cdot r_p(t) \cdot \frac{E(m)}{\lambda_{em}} = \varepsilon(\lambda) \quad \text{Equation II.46}$$

Ainsi le signal LII qui correspond au flux de photons d'incandescence émis de manière isotropique, issu de l'ensemble des particules analysées  $N_p$  considérées comme sphériques, devient :

$$S_{LII}(\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_p \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5} \cdot 8 \cdot \pi \cdot r_p(t) \cdot \frac{E(m)}{\lambda_{em}} \cdot \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k_b \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_p^2(t) \cdot d\lambda_{em}$$

Equation II.47

$$S_{LII}(\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 64 \cdot E(m) \frac{\pi^3 \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^6} \cdot \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k_b \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot N_p \cdot r_p^3(t) \cdot d\lambda_{em}$$

Equation II.48

Il est possible d'introduire, grâce à l'Equation II.35, la fraction volumique de suie  $f_v$  dans cette formule, qui rend compte du volume des particules :

$$S_{LII}(\lambda_{em}, T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 48 \cdot E(m) \frac{\pi^2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^6} \cdot \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k_b \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot f_v \cdot (t) \cdot d\lambda_{em}$$

Equation II.49

L'intensité du signal d'incandescence est fortement dépendante de plusieurs paramètres comme l'indice de réfraction des suies ( $m$ ), la longueur d'onde de détection ( $\lambda_{em}$ ) et la température des particules ( $T_p(t)$ ). Cette température dépend des conditions expérimentales d'échauffement laser (énergie absorbée). Ainsi, à haute fluence ( $J \cdot cm^2$ ) la température des suies peut atteindre leur température de sublimation menant à une perte de masse et une diminution du diamètre des particules et donc une perte d'intensité de signal.

La modélisation des signaux d'incandescence nécessite la connaissance précise de nombreux termes (tels  $E(m)$ ,  $m$ ,  $T_p$ ,  $C_p$ ,  $\rho$  ou  $T_g$ ) ainsi que leurs variations dans la flamme pour l'évaluation précise du diamètre des particules analysées. Diverses techniques expérimentales ont notamment été développées comme la technique de LII à deux couleurs pour la mesure de température des particules  $T_p$  chauffées par l'énergie laser [132] [133] [134]. Cette technique est basée sur la détection du signal large bande d'émission des suies à deux longueurs d'onde différentes, permettant d'accéder à la température des suies par pyrométrie. On peut aussi citer certains travaux dédiés à la mesure de la température des gaz dans des flammes [135] [136] [137].

## **2.2. Principe de la LII à deux couleurs d'émission (2C-LII)**

Pour un petit intervalle d'intégration de longueur d'onde, pour lequel  $E(m)$  peut être considéré constant et  $\lambda_1 \sim \lambda_2 = \lambda_{em}$ , l'Equation II.49 peut être écrite sous la forme :

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

*Equation II.50*

Si l'on mesure le signal d'incandescence à deux longueurs d'onde  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$ , via l'utilisation de deux photomultiplicateurs  $PM_A$  et  $PM_B$ , l'intensité du signal vaut respectivement dans les deux cas :

$$S_A = 48 \cdot E(m, \lambda_A) \frac{\pi^2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda_A^6} \cdot \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_A \cdot k_b \cdot T_p}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot f_v \cdot \Delta\lambda_A \cdot C_A$$

*Equation II.51*

$$S_B = 48 \cdot E(m, \lambda_B) \frac{\pi^2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda_B^6} \cdot \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_B \cdot k_b \cdot T_p}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot f_v \cdot \Delta\lambda_B \cdot C_B$$

*Equation II.52*

Avec  $C_A$  et  $C_B$  deux constantes caractérisant la différence d'efficacité de la détection (mesurée via l'emploi d'une source large bande d'intensité connue). On peut introduire une constante  $C = C_B \cdot \Delta\lambda_B / C_A \cdot \Delta\lambda_A$ . Le jeu d'équations précédent permet d'établir le rapport  $S_A \cdot C / S_B$

tel que :

$$\frac{S_A \cdot C \cdot \lambda_A^6}{S_B \cdot \lambda_B^6} = \frac{E(m, \lambda_A)}{E(m, \lambda_B)} \cdot \frac{\left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_A \cdot k_b \cdot T_p}\right) - 1 \right]^{-1}}{\left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_B \cdot k_b \cdot T_p}\right) - 1 \right]^{-1}} \quad \text{Equation II.53}$$

En considérant l'approximation de Wien ( $\frac{h \cdot c}{\lambda} \gg k \cdot T$ ), on obtient  $\exp(h \cdot c / \lambda \cdot k_b \cdot T_p) \gg 1$ , offrant la simplification suivante :

$$\frac{E(m, \lambda_B)}{E(m, \lambda_A)} \cdot \frac{S_A \cdot C \cdot \lambda_A^6}{S_B \cdot \lambda_B^6} = \frac{\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_B \cdot k_b \cdot T_p}\right)}{\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_A \cdot k_b \cdot T_p}\right)} = \exp\left[\left(\frac{h \cdot c}{k_b \cdot T_p}\right) \left(\frac{1}{\lambda_B} - \frac{1}{\lambda_A}\right)\right] \quad \text{Equation II.54}$$

Si on suppose que  $E(m, \lambda_A) = E(m, \lambda_B)$ , on obtient alors par linéarisation la relation :

$$\text{Ln}\left(\frac{S_A \cdot C \cdot \lambda_A^6}{S_B \cdot \lambda_B^6}\right) = \frac{h \cdot c}{k_b \cdot T_p} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_B} - \frac{1}{\lambda_A}\right) \quad \text{Equation II.55}$$

On en déduit alors la température des particules  $T_p$  via la relation finale :

$$T_p = \frac{h \cdot c}{k_b} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_B} - \frac{1}{\lambda_A}\right) \cdot \left[\ln\left(C \cdot \frac{S_A}{S_B} \cdot \frac{\lambda_A^6}{\lambda_B^6}\right)\right]^{-1} \quad \text{Equation II.56}$$

La connaissance de cette température  $T_p$  couplée à celle de la température des gaz de la flamme  $T_g$  permet ainsi l'acquisition de paramètres clés pour l'analyse des phénomènes énergétiques et ainsi la modélisation des signaux d'incandescence. Cependant le terme  $E(m)$  associé aux propriétés optiques des suies reste un autre paramètre crucial dont l'évaluation par l'expérience reste difficile à obtenir. Qui plus est, la complexité des équations régissant les phénomènes thermiques implique l'emploi de simplifications via diverses théories. La section suivante est ainsi dédiée à la présentation des divers modèles de propriétés optiques décrits dans la littérature.

### **2.3. Propriétés optiques des particules de suie**

L'interprétation de résultats issus de mesures basées sur des techniques optiques comme la LII, l'émission ou la diffusion nécessite la connaissance des propriétés optiques des suies. Lorsque l'onde lumineuse incidente rencontre une particule, son énergie est absorbée et/ou diffusée dans toutes les directions par la particule. La conjugaison de ces deux

phénomènes est regroupée sous le terme d'extinction. Le coefficient d'extinction peut être défini sous la forme :

$$K_{ext} = K_{abs} + K_{diff} \quad \text{Equation II.57}$$

La diffusion de la lumière dépend de la taille des particules, de leur forme, de leur indice de réfraction ainsi que de la longueur d'onde incidente. L'absorption nécessite la connaissance de la section efficace d'absorption, elle-même dépendante des propriétés optiques des suies. Pour des aérosols de type sphérique, la théorie de référence reste celle décrite par Mie, basée sur la résolution des équations d'électromagnétisme de Maxwell [138].

Cependant, dans le cas des particules de suie, de taille nanométrique, on peut décrire les termes d'absorption et de diffusion selon l'approximation de Rayleigh, cas limite de la théorie de Mie, qui s'applique si et seulement si :

$$x = \frac{\pi \cdot d_p}{\lambda} \ll 1 \quad \text{Equation II.58}$$

avec  $x$  un paramètre de taille dépendant du diamètre de la particule  $d_p$  et de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Dans ce régime, les coefficients exprimés précédemment deviennent alors [7]:

$$K_{abs} = N \cdot \sigma_{abs} = N \cdot \frac{\pi^2 \cdot E(m) \cdot d_p^3}{\lambda} \quad \text{Equation II.59}$$

$$K_{diff} = N \cdot \frac{2\pi^5 \cdot F(m) \cdot d_p^6}{3\lambda^4} \quad \text{Equation II.60}$$

$N$  : nombre de particules par unité de volume ( $\text{m}^{-3}$ )

$d_p$  : diamètre d'une particule de suie (m)

$E(m)$  : fonction d'absorption des suies

$F(m)$  : fonction de diffusion des suies

$E(m)$  et  $F(m)$  sont deux fonctions qui dépendent de l'indice de réfraction complexe  $m$  :

$$E(m) = -I_m \left( \frac{m(\lambda)^2 - 1}{m(\lambda)^2 + 2} \right) \quad \text{Equation II.61}$$

$$F(m) = \left| \frac{m(\lambda)^2 - 1}{m(\lambda)^2 + 2} \right|^2 \quad \text{Equation II.62}$$

$$m(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) \quad \text{Equation II.63}$$

$n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de l'indice complexe  $m(\lambda)$  à une longueur d'onde donnée.

Les particules agglomérées possédant des structures complexes et ramifiées (cas des suies matures) ne répondent plus rigoureusement au critère de Rayleigh. Cependant, comme la taille des particules primaires d'un agrégat reste négligeable devant la longueur d'onde  $\lambda$ , l'approximation de Rayleigh reste satisfaisante. Toutefois une extension de la théorie de Rayleigh applicable aux agrégats de suie non sphériques a été développée : la théorie de Rayleigh-Debye-Gans (RDG). Cette théorie est une extension de l'approximation de Rayleigh à des particules de formes non sphériques [138] [139]. Elle ne repose donc pas sur une résolution rigoureuse des équations de Maxwell. Elle repose par ailleurs, pour les particules de suie, sur deux hypothèses :

- Les particules primaires formant l'agrégat (ou monomère) ne sont en contact qu'avec deux autres particules primaires et ont toutes un diamètre identique.
- Les particules primaires n'interagissent pas entre elles.

Berry et Percival ont défini les limites de cette théorie mettant en jeu la dimension fractale ( $D_f$ ), le nombre de particules primaires et le paramètre de taille [140]. Ainsi pour que cette théorie soit applicable, il faut que les agrégats constitués vérifient les caractéristiques  $D_f < 2$  et  $N_p \ll x^{-D_f}$ . Les coefficients d'absorption et de diffusion s'écrivent alors :

$$K_{abs} = N_a \cdot N_m \cdot (K_{abs})_{monom\grave{e}re} = N_a \cdot N_m \cdot \frac{\pi^2 \cdot E(m) \cdot d_p^3}{\lambda} \quad \text{Equation II.64}$$

$$K_{diff} = N_a \cdot N_m^2 \cdot (K_{diff})_{monom\grave{e}re} = N_a \cdot N_m^2 \cdot \frac{2\pi^5 \cdot F(m) \cdot d_p^6}{3\lambda^4} \quad \text{Equation II.65}$$

$N_a$  : nombre d'agrégats par unité de volume ( $m^{-3}$ )

$N_m$  : nombre de monomères dans un agrégat

La théorie RDG a été adaptée par Köylü et Faeth afin de prendre en compte la multidiffusion au sein d'un agrégat [141]. Cette nouvelle théorie est appelée théorie de Rayleigh-Debye-Gans appliquée aux Agrégats Fractaux Polydisperses ou RDG-PFA. Ses auteurs introduisent un facteur correctif  $g$  qui permet de prendre en compte la forme et la taille de l'agrégat. Dans ce cas les coefficients d'absorption et de diffusion sont formulés ainsi :

$$K_{abs} = N_a \cdot N_m \cdot (K_{abs})_{monom\grave{e}re} \quad \text{Equation II.66}$$

$$K_{diff} = g \cdot N_a \cdot N_m^2 \cdot (K_{diff})_{monom\grave{e}re} \quad \text{Equation II.67}$$

Dans le cas de la théorie RDG ou RDG-PFA, le terme d'absorption peut être corrélé à la fraction volumique des suies via la formule :

$$K_{abs} = \frac{6 \cdot \pi \cdot E(m)}{\lambda} \cdot f_v \quad \text{Equation II.68}$$

où  $f_v = \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot N_p$  dans le régime de Rayleigh (RDG) et  $f_v = \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot N_a \cdot N_m$  d'après la théorie RDG-PFA

L'absorption de lumière peut être en partie attribuée aux espèces gazeuses présentes dans le volume d'analyse dans le cas d'une excitation dans le domaine visible ou ultraviolet. Cette absorption de la phase gaz doit donc être considérée :

$$(K_{abs})_{\lambda_{UV/vis}} = \frac{6 \cdot \pi \cdot E(m)}{\lambda} \cdot f_v + \sum_i N_i \sigma_i$$

La théorie de diffusion RDG-PFA est très importante pour l'interprétation de résultats issus de diagnostics laser appliqués à la combustion. De nombreuses études ont été menées concernant sa validité et ses limites [142] [143] [144].

## **2.4. Variations de la valeur de E(m)**

Les valeurs de  $m(\lambda)$  et  $E(m)$  demeurent difficiles à déterminer avec précision à cause de la structure complexe des suies [145], notamment la dépendance de  $E(m)$  avec le degré de maturité des particules de suie (jeunes ou matures). De plus ces mesures sont généralement effectuées ex-situ suite au prélèvement de suies dans des flammes de combustibles divers par des techniques d'absorption ou de diffusion. Dans les deux paragraphes suivants sont présentées les dépendances de la fonction d'absorption à deux paramètres : la longueur d'onde d'excitation et le temps de réaction (hauteur dans la flamme).

De nombreuses études ont été dédiées à la dépendance de l'indice de réfraction des suies à la longueur d'onde. Ces travaux ont été réalisés pour différents types de flamme (diffusion/prémélange laminaire ou turbulente) en adoptant diverses techniques d'analyses telles que des mesures d'extinction [146] [147] [148] [149], des études spectrales de l'émission des suies [150] ou par la modélisation numérique de la décroissance temporelle du signal LII [151]. Quatre équipes proposent par ailleurs des formules empiriques permettant de retranscrire l'évolution de la fonction d'absorption des suies  $E(m)$  :

- Chang et Charalampopoulos [146] proposent une valeur d'indice de réfraction basée sur des mesures d'extinction laser dans une flamme de prémélange de propane-oxygène. Les auteurs proposent une fonction polynomiale valable pour une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 400 et 3000 nm.

$$n = 1,811 + 0,1263 \cdot \ln(\lambda) + 0,027 \cdot (\ln(\lambda))^2 + 0,0417 \cdot (\ln(\lambda))^3 \quad (\lambda \text{ en } \mu\text{m})$$

*Equation II.69*

$$k = 0,5821 + 0,1213 \cdot \ln(\lambda) + 0,2309 \cdot (\ln(\lambda))^2 + 0,01 \cdot (\ln(\lambda))^3 \quad (\lambda \text{ en } \mu\text{m})$$

*Equation II.70*

- Snelling et al. [150] montrent que la fonction d'absorption est presque indépendante de la longueur d'onde pour une gamme spectrale comprise entre 500 et 945 nm. Cet effet a été montré expérimentalement en confrontant d'une part, des mesures de température et de fraction volumique des suies obtenues par spectrométrie d'émission et d'autre part, des mesures de température déterminées par thermométrie CARS et des mesures d'extinction bidimensionnelle. En admettant que la fonction d'absorption

évolue linéairement en fonction de la longueur d'onde, les auteurs ont proposé cette équation :

$$E(m, \lambda) = 0,26 + C \cdot \frac{\lambda - 577}{500} \quad (\lambda \text{ en nm}) \quad \text{Equation II.71}$$

avec  $0 < C < 0,052$

- Snelling et al. [151] proposent une courbe de tendance linéaire de  $E(m)$  en fonction de la longueur d'onde, en se basant sur les données expérimentales de Krishnan et al. [152]. Ces données expérimentales ont été obtenues par couplage des techniques d'absorption et de diffusion dans des flammes turbulentes d'acétylène, propylène, éthylène, et de propane à pression atmosphérique.

$$E(m, \lambda) = 0,232 + 0,12546 \cdot \lambda \quad (\lambda \text{ en nm}) \quad \text{Equation II.72}$$

- Yon et al. [153] proposent un modèle qui repose sur des mesures ex-situ d'extinction de la lumière en fonction de la longueur d'onde ainsi que la détermination de la variation de  $E(m)$  avec  $\lambda$  par des mesures in-situ LII. Les résultats ont été interprétés en se basant sur la théorie RDG-PFA. La contribution de la diffusion a été évaluée par l'analyse de la morphologie fractale des particules par des mesures TEM et de la distribution de taille des suies obtenue avec des mesures SMPS. Les auteurs proposent que, pour une gamme spectrale comprise entre 300 et 1100 nm,  $E(m)$  évolue en fonction de la longueur d'onde de la manière suivante :

$$E(m, \lambda) = 0,284 + 0,272 \cdot \ln^2(\lambda) + 0,057 \cdot \frac{\ln(\lambda)}{\lambda} \quad (\lambda \text{ en } \mu\text{m}) \quad \text{Equation II.73}$$

L'ensemble de ces travaux, ainsi que ceux de divers autres auteurs sont compilés sur la Figure II-13.

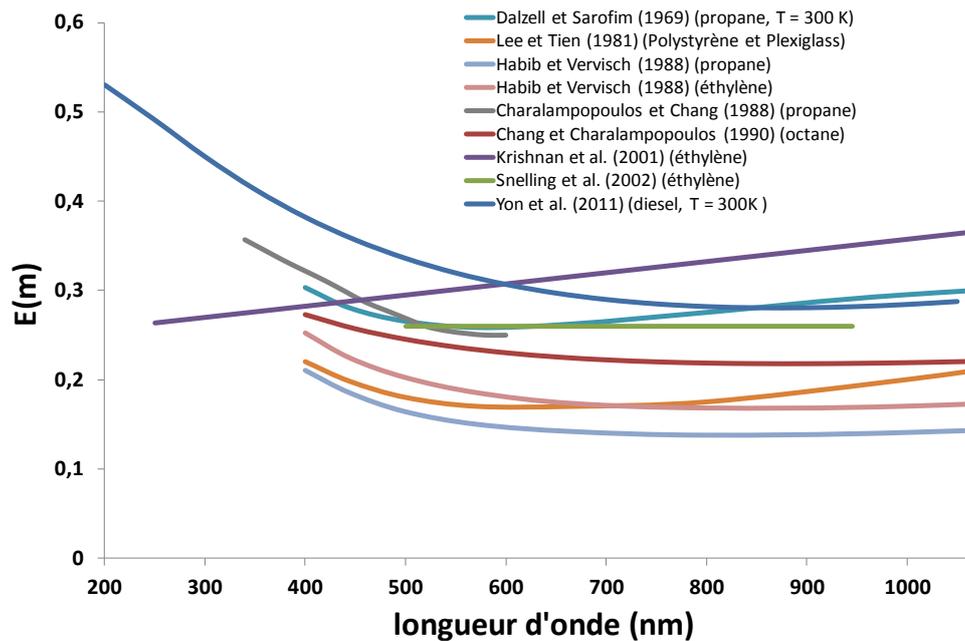


Figure II-13 : Comparaison des diverses études portant sur la dépendance de  $E(m)$  à la longueur d'onde d'excitation.

Une grande dispersion des résultats et une différence dans les tendances d'évolution de la valeur de  $E(m)$  avec la longueur d'onde d'excitation est observable.

Krishnan et al. [152] montrent une évolution linéaire de la valeur de  $E(m)$  de l'ultra-violet à l'infrarouge contrairement aux études menées par les autres équipes. En effet, ces études montrent que de 200 à 500 nm, la fonction d'absorption décroît avec la longueur d'onde. Cependant les résultats divergent quant à cette évolution au-delà de cette valeur. Ainsi selon les résultats de Snelling et al. [150] la variation spectrale de la fonction d'absorption est négligeable pour des longueurs d'ondes supérieures à 500 nm. Quant à Habib et Vervisch [148], Charalampopoulos et Chang [147], Lee et al. [149] et Dalzell et al. [145], ils décrivent une légère augmentation de la valeur de  $E(m)$  au-delà de cette valeur. Yon et al. [153] montrent une continuité dans la diminution de  $E(m)$  avec la longueur d'onde jusque 800 nm avant une augmentation dans le proche IR.

On peut noter que les valeurs obtenues entre les travaux de Habib et Vervisch, Lee et Tien sont du même ordre et sous-estimées en comparaison des autres études. Cet effet pourrait être corrélé à l'utilisation de modèles reposant sur des mesures d'extinction basées sur les mêmes lois de dispersion.

La diversité des techniques d'analyse peut expliquer en partie la dispersion des résultats obtenus et les évolutions discordantes concernant les propriétés optiques avec la longueur d'onde d'excitation proposées dans la littérature. Cependant d'autres éléments

comme la pluralité des combustibles utilisés (éthylène, propane, octane...), la température des suies (entre température ambiante et celle de la flamme) ou la maturité des suies entrent aussi en jeu. La multiplication de ces paramètres rend d'autant plus délicate la comparaison de résultats présentés, et la difficulté de transposition d'une valeur de  $E(m)$  d'un dispositif à un autre.

Pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{exc}=1064$  nm, comme employée lors de notre étude (voir plus loin), les diverses valeurs déterminées se situent dans un intervalle allant de 0,15 (Habib et Vervisch [148]) à 0,37 (Krishnan et al. [152]). L'ensemble des études présentées dans cette partie sont regroupées dans le Tableau II-7, rendant compte des différentes valeurs de  $E(m)$  disponibles dans la littérature pour une longueur d'onde d'excitation laser de 1064 nm :

Auteurs	Valeur de $E(m)$ à 1064 nm
Dalzell et Sarofim (1969) [145]	0,30
Lee et Tien (1981) [149]	0,21
Habib et Vervisch (1988) [148]	0,17
Chang et Charalampopoulos (1990) [146]	0.22
Krishnan et al. (2001) [152]	0.37
Snelling et al. (2004) [151]	0,26 (extrapolation)
Yon et al. (2011) [153]	0.29
Maffi et al. (2011) [154]	0.29-0.31 (suivant HAB)
Bladh et al. (2011) [65]	0,21-0,45 (suivant HAB)

*Tableau II-7 : Valeurs de  $E(m)$  à 1064 nm disponibles dans la littérature.*

L'influence de la maturité des suies sur les propriétés optiques des suies est un sujet souvent discuté dans la littérature. En effet, les mesures TEM ont mis en évidence le changement des structures physicochimiques des suies au cours de leur formation [65] [155]. Certaines recherches ont d'ailleurs démontré la présence de structures quasi-liquides [67] [156] [157] [54] pour lesquelles les clichés de microscopie électronique montrent des contours à faible contraste alors que les suies matures présentent des contours bien contrastés. Par conséquent il semble logique de présumer que les propriétés optiques des particules ont une forte probabilité d'être modifiées lors de leur processus de formation.

Des travaux récents ont montré une augmentation de  $E(m)$  avec le temps de réaction dans des flammes de prémélange. Maffi et al. [154] démontrent une très légère augmentation de la fonction d'absorption (de 0,29 à 0,31), en fixant ces valeurs comme données d'entrée d'un modèle utilisé pour la reconstruction des signaux obtenus par incandescence induite par laser. Bladh et al. [65] dans un travail similaire observent une plus forte évolution pour des valeurs allant de 0.21 pour les faibles hauteurs de flamme jusque 0,45 dans les gaz brûlés.

Certains travaux ont été réalisés en utilisant une technique initiée au PC2A et basée sur la mesure d'incandescence induite par laser à deux longueurs d'ondes d'excitation (multiple excitation wavelength LII) [158]. Ainsi, Lemaire [127] a étudié une flamme jet de diffusion avec différents hydrocarbures liquides pour les couples d'excitations laser 532/1064 et 266/532 nm pour diverses hauteurs au dessus du brûleur. Cette étude ne montre aucune variation du rapport de la fonction d'absorption avec la maturation des suies. Cette observation a été confirmée par Bejaoui [159] dans la même flamme ainsi que dans une flamme de prémélange. Contrairement aux résultats présentés ci-dessus, dans une flamme de prémélange maintenue à basse pression et en utilisant la même technique de mesure, Cléon et al. [160] ont observé une diminution du rapport  $\frac{E(m,532 \text{ nm})}{E(m,1064 \text{ nm})}$  de 30% (d'un rapport allant de 2 à 1,4) depuis la zone de nucléation des suies, bien résolue spatialement à basse pression, jusqu'à la zone des gaz brûlés.

Cependant ces résultats n'offrent pas directement l'évolution de la fonction d'absorption. L'évolution (ou non) du rapport de  $E(m)$  n'implique pas forcément une évolution directe de sa valeur absolue avec le temps si la fonction évolue de manière similaire aux deux longueurs d'ondes, le ratio restant constant.



## Chapitre III : Présentation des dispositifs expérimentaux

### 1. Brûleur basse-pression et dispositifs annexes

Les flammes basse pression sont stabilisées sur un brûleur de type McKenna représenté sur la Figure III-1, brûleur de référence couramment utilisé pour l'étude de structure de flamme, générant des flammes plates unidimensionnelles et possédant des champs de concentration d'espèces uniformes parallèlement à la surface du poreux. Celui-ci est composé d'un disque en bronze de 60 mm de diamètre permettant l'écoulement des gaz prémélangés et est entouré d'une couronne de 10 mm permettant la mise en place d'une garde d'azote. La température du poreux est stabilisée par un cryostat à une température de 50°C, il en va de même pour le capot de l'enceinte.

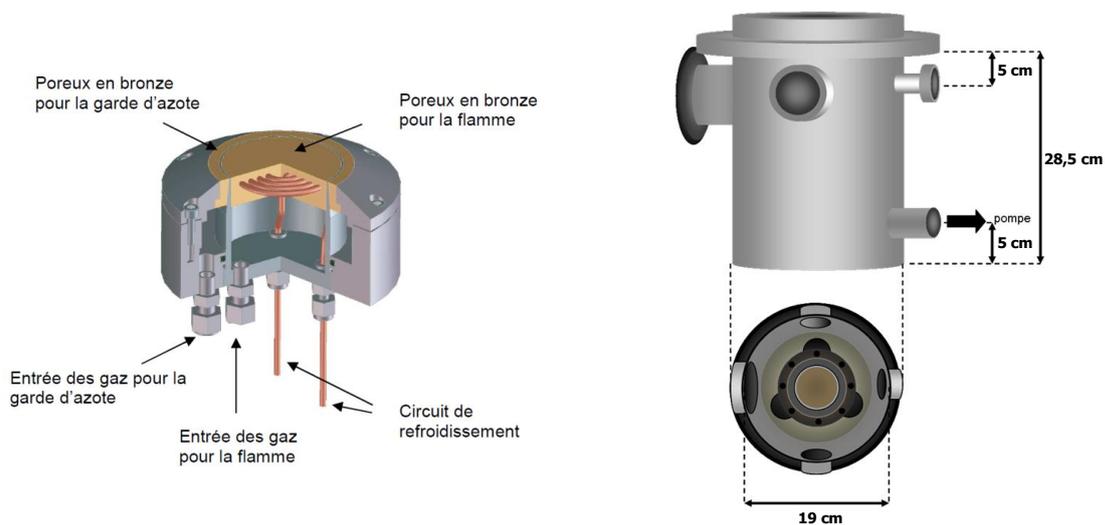


Figure III-1 : Présentation du brûleur McKenna et de son enceinte.

Trois régulateurs de débits massiques assurent l'alimentation séparée en gaz du brûleur (méthane, oxygène et azote) pour un débit volumique total de 3,96 L/min en conditions normales de température et de pression. Le brûleur est positionné dans une enceinte à pression réduite, obtenue grâce à une pompe à palette Leybold SV 25. La régulation en pression s'effectue grâce à une vanne motorisée de type Bronkhorst (série F-001) associée à une jauge de pression capacitive MKS (0-1000 torr).

L'enceinte dispose de quatre accès optiques pour des mesures in situ par diagnostics laser. Pour les mesures par incandescence induite par laser, s'ajoute un quatrième RDM (régulateur de débit massique) permettant l'envoi d'un flux d'azote sur les hublots (en quartz) d'entrée et sortie du faisceau laser pour limiter les phénomènes de dépôts de suies. Un

troisième hublot, en BK7 avec traitement antireflet, placé à 90° des deux précédents permet de collecter le signal d'incandescence.

Le brûleur est mobile selon l'axe vertical, par le biais d'une translation micrométrique (précision de l'ordre de  $\pm 10 \mu\text{m}$ ), ce qui permet le prélèvement d'espèces à différentes hauteurs dans la flamme. Les flammes sont stabilisées à la pression désirée. Le Tableau III-1 présente la composition du gaz prémélangé utilisé pour générer les diverses flammes d'étude :

$\Phi$	1,95	2,05	2,15	2,32
C/O	0,49	0,51	0,54	0,58
$X_{\text{CH}_4}$	42,5%	43%	44,6%	46,2%
$X_{\text{O}_2}$	43,5%	42%	41,4%	39,8%
$X_{\text{N}_2}$	14%	15%	14%	14%

*Tableau III-1 : Composition des flammes étudiées.*

Pour les mesures par fluorescence induite par laser en jet froid, l'extraction des espèces de la flamme s'effectue via une microsonde fixe positionnée au centre du poreux. Celle-ci est constituée d'un tube en quartz de 1 cm de diamètre et 30 cm de longueur prolongée d'une extrémité effilée de 3 cm de longueur. Le diamètre d'ouverture de la microsonde est de 200  $\mu\text{m}$ . Ce diamètre a été défini de manière à limiter les problèmes de bouchage de sonde lié au prélèvement d'espèces en milieu suité. Il permet néanmoins un échantillonnage correct des mesures le long de la hauteur de la flamme avec une résolution spatiale de l'ordre de 400  $\mu\text{m}$  [161] devant l'extrémité de la sonde.

## 2. Dispositif expérimental de LIF en jet froid pour l'étude des flammes basse-pression de méthane

Cette partie est dédiée à la présentation du dispositif expérimental mis en œuvre pour la mesure des espèces aromatiques par fluorescence induite par laser en jet froid. Les différentes parties du dispositif sont divisées en plusieurs catégories :

- Le dispositif de génération de vapeurs de HAPs
- Le jet supersonique et l'enceinte d'analyse
- Le dispositif d'excitation laser
- le système de collection de la fluorescence

Le dispositif global est présenté sur le schéma Figure III-2:

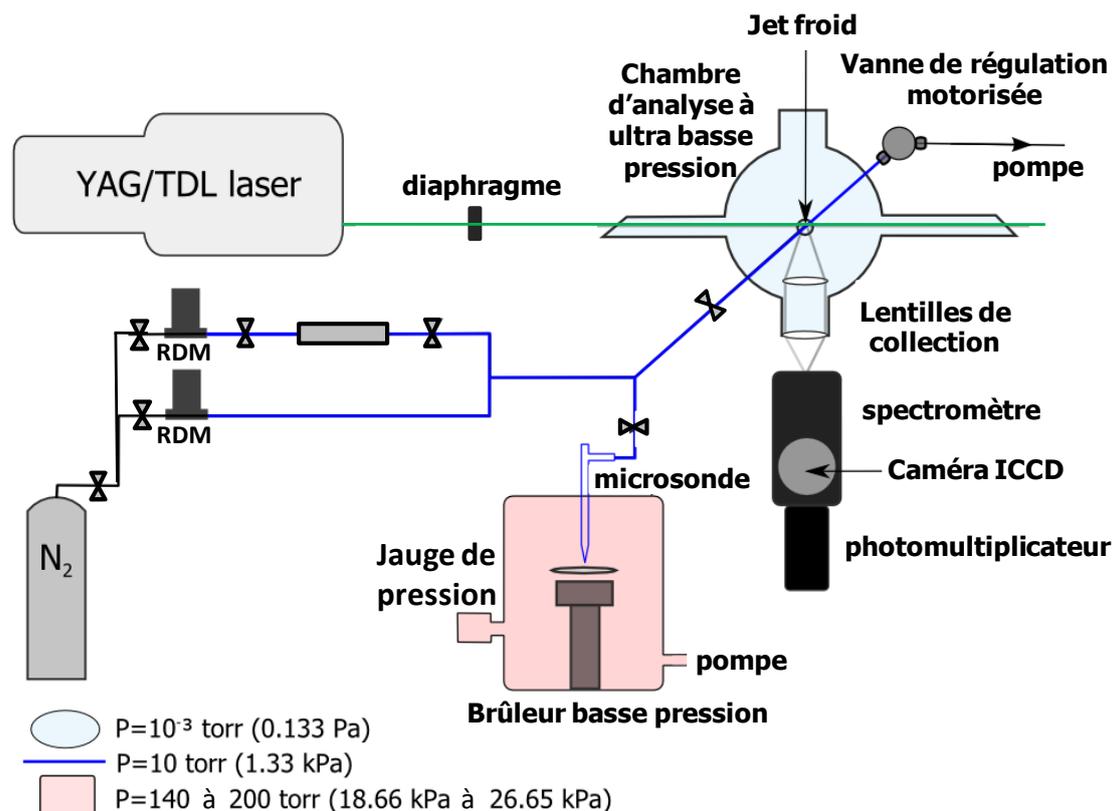


Figure III-2 : Schéma global du dispositif de LIF en jet froid.

Le dispositif de fluorescence induite par laser en jet froid a déjà été développé et utilisé en laboratoire pour l'étude de trois composés aromatiques dans des flammes à basse pression : le benzène [162], le naphthalène [163] et le pyrène [164] pour différentes pressions et richesses ( $140 < P < 200$  torr et  $1,82 < \phi < 2,32$ ). Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons consacré une part importante à l'amélioration de ce dispositif afin notamment d'augmenter sa sensibilité dans le but d'aller étudier les flammes de nucléation pour lesquelles les concentrations en HAPs sont très faibles (quelques ppb). Le dispositif de collection a été grandement modifié par l'adjonction d'une fibre optique permettant d'optimiser la collection des photons au moyen du spectromètre. A cela s'ajoute un choix minutieux des focales des lentilles de collection adaptées au mieux à l'ouverture de la fibre optique afin de maximiser la collection du signal de LIF. Un miroir de renvoi en aluminium a été par ailleurs positionné à l'intérieur de l'enceinte, élément qui avait été retiré à cause de problèmes de pollution aujourd'hui résolus. Nous avons acquis également au cours de ces travaux une meilleure maîtrise de la chauffe des lignes de prélèvement et de la température initiale des gaz avant leur détente au sein du jet supersonique. L'influence de la température initiale du jet est en effet un paramètre important pouvant limiter le refroidissement et donc la sélectivité de la technique (voir Chapitre IV.2).

Grâce à toutes ces améliorations, il en résulte une augmentation significative du seuil de sensibilité de la technique. Le système original possédait en effet une limite de sensibilité estimée à 50 ppb. Ainsi pour la mesure du pyrène pour les flammes de plus basse richesse l'utilisation d'un jeu de filtres en lieu et place du spectromètre était nécessaire pour améliorer la sensibilité (gain d'un facteur 10) et permettre la mesure de ce HAP. Dans sa configuration actuelle, le dispositif possède désormais une sensibilité de l'ordre de 2 ppb, en présence du spectromètre.

## **2.1. Système de génération de concentrations variables en HAPs**

Le système présenté sur la Figure III-3 est composé d'une cellule régulée en température contenant le HAP sous forme solide. Un filtre intégré en sortie de cellule, de porosité de 0,5  $\mu\text{m}$ , empêche l'aspiration des particules par le système de pompage.

Pour générer un flux de HAPs dilué dans l'azote avec une fraction molaire connue, nous avons utilisé la méthode de saturation de gaz, développée dans une thèse précédente pour le dosage du pyrène [164]. Cette méthode consiste à saturer le flux d'un gaz porteur par la phase gazeuse d'une espèce (HAP) en équilibre thermodynamique avec sa phase solide elle-même positionnée dans la cellule thermostatée. Les pressions partielles des composés HAPs étudiés sont disponibles dans la littérature avec une grande précision. L'espèce est transportée jusqu'à la chambre d'analyse par passage d'un flux d'azote (gaz porteur) suffisamment lent pour emmener la totalité de la vapeur générée. Une seconde arrivée d'azote permet quant à elle de générer diverses concentrations connues.

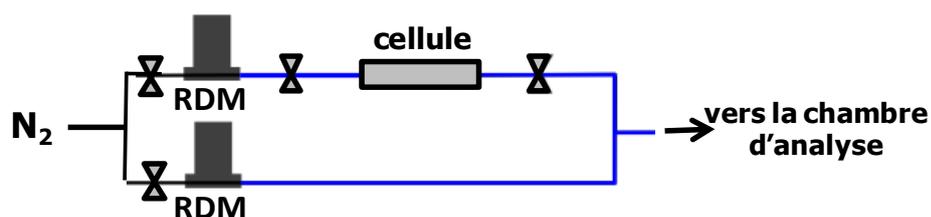


Figure III-3 : Système de génération de vapeurs de HAPs purs.

## **2.2. Système d'injection des gaz et chambre d'analyse**

### ***2.2.1 Lignes de transfert***

Toutes les lignes de transfert des espèces gazeuses sont constituées de tubes inox thermostatés (à l'aide de cordons chauffants) à une température donnée pour éviter tout phénomène de condensation. La pression dans ces lignes est maintenue à une valeur constante

de 10 torr permettant la génération du jet supersonique. Cette faible pression limite les problèmes éventuels de réactivité et de condensation le long des lignes de transfert. Cette pression est contrôlée par une vanne de régulation de pression motorisée Pfeiffer RVC300 couplée à un système de pompage constitué d'une pompe à palette (Leybold Trivac E2) et d'une pompe turbomoléculaire (Leybold Turbovac 50).

### 2.2.2 La buse d'injection

La Figure III-4 présente la buse utilisée pour la génération du jet supersonique dans la chambre d'analyse, des espèces prélevées dans la flamme. Elle est constituée d'un tube en inox de 40 cm de longueur pour 6 mm de diamètre terminée par un orifice circulaire de 1 mm de diamètre. Ce diamètre d'orifice s'avère être un bon compromis entre la capacité de pompage du système, l'intensité du signal mesuré et la qualité du refroidissement du jet (qui influe sur la simplification des spectres et donc détermine l'aspect sélectif de la méthode). Une platine de translation XYZ permet le réglage de la position de la buse par rapport à l'axe laser et à l'axe de collection de la fluorescence.

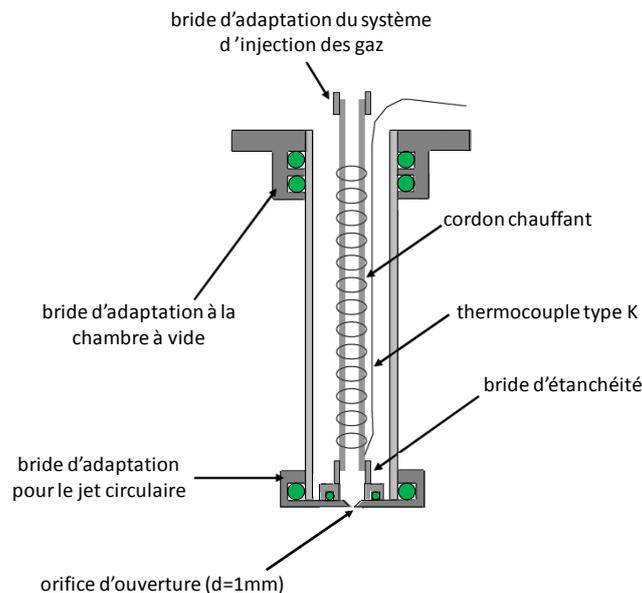


Figure III-4 : Schéma de la buse d'injection.

### 2.2.3 La chambre d'analyse

La chambre d'analyse présentée Figure III-5 est constituée d'une cellule en inox de forme cylindrique ayant un volume approchant les 10 litres. Celle-ci possède trois accès optiques : deux pour le passage du faisceau laser et un autre positionné à 90° par rapport à l'axe laser pour la collection du signal de fluorescence. Les parois internes de la chambre sont

recouvertes d'une peinture spéciale (conçue pour des applications aérospatiales) afin d'éviter les réflexions parasites du faisceau laser sur les parois de l'enceinte pouvant perturber les signaux de fluorescence.

La chambre d'analyse est reliée à un groupe de pompage turbomoléculaire constitué d'une pompe primaire à piston Pfeiffer Vacuum Xtradry 150-2 (capacité 7 m<sup>3</sup>/h) et d'une pompe turbo Varian TV550 (capacité 2000 m<sup>3</sup>/h) qui permet de générer dans cette chambre un vide poussé pouvant aller jusqu'à 4.10<sup>-7</sup> Torr (5,3.10<sup>-5</sup> Pa). A titre indicatif, lors de l'extraction des composés de la flamme et de leur envoi dans la chambre d'analyse par le biais de la buse située en amont, la pression remonte à une valeur de 2.10<sup>-3</sup> Torr (0,53 Pa) pour une pression initiale imposée à 10 torr.

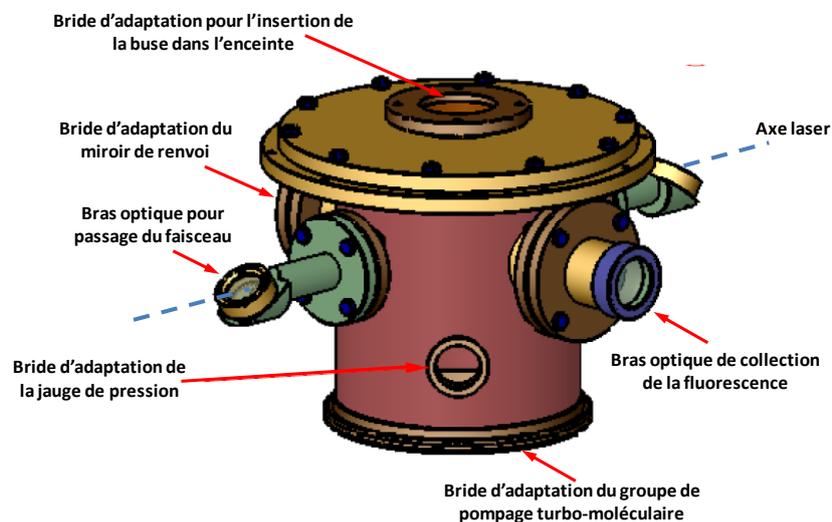


Figure III-5 : Vue schématique de la chambre d'analyse.

## 2.3. Dispositif d'excitation laser

### *2.3.1 La source laser*

Le laser utilisé est un laser à colorant pompé par un laser YAG à impulsions (durée de l'impulsion : 7 ns ; fréquence de tir : 10 Hz). Le laser YAG (Quantel YG 781 C10) émet un faisceau dans l'infrarouge à une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm ( $\approx 1$  J / impulsion) et est équipé d'une option de doublage de fréquence permettant de générer la deuxième harmonique à 532 nm ( $\approx 480$  mJ / impulsion). Le cristal de doublage est thermostaté à l'aide de résistances électriques afin de limiter les fluctuations d'énergie dues aux variations éventuelles de la température. Un système mécanique d'accord de phase manuel permet d'optimiser sa position.

Le laser à colorant (Quantel TDL 50) est pompé par le faisceau à 532 nm issu du YAG. Le faisceau laser du YAG excite un colorant laser qui fluoresce dans le domaine du visible. La sélection de la longueur d'onde peut s'effectuer de manière manuelle ou automatique, ce second mode permet un balayage précis et continu en longueur d'onde afin d'acquérir les spectres d'excitation par LIF. Le faisceau laser est ensuite amplifié dans le préamplificateur et l'amplificateur d'énergie afin d'obtenir un faisceau laser de 6 mm de diamètre. Le faisceau UV est obtenu au moyen d'un cristal doubleur de fréquence (cristal KDP) dont la position est optimisée pour réaliser l'accord de phase. Cette position est ajustée au cours du balayage en longueur d'onde du laser par un système d'autotracking, grâce à une biphotodiode calibrée qui récolte une fraction d'énergie du faisceau UV. La largeur spectrale à mi-hauteur (FWHM) du faisceau UV (qui varie selon le colorant utilisé) est d'environ  $0,15 \text{ cm}^{-1}$  dans la gamme de longueur d'onde de ce travail. La séparation des composantes UV et visible après doublage de fréquence est effectué par un système de quatre prismes Pellin Brocca qui assure également une stabilité de l'alignement du faisceau laser lors du changement de longueur d'onde.

### 2.3.2 Le dispositif optique d'excitation

Dans le cadre de notre étude, la source laser génère un faisceau laser entre 280 et 320 nm (suivant le colorant utilisé). Le système optique est constitué d'un système de deux prismes et d'un iris de 1 mm de diamètre. Une lentille de focalisation est mise en place de manière à limiter la divergence du faisceau et obtenir ainsi un faisceau collimaté au centre de la chambre d'analyse. L'énergie utilisée pour l'ensemble des travaux que nous avons réalisés était de l'ordre de 1,5-3 mJ/pulse soit une fluence de 0.012-0.024 J/cm<sup>2</sup>. Ces conditions assurent ainsi un régime de LIF linéaire en énergie. Le dispositif d'excitation est présenté Figure III-6.

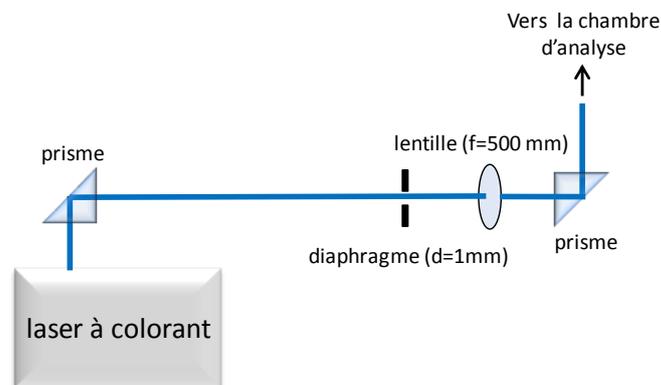


Figure III-6: Schéma du système d'excitation.

Les deux accès optiques pour le passage du faisceau laser sont constitués de deux bras cylindriques possédant chacun un hublot en quartz de 2 cm de diamètre incliné à l'angle de Brewster. Le bras d'entrée du faisceau dans la cellule possède trois diaphragmes de 5 mm de diamètre afin de limiter les phénomènes de diffusion sur les parois le long de l'axe optique. Le schéma du bras d'excitation de la chambre d'analyse est présenté sur la Figure III-7.

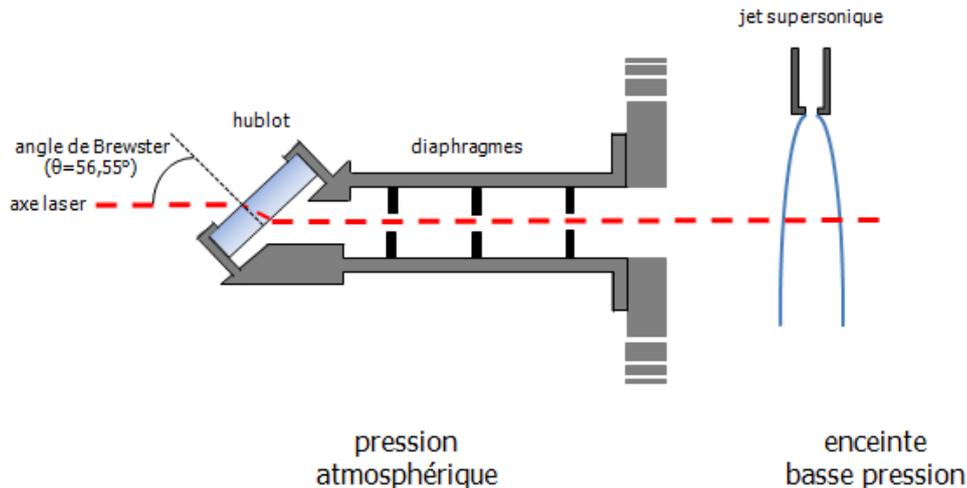


Figure III-7 : Schéma du bras d'excitation de la chambre.

## **2.4. Dispositif de collection de la fluorescence**

### ***2.4.1 Le spectromètre***

Le spectromètre ACTON SpectraPro 2500i utilisé pour les mesures est un monochromateur de type Czerny Turner d'une distance focale de 500 mm. Ce spectromètre imageur est équipé de trois réseaux fixés sur une tourelle et interchangeables par simple rotation de la tourelle. Les trois réseaux (de dimension 68x84 mm) utilisés sont un réseau 300 tt/mm blazé à 500 nm, un réseau 1200 tt/mm blazé à 300 nm et un réseau 1200 tt/mm blazé à 500 nm. Ce spectromètre est équipé d'une fente d'entrée et de sortie réajustables en hauteur et réglables de 10  $\mu\text{m}$  à 3 mm et de largeur 14 mm. Le monochromateur est équipé de deux sorties permettant le couplage d'une caméra ICCD et d'un photomultiplicateur. Le photomultiplicateur est positionné derrière la sortie munie de la fente réglable. Le passage de l'un à l'autre détecteur se fait par déplacement d'un miroir de renvoi situé dans le spectromètre.

Connaissant la focale du spectromètre et les propriétés du réseau utilisé (300 tt/mm blazé à 500 nm), il est possible de calculer la bande passante du spectromètre (c'est-à-dire la largeur spectrale de collection) via sa dispersion linéaire. La dispersion linéaire du dispositif de collection vaut :

$$dispersion\ linéaire = \frac{\left( \frac{10^6}{nombre\ \frac{traits}{mm}\ du\ réseau} \right)}{focale_{spectromètre} \cdot ordre\ du\ réseau} = \frac{10^6}{300 \cdot 500} = 6,66\ nm/mm$$

Equation III.1

Le calcul de la bande passante de collection (plage de longueurs d'onde collectée grâce au photomultiplicateur) peut alors être déduite par la relation :

$$BP = dispersion\ linéaire \times largeur_{fente\ de\ sortie\ du\ spectromètre}$$

Equation III.2

Soit pour le réseau à 300tt/mm et une fente de sortie de 3mm, une bande passante  $BP = 6,66 \times 3 = 20\ nm$ .

L'efficacité de transmission du réseau 300 tt/mm blazé à 500 nm utilisé pour les diverses expériences est présentée sur la Figure III-8.

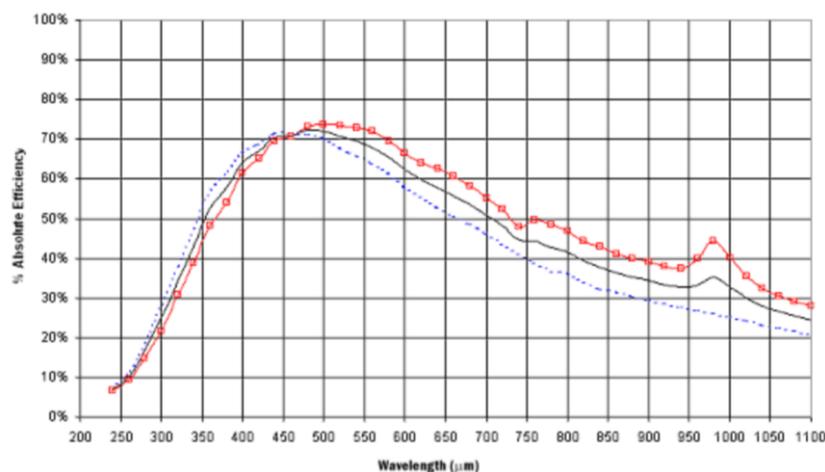


Figure III-8 : Efficacité de transmission du réseau 300 tt/mm blazé à 500 nm.

### 2.4.2 Le photomultiplicateur et l'oscilloscope

Un photomultiplicateur Photonis XP 2020Q, dont la sensibilité spectrale est présentée Figure III-9, a été utilisé pour collecter les signaux temporels de fluorescence. Celui-ci est

alimenté par un générateur haute tension variable (0–3000V). Le temps de montée de ce type de photomultiplicateur est de 1,6 ns et sa gamme de mesure est comprise entre 150 et 650 nm avec une sensibilité maximale autour de 420 nm.

L'acquisition temporelle du signal transmis par le photomultiplicateur s'effectue à l'aide d'un oscilloscope numérique (LeCroy WaveRunner 6050 AM pour le cas du benzo[e]pyrène et fluoranthène / LeCroy HD04054 pour le naphthalène et le pyrène). Il permet le suivi de l'évolution du signal de fluorescence des composés excités en fonction du temps. Le déclenchement de l'acquisition du signal est effectué grâce à une photodiode (Hamamatsu SR 220) sur laquelle une fraction de l'impulsion laser est envoyée.

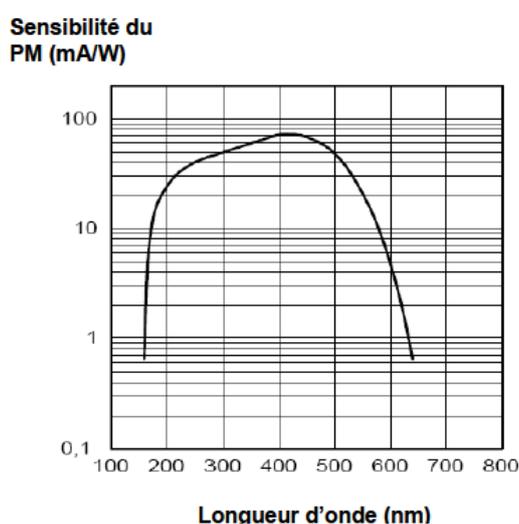


Figure III-9: Sensibilité spectrale du photomultiplicateur.

### 2.4.3 La caméra ICCD

La caméra utilisée au cours de ce travail est une caméra CCD (Couple Charge Device) intensifiée et pulsée de marque Princeton Instrument PI MAX II équipée d'un intensificateur de type RB (red-blue) Gen II dont l'efficacité quantique sur la gamme spectrale 200-900 nm est présentée sur la Figure III-10. Cette gamme spectrale correspond à la gamme d'émission de fluorescence des espèces aromatiques étudiées.

Le détecteur CCD équipant cette caméra est constituée d'une matrice CCD 512 × 512 pixels. La caméra ICCD est refroidie en permanence à une température comprise entre -15 et -20°C par effet thermoélectrique Peltier de manière à limiter les signaux parasites et le signal d'obscurité (provenant de la création de charge par agitation thermique en absence de source lumineuse).

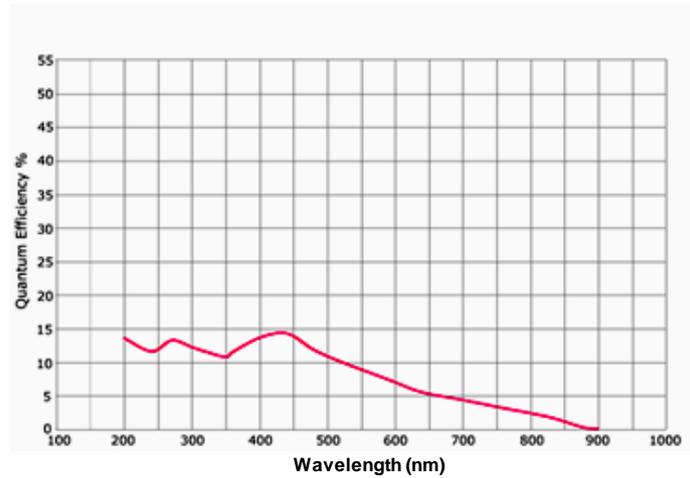


Figure III-10: Efficacité quantique de la caméra

#### 2.4.4 Le dispositif optique de collection

Le dispositif optique de collection de la fluorescence présenté Figure III-11 est constitué de deux lentilles convexes  $L_1$  et  $L_2$ , permettant de focaliser la fluorescence au niveau du bundle (ensemble de 19 fibres optiques de diamètre 200  $\mu\text{m}$  transmettant entre 190 et 1100 nm, modèle LG-455-020). Le choix des focales de ces lentilles a été guidé par les propriétés de la fibre optique utilisée pour la collection du signal de fluorescence.

En effet, l'ouverture numérique du bundle (ON), donnée par le fabricant vaut :

$$ON = n_o \sin\theta = 0,22 \quad \text{Equation III.3}$$

$n_o$  : indice de réfraction (=1 pour l'air)

$\theta$  : demi angle d'ouverture

L'ouverture physique de la fibre  $f/\#$  est alors déterminée via la relation :

$$f/\# = \frac{1}{2.ON} = \frac{1}{0,44} \approx 2,27 \quad \text{Equation III.4}$$

Soit un angle d'ouverture équivalent à :

$$2.\theta = 2.\sin^{-1}(0,22) = 25,4^\circ \quad \text{Equation III.5}$$

Les caractéristiques (focale  $f$  et diamètre  $D$ ) de la seconde lentille ( $L_2$ ) ont donc été définies afin d'épouser au mieux l'ouverture du bundle comme suit :

$$\left(\frac{\text{focale}}{\text{Diamètre}}\right)_{\text{lentille collection L2}} = 2,27 \quad \text{Equation III.6}$$

L'utilisation d'une lentille de focale  $f = 100 \text{ mm}$  et diamètre  $D = 50 \text{ mm}$  permet d'obtenir une ouverture  $\frac{f}{D} = 2 < 2,27$  permettant une collecte optimale du flux de photons transmis par le dispositif de collection. L'utilisation de cette lentille de focale de 100 mm est donc un bon compromis pour épouser au mieux l'angle solide de collection du spectromètre tout en récoltant la totalité des photons.

La valeur de la focale de la première lentille ( $L_1$ ) a été choisie pour assurer le meilleur compromis permettant d'optimiser l'angle solide de collection des photons de LIF tout en limitant le grandissement de l'élément de volume excité par le laser dans le jet. Ainsi une lentille de focale  $f = 75 \text{ mm}$  a été choisie. En effet, pour ce jeu de lentilles, le grandissement  $\gamma$  peut être calculé par le rapport des focales :

$$\gamma = \frac{75}{100} = 0,75 \quad \text{Equation III.7}$$

Le dispositif de collection comprend enfin un miroir de renvoi sphérique concave en aluminium de 5 cm de diamètre positionné en face du système de collection de manière à renvoyer une partie du signal de fluorescence et augmenter la sensibilité du dispositif expérimental.

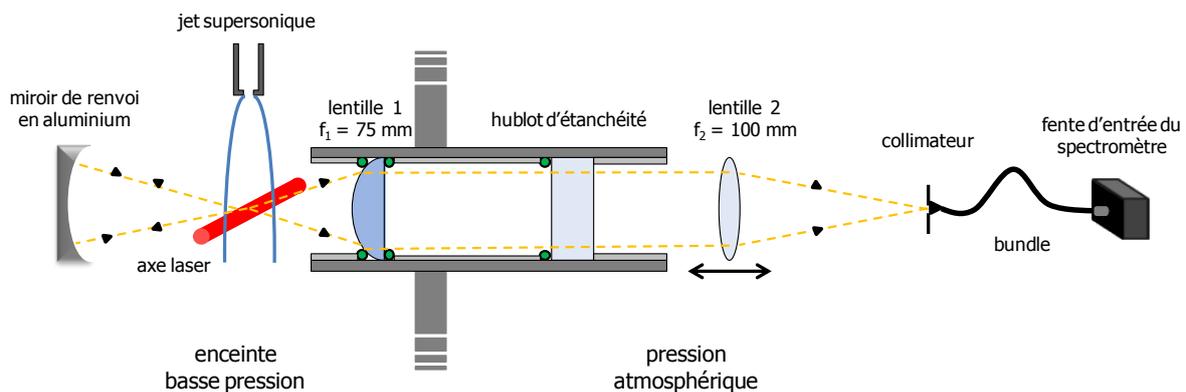


Figure III-11 : Schéma du dispositif optique de collection

### 2.4.5 Fonction de transmission du système de collection

La fonction de transmission du dispositif de fluorescence induite par laser (composé des lentilles, du spectromètre ainsi que de la caméra) a pu être déterminée expérimentalement entre 360 et 800 nm au moyen d'une sphère d'intégration comme montré sur la Figure III-12.

Elle démontre l'efficacité spectrale de collection du dispositif et permet ainsi de corriger les spectres obtenus expérimentalement pour leur confrontation à la littérature. Pour de plus amples informations sur la méthode utilisée pour l'obtention de cette fonction de transmission, se reporter au Chapitre III.3.3. La fonction de transmission n'a pu être déterminée qu'entre 350 et 800 nm, la lampe de calibration utilisée pour sa détermination n'étant utilisable que dans le visible. On observe que le maximum de transmission du dispositif de collection se situe entre 350 et 500 nm, en adéquation avec la gamme d'émission de fluorescence des aromatiques étudiés.

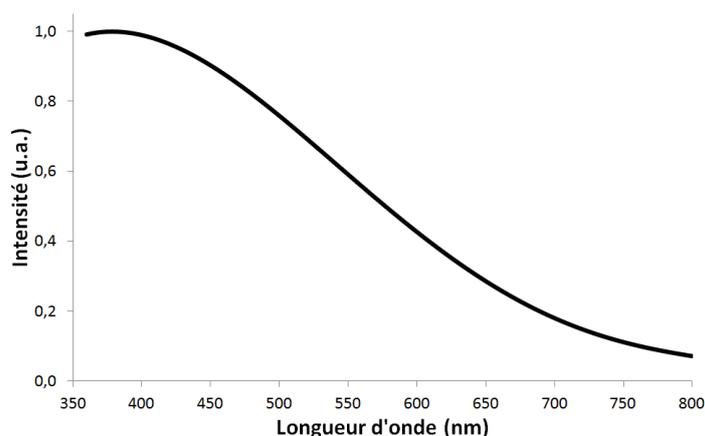


Figure III-12 : Fonction de transmission spectrale du dispositif de collection.

### **3. Dispositif expérimental de LII pour l'étude des flammes basse-pression de méthane**

Cette partie est dédiée à la présentation des divers dispositifs mis en œuvre pour les études d'Incandescence Induite par Laser dans nos flammes basse pression. Par ailleurs le travail de détermination des fonctions de transmission des chaînes de détection est également explicité en détail.

#### **3.1. Dispositif expérimental d'acquisition des signaux temporels LII**

Ce dispositif permet l'obtention des mesures de fraction volumique des suies ainsi que des mesures résolues en temps des signaux LII à partir desquelles des informations sur la taille des particules peuvent être obtenues.

##### ***3.1.1 Le système d'excitation***

Le laser utilisé lors de ce travail est un laser Nd:YAG Quantel, cadencé à 10 Hz, à sa longueur d'onde fondamentale de 1064 nm avec une énergie de 1 J/impulsion ajustable au

moyen d'un atténuateur d'énergie. L'utilisation d'une longueur d'onde de 1064 nm permet d'éviter l'excitation des HAPs présents dans la flamme [165] [166]. Ce type de laser présente une répartition énergétique de type gaussien. Or il est recommandé pour les mesures LII de travailler avec une répartition de type top-hat afin de chauffer les suies uniformément dans le volume de mesure, notamment pour faciliter la modélisation des transferts d'énergie au sein de la particule. Pour ce faire, une petite partie du faisceau incident est sélectionnée, grâce à une fente rectangulaire ( $H=0,7 \text{ mm} \times d=2,3 \text{ mm}$ ) et une lentille ( $D=25 \text{ mm}$ ,  $f=500 \text{ mm}$ ), de manière à obtenir un profil spatial le plus homogène possible. Le plan focal image est positionné au centre du brûleur. L'utilisation de longues focales pour l'excitation permet de maintenir constant la taille du top-hat sur les quelques centimètres correspondant au volume de collection du signal. Les caractéristiques de ce top-hat obtenu sont contrôlées grâce à un Beam Profiler (Gentec-Beamage) positionnable au centre du poreux, hors expérimentation. Le profil énergétique de la section du laser de type top-hat est représenté sur la Figure III-13.

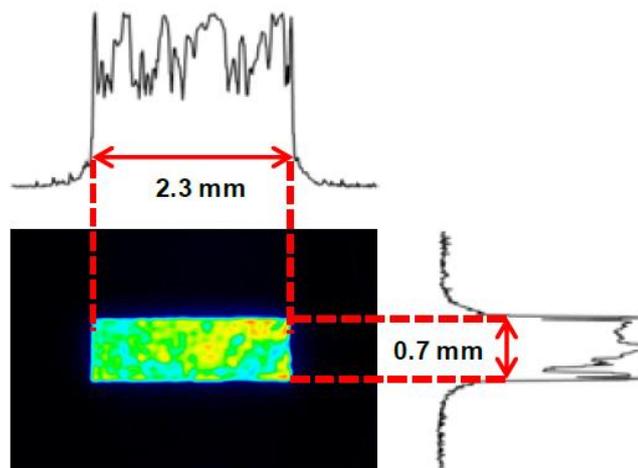


Figure III-13 : Distribution spatiale de l'énergie laser au centre du brûleur.

### 3.1.2 Le système de collection

Comme on peut le voir sur la Figure III-14, le signal de LII est collecté à angle droit en utilisant un jeu de deux lentilles achromatiques (de diamètre 50 mm et de distances focales respectives de 20 et 10 mm), et un photomultiplicateur UV-visible (photonis XP 2020/Q). Aucun filtre n'est utilisé. La résolution spatiale nécessaire aux mesures est obtenue par l'utilisation d'une fente horizontale placée devant le photomultiplicateur ( $h=0,1\text{mm} \times L=5\text{mm}$ ). Suite à ce choix de lentilles, le volume de collection vaut  $2h \times 2L \times d = 4,6 \text{ mm}^3$ . Ce jeu de lentille permet donc d'obtenir un volume de collection suffisant pour des mesures sensibles tout en gardant une résolution spatiale suffisante. Le

signal provenant du photomultiplicateur est ensuite enregistré par un oscilloscope (Lecroy WaveRunner 6050) après déclenchement de la photodiode (Hamamatsu 1722) située en sortie du brûleur. Le signal de décroissance temporelle est obtenu suite au moyennage sur 200 tirs laser. L'énergie laser est contrôlée de manière continue par l'utilisation d'un mesureur d'énergie (Coherent J-10MB-HE) à proximité de la photodiode. Les pertes d'énergie dues aux optiques et hublots sont prises en compte.

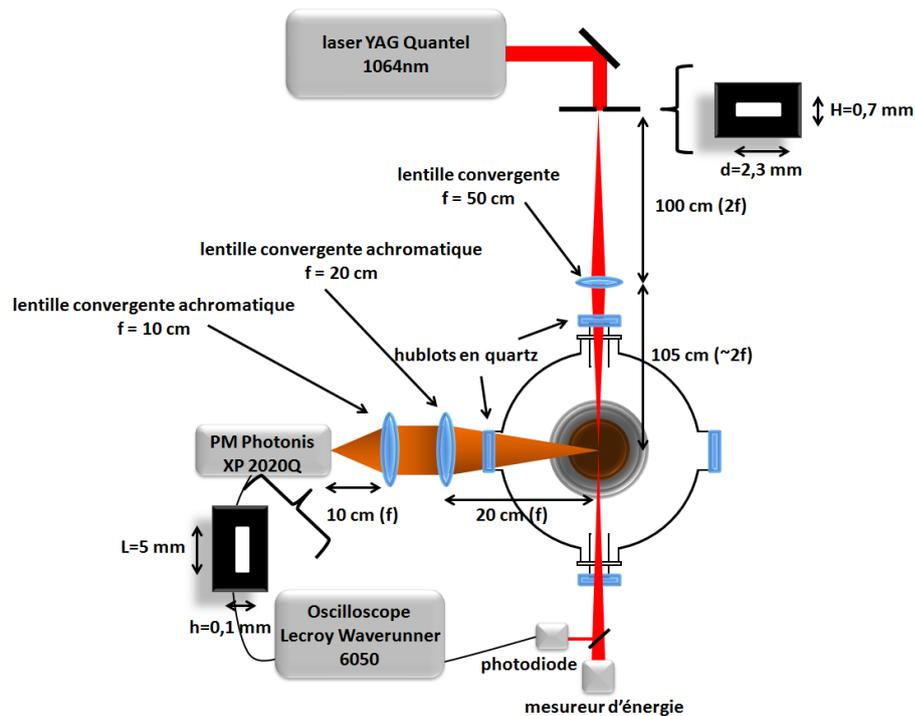


Figure III-14 : Schéma expérimental de mesure des décroissances temporelles de LII.

### 3.2. Dispositif expérimental d'acquisition des spectres d'émission

Le dispositif expérimental utilisé pour l'obtention des spectres d'émission LII est très semblable à celui employé pour la mesure des décroissances temporelles. Ce dispositif est représenté sur la Figure III-15. La différence avec le précédent dispositif concerne essentiellement le système de collection. Il est composé de deux lentilles, de diamètre 50 mm et de distances focales respectives de 20 et 40 mm dans l'ordre brûleur-spectromètre, soit un grandissement de 0,5, permettant la focalisation du faisceau sur la fente d'entrée du spectromètre Acton Spectrapro 2500i (monochromateur type Czerny -Turner), ouverte à 0,5 mm. La fente d'ouverture du spectromètre a aussi été modifiée ( $h=0,5\text{mm} \times L=10\text{mm}$ ). Le volume de mesure vaut donc dans ce cas  $0.5h \times 0.5L \times d = 2,9 \text{ mm}^3$ . Ce spectromètre est connecté à une caméra Princeton Instrument Roper PImax II équipée d'un intensificateur de type RB Gen II. Nous avons utilisé le réseau le moins dispersif dont nous disposions

(300 traits/mm, Blz 500 nm) afin d'optimiser le rapport S/B pour la mesure des spectres. L'ouverture de porte de la caméra (gate width de 20 ns) est synchronisée sur le laser au moyen d'un signal électrique de type créneau issu de l'alimentation du YAG. Le diagramme temporel correspondant est représenté sur la Figure III-16

Une fluence de  $0.15 \text{ J/cm}^2$  a été sélectionnée lors de la chauffe des suies pour minimiser au maximum l'effet de sublimation et limiter l'apparition de bandes de  $\text{C}_2$  sur les spectres d'émission. Chaque spectre est accumulé (25 accumulations CCD / 15 accumulations software) pour optimiser le rapport S/B avec ce dispositif.

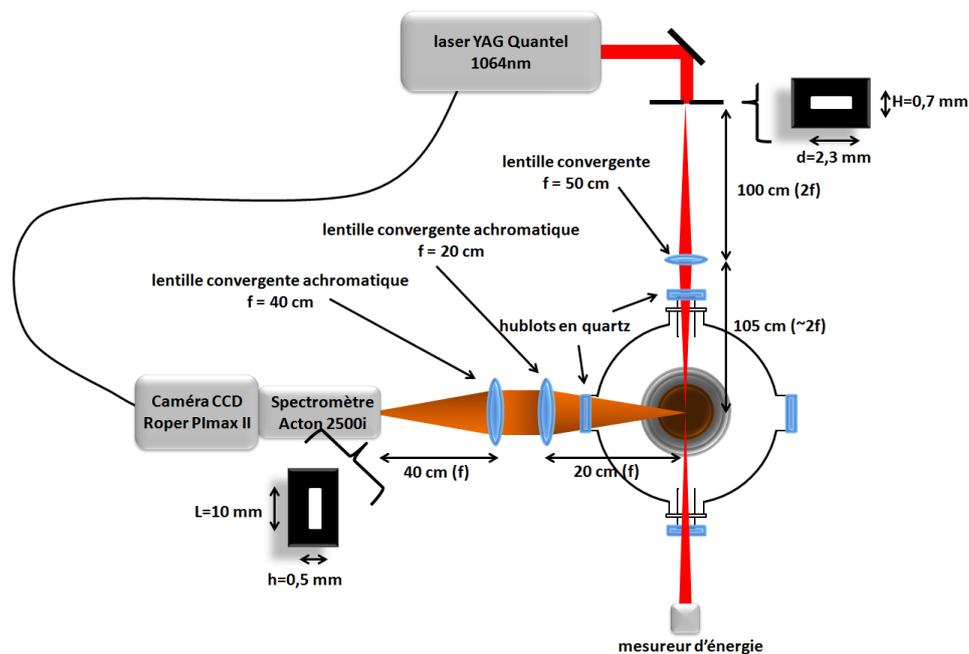


Figure III-15 : Schéma expérimental d'acquisition des spectres d'émission des suies.

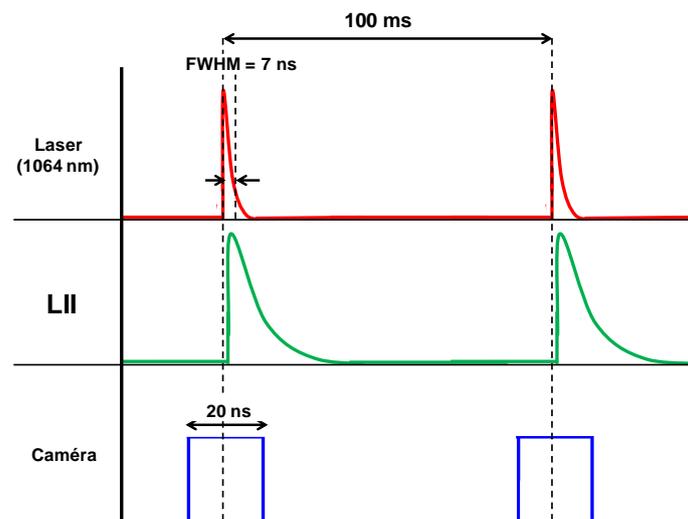


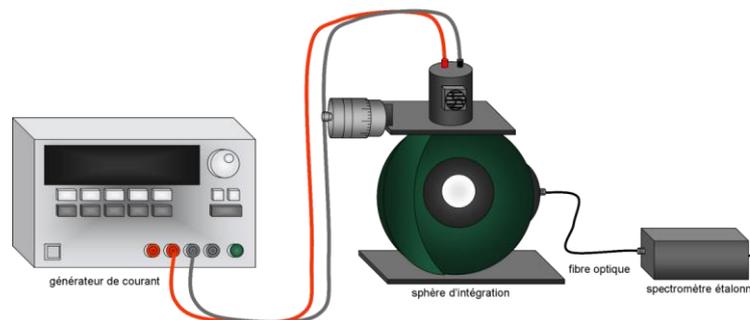
Figure III-16 : Diagramme temporel synoptique de l'acquisition des signaux LII.

### **3.3. Correction des spectres acquis et détermination des fonctions de transmission des dispositifs expérimentaux**

#### ***3.3.1 Matériel utilisé et principe***

L'utilisation des diverses optiques et appareils pour la collecte d'un signal entraîne une déformation du signal original recherché. Dans notre cas, la caméra utilisée, couplée au spectromètre, a une réponse différente suivant la gamme spectrale étudiée, et l'utilisation d'optiques telles que les lentilles ou le hublot de collection peut également induire une déformation des spectres acquis. La fonction de transmission du dispositif de collection (correspondant au rapport du spectre mesuré sur le spectre théorique) doit ainsi être déterminée afin d'effectuer la correction des spectres obtenus.

Pour ce travail, nous avons utilisé une source lumineuse spécifique appelée sphère d'intégration (SphereOptics CSTM-LR-6-M), présentée Figure III-17. Elle est constituée d'une lampe insérée dans une sphère à l'intérieur de laquelle un revêtement blanc lambertien diffuse la lumière de manière isotrope. Une partie du rayonnement émis par cette lampe, positionnée à la place du brûleur, est envoyée via un orifice de sortie vers la chaîne de détection. Un spectromètre étalonné (SphereOptics SMS 500) est directement relié à cette sphère afin de mesurer le spectre d'émission de la lumière envoyée par la sphère (spectre de référence).



***Figure III-17 : Présentation de la sphère d'intégration.***

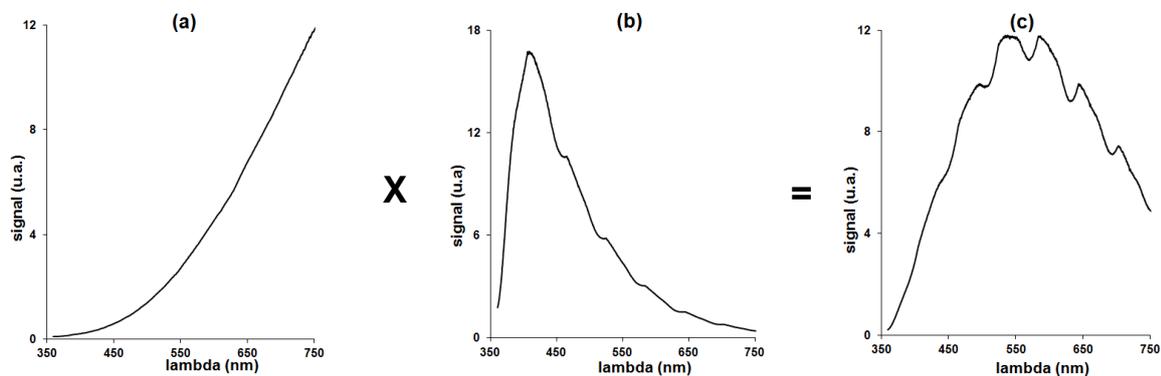
La température de la lampe peut être sélectionnée (~3200 K). Le spectre d'émission de la sphère, correspondant à un spectre de corps noir à la température de la lampe, peut alors être acquis par notre dispositif expérimental. Ce travail doit être fait dans les mêmes conditions que celles utilisées pour enregistrer les spectres d'émission des suies, en particulier concernant la fente d'entrée du spectromètre et le nombre d'accumulations effectuées par la caméra, pour l'obtention d'une résolution spectrale et d'un rapport S/B similaires.

Simultanément le spectre de référence de la lampe est mesuré grâce à un spectromètre étalonné relié à la sphère. La réponse spectrale de notre dispositif de collection peut ainsi être déduite du rapport de ces deux spectres enregistrés. En effet, le spectre d'émission enregistré par notre système de détection est relié à ce spectre de référence selon la relation :

$$\text{spectre expérimental} = \text{fonction de transmission} \times \text{spectre de référence}$$

*Equation III.8*

La Figure III-18 présente la déformation spectrale induite par les divers éléments constituant la chaîne de détection :



**Figure III-18 : Effet de la dégradation spectrale par la fonction de transmission du dispositif de collection. (a) spectre émis par la lampe, (b) fonction de transmission du dispositif, (c) spectre déterminé par notre dispositif.**

D'un point de vue technique, il est nécessaire de passer par un rééchantillonnage des deux différents spectres pour pouvoir réaliser ces produits de fonction. Une fois la fonction de transmission déterminée, le rapport spectre expérimental / fonction de transmission permet la détermination du spectre original. Un exemple de correction d'un spectre d'émission d'incandescence induit par laser enregistré à 44 mm dans la flamme de richesse  $\Phi=2.32$  et à une pression de  $P=200$  torr est présenté Figure III-19. Notons que la correction du spectre d'émission des suies à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm n'a pas pu être réalisée du fait de la gamme spectrale d'émission (400-1300 nm) de la lampe de calibrage. Les deux bandes observables sur le spectre corrigé Figure III-19 (b) correspondent aux bandes de Swan caractéristiques de l'émission de  $C_2$ , situées à 473,7 et 516,5 nm, issues de la sublimation des particules de suie. L'énergie laser utilisée pour la chauffe des suies pour l'obtention des spectres d'émission ( $0,15 \text{ J/cm}^2$ ) a ainsi été sélectionnée de façon à limiter la sublimation des particules, en vérifiant de manière visuelle le seuil d'apparition de ces bandes.

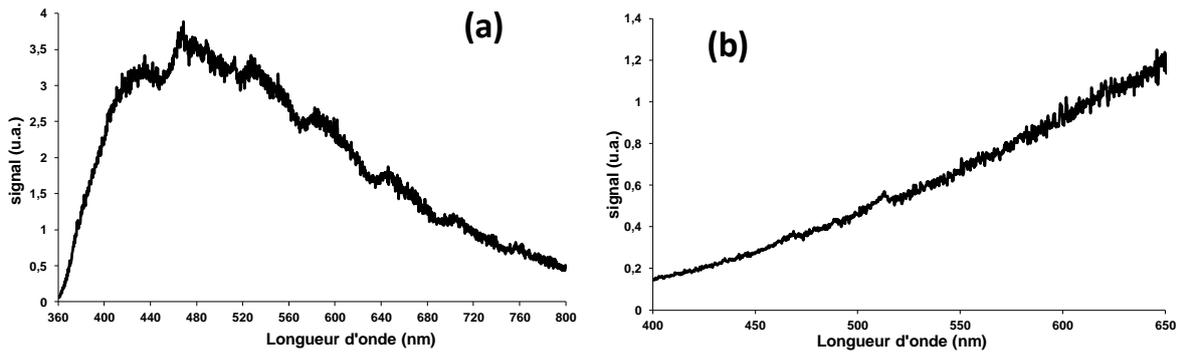


Figure III-19 : Correction des spectres par la fonction transmission. (a) spectre brut, (b) spectre corrigé ( $\phi = 2,32 / P = 200 \text{ torr} / \text{HAB} = 44 \text{ mm}$ )

### 3.3.2 Détermination des fonctions de transmission des dispositifs expérimentaux de LIH

L'objectif principal est ici de déterminer la fonction de transmission des deux dispositifs expérimentaux utilisés pour les études par incandescence induite par laser, à savoir le dispositif utilisant le photomultiplicateur et celui utilisant le spectromètre et la caméra.

#### Dispositif d'acquisition des spectres (spectromètre et caméra)

Le cas de la fonction de transmission du dispositif caméra nous offre deux possibilités. La première est de considérer que la fonction de transmission globale du dispositif expérimental correspond au produit des fonctions de transmission des divers éléments constitutifs de la chaîne de détection (lentilles, spectromètre et caméra) données par les constructeurs. La Figure III-20 présente la déformation d'un spectre de référence (dans ce cas issu de la sphère) par les divers optiques jusqu'à l'obtention du spectre mesuré expérimentalement.

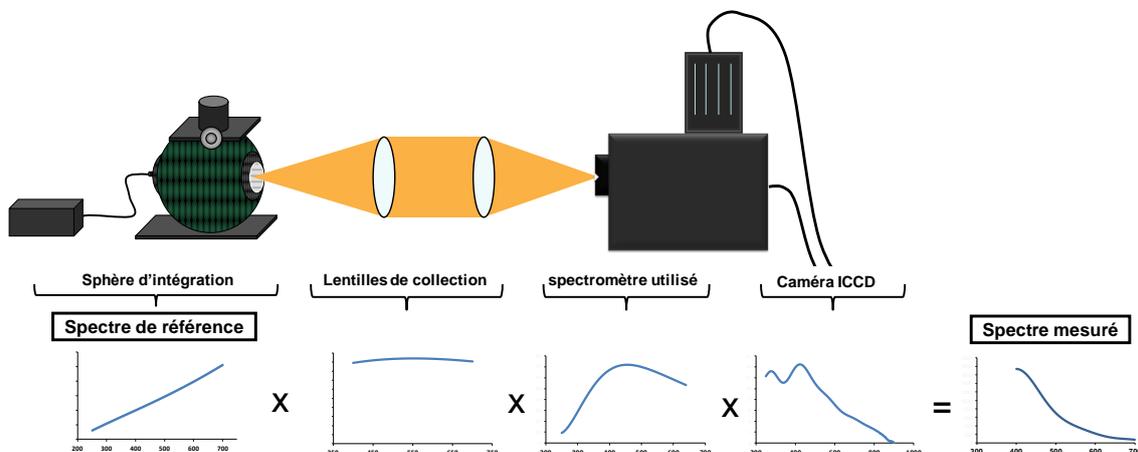


Figure III-20 : Schéma démonstratif de la déformation spectrale par les diverses optiques de la chaîne de détection.

La fonction de transmission du dispositif peut aussi être obtenue expérimentalement grâce à l'utilisation de la sphère d'intégration, d'après le principe présenté Chapitre III.3.3.1. La Figure III-21 présente les courbes obtenues d'après les deux méthodes. Une différence notable entre les fonctions de transmission obtenues par les deux méthodes est observable. Nous attribuons cette différence aux données des constructeurs qui correspondent pour certains éléments du système à des données moyennes pouvant donc présenter des divergences avec les éléments utilisés expérimentalement.

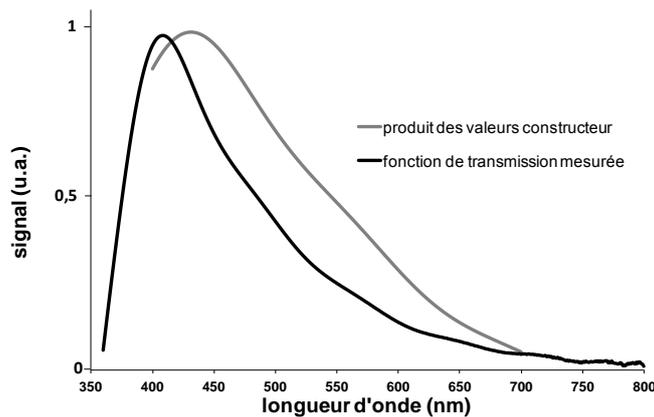


Figure III-21 : Fonction de transmission du dispositif caméra.

Nous avons ainsi choisi de travailler avec la fonction de transmission déterminée expérimentalement pour la correction de nos spectres d'émission.

### Dispositif d'acquisition des signaux de décroissances temporelles (PM)

Pour l'obtention de la fonction de transmission totale du dispositif optique associé au photomultiplicateur, il a été nécessaire d'intercaler dans la chaîne de détection un spectromètre. Or la collection des signaux LII en condition expérimentale a été réalisée sans ce spectromètre (Figure III-14). Il a donc fallu diviser la fonction de transmission ainsi déterminée par la fonction de transmission du spectromètre additionnel. Pour ce faire, nous n'avons eu d'autre choix que d'utiliser la fonction de transmission du spectromètre donnée par le constructeur.

Les fonctions déterminées via les deux méthodes précédentes sont à nouveau confrontées sur la Figure III-22. Une différence est toujours observable, suivant les raisons expliquées précédemment.

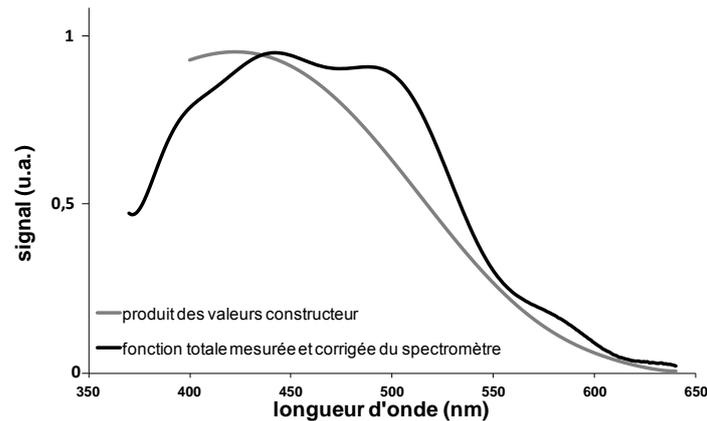


Figure III-22 : Fonction de transmission du dispositif d'acquisition des décroissances temporelles.

## 4. Dispositif expérimental pour l'étude par LII des flammes atmosphériques d'éthylène

Le dispositif précédent a été adapté pour l'étude de flammes plates de prémélange atmosphériques éthylène/air. Ce travail a été effectué au département de « Combustion Physics » de l'Université de Lund (Suède) dans le cadre d'une mobilité BQR que j'ai réalisé au cours de cette thèse. En comparaison des études faites à basse pression, le dispositif mis en place est basé sur la méthode de LII à deux couleurs d'émission, permettant la détermination des températures des particules chauffées dans la flamme, qui est une donnée indispensable pour la modélisation des signaux de décroissance temporelle LII. Le dispositif global utilisé est présenté sur la Figure III-23.

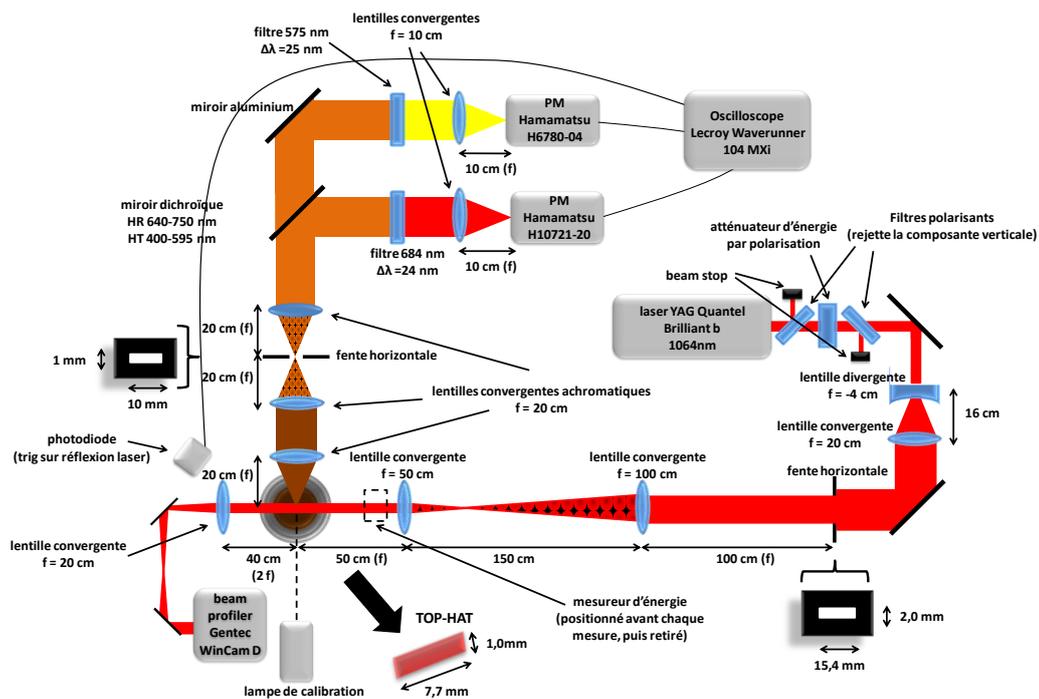


Figure III-23: Schéma du dispositif expérimental de LII à deux couleurs à pression atmosphérique.

Les diverses parties du dispositif sont développées dans les paragraphes suivants.

#### **4.1. Brûleur et conditions de stabilisation des flammes**

Les flammes étudiées sont stabilisées sur un brûleur McKenna à pression atmosphérique en bronze de diamètre  $\phi=60$  mm. Le débit total des gaz frais est de 10 L/min, soit une vitesse des gaz de 5,9 cm/s. Une plaque cylindrique en acier de 60 mm est placée à une hauteur de 21 mm au dessus du brûleur pour la stabilisation de la flamme. De plus une garde d'air de vitesse identique à celle des gaz frais est utilisée de manière à isoler la flamme des perturbations du milieu extérieur.

La gamme de richesses des flammes étudiées s'étend de  $\phi = 1,77$  à  $\phi = 2,0$ . Toutes ces flammes présentent une coloration orange caractéristique de la formation de particules de suie. Les flammes d'éthylène sont très étudiées dans la littérature depuis de nombreuses années, car elles produisent de fortes quantités de suie, facilement mesurables par des techniques simples comme l'extinction. Elles sont par ailleurs utilisées comme flammes de référence pour la mise au point des modèles de formation des suies [129].

#### **4.2. Système d'excitation**

Un laser Nd:YAG (Quantel Brilliant B), cadencé à 10 Hz, est utilisé à sa longueur d'onde fondamentale de 1064 nm. Un atténuateur d'énergie couplé à deux filtres polarisants permet d'ajuster l'énergie du laser suivant et d'améliorer l'homogénéité du faisceau généré tout en rejetant la composante électromagnétique polarisée verticalement du faisceau.

Un télescope composé d'un jeu de deux lentilles ( $f_1 = -40$  mm,  $f_2 = +200$  mm) est utilisé pour dilater le faisceau. Comme pour les expériences à basse pression, une fente rectangulaire (2,6 mm x 15,4 mm) est utilisée pour générer un faisceau de type top-hat. Un second doublet de lentille ( $f_1 + 100$  mm,  $f_2 = +50$  mm) permet de réduire ensuite la taille du faisceau d'un facteur 2 pour l'obtention d'un top-hat de dimensions 1,0 mm x 7,7 mm au centre du brûleur. Un analyseur de faisceau (WinCamD UCD15) est utilisé pour contrôler en continu le profil spatial du faisceau et une photodiode à déclenchement rapide (EOT ET3500) pour synchroniser la détection. Un mesureur d'énergie est utilisé avant chaque expérience pour déterminer précisément l'énergie laser envoyée dans la flamme.

### **4.3. Système de collection**

La détection est effectuée en imageant le centre de la flamme vers une fente horizontale dont les dimensions définissent le volume de collection. Il en résulte un volume de prélèvement de 7,7 mm (largeur) x 1,0 mm (hauteur) x 10 mm (profondeur) soit 77 mm<sup>3</sup>. La lumière collectée est ensuite transmise et focalisée vers deux photomultiplicateurs via l'utilisation d'un miroir dichroïque. Le premier photomultiplicateur (Hamamatsu H6780-04) collecte la lumière émise autour de 575 nm via l'utilisation d'un filtre interférentiel (Semrock 575/25) tandis que le second (Hamamatsu H10721-20) collecte à une longueur d'onde centrée à 684 nm (Semrock 684/24). Les longueurs d'onde de collection ont été déterminées de manière à obtenir un signal suffisant d'émission (loi du corps noir) tout en évitant les possibles interférences d'émission des bandes de C<sub>2</sub>. Des densités optiques sont placées entre le brûleur et les photomultiplicateurs afin d'éviter leur saturation. Pour la calibration des signaux de décroissances temporelles nécessaires pour la mise en œuvre de la pyrométrie à deux couleurs, une lampe de calibration Labsphere IES 1000 est utilisée après chaque expérimentation. Cette correction consiste en la mesure du rapport d'intensité recueilli par les deux systèmes PM/filtre pour la correction des intensités des signaux expérimentaux.

Les dispositifs de LII permettent l'analyse des particules de suies incandescentes dans les flammes basse pression de méthane et les flammes atmosphériques d'éthylène. Le dispositif de LIF en jet froid sera utilisé pour la mesure des HAPs gazeux dans les flammes de méthane. Ce dispositif a fait l'objet au cours de cette thèse d'un travail d'optimisation afin d'augmenter sa sensibilité, en comparaison du dispositif initial développé dans une thèse précédente [167], afin de permettre la mesure d'espèces en faible quantité (fluoranthène notamment). Cette étude est présentée dans le chapitre suivant.



# Chapitre IV : Développement et optimisation du dispositif de LIF en jet froid

## 1. Couplage du jet supersonique à la fluorescence induite par laser

### 1.1. Théorie du jet supersonique

#### 1.1.1 *Définition et caractérisation*

Une expansion supersonique est définie comme la détente brutale d'un gaz à travers un orifice séparant deux volumes dont le rapport des pressions respectives est supérieur ou égal à deux. La détente a pour effet de propulser les molécules du mélange gazeux à des vitesses supérieures à celle du son. Ce jet peut être caractérisé par une grandeur adimensionnelle  $M$  appelée nombre de Mach, correspondant au rapport de la vitesse locale d'écoulement des gaz  $v_g$  sur la vitesse locale de propagation du son  $v_s$  suivant la relation :

$$M = \frac{v_g}{v_s} \qquad \text{Equation IV.1}$$

Les propriétés physiques de l'expansion gazeuse dépendent de nombreux facteurs liés aux propriétés des gaz détendus (nature des molécules, densité, pression, température,...) et aux conditions expérimentales (diamètre de l'orifice, dimensions de la chambre d'analyse, capacité de pompage,...). Dans le cadre de nos expériences, la détente supersonique est générée par le passage des gaz à l'équilibre thermodynamique ( $P_0, T_0$ ) vers une enceinte à pression  $P_1$  beaucoup plus faible via un orifice de diamètre de 1 mm. Au passage dans l'orifice, les gaz y subissent un nombre de collisions élevé engendrant une uniformité des vitesses de propagation des molécules ainsi qu'un déplacement unidirectionnel. En sortie d'orifice, la détente des gaz provoque une accélération progressive des molécules à des vitesses supersoniques sous l'action du gradient de pression subi, ainsi qu'un abaissement simultané de la température (par conversion de l'énergie thermique en énergie cinétique dirigée) et une diminution de la densité moléculaire. La Figure IV-1 présente une vue schématique d'un jet moléculaire.

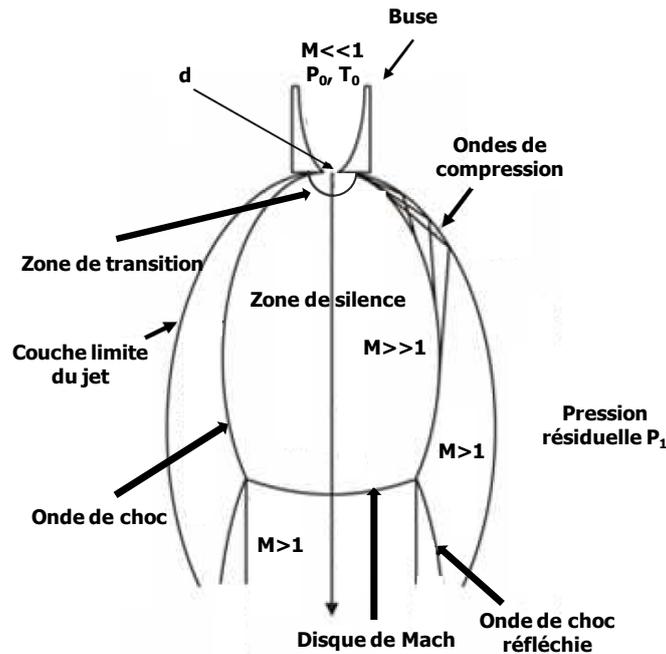


Figure IV-1 : Schéma de la structure d'un jet supersonique.

L'espace en aval de l'orifice d'injection est nommé zone de transition (régie par le régime hydrodynamique et basculant vers le régime moléculaire). La zone de silence ou de gel correspond quant à elle à une zone sans collisions où les molécules se déplacent de manière unidirectionnelle parallèlement à l'axe du jet. Elle est délimitée par une onde de choc (décélération brutale de l'expansion par collision des molécules du jet avec les molécules résiduelles présentes dans la chambre) dont la partie normale à l'expansion est appelée disque de Mach. La position de ce disque de Mach le long de l'axe du jet  $x_m$  peut être évaluée à partir des conditions initiales par la relation suivante [168] :

$$x_m = \frac{2}{3} \cdot d \cdot \left( \frac{P_0}{P_1} \right)^{1/2} \quad \text{Equation IV.2}$$

L'évolution d'une expansion supersonique le long de son axe principal de propagation est décrite par le modèle du gel soudain (« sudden freeze ») qui se caractérise par deux régimes d'écoulement des gaz : le régime hydrodynamique et le régime moléculaire.

### 1.1.2 Régime hydrodynamique

L'expansion supersonique du gaz à travers la buse a été décrite par Landau et Lifchitz [169] :

- Le libre parcours moyen est très inférieur au diamètre  $d$  de l'orifice de la buse, ainsi le fluide est décrit comme un milieu continu et les lois de la dynamique des fluides sont applicables.
- En sortie de buse, les atomes subissent encore un grand nombre de collisions, ce qui permet de faire l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local.
- Les différents paramètres physiques décrivant l'écoulement ( $P, T, \rho, v$ ) ont une valeur identique en tout point de l'aire qu'occupe le fluide perpendiculairement aux lignes d'écoulement.
- Les transferts thermiques entre le gaz et les parois de la buse sont négligeables, le gaz s'écoule selon une transformation isentropique (adiabatique et réversible).

Le jet voit ainsi sa température  $T$ , sa pression  $P$  et sa densité moléculaire  $\rho$  diminuer au cours de l'expansion. A partir de la loi de conservation de l'énergie, et en considérant une détente isentropique [170], Ashkenas et Sherman [171] et Stearns et al. [172] ont démontré que ces trois paramètres décroissent le long de l'axe du jet selon les équations suivantes :

$$T \cong T_0 \cdot \frac{2}{(\gamma - 1) \cdot A^2} \cdot \left( \frac{d_0}{x - x_0} \right)^{2(\gamma-1)} \quad \text{Equation IV.3}$$

$$P \cong P_0 \cdot \left( \frac{2}{(\gamma - 1) \cdot A^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \cdot \left( \frac{d_0}{x - x_0} \right)^{2\gamma} \quad \text{Equation IV.4}$$

$$\rho \cong \rho_0 \cdot \left( \frac{2}{(\gamma - 1) \cdot A^2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot \left( \frac{d_0}{x - x_0} \right)^2 \quad \text{Equation IV.5}$$

$A$  et  $x/d_0$  sont des constantes dépendantes du type de gaz ( $\gamma=7/5$ ,  $A=3,65$  et  $x/d_0=0,04$  pour un gaz composé de molécules diatomiques comme l'azote). D'un point de vue physique, le rapport  $x/d_0$  correspond approximativement à la distance pour laquelle le régime hydrodynamique débute réellement par rapport à l'orifice.

Ainsi la densité moléculaire du gaz au cours de l'expansion décroît rapidement selon une loi en  $1/x^2$ .

### ***1.1.3 Modèle de conduction thermique***

La densité de molécule diminuant rapidement au sein de l'expansion, il existe une distance  $x_g$  à partir de laquelle le nombre de collisions est trop faible pour assurer une

thermalisation du jet et les gaz ne peuvent plus être considérés comme un flux continu. A partir de cette distance, les propriétés thermodynamiques du jet ne sont plus modifiées marquant le début de la zone de silence. Cette distance correspond donc à la transition entre le régime hydrodynamique et le régime moléculaire. Cette transition est progressive, commençant à la distance  $x_g$  et se terminant à une distance  $x_{dc}$  à partir de laquelle le nombre de collisions est considéré comme nul et la température demeure comme constante. Le régime moléculaire caractérise la zone de silence dans laquelle le flux de gaz est hautement unidirectionnel. Il en résulte que les gaz sont dans un état dit gelé, caractérisé par une forte diminution des degrés de liberté de translation, de vibration et de rotation des molécules. Cette transition progressive du régime hydrodynamique vers le régime moléculaire a été développée dans les travaux de Beijerinck et Verster [173] par le modèle de conduction thermique.

Le jet supersonique n'étant pas un système à l'équilibre thermodynamique, l'étude de ce type d'expansion nécessite de distinguer les températures translationnelles, vibrationnelles et rotationnelles. La distribution de température translationnelle à une position donnée au sein de l'expansion supersonique est classiquement décrite en considérant deux températures : la première décrit la fonction de distribution dans l'axe du jet et est appelée température radiale  $T_{rad}$  et la deuxième perpendiculaire à l'axe de propagation du jet appelée température orthogonale  $T_{orth}$ .

Beijerinck et al. ont ainsi établi une théorie rendant compte de l'évolution des températures translationnelles radiales et orthogonales et de la température rotationnelle, théorie affinée par la suite par Klots et al. [174]. Pour cela ils introduisent des variables réduites  $\tau$  et  $\zeta$  caractéristiques de la température et de la distance le long de l'axe du jet respectivement ainsi qu'un paramètre source  $\Xi$  caractérisant les conditions initiales des gaz avant l'expansion ( $T_0, \rho_0$  et  $\gamma$ ). On peut alors grâce à un système d'équations différentielles définir l'évolution des températures rotationnelle, orthogonale et radiale en tout point de l'axe du jet. Le système d'équations de Klots est le suivant :

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

*Equation IV.7*

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

Equation IV.8

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

Equation IV.9

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_{rad} + 2\tau_{orth}}{3}$$

Equation IV.10

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

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

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

$\xi$  : paramètre de couplage translationnel-rotationnel

La Figure IV-2 présente la comparaison des évolutions spatiales des températures radiales, orthogonales et rotationnelles obtenues pour un gaz monoatomique (He,  $\gamma = 5/3$ ) issues des travaux de Mazely et Smith [175] correspondant à des conditions expérimentales classiques de génération de jet ( $P_0 = 760$  Torr,  $T_0 = 300$  K,  $d_0 = 500 \mu m$ ).

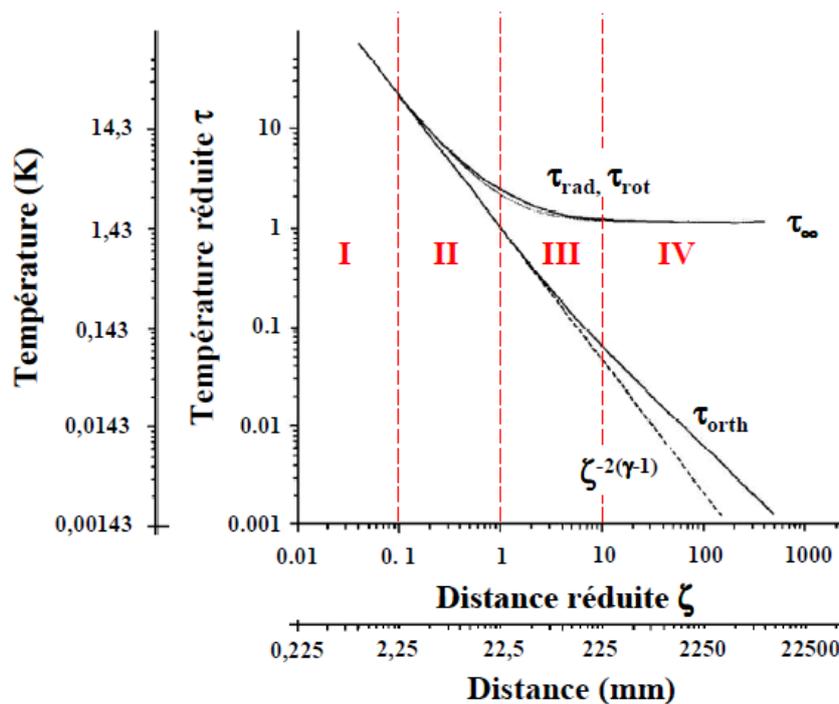


Figure IV-2 : Dépendance spatiale des températures translationnelles radiales et orthogonales ainsi que de la température rotationnelle dans le cas d'un flux de gaz monoatomique [175]

La détente supersonique se détermine donc par quatre régimes d'écoulement distincts définis selon les valeurs de  $\zeta$  :

- La région I pour  $\zeta < 0,1$  correspondant au régime d'écoulement isentropique (flux hydrodynamique) pour laquelle  $\tau_{rad} = \tau_{orth} = \zeta^{-2(\gamma-1)}$ .
- La région II pour  $0,1 < \zeta < 1$  où  $\tau_{rad}$  commence à dévier du comportement isentropique. Cette zone correspond à la région dite de régime isentropique perturbé.
- La région III pour  $1 < \zeta < 10$  dans laquelle  $\tau_{rad}$  et  $\tau_{rot}$  s'incurvent fortement pour tendre vers une valeur de température limite  $\tau_{\infty}$ . Il s'agit ici de la zone dite de régime moléculaire perturbé. La transition entre la région II et III se fait à une distance caractéristique correspondant à la distance de gel  $x_g$ .
- La région IV pour  $\zeta > 10$  correspondant à la zone de régime moléculaire où  $\tau_{rad}$  et  $\tau_{rot}$  atteignent leurs valeurs limites et où  $\tau_{orth}$  dévie de son comportement asymptotique en  $\zeta^{-2(\gamma-1)}$ . La limite entre la région III et IV définit la distance dite de dernière collision  $x_{dc}$ .

## **1.2. Intérêts de la LIF en jet froid pour la mesure des HAPs**

Les flammes sont un milieu d'étude extrêmement complexe où de nombreuses espèces chimiques sont formées à haute température. Les HAPs sont formés en quantités plus ou moins importantes selon la richesse de la flamme. Comme présenté dans le Chapitre II, les HAPs présentent des bandes d'absorption et de fluorescence dans le domaine de l'UV-visible. Cependant leurs spectres d'excitation et d'émission de fluorescence sont assez larges. Par conséquent, la détection sélective d'un HAP particulier n'est pas possible par LIF in-situ dans les flammes.

L'utilisation de la LIF in-situ dans les flammes permet seulement d'accéder à un certain nombre d'informations en considérant des familles de HAPs. Ces familles se distinguent de part le nombre de cycles aromatiques de leurs composés et donc de leur gamme spectrale d'excitation et d'émission de fluorescence. L'analyse des signaux peut conduire à des informations qualitatives selon la taille du HAP alors que l'aspect quantitatif généralement fait défaut. En effet, Haynes et al. [176] ont montré que le signal de LIF augmente plus rapidement que la concentration des HAPs selon la hauteur dans la flamme. Cet effet est imputable à l'excitation d'espèces absorbantes (HAPs de diverses tailles, nanoparticules, suies) aux propriétés photophysiques différentes (section efficace

d'absorption, facteur de Boltzmann, facteur de Frank-Condon...). A cela s'ajoute la dépendance des propriétés spectroscopiques des espèces fluorescentes à la température, et au quenching avec l'oxygène [177].

Les expériences de LIF in-situ sont également confrontées aux problèmes de sensibilité liés aux effets de température sur les spectres des HAPs. Chi et al [178] [179] ont étudié l'émission de fluorescence de divers HAPs gazeux (anthracène, phénanthrène, pyrène et chrysène) pour des températures de 130 à 650°C. Ils montrent une déstructuration des spectres lorsque la température augmente ainsi qu'un décalage spectral vers les hautes longueurs d'onde du signal de fluorescence de 3 nm par tranche de 100°C, phénomène imputé à l'augmentation des niveaux d'énergie vibrationnels peuplés. Thöny et Rossi [180] ont focalisé leur attention sur l'évolution des spectres d'absorption d'autres HAPs (notamment l'anthracène et le pyrène) entre 200 nm et 400 nm jusque 550°C. Leurs résultats montrent une dégradation du spectre d'absorption avec l'augmentation en température, ainsi qu'un décalage vers le rouge des bandes vibroniques.

C'est dans ce contexte (intérêt de la LIF pour la mesure de ces espèces bien qu'une difficulté de mise en œuvre existe à haute température) qu'a été développée la méthode JCLIF (Jet-Cooled-LIF) au laboratoire [167], dans le but de doser sélectivement des HAPs. Le dispositif mis en œuvre s'inspire de travaux antérieurs de la littérature destinés à déterminer des caractéristiques spectroscopique de certaines espèces moléculaires [91] [181] [182] [183]. Le principal objectif de l'application du jet supersonique à l'étude de flammes est de simplifier la structure des spectres de HAPs pour permettre un dosage sélectif. Ce système induit un fort abaissement de la température des espèces prélevées avant leur détection, permettant l'obtention de spectres résolus et structurés, caractéristiques de la molécule étudiée. Cet avantage est illustré sur la Figure IV-3 qui compare les spectres d'excitation de fluorescence du dioxyde d'azote à température ambiante et en condition de jet supersonique [184]. Le couplage LIF-jet répond ainsi parfaitement aux conditions nécessaires à la mesure sélective des composés lourds issus de la flamme.

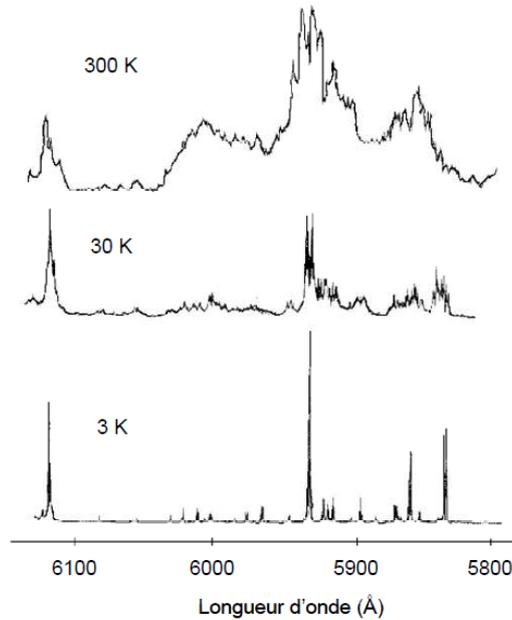


Figure IV-3 : Spectres d'excitation de fluorescence de  $\text{NO}_2$  respectivement à température ambiante, pur dans un jet supersonique et dilué dans l'argon au sein d'un jet supersonique [184].

D'un point de vue moléculaire, le refroidissement des espèces lors de la détente dans le jet supersonique induit une redistribution des molécules sur les divers niveaux d'énergie, provoquant un dépeuplement des niveaux d'énergie élevée au profit des niveaux de l'état fondamental (loi de Maxwell-Boltzmann). De ce fait, le nombre de transitions possibles de l'état fondamental vers des états excités s'en trouve réduit, ce qui permet l'obtention de spectres d'excitation simplifiés (disparition notamment des bandes chaudes). Cet effet est d'autant plus probant que le poids moléculaire, allant de pair avec le nombre de modes de vibrations, est important. Le schéma sur la Figure IV-4 illustre cet effet de refroidissement. Il est donc possible via ce couplage d'obtenir une double sélectivité à l'excitation et à l'émission.

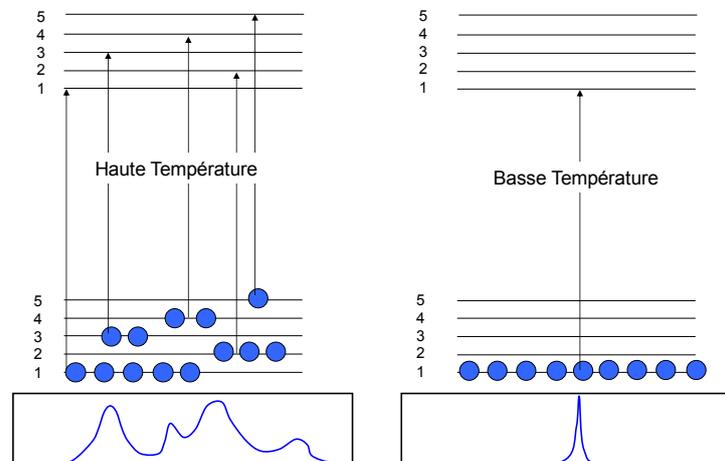


Figure IV-4 : Principe simplifié de l'influence de la température initiale sur l'aspect du spectre d'excitation.

Le jet supersonique confère ainsi un caractère sélectif au dispositif, mais il permet aussi du fait de l'absence de collision au sein du jet de rendre le signal de fluorescence proportionnel à la concentration de l'espèce étudiée. En effet, le flux de photons de fluorescence après l'excitation laser est exprimé par l'Equation II.19 (démontrée Chapitre II.1.1.3):

$$\varphi_{fluo}(\nu, t) = \frac{I_0}{h \cdot \nu} \cdot \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} \cdot \sigma(\nu, T) \cdot \phi(P, T) \cdot N_T \cdot \exp(-t/\tau_{exp})$$

Certaines simplifications peuvent s'opérer dans nos conditions de travail :

- Les conditions d'excitation laser étant exactement les mêmes au cours de l'expérience, la densité d'énergie laser demeure constante. Il en résulte  $I_0/h \cdot \nu = cste$ .
- Les conditions de collection de la fluorescence sont également identiques au cours de chaque expérience, d'où  $G(\nu) \cdot V \cdot \Omega = cste$
- La densité de gaz diminue fortement durant l'expansion au sein du jet supersonique, ainsi le nombre de collisions occasionnées devient très limité, d'où un faible quenching des aromatiques avec les espèces environnantes. A cela, s'ajoute un phénomène de thermalisation des gaz en entrée de jet, garantissant une température constante à une distance  $x$  fixée au sein de la détente. Ainsi les facteurs uniquement dépendants de la température et de la longueur d'onde comme le facteur Boltzmann  $f_b(\nu, T)$  et donc la section efficace d'absorption  $\sigma_{(\lambda, T)}$  sont constants lors de l'étude. De plus, le rendement quantique de fluorescence  $\phi(\nu, T)$  ainsi que le temps de vie de fluorescence  $\tau_{exp}$  sont considérés comme constants et optimaux. D'où  $\phi(\nu, T) = cste$  et  $\tau_{exp} = cste$ .

En définitif, l'utilisation d'un jet supersonique couplé à la technique LIF offre de nombreux avantages dans nos conditions expérimentales. La constance des conditions d'excitation, de collection de fluorescence, de pression et de température à une position donnée dans le jet rend le signal de fluorescence directement proportionnel à la population totale de l'espèce analysée :

$$S_{LIF} \propto \varphi_{fluo}(t) = K \cdot N_{totale} \qquad \text{Equation IV.11}$$

Les signaux LIF mesurés sont donc quantifiables, ce qui peut être réalisé par l'utilisation de composés HAPs purs et de concentration connue comme nous le verrons dans le Chapitre IV.3. L'utilisation de la technique de fluorescence en jet froid permet donc

l'obtention de spectres simplifiés et indépendants des modifications de certains paramètres critiques (température, section efficace d'absorption, rendement quantique de fluorescence).

Il s'avère que la température de refroidissement est un paramètre crucial pour la sélectivité du dispositif. D'après les travaux de Klots [174], développés Chapitre IV.1.1, cette température de refroidissement est directement dépendante de la température initiale des gaz  $T_0$ . C'est pourquoi nous avons réalisé une étude expérimentale couplée à de la modélisation spectrale afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre pour l'étude des HAPs. Ce travail, présenté au point suivant, a été réalisé sur le naphthalène, soit injecté directement dans la chambre d'analyse (naphthalène pur) soit prélevé au sein de la flamme. Notre choix s'est porté sur cette espèce essentiellement pour les raisons suivantes :

- Sa forte pression de vapeur saturante [185] qui permet d'injecter de manière aisée une concentration suffisamment importante et stable de naphthalène.
- Le fait que cette espèce soit présente en concentration non négligeable dans les flammes suitées [186] [187]
- La bonne connaissance de la spectroscopie du naphthalène qui a été largement étudiée dans la littérature concernant les positions des bandes d'excitation et d'émission de fluorescence (voir Chapitre II.1.3.1).
- Le fait que le naphthalène possède un rendement quantique de fluorescence relativement important ( $0,3 < \phi_{fluor} < 0,36$ ) [188] [96] [189] [190] et donc une bonne sensibilité à la technique de LIF.

## **2. Influence de la température initiale sur la capacité de refroidissement du jet supersonique**

### **2.1. Résultats expérimentaux**

#### ***2.1.1 Conditions expérimentales***

Le spectre d'excitation obtenu en condition de jet supersonique du naphthalène pur a été confronté à la littérature afin de confirmer l'efficacité de refroidissement de notre dispositif. La Figure IV-5 représente une comparaison du spectre d'excitation de fluorescence du naphthalène issu des travaux de Behlen et al. [91] en cellule à température ambiante et très basse pression avec celui obtenu dans nos conditions de jet supersonique :

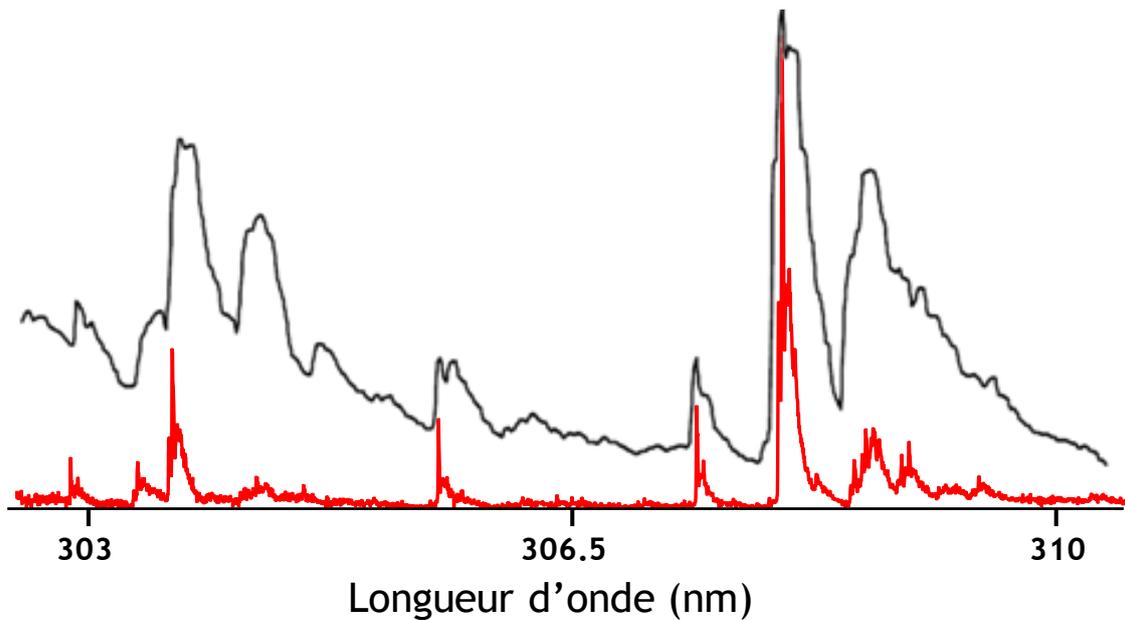


Figure IV-5 : Comparaison du spectre d'excitation de fluorescence du naphthalène pur dans nos conditions de jet supersonique (en rouge) avec celui issu par Behlen et al. [91] ( $T_{\text{ambiantes}} P = 5.10^{-5}$  torr) (en noir).

Il s'avère au vu de cette comparaison spectrale que notre dispositif de LIF en jet froid offre une excellente sélectivité spectrale, nécessaire pour les mesures en conditions de flamme.

Le dispositif expérimental utilisé correspond à celui présenté Chapitre III.1. La cellule de génération de vapeurs de naphthalène a été chauffée à une température de 40°C, pour l'obtention d'une pression de vapeur de naphthalène de 0,33 torr d'après les travaux de Ruzicka et al. [185]. Après dilution dans l'azote, la fraction molaire en naphthalène envoyée dans le jet correspond alors à 157 ppm. Le jet supersonique est généré en appliquant une pression amont de 10 torr, entraînant une pression dans la chambre d'analyse de  $2.10^{-3}$  torr. Pour l'étude en température les lignes de prélèvement ont été thermalisées à des températures allant de 313 K à 403 K.

Les divers spectres d'excitation présentés sont enregistrés grâce à une routine Labview permettant l'acquisition des données issues d'un oscilloscope relié à un PM Photonis XP2020Q (collection sur une gamme de 20 nm centrée à 330 nm) sensible dans l'UV/visible. Le balayage spectral a été effectué par pas de 0,005 nm entre 308 et 311 nm et un moyennage de 10 points par pas.

### 2.1.2 Spectres obtenus

Ce travail a été mené en analysant le naphthalène pur généré dans une cellule, ainsi que le naphthalène prélevé dans la flamme de référence ( $\phi = 2,32/P = 200 \text{ torr}/HAB = 40 \text{ mm}$ ). Les figures suivantes montrent l'évolution du spectre d'excitation du naphthalène pur avec la température. Les signaux bruts sont présentés sur la Figure IV-6, tandis que la Figure IV-7 présente chaque courbe normalisée par sa valeur à  $\lambda=308,12 \text{ nm}$ .

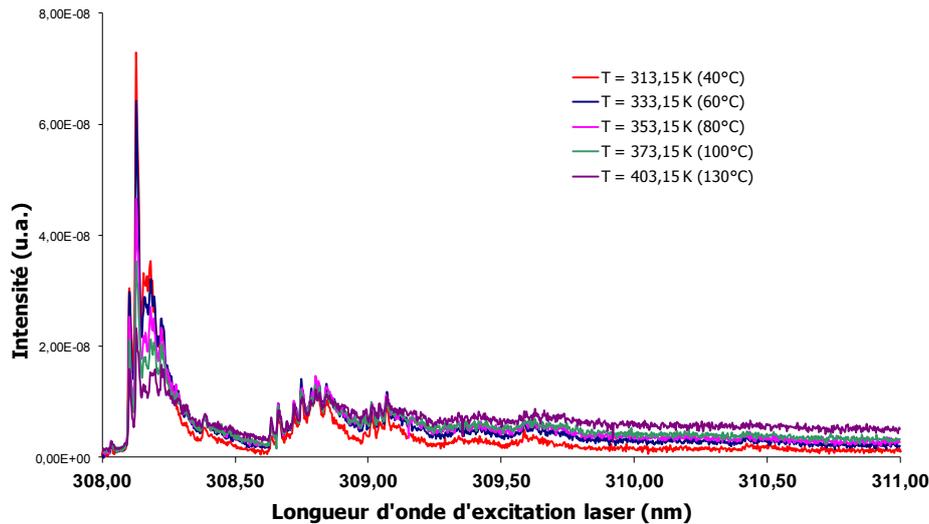


Figure IV-6 : Effet de la température sur la dégradation du spectre du naphthalène pur. Signaux bruts.

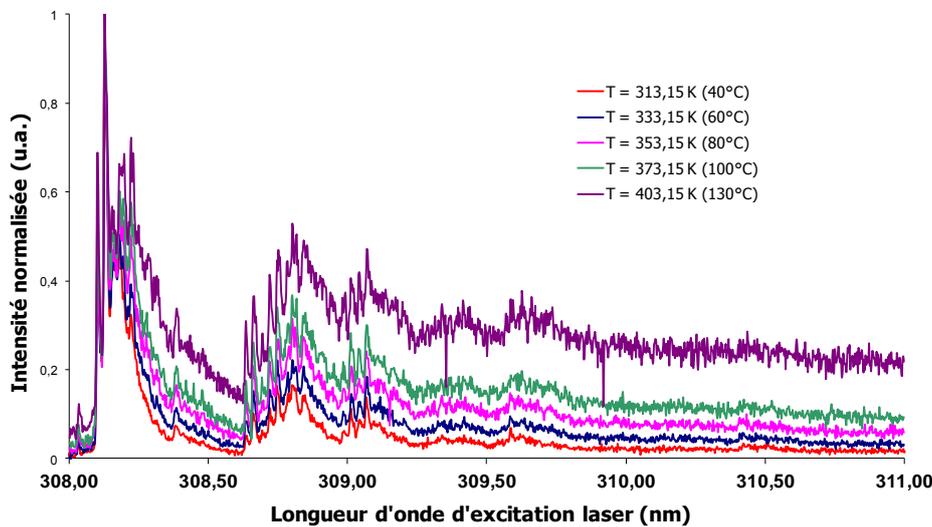


Figure IV-7: Effet de la température sur la dégradation du spectre du naphthalène pur. Signaux normalisés.

Avec l'augmentation en température on observe une diminution de l'intensité de la raie principale  $\bar{8}_0^1(b_{1g})$  située à 308,12 nm au profit de bandes localisées à de plus hautes longueurs d'ondes, au-delà de 309 nm. A contrario, la série de bandes situées entre 308,7 et 309 nm semble peu influencée par l'augmentation de la température dans le jet. De plus, on

observe nettement l'apparition d'un fond d'excitation continu à 403 K. Ces divers effets sont imputables à la redistribution moléculaire sur les divers états rovibrationnels initiaux, favorisant à haute température l'apparition de nouvelles raies, au détriment de celles issues des états d'énergie les plus bas.

Les figures suivantes montrent le travail similaire effectué en condition de flamme, avec les signaux bruts Figure IV-8 et les signaux normalisés à 308,12 nm Figure IV-9 :

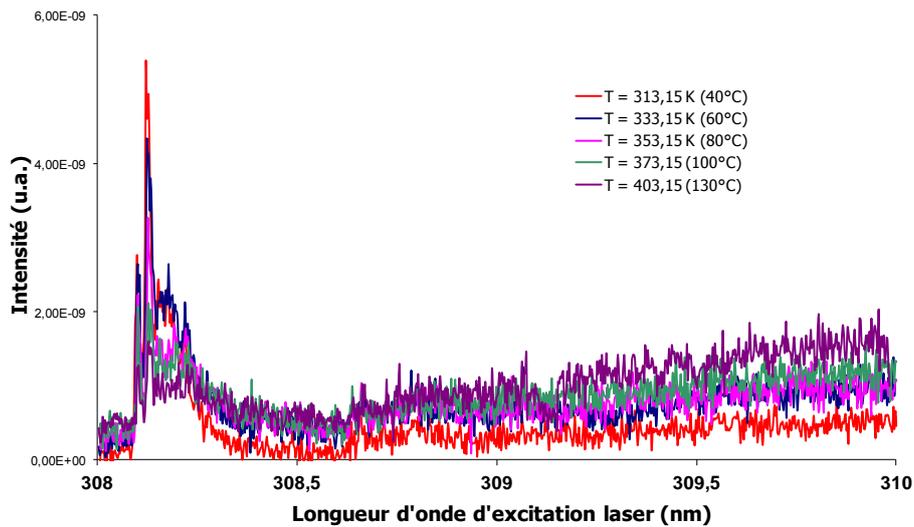


Figure IV-8 : Effet de la température sur la dégradation du spectre du naphthalène issu de la flamme. Signaux bruts.

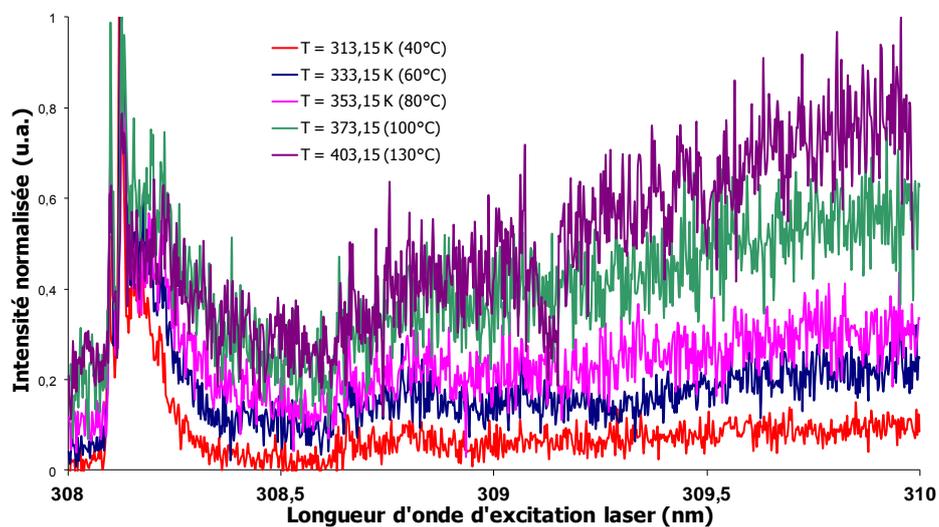


Figure IV-9 : Effet de la température sur la dégradation du spectre du naphthalène issu de la flamme. Signaux normalisés.

La qualité des signaux recueillis est amoindrie en comparaison des mesures précédentes. Cependant les remarques faites précédemment sont toujours valables dans ce cas. A ces effets, s'ajoute une augmentation du signal au delà de 308,7 nm (non observable avec le

naphtalène pur) probablement liée à l'excitation d'espèces présentes dans la flamme (l'anthracène ou le phénanthrène sont des candidats possibles).

Les modifications spectrales observées en fonction de la température de chauffe de la ligne de prélèvement peuvent être expliquées de manière qualitative en considérant un certain nombre de transitions possibles sur cette gamme spectrale. Pour cela, la gamme étudiée a été réduite à la zone comprise entre 308 nm et 308,45 nm soit  $32420$  et  $32470 \text{ cm}^{-1}$ , où les spectres obtenus en conditions de flamme ne présentent aucun artefact, comme le montre les comparaisons des spectres du naphtalène purs et prélevés dans la flamme à deux températures ( $T_0 = 313 \text{ K}$  et  $353 \text{ K}$ ) qui sont présentés respectivement sur la Figure IV-10 et la Figure IV-11.

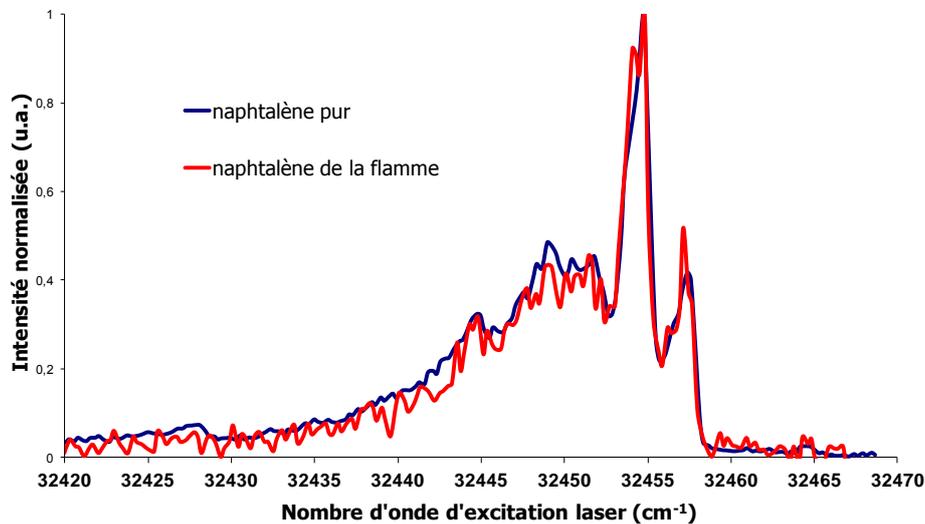


Figure IV-10: Comparaison des spectres du naphtalène pur et issu de la flamme pour  $T_0 = 313 \text{ K}$ .

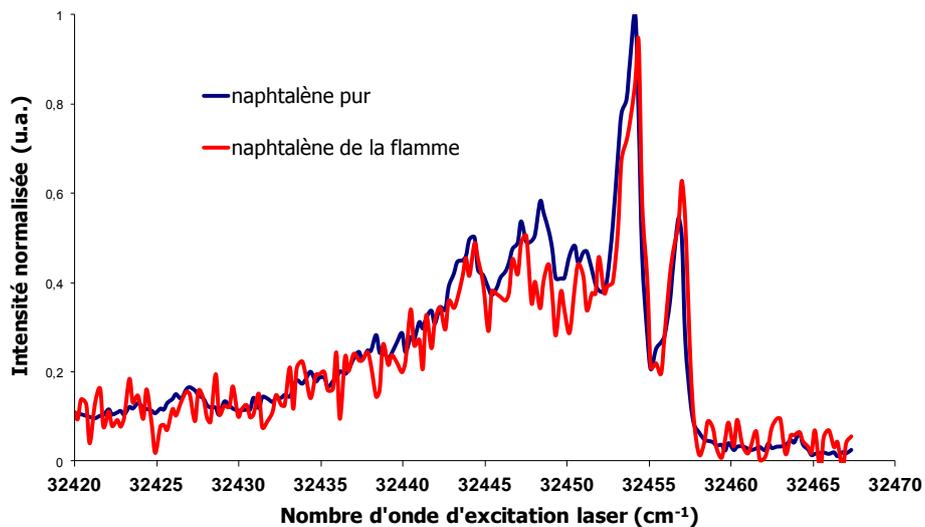


Figure IV-11: Comparaison des spectres du naphtalène pur et issu de la flamme pour  $T_0 = 353 \text{ K}$ .

## 2.2. Détermination des températures de refroidissement du naphthalène par modélisation spectrale

Pour une meilleure compréhension de l'effet de la température initiale des gaz sur le refroidissement des espèces dans le jet, nous avons utilisé le logiciel AsyrotWin [191] pour reproduire le spectre du naphthalène en jouant sur les températures vibrationnelles et rotationnelles. Les données spectroscopiques rotationnelles d'entrée utilisées sont celles fournies par Kabir et al. [192], rassemblées dans le Tableau IV-1. Par souci de cohérence, les diverses bandes vibrationnelles sont écrites selon la **convention de Pariser**.

Etat électronique	Constantes moléculaires	valeurs
$\hat{X}^1A_g$	A	0,10405207
	B	0,041126892
	C	0,0294838072
	$\Delta_K$	$1,305 \cdot 10^{-8}$
	$\Delta_{JK}$	$1,598 \cdot 10^{-9}$
	$\Delta_J$	$1,1977 \cdot 10^{-10}$
$\hat{A}^1B_{3u}$	A	0,10155127
	B	0,040501429
	C	0,0289313476
	$\Delta_K$	$1,088 \cdot 10^{-8}$
	$\Delta_{JK}$	$1,641 \cdot 10^{-9}$
	$\Delta_J$	$1,588 \cdot 10^{-10}$
	$\delta_K$	$3,68 \cdot 10^{-10}$
	$\delta_J$	$2,25 \cdot 10^{-11}$
	$T_0$	32453,510404

*Tableau IV-1 : Données spectroscopiques proposées par Kabir et al. et utilisées pour la modélisation.*

La bande principale  $\overline{8}_0^1(b_{1g})$  est accompagnée d'autres bandes vibrationnelles (combinaisons), dont les principales sont identifiées comme étant les transitions  $\overline{8}_0^1(b_{1g})\overline{8}_1^1(b_{2u})$ ,  $\overline{8}_0^1(b_{1g})\overline{4}_1^1(b_{1u})$ ,  $\overline{8}_0^1(b_{1g})\overline{4}_1^1(b_{1u})\overline{8}_1^1(b_{2u})$  et  $\overline{8}_0^1(b_{1g})\overline{4}_2^2(b_{1u})$ , conformément aux travaux de Hollas et al. [87] [193].

La position de ces raies (elles aussi de type B, donc de forme identique à la  $\bar{8}_0^1(b_{1g})$  et d'intensité inférieure à la bande principale), a été déterminée grâce aux données spectroscopiques issues de la littérature. La détermination des énergies de ces transitions a été obtenue en considérant les différences d'énergie vibrationnelle de l'état fondamental et excité fournies par Behlen et al. [91]. L'Equation IV.12 montre un exemple de calcul pour la transition  $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})$ . Le schéma présenté Figure IV-12 explique quant à lui le principe de combinaison pour la détermination de l'énergie de ces deux transitions.

$$E_{\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})}(\text{cm}^{-1}) = E_{\bar{8}_0^1(b_{1g})} + E_{4_1^1(b_{1u})} \quad \text{Equation IV.12}$$

$$E_{\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})} = E_{\bar{8}_0^1(b_{1g})} + 1 \times E_{\text{état excité } 4(b_{1u})} - 1 \times E_{\text{état initial } 4(b_{1u})}$$

$$E_{\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})} = 32455 + 156,2 - 166,2 = 32545 \text{ cm}^{-1} \quad (32545,1 \text{ cm}^{-1} \text{ d'après Hollas})$$

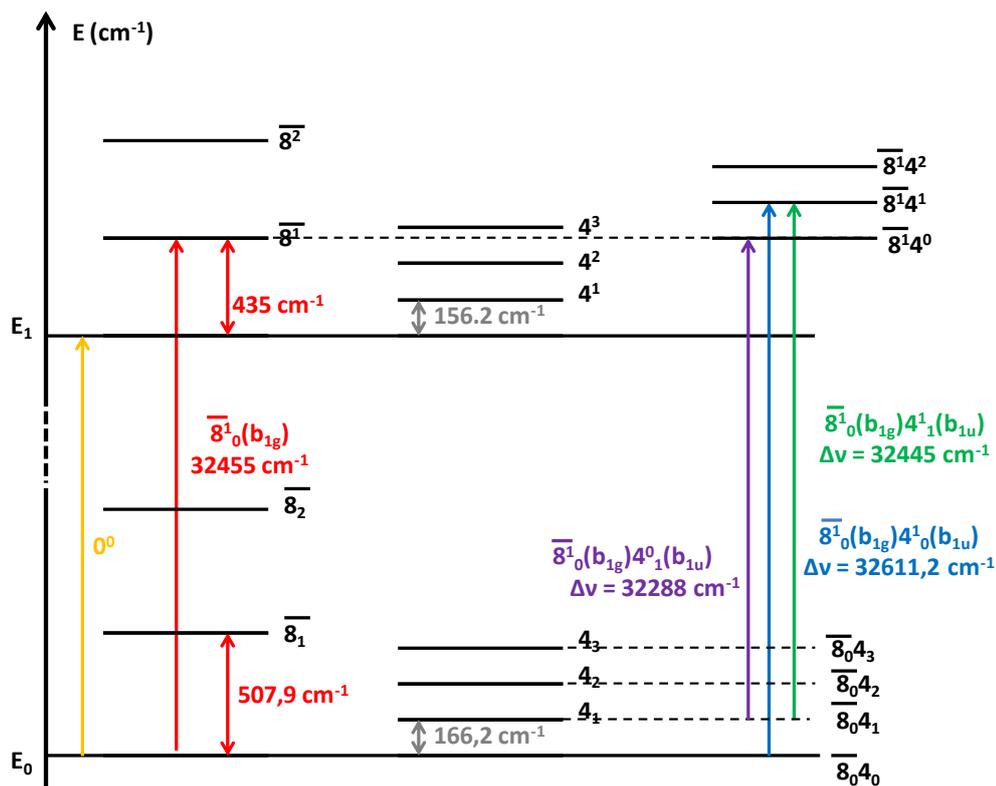


Figure IV-12 : Schéma explicatif du principe de combinaisons.

Seules les combinaisons de modes faisant intervenir la bande  $\bar{8}_0^1(b_{1g})$  dans la gamme étudiée ont été retenues pour la simulation spectrale. En effet, nous n'avons pas jugé utile de pousser plus loin le raffinement de la méthode, les spectres simulés obtenus montrant un accord tout à fait acceptable avec ceux mesurés. La liste des bandes prises en compte sont présentées dans le Tableau IV-2.

Transition	E (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ par rapport à la $\bar{8}_0^1(b_{1g})$ (cm <sup>-1</sup> )
$\bar{8}_0^1(b_{1g})$	32455	0
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})$	32449,3	-5,7
$\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})$	32445,1	-9,9
$\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})8_1^1(b_{2u})$	32439,02	-15,98
$\bar{8}_0^1(b_{1g})4_2^2(b_{1u})$	32435,13	-19,87
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})4_2^2(b_{1u})$	32429,43	-25,57
$\bar{8}_0^1(b_{1g})4_3^3(b_{1u})$	32425,23	-29,77
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})4_3^3(b_{1u})$	32419,6	-35,4
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_2^2(b_{2u})$	32443,6	-11,4
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_2^2(b_{1u})4_1^1(b_{1u})$	32433,7	-21,3
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_3^3(b_{1u})$	32437,9	-17,1
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_3^3(b_{1u})4_1^1(b_{1u})$	32428	-27
$\bar{8}_0^1(b_{1g})7_1^1(a_{1g})$	32419,4	-35,6
$\bar{8}_0^1(b_{1g})9_1^1(a_{1g})$	32442	-13
$\bar{8}_0^1(b_{1g})9_2^2(a_{1g})$	32429	-26
$\bar{8}_0^1(b_{1g})7_1^1(b_{1g})$	32424,1	-30,9
$\bar{8}_0^1(b_{1g})5_1^1(b_{3u})$	32452	-3
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{3u})$	32428	-27
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_{13}^1(b_{3u})8_1^1(b_{2u})$	32422,3	-32,7
$\bar{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{3u})4_1^1(b_{1u})$	32418,2	-36,8
$\bar{8}_0^1(b_{1g})9_1^1(a_{1g})4_1^1(b_{1u})$	32432,1	-22,9
$\bar{8}_0^1(b_{1g})9_1^1(a_{1g})8_1^1(b_{2u})$	32436,3	-18,7

Tableau IV-2 : Transitions prises en compte et énergies des transitions.

Le spectre simulé correspond ainsi à la somme de l'intensité des bandes prises en compte. L'intensité des raies est déterminée de façon à reproduire au mieux le spectre expérimental. Pour les raies isolées, la détermination de l'intensité reste assez aisée (entre 32470 et 32443 cm<sup>-1</sup>). Le travail est plus délicat dans les faibles nombres d'onde où il existe un chevauchement important entre les diverses bandes. Cependant il semble logique que certaines transitions soient moins intenses que d'autres, en particulier les combinaisons faisant

intervenir des bandes de type  $Y_3^Z$ , la population de l'espèce sur les plus hauts niveaux vibrationnels de l'état fondamental étant faible.

D'un point de vue technique, la reconstruction spectrale s'effectue en deux parties. Tout d'abord, deux paramètres sont optimisés via le logiciel AzyrotWin pour reproduire de manière fidèle l'aspect de la bande  $\bar{8}_0^1(b_{1g})$ , à savoir la température rotationnelle ( $T_{rot}$ ) et la largeur de raie à mi-hauteur (FWHM). La valeur de  $T_{rot}$  influe sur l'intensité relative des deux pics présents dans la bande principale (32550 et 32457,7  $cm^{-1}$ ). La valeur de FWHM rend compte quant à elle de la résolution spectrale (dépendant de la molécule étudiée et du dispositif expérimental, essentiellement le laser), elle s'ajuste de manière à retranscrire au mieux l'épaulement entre les deux pics précédemment cités (valeur de 0,4 ou 0,45  $cm^{-1}$  suivant le cas). Une fois ces deux paramètres fixés, les intensités des raies sont déterminées manuellement, comme expliqué précédemment.

On peut noter la présence d'une bande supplémentaire située à une énergie  $E=32464,9 cm^{-1}$  (soit 308,02 nm), non déterminée précisément et indiquée par une flèche sur les divers graphiques. Celle-ci a été prise en compte car possédant dans certains cas un recouvrement avec la bande  $\bar{8}_0^1(b_{1g})$  et évitant ainsi de surestimer l'intensité de cette raie. La simulation du spectre du naphthalène pur a été effectuée pour chaque température initiale  $T_0$ . Pour chaque cas, deux figures sont présentées. La première présente les diverses bandes utilisées pour la simulation ainsi que la reconstruction effectuée par sommation, la seconde la comparaison entre le spectre simulé et le spectre expérimental. L'ensemble des résultats sont regroupés dans le Tableau IV-3 :

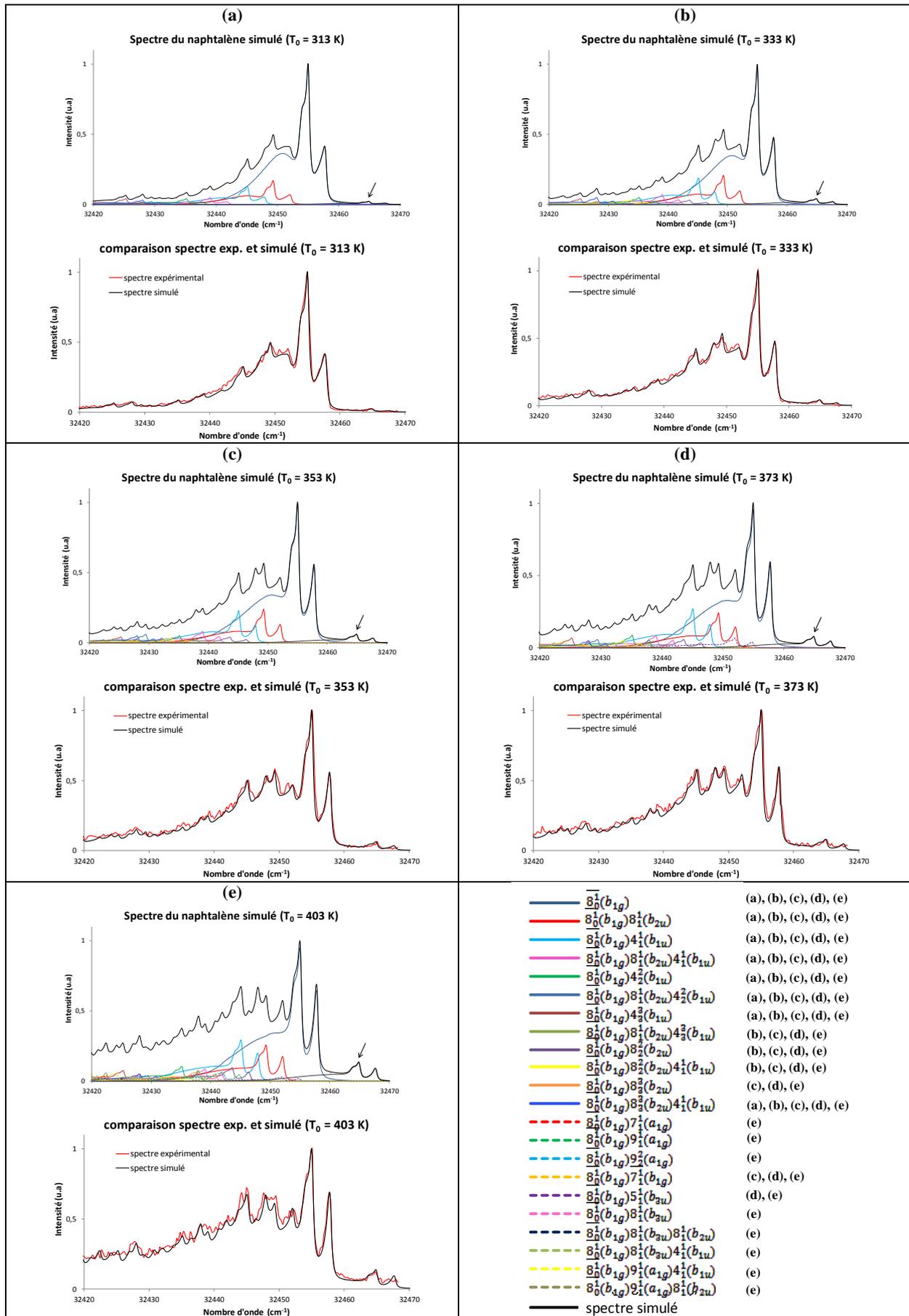


Tableau IV-3 : Reconstitution de spectres d'excitation expérimentaux du naphthalène à diverses températures.

Ainsi, dans chaque cas, une reproduction satisfaisante du spectre expérimental est obtenue. D'un point de vue qualitatif, on observe une apparition progressive de nouvelles bandes, principalement dans la région de 32440 à 32240  $\text{cm}^{-1}$  avec l'augmentation en température des gaz avant leur détente au sein du jet, jusqu'à la formation d'un spectre peu résolu. Ce phénomène peut s'expliquer par une répartition des molécules vers des niveaux vibrationnels initiaux plus élevés, augmentant le nombre de transitions possibles. En parallèle, cet effet entraîne ainsi un dépeuplement des niveaux vibrationnels les plus bas, d'où une diminution en intensité des raies principales déterminées faisant intervenir des niveaux vibrationnels fondamentaux plus faibles.

Quantitativement, ces spectres peuvent nous offrir des informations sur les températures rotationnelles et vibrationnelles du naphthalène au sein du jet. La température rotationnelle est obtenue via le logiciel AzyrotWin, comme expliqué précédemment. Les températures vibrationnelles ont été déterminées en considérant les modes de vibration  $\overline{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})$  et  $\overline{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})$  qui sont respectivement des modes de vibration parallèle et perpendiculaire au plan de la molécule. En effet, l'intensité de ces séquences de bandes est directement proportionnelle au facteur de Boltzmann vibrationnel selon la relation :

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{-\Delta v}{k \cdot T_{vib}}\right) \quad \text{Equation IV.13}$$

$I/I_0$  : rapport de l'intensité  $I$  de la bande utilisée sur l'intensité  $I_0$  de la bande de référence  $(\overline{8}_0^1(b_{1g}))$

$\Delta v$  : différence d'énergie (en  $\text{cm}^{-1}$ ) entre les niveaux vibrationnels **initiaux** des bandes comparées

$k$  : facteur de Boltzmann ( $0,6952 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Un exemple de calcul des deux températures vibrationnelles pour une température initiale des gaz avant détente  $T_0 = 313 \text{ K}$  est présenté ci-dessous :

Pour la température vibrationnelle dans le plan de la molécule :

$$\frac{I_{8_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})}}{I_{8_0^1(b_{1g})}} = \exp\left(\frac{-\left(v_{8_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})} - v_{8_0^1(b_{1g})}\right)}{k \cdot T_{vib\ plan}}\right) \quad \text{Equation IV.14}$$

$$T_{vib\ plan} = \frac{-\left(v_{8_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})} - v_{8_0^1(b_{1g})}\right)}{k \cdot \ln\left(I_{8_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})}/I_{8_0^1(b_{1g})}\right)} \quad \text{Equation IV.15}$$

$$T_{vib\ plan} = \frac{-359,3}{0.6952 \cdot \ln(0,18)} = 301\ K$$

Pour la température vibrationnelle hors-plan de la molécule :

$$\frac{I_{8_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})}}{I_{8_0^1(b_{1g})}} = \exp\left(\frac{-\left(v_{8_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})} - v_{8_0^1(b_{1g})}\right)}{k \cdot T_{vib\ hors-plan}}\right) \quad \text{Equation IV.16}$$

$$T_{vib\ hors-plan} = \frac{-\left(v_{8_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})} - v_{8_0^1(b_{1g})}\right)}{k \cdot \ln\left(I_{8_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})}/I_{8_0^1(b_{1g})}\right)} \quad \text{Equation IV.17}$$

$$T_{vib\ hors-plan} = \frac{-166,23}{0.6952 \cdot \ln(0,13)} = 117\ K$$

Les températures vibrationnelles déduites de ces calculs ainsi que la température rotationnelle sont présentées sur la Figure IV-13.

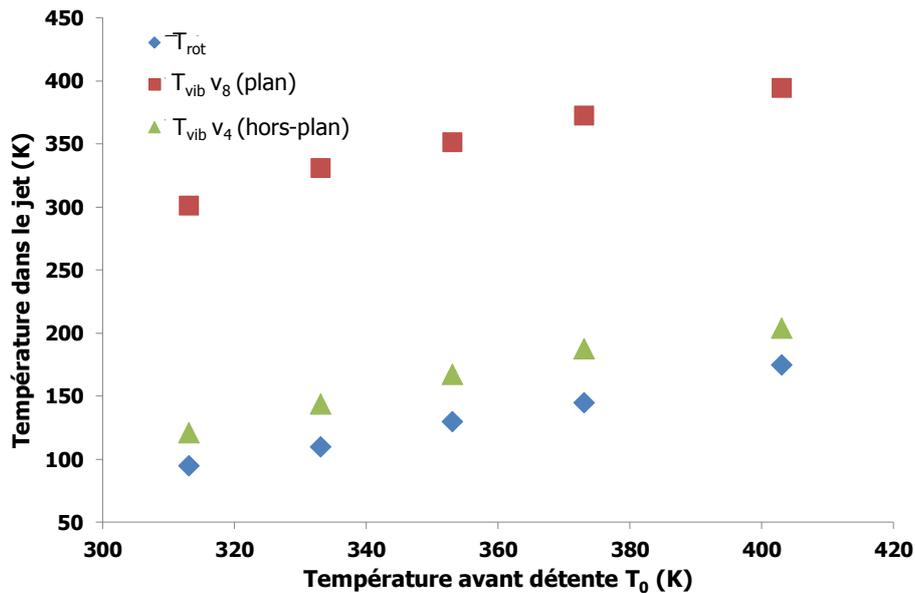


Figure IV-13 : Températures rotationnelle et vibrationnelles déterminées pour diverses températures initiales du jet.

On observe ainsi une augmentation croissante des températures rotationnelles et vibrationnelles du naphthalène dans le jet lorsque la température d'injection des gaz augmente, démontrant un refroidissement moins efficace, comme observé précédemment. Pour mieux appréhender cet impact, la Figure IV-14 présente les rapports de températures  $T_{gaz\ injectés}/T_{jet}$ . Plus la température en amont est élevée, moins le refroidissement est efficace. Un ratio de 1 correspondant à un effet de refroidissement nul.

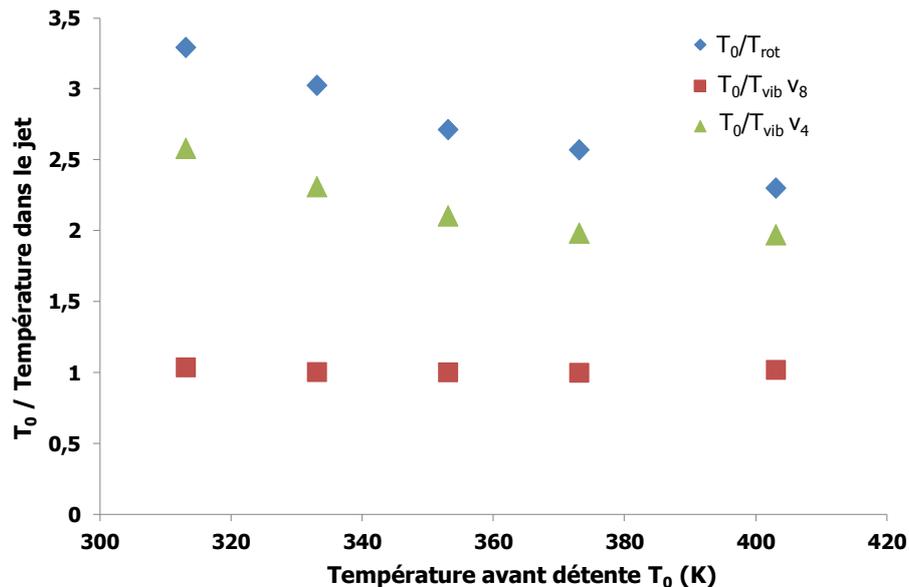


Figure IV-14 : Efficacité du refroidissement sur les températures rotationnelle et vibrationnelles.

Le refroidissement rotationnel s'avère efficace dans nos conditions de travail, surtout à basse température (jusqu'à un facteur 3,3 à 313 K). Cependant cette efficacité se réduit lorsque la température initiale augmente. Les températures vibrationnelles sont quant à elles moins bien refroidies que la température rotationnelle. En effet la détente influe beaucoup plus la redistribution de population sur les niveaux rotationnels. Le mode vibrationnel hors plan (noté  $v_4$  sur la figure) est assez bien refroidi (jusqu'à un facteur 2,5 à 313 K), avec une limite minimale de refroidissement observable à haute température (facteur 2). Cependant il n'y a aucun refroidissement des modes de vibration hors-plan (noté  $v_8$  sur la figure), pour lesquels le rapport  $T_0 / T_{vib}$  est égal à 1. Cette différence d'efficacité de refroidissement des modes vibrationnels dans le plan et hors-plan est similaire aux conclusions des travaux de Behlen et al. [91] et Hollas et al. [87] [193].

Afin de vérifier la validité de ce travail nous avons cherché à calculer les températures rotationnelles du naphthalène dans le jet en fonction de la température initiale des gaz. Pour ce faire, nous avons employé les équations de Klots [174] présentées Chapitre IV.1.1.3

(Equations IV.7-10). Pour cela, plusieurs données d'entrée caractérisant la molécule sont nécessaires, à savoir la masse molaire de l'espèce refroidie  $M$  et la valeur du rapport des capacités calorifiques  $\gamma$ . D'autres données sont également requises comme la température initiale du gaz  $T_0$ , la taille de l'orifice du jet (1 mm) ou la pression initiale (10 torr). Les équations permettent alors de retranscrire l'évolution de la température rotationnelle en tout point du jet, et donc sa détermination au point de mesure dans le jet de notre dispositif ( $h = 1 \text{ mm}$ ). Le Tableau IV-4 récapitule les données utilisées :

Espèce	$M$	$\gamma$	$h$
Azote moléculaire	28 g/mol	7/5=1,4	1 mm
Naphtalène	128 g/mol	9/7=1,28	1 mm
Naphtalène	128 g/mol	1,05	1 mm

Tableau IV-4 : Données d'entrée pour la résolution des équations du jet.

L'un des paramètres importants pour la détermination des températures du jet est la valeur du rapport des capacités calorifiques  $\gamma$ . Cependant le choix de cette valeur n'est pas évident à cause de la nature complexe du mélange, composé majoritairement de diazote  $N_2$  (gaz diatomique), et de naphtalène en quantité faible (gaz polyatomique). Ainsi plusieurs possibilités sont envisageables :

- Une valeur de  $\gamma = 7/5$ , si l'on considère le mélange assimilable à un gaz diatomique
- Une valeur de  $\gamma = 9/7$ , si l'on considère le mélange assimilable au naphtalène uniquement (valeur conseillée par Beijerinck et al. [173] pour un gaz polyatomique).
- Une valeur de  $\gamma = 1,05$ , valeur de  $\gamma$  tendant vers l'unité. En effet, le rapport des capacités calorifiques possède une valeur évoluant de manière similaire à une suite numérique avec l'augmentation du nombre d'atomes composant la molécule. Cette valeur a été ajustée afin d'obtenir le meilleur accord entre température simulée et température calculée sur la gamme de température étudiée.

Quelque soit le cas choisi, la dépendance de  $\gamma$  avec la température n'a pas été prise en compte, notamment à cause de la complexité d'utilisation des équations de Klots (Equations IV.7-10)

La Figure IV-15 compare les diverses valeurs obtenues par calcul de la température rotationnelle dans le jet, pour des températures d'injection des gaz différentes et des valeurs de  $\gamma$  différentes, à la valeur de température déterminée par comparaison spectrale.

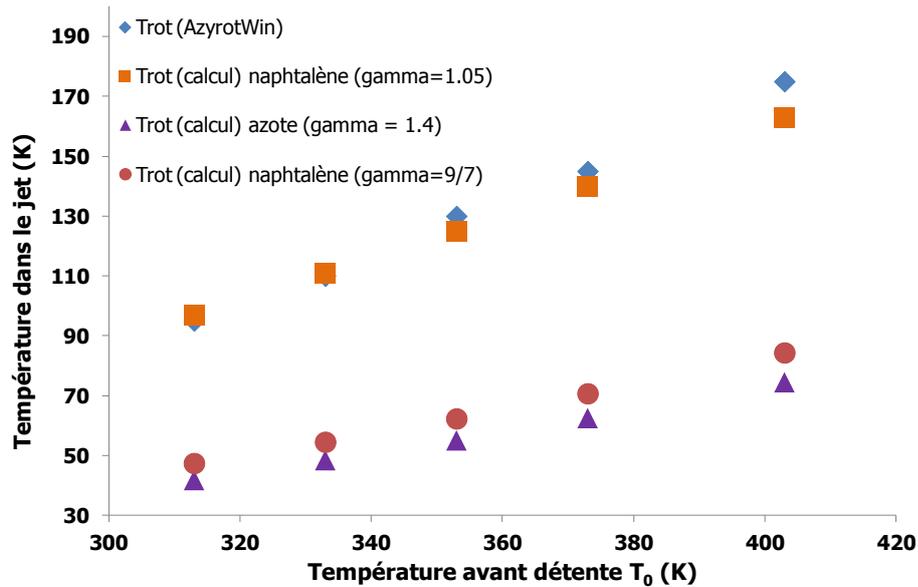


Figure IV-15 : Températures rotationnelles du jet obtenues par calculs pour des températures initiales des gaz différentes et diverses valeurs de  $\gamma$  ainsi que par interprétation spectrale.

Les trois cas de figure considérés donnent une allure similaire de l'évolution de la température rotationnelle du jet. On observe cependant que le choix de la valeur de  $\gamma$  a une influence sur la pente retranscrivant l'augmentation de la température rotationnelle du jet avec la température initiale des gaz. Plus la valeur de  $\gamma$  choisie est proche de l'unité, plus la valeur de la pente est élevée. Cependant la valeur des températures rotationnelles calculées diffèrent surtout de par la présence d'un offset. Bien que la valeur de  $\gamma = 1,05$  donne le meilleur accord avec les résultats obtenus par simulation spectrale (AzyrotWin), le choix des autres valeurs de  $\gamma$  permettent d'obtenir des valeurs de températures rotationnelles assez proches (écart inférieur à un facteur 2). Ceci est d'autant plus remarquable que les valeurs de températures déterminées par simulation ne sont pas sans incertitudes, du fait notamment du choix arbitraire des bandes pour simuler les spectres expérimentaux, et des incertitudes liées aux mesures expérimentales. Ainsi, ce travail conforte la validité du système d'équations donné par Klots qui permet de retranscrire l'évolution de la température au sein du jet.

En définitive, nous avons vu l'importance de la température initiale, i.e de la ligne de transfert des espèces prélevées, avant leur refroidissement dans le jet supersonique. Ce paramètre influe directement sur la résolution du spectre mesuré dans le jet et par conséquent sur la sélectivité de la méthode. Ce phénomène a d'autant plus d'importance pour le cas du naphtalène où la transition excitée ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) est fortement influencée par ces phénomènes de distribution sur les niveaux vibrationnels fondamentaux, ce qui est moins vrai pour le pyrène ou le fluoranthène où les transitions utilisées possèdent un spectre à la base moins structuré

(respectivement des transitions  $S_0 \rightarrow S_2$  et  $S_0 \rightarrow S_4$ ). De plus, le mauvais refroidissement engendre une perte d'intensité de la bande principale  $\overline{8_0^1}(b_{1g})$  au profit d'autres transitions, ayant des conséquences directes sur la sensibilité de la technique.

### 3. Calibrage des signaux LIF par la méthode des ajouts dosés

La fluorescence induite par laser ne permet pas un accès direct à la concentration de l'espèce étudiée. En effet le flux de photon de fluorescence recueilli dépend de nombreux paramètres liés au système de collection (gain optique du système, volume de collection, angle solide), et aux conditions d'excitation (densité d'énergie laser, température de l'espèce au point d'analyse (influant sur la section efficace d'absorption de la bande)). Pour rendre cette technique quantitative, il est ainsi nécessaire de calibrer les signaux de fluorescence avec des concentrations connues. La méthode utilisée dans ce travail est celle dite des ajouts dosés, explicitée dans cette partie.

#### 3.1. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à suivre l'évolution du signal de fluorescence de l'espèce analysée, en ajoutant simultanément à la quantité prélevée dans la flamme, des quantités variables et connues du composé à analyser. Cette méthode offre une alternative intéressante aux méthodes usuelles de calibrage (comme la préparation de ballons) car elle possède l'avantage de s'affranchir de certains biais expérimentaux, l'étalonnage des signaux s'effectuant dans les mêmes conditions expérimentales que la mesure du profil de concentration dans la flamme (énergie laser, température, collection de la fluorescence, quenching éventuel,...).

Dans nos conditions expérimentales de mesure, le signal de fluorescence est directement proportionnel à la densité de molécule  $N_i$  par unité de volume de l'espèce  $i$

$$S_{LIF} = K \cdot N_i = K \cdot n_i \cdot N_A \quad \text{Equation IV.18}$$

$K$  : constante liée aux conditions expérimentales de mesure de l'espèce

$n_i$  : nombre de mole de l'espèce  $i$

$N_A$  : nombre d'Avogadro

En considérant le mélange de gaz prélevé comme un gaz parfait, nous pouvons établir l'expression suivante :

$$S_{LIF} = K \cdot \frac{N_A \cdot P_i}{R \cdot T} \quad \text{Equation IV.19}$$

$P_i$  : pression partielle de l'espèce  $i$

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : température au sein du jet

Les gaz étant supposés parfaits, la pression partielle d'un gaz dans le mélange est équivalente au produit de la pression totale  $P_{totale}$  et de sa fraction molaire  $X_i$  :

$$S_{LIF} = K \cdot X_i \cdot \frac{N_A \cdot P_{totale}}{R \cdot T} \quad \text{Equation IV.20}$$

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

$$S_{LIF} = K \cdot (n_{i,flamme} + n_{i,ajout}) \cdot N_A \quad \text{Equation IV.21}$$

Soit :

$$S_{LIF} = K \cdot \left( K \cdot X_{i,flamme} \cdot \frac{N_A \cdot P_{totale}}{R \cdot T} + K \cdot X_{i,ajout} \cdot \frac{N_A \cdot P_{totale}}{R \cdot T} \right) \quad \text{Equation IV.22}$$

$X_{i,ajout}$  : fraction molaire connue de l'espèce ajoutée

La pression et la température étant constantes durant l'ensemble des expérimentations, le signal de fluorescence est donc proportionnel à la somme des fractions molaires de l'espèce provenant du prélèvement et de l'ajout :

$$S_{LIF} = K' \cdot (X_{i,flamme} + X_{i,ajout}) \quad \text{Equation IV.23}$$

$K'$  : constante représentative des conditions expérimentales de mesure

### **3.2. Détermination de la concentration de l'espèce prélevée dans la flamme**

#### ***3.2.1 Calcul de la fraction molaire ajoutée au prélèvement***

La méthode des ajouts dosés nécessite la connaissance précise de la fraction molaire ajoutée au prélèvement dans la flamme. Expérimentalement, cette méthode est basée sur l'utilisation d'une cellule chauffée et régulée en température contenant le HAP sous forme solide. Un débit de gaz porteur (azote) est envoyé dans la cellule pour le transport de la phase vapeur du HAP vers le système d'analyse. Le débit de gaz porteur ( $D_{gaz\ porteur}$ ) doit être suffisamment lent de manière à ce que la pression de vapeur du HAP transporté corresponde à sa pression de vapeur saturante à la température de chauffe de la cellule. Dans ces conditions, la fraction molaire initiale  $X_{i,ajout,0}$  est définie par le rapport de sa pression partielle dans la cellule  $P_{i,ajout}$  sur la pression totale  $P_{totale}$  maintenue dans le système :

$$X_{i,ajout,0} = \frac{P_{i,ajout}}{P_{totale}} \quad \text{Equation IV.24}$$

Afin de générer des flux de HAPs de fraction molaire variable, cette 1<sup>ère</sup> ligne est directement connectée à une seconde dans laquelle transite un flux d'azote ajustable ( $D_{dilution}$ ). Le flux de gaz résultant de ce mélange est ensuite connecté à la ligne de prélèvement des gaz dans la flamme ( $D_{prélèvement}$ ), induisant une 2<sup>nde</sup> dilution. La Figure IV-16 présente un schéma de ce système d'injection des gaz en condition de flamme. La fraction molaire du HAP ajoutée au prélèvement peut donc être écrite sous la forme suivante :

$$X_{i,ajout} = X_{i,ajout,0} \cdot \left( \frac{D_{gaz\ porteur}}{D_{gaz\ porteur} + D_{dilution}} \right) \cdot \left( \frac{D_{gaz\ porteur} + D_{dilution}}{D_{gaz\ porteur} + D_{dilution} + D_{prélèvement}} \right) \quad \text{Equation IV.25}$$

Soit :

$$X_{i,ajout} = X_{i,ajout,0} \cdot \left( \frac{D_{gaz\ porteur}}{D_{gaz\ porteur} + D_{dilution} + D_{prélèvement}} \right) = X_{i,ajout,0} \cdot \frac{D_{gaz\ porteur}}{D_{total}} \quad \text{Equation IV.26}$$

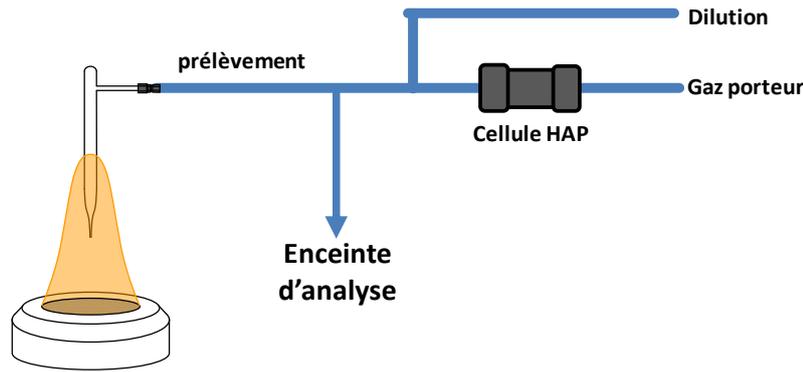


Figure IV-16 : Schéma d'injection des gaz en condition de flamme.

### 3.2.2 Calcul de la fraction molaire de l'espèce dans la flamme

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

$$\begin{aligned} X_{i,flamme} &= X_{i,flamme,0} \cdot \left( \frac{D_{prélèvement}}{D_{gaz\ porteur} + D_{dilution} + D_{prélèvement}} \right) \\ &= X_{i,flamme,0} \cdot \frac{D_{prélèvement}}{D_{total}} \end{aligned}$$

Equation IV.27

L'expression reliant le signal de fluorescence à la fraction molaire en HAP peut donc être réécrite de la manière suivante :

$$S_{LIF} = K' \cdot \left( X_{i,ajout,0} \cdot \frac{D_{gaz\ porteur}}{D_{total}} \right) + K' \cdot \left( X_{i,flamme,0} \cdot \frac{D_{prélèvement}}{D_{total}} \right)$$

Equation IV.28

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

$$S_{LIF} = \underbrace{K' \cdot X_{i,ajout}}_{\text{variable}} + \underbrace{K' \cdot X_{i,flamme}}_{\text{constant}} \quad \text{Equation IV.29}$$

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

Un schéma explicatif de la méthode des ajouts dosés et de la détermination de la fraction molaire de l'espèce prélevée est présenté sur la Figure IV-17.

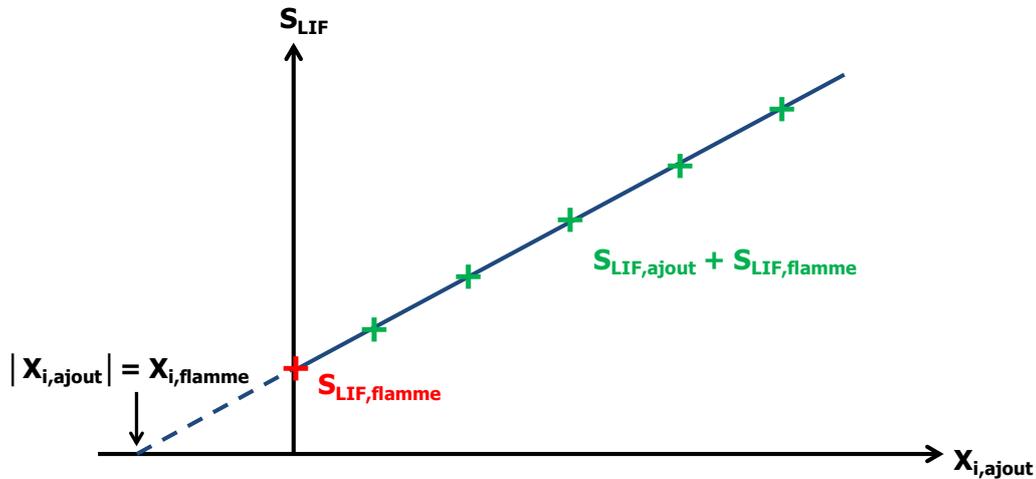


Figure IV-17 : Principe de la méthode des ajouts dosés.

D'un point de vue analytique, on considère donc pour un signal de fluorescence nul :

$$X_{i,flamme} = |X_{i,ajout}|_{y=0} = X_{i,flamme,0} \cdot \frac{D_{prélèvement}}{D_{total}} \quad \text{Equation IV.30}$$

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

$$X_{i,flamme,0} = |X_{i,ajout}|_{y=0} \cdot \frac{D_{total}}{D_{prélèvement}} \quad \text{Equation IV.30}$$

Une étude bibliographique, notamment sur les pressions de vapeur des espèces, est donc nécessaire pour connaître la température à appliquer, afin de limiter les problèmes de condensation tout en gardant l'aspect sélectif du dispositif.

### **3.3. Pressions de vapeur théoriques des HAPs**

Des nombreuses études ont été menées sur les propriétés physiques des HAPs, notamment les pressions de vapeur saturantes des espèces. Ces données sont de grande importance pour notre dispositif pour deux raisons :

- Elles offrent un aperçu de la possibilité d'analyse spectroscopique sur le composé pur, ainsi que la température minimale de chauffe de la cellule pour l'obtention du signal nécessaire à l'étude.

- Pour la quantification de l'espèce, l'ajout de quantités précises du composé analysé permet de déterminer la concentration exacte extraite de la flamme (méthode des ajouts dosés). Pour la précision de cette technique de quantification, elles permettent en plus de déterminer la température nécessaire à appliquer à la cellule pour obtenir des ajouts de concentration similaire à celle de l'espèce présente dans la flamme.

De nombreuses équipes ont déterminé les pressions de vapeur saturante de HAPs en fonction de la température, et les travaux publiés dans la littérature présentent une très bonne concordance des résultats. Les données expérimentales sont ensuite retranscrites par des équations thermodynamiques (Clausius-Clapeyron ou Cox). Nous avons reporté dans le Tableau IV-5 les valeurs des paramètres correspondant à ces équations pour un certain nombre de HAPs susceptibles d'être formés dans les flammes.

espèce	auteur (année)	Gamme de température exp. (K)	Equation de Clausius-Clapeyron		Equation de Clausius-Clapeyron		coefficients équation de Cox				
			ln(P/Pa)=A-B/T		log(P/Pa)=A-B/T		ln(P <sub>sat</sub> /P <sup>0</sup> )=(1-T <sup>0</sup> /T).exp(Σ(A <sub>i</sub> T <sup>i</sup> ))				
			A	B	A	B	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	T <sup>0</sup> (K)	P <sup>0</sup> (Pa)
Naphtalène	Ruzicka et al. (2005)*	150-354					3,27231	-2,663498.10 <sup>-4</sup>	-2,929123.10 <sup>-9</sup>	353,37	993,5
Acénaphthylène	Goldfarb & Suuberg (2008)**	297-320			29,34	8298					
Phénanthrène	Ruuzicka et al. (1998)***	220-363					3,434241	-1,7254104.10 <sup>-4</sup>	0	372,36	28,7
Anthracène	Goldfarb & Suuberg (2008)**	322-348			32,59	11848					
Fluoranthène	Goldfarb & Suuberg (2008)**	327-359			32,49	11658					
Pyrène	Ruuzicka et al. (1998)***	220-423					3,369038	-1,2271287.10 <sup>-4</sup>	-1,3254493.10 <sup>-7</sup>	423,775	69,5
Benzo[a]pyrène	Ruuzicka et al. (1998)***	305-447					3,490663	-1,9171184.10 <sup>-4</sup>	0	449,6	6,15
Benzo[e]pyrène	Murray et al. (1973)****	359-423	9,736	6220							
Benzo[ghi]pérylène	Murray et al. (1973)****	389-468	9,519	6674							
Coronène	Murray et al. (1973)****	427-510	9,11	7100							

\* : référence [185]

\*\* : référence [194]

\*\*\* : référence [195]

\*\*\*\* : référence [196]

Tableau IV-5 : Récapitulatif des données concernant les pressions de vapeurs de HAPs majoritaires en conditions de flamme.

La Figure IV-18 présente les résultats issus des travaux regroupés dans le Tableau IV-5. Sur cette figure les pressions de vapeur saturante déterminées expérimentalement sont représentées par des symboles pleins, tandis que les pressions de vapeur obtenues par extrapolation grâce aux équations sont représentées par des symboles creux.

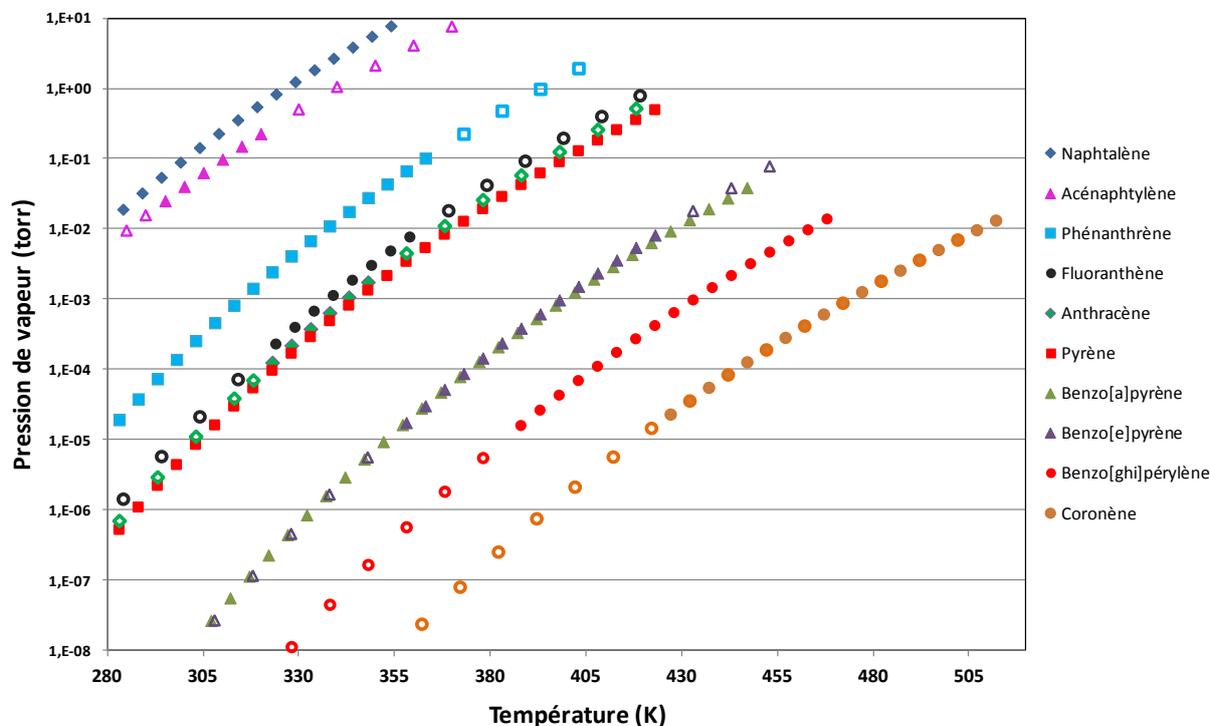


Figure IV-18 : Pression de vapeur de quelques HAPs. En symboles plein, gamme expérimentale ; en symboles creux : gamme étendue.

Ainsi avec l'augmentation en taille des aromatiques, la pression de vapeur à une température fixe diminue de manière importante. Bien que certaines espèces légères comme le naphtalène et l'acénaphthylène possèdent des pressions de vapeur suffisamment importantes (supérieures à  $10^{-2}$  torr) pour un travail à température ambiante, pour l'analyse d'espèces intermédiaires comme le pyrène ou le fluoranthène, il devient alors nécessaire de travailler à des températures plus élevées.

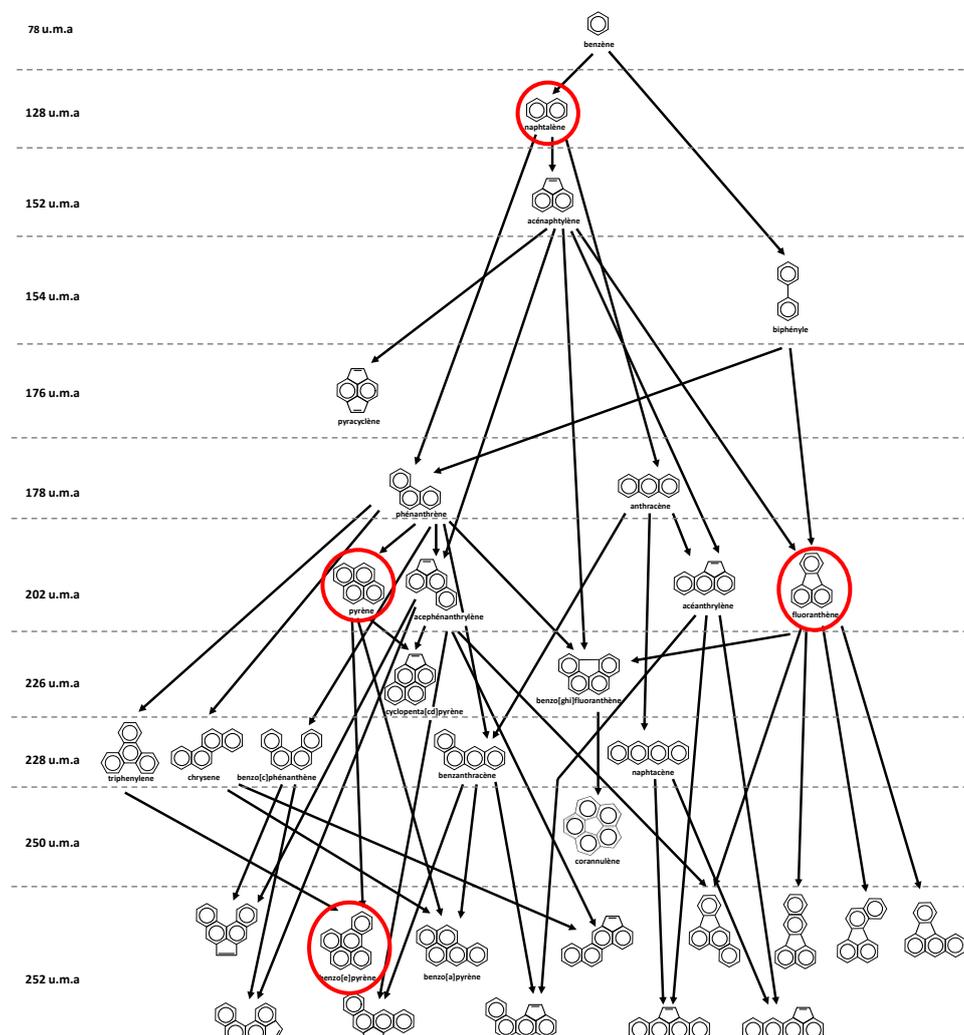
La pression de vapeur saturante chute alors drastiquement pour la mesure d'espèces comme le benzopyrene. Ceci constitue une difficulté notamment pour l'étude spectroscopique de ces espèces et l'obtention de spectres similaires à ceux en conditions de flamme (après extraction). En effet, il faut atteindre des températures élevées pour avoir une concentration suffisante de l'espèce ce qui induit une température initiale de détente des gaz importante et donc un refroidissement peu efficace comme discuté au point précédent.

## Chapitre V : Résultats expérimentaux et analyse

Les HAPs étant considérés comme les composés directement à l'origine de la formation des premiers nucléis de suie, leur étude est donc nécessaire pour appréhender de manière fine la formation des premières particules formées dans les flammes. De nombreuses études ont été menées sur la formation de composés aromatiques légers comme le benzène ou le naphtalène dans les flammes par diverses techniques, essentiellement par chromatographie en phase gazeuses, HPLC et spectrométrie de masse. Cependant certains HAPs potentiellement impliqués dans la formation des suies n'ont pas été, ou peu, quantifiés dans ces flammes. Notre dispositif expérimental (JCLIF) a été spécifiquement développé pour la mesure de ces espèces. Ce dispositif offre l'avantage d'éviter certains biais expérimentaux impliqués par l'utilisation de filtres en spectrométrie de masse ou liés aux problèmes de condensation par GC ou de solubilisation de l'espèce comme en HPLC. Quatre HAPs ont ainsi été sélectionnés pour être étudiés par cette méthode. Tout d'abord le naphtalène, premier représentant de cette famille de composés, pour lequel nous avons réalisé par ailleurs un travail expérimental spectroscopique décrit dans le Chapitre IV. Le pyrène et le fluoranthène ont également été mesurés du fait de la potentialité qu'ils présentent d'être des espèces directement à l'origine des premiers nucléis. Le pyrène est d'ailleurs considéré comme une espèce représentative de la phase de nucléation dans les modèles cinétiques chimiques actuels. Le fluoranthène est quant à lui une espèce intéressante car composée d'un cycle aromatique à cinq carbones, offrant une possibilité de courbure de sa structure et pouvant ainsi engendrer des entités tridimensionnelles contrairement aux aromatiques précédents purement plans. De plus ce composé est un isomère du pyrène (202 u.m.a.), et la connaissance de la prépondérance de formation de l'un ou l'autre de ces HAPs pourrait offrir des informations sur les voies réactionnelles majoritaires. Le benzo[e]pyrène a finalement été choisi en tant que représentant des plus gros HAPs potentiellement présents dans la zone de nucléation. Il s'inscrit dans la voie de formation des HAPs péricondensés benzéniques, après le pyrène. Il commence d'ailleurs à être envisagé dans certains modèles récents comme espèce gazeuse modèle pour la reproduction de la phase de nucléation à la place du pyrène [197].

La Figure V-1 présente un schéma des possibles voies de formations des divers HAPs suivant le mécanisme HACA. Les flèches représentent le HAP à nombre de cycles aromatiques supérieur formé à partir du précédent. Ce schéma rend compte de la multitude de composés pouvant être formés en conditions de flamme, et de l'augmentation importante

d'isomères avec le nombre croissant de carbones, limitant l'utilisation de certaines techniques expérimentales pour leur mesure spécifique comme la spectrométrie de masse. Sont encerclés en rouge les aromatiques étudiés durant ce travail.



**Figure V-1 : Présentation des espèces formées par le mécanisme HACA. Les espèces étudiées sont encerclées en rouge.**

Diverses conditions de flammes ont été définies pour la mesure de ces espèces. La pression de stabilisation est commune aux diverses richesses et fixée à 200 torr. Cette pression permet l'obtention d'une dilatation de la zone réactionnelle de la flamme par rapport aux flammes à pression atmosphérique, offrant une résolution spatiale plus importante pour la mesure des espèces. La gamme de richesse étudiée a été fixée entre 1,95 et 2,32. Toutes ces richesses permettent la génération de flammes serties caractérisées par une émission orange visible à l'œil. La flamme à  $\phi=1,95$  présente d'ailleurs les conditions de richesse où ont été détectés les premiers signaux de LII (aucun signal perçu à des richesses inférieures), phénomène corroboré par l'observation des premières lueurs orangeâtres caractéristiques de l'émission de particules de suie portées à haute température dans les flammes. Les signaux

acquis révèlent aussi les limites du dispositif expérimental, avec l'acquisition de signaux d'une intensité maximale de l'ordre de 2 mV. La Figure V-2 présente les photographies des flammes de richesses extrêmes de notre étude, à savoir la flamme à  $\phi=1,95$  et  $\phi=2,32$ .



*Figure V-2 : Photographies des flammes étudiées. A gauche la flamme de richesse  $\phi=1,95$ , à droite la flamme de richesse  $\phi=2,32$ .*

Dans ce chapitre, nous exposons également les résultats obtenus concernant l'étude des particules de suie par incandescence induite par laser. Notons que ces mesures par LII sont à l'origine d'une collaboration avec l'Université de Lund, qui a donné lieu à un travail expérimental à pression atmosphérique sur des flammes d'éthylène suitées et un travail de modélisation des décroissances temporelles des signaux LII.

Ce chapitre est ainsi divisé en deux parties. Tout d'abord sont présentés les résultats expérimentaux obtenus par incandescence induite par laser dans des flammes basse-pression de méthane stabilisées à 200 torr, ainsi que l'étude de flammes atmosphériques d'éthylène par LII à deux couleurs d'émission. Ces résultats ont fait l'objet d'un travail de modélisation permettant l'évaluation de la taille des particules analysées et ont fait l'objet de deux publications [198] [199]. Une seconde partie présente la méthode d'obtention des profils quantifiés d'aromatiques par fluorescence induite par laser en jet froid dans les flammes basse-pression étudiées.

## **1. Etude expérimentale par incandescence induite par laser des particules de suie**

### **1.1. Caractérisation des premières particules de suie formées dans les flammes basse-pression de méthane**

L'étude de la formation des suies dans des flammes basse pression est intéressante, notamment à cause de la grande sensibilité de la fraction volumique des suies  $f_v$  à la richesse  $\phi$  et la pression  $P$  [200], ce qui permet d'observer et de contrôler la transition entre flammes

non suitées et suitées pour une analyse fine de l'étape de nucléation. Cependant l'étude de telles flammes entraîne des quantités d'espèces formées très faibles qui nécessitent l'utilisation de techniques sensibles comme les diagnostics optiques et en particulier l'incandescence induite par laser, parfaitement adaptée du fait de son excellente sensibilité et de sa bonne résolution spatiale.

Dans le point suivant nous présentons la série de mesures utilisant la technique LII pour détecter et étudier la formation des particules de suie dans des flammes plates laminaire de prémélange  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  à une pression  $P=200$  torr pour diverses richesses (entre 1,95 et 2,32). Dans ces flammes, la prépondérance des processus de croissance et de nucléation sont susceptibles de varier.

### ***1.1.1 Décroissances temporelles et courbes de fluence***

Pour l'acquisition des signaux de décroissances temporelles LII, il est nécessaire de déterminer l'énergie laser optimale, permettant l'obtention du signal le plus intense tout en évitant de sublimer les particules. Pour cela on analyse la dépendance du signal d'incandescence à la densité d'énergie laser ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ), en fonction du point de mesure dans la flamme. Ces courbes, dites de fluence, sont obtenues en enregistrant la valeur au pic du signal d'incandescence et ont été étudiées sur toute la hauteur de la flamme, allant de la zone de formation des suies (10 mm) jusque dans les gaz brûlés (44 mm) pour chacune des quatre flammes étudiées de richesse variable (2,32 / 2,15 / 2,05 / 1,95). Une densité énergétique de  $0,2 \text{ J}/\text{cm}^2$  a ainsi été choisie pour l'acquisition des divers signaux de décroissance temporelle.

L'objectif de l'analyse des décroissances temporelles normalisées est l'obtention d'informations qualitatives sur l'évolution du diamètre des particules de suie avec la hauteur au brûleur dans les différentes flammes d'étude. Pour cela les différentes décroissances collectées sont normalisées à leur valeur maximale et comparées. Le temps de décroissance du signal d'incandescence correspond au temps de refroidissement des particules suite à leur échauffement par le laser et est donc lié à leur taille. Bien que la relation entre les décroissances temporelles et la distribution en taille des suies soit complexe [126] [129] et requiert l'emploi de la modélisation pour interpréter les signaux en terme de détermination du diamètre des particules primaires, ils sont des indicateurs de leur évolution.

La Figure V-3 présente l'ensemble des résultats obtenus dans les quatre flammes étudiées. Les courbes de fluence sont normalisées arbitrairement à  $0,4 \text{ J}/\text{cm}^2$  pour une

meilleure comparaison. Les figures présentant les signaux relatifs offrent quant à elles une idée de l'écart d'intensité entre les différents signaux collectés. Les différentes décroissances temporelles normalisées sont enregistrées entre 12 mm et 44 mm, où plus aucune évolution importante n'est observée dans la composition chimique de la flamme.

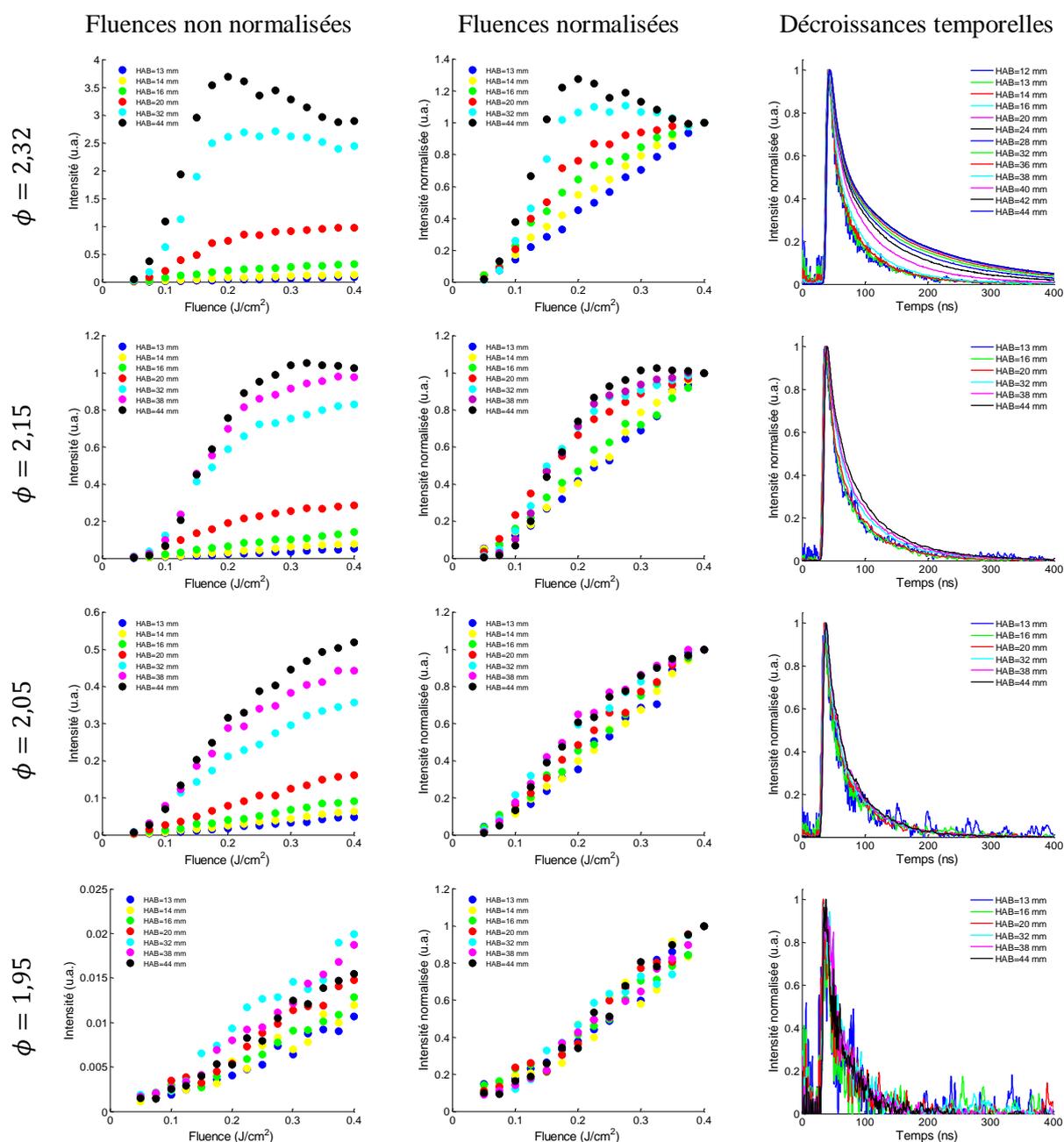


Figure V-3 : Courbes de fluence normalisées et non normalisées ainsi que des décroissances temporelles normalisées obtenues à une fluence de  $0,2J/cm^2$  pour diverses hauteurs dans les quatre flammes étudiées.

Si l'on analyse les courbes de fluence pour la flamme de référence à une richesse de  $\phi=2,32$ , différents aspects sont observables suivant la zone de la flamme sondée. En s'intéressant tout d'abord aux suies matures, que l'on trouve typiquement dans la région des gaz brûlés (32-44 mm), on observe l'apparition des premiers signaux LII à partir d'une

fluence de  $0,05 \text{ J/cm}^2$ . Il s'ensuit une augmentation du signal à faible fluence (entre  $0,05 \text{ J/cm}^2$  et  $0,2 \text{ J/cm}^2$ ) avant l'apparition d'un maximum d'intensité autour de  $F=0,2 \text{ J/cm}^2$ . Dès lors, deux cas de figure peuvent s'offrir, suivant la hauteur de la flamme, à savoir la formation d'un plateau ou une diminution de l'intensité.

Cette différence peut être induite par plusieurs paramètres. Il est fait part dans la littérature de l'influence de la distribution temporelle du laser [201]. La distribution d'énergie du faisceau laser influe aussi sur la forme de la courbe de fluence. En présence d'un faisceau gaussien, la contribution des ailes du faisceau laser au signal LII, sous l'incidence d'une haute énergie laser, compense partiellement la perte de signal liée au phénomène de sublimation des particules de suie, qui engendre une diminution de la masse. Les courbes de fluence correspondantes tendent vers un plateau à haute énergie [201] [202] [203] [204]. En présence d'un créneau d'énergie (faisceau dit « top-hat ») différents types de courbe de fluence sont rapportés dans la littérature. La sublimation se produit en théorie à température constante. Si la perte de masse qui l'accompagne est réduite lors de l'échantillonnage du signal LII (au pic temporel), le signal LII sera constant sous haute fluence et on observera un plateau [205]. D'autres travaux rapportent une diminution du signal à haute énergie. Cette diminution est d'autant plus accentuée que les signaux LII sont intégrés sur une porte temporelle large ou décalée temporellement en aval de l'impulsion laser [203] [206]. Dans nos expériences, le signal LII est échantillonné au pic temporel avec un photomultiplicateur dont le temps de montée est estimé à 1,5-2 ns.

Dans la zone des gaz brûlés de la flamme 2,32, l'allure des courbes de fluence tend vers un plateau ou comporte une légère diminution à haute fluence. Par contre cette allure évolue fortement à mesure que l'on se rapproche de la surface du brûleur, jusqu'à l'obtention d'un signal quasi-linéaire pour les premières suies formées autour de 12-14 mm. Cette évolution pourrait être en partie corrélée à une modification de la fonction d'absorption des suies  $E(m)$ , montrée au Chapitre II.2.4, et ainsi de leur capacité à être chauffées. L'absence de plateau et de diminution du signal LII dans les plus basses hauteurs semble indiquer que la température de sublimation n'est pas atteinte. Ce comportement est encore inexpliqué mais une modification des propriétés physico-chimiques du matériel incandescent sous l'influence de la fluence laser est envisageable.

Dans cette même flamme, on observe une évolution des décroissances temporelles permettant la distinction de trois zones dans la flamme. Tout d'abord une première région où

aucune évolution de la forme des décroissances n'est décelable à des hauteurs comprises entre 12 et 16 mm. A partir de 16 mm, une augmentation significative du temps de décroissance est observée jusque 32 mm. Celle-ci indique un processus de croissance de surface menant à des particules de plus grande taille, un résultat observé par plusieurs équipes dans des flammes de prémélange atmosphériques en combinant la LII et l'analyse morphologique par TEM [207] [65]. L'analyse des décroissances temporelles LII en termes de taille de particule primaire doit idéalement prendre en compte de possibles variations des propriétés optiques des suies au cours de leur croissance, qui peuvent conduire à des modifications de la température de chauffe d'une part et de leur refroidissement par conduction d'autre part. Enfin une dernière zone où le temps de vie des décroissances n'évolue plus et correspond à la zone des suies matures. En conséquence l'évolution des signaux temporels LII rend compte de l'évolution des propriétés physico-chimiques des particules de suie en fonction de la hauteur au brûleur [208] [5]. Cette maturation de la suie induit une réduction de sa réactivité ce qui peut expliquer l'arrêt de sa croissance de surface. A partir de ce point, un changement de mode de croissance tel que la formation d'agrégats, ne change pas la valeur de fraction volumique observable par incandescence induite par laser. Elle peut conduire à une modification de la forme temporelle des signaux LII non perceptible dans ce travail [209].

Les flammes à plus basse richesse ( $\phi=2,15$  et  $\phi=2,05$ ) offrent un cas intermédiaire, où l'on observe une diminution de l'importance de l'effet de fluence sur le signal LII avec la hauteur. Ce phénomène se traduit visuellement par une évolution moins nette des diverses courbes de fluence et une disparition progressive de l'effet de plateau aux plus grandes hauteurs dans la flamme, comme observé dans la flamme de richesse 2,32. On observe en parallèle une plus faible évolution des décroissances temporelles normalisées qui tendent vers une même limite dans le cas de la flamme à 2,05.

Pour la flamme de richesse  $\phi=1,95$ , on n'observe plus aucune évolution des temps de vie des décroissances temporelles normalisées. Pour ce qui est des courbes de fluence mesurées dans cette flamme, on note une évolution quasi-linéaire de ces courbes pour la gamme d'énergie étudiée, indépendamment de la hauteur au brûleur.

Il est intéressant de noter qu'aux faibles hauteurs, les courbes de fluence tendent vers cette même évolution linéaire, ce qui semblerait indiquer la présence d'entités incandescentes très similaires dans la zone de naissance des particules de suie, et ce, quelles que soient les conditions de richesse. Qui plus est, si l'on compare les décroissances temporelles à toutes ces

richesses, on peut se rendre compte que leurs formes aux faibles hauteurs pour la flamme de référence (<16 mm) épousent parfaitement celle des décroissances de la flamme à  $\phi=1,95$ , comme présenté sur la Figure V-4. Il est cependant bon de noter qu'il reste délicat de comparer directement les signaux temporels d'incandescence de particules de suie de natures différentes (structures différentes,  $E(m)$  variable...) et issues de flammes diverses.

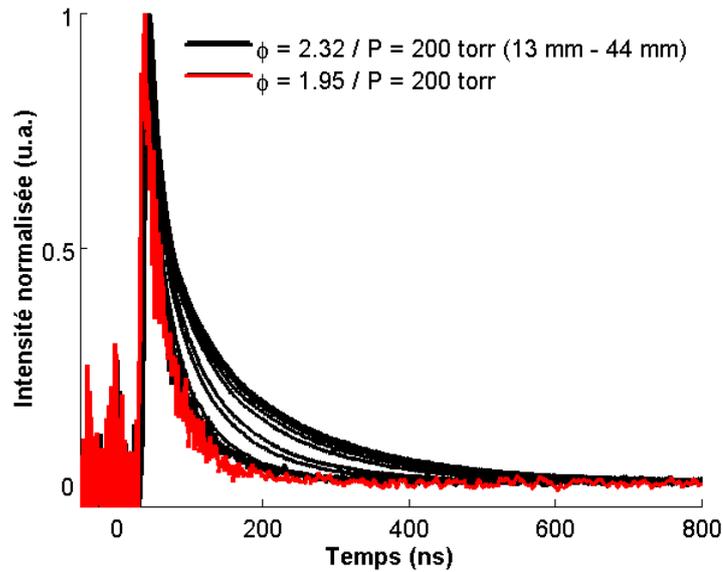


Figure V-4 : Comparaison des décroissances LII normalisées pour les flammes à  $\phi=1,95$  et  $\phi=2,32$ .

Ainsi il apparaît que les particules incandescentes observées dans la flamme 1,95 ne croissent pas (ou très peu) par réactions de surface et possèdent un temps de décroissance de signal LII identique à celles présentes dans la zone de nucléation de la flamme de référence ( $\phi=2,32$ ). Nous avons rassemblé sur la Figure V-5 les temps de décroissance pris à 1/e du pic de décroissance normalisé en fonction de la hauteur au brûleur pour les flammes aux richesses de  $\phi = 2,32$  (en noir),  $\phi = 2,15$  (en bleu),  $\phi = 2,05$  (en rouge),  $\phi = 1,95$  (en violet).

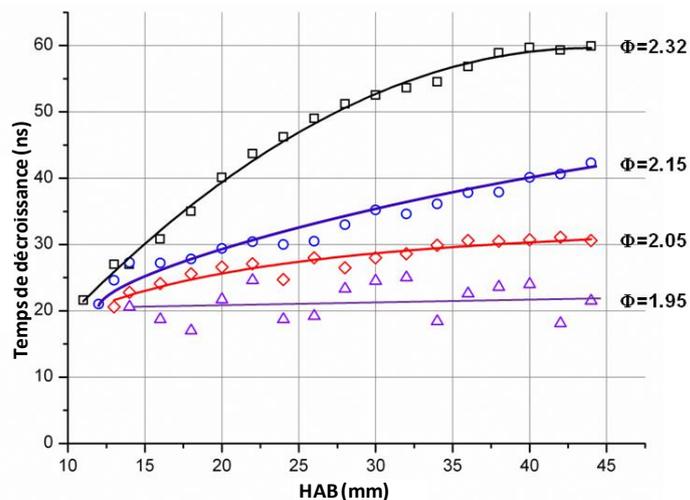


Figure V-5 : Temps de décroissance mesurés à 1/e du pic temporel.

On peut noter que les plus petites décroissances temporelles LII enregistrées dans chaque flamme tendent vers la même limite ( $21 \pm 2$  ns à  $1/e$ ). Notons que les signaux temporels n'ont pas été déconvolués de la forme temporelle de l'impulsion laser d'excitation ce qui signifie que la valeur de 21 ns surestime la durée de refroidissement des particules. Néanmoins comme l'atteste la Figure V-6, cette dernière est bien supérieure à la durée du pulse laser. Il s'ensuit que l'observation des signaux tendant vers une même limite temporelle est correcte.

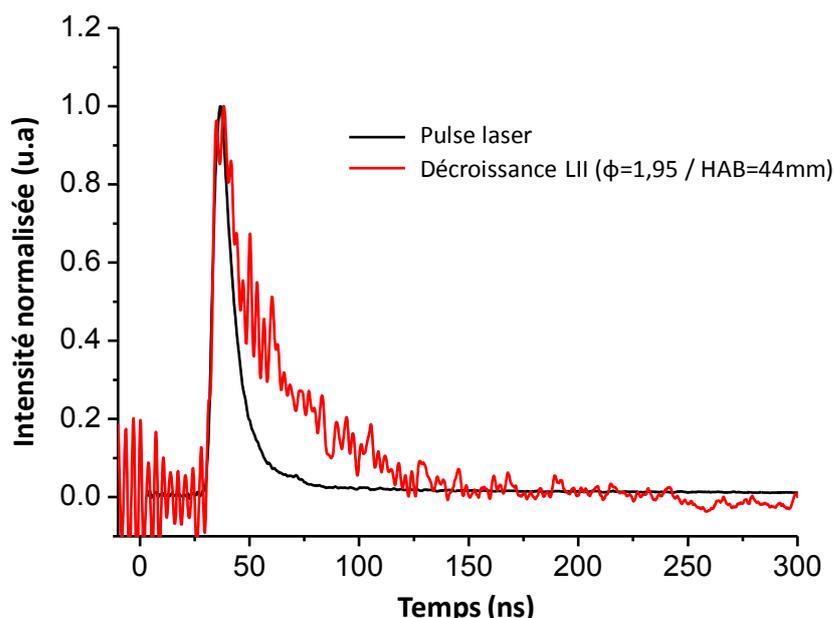


Figure V-6 : Pulse temporel du laser comparé à la plus petite décroissance temporelle mesurée.

Ces particules incandescentes pourraient être un produit directement issu du processus de nucléation supposé induit par la collision de précurseurs de suies en phase gazeuse comme des larges HAPs [48] [50]. L'analyse spectrale qui suit a été effectuée afin d'obtenir des informations complémentaires sur la nature de l'émission observée.

### 1.1.2 Analyse des spectres d'émission

Afin de s'assurer de la validité de nos résultats précédents, nous avons analysé les spectres d'émission issus des expériences d'incandescence induite par laser. En effet, les suies étant considérées comme des émetteurs de type corps noir, un moyen simple de vérifier la nature du composé émetteur est de comparer le spectre d'émission des particules dans les différentes flammes à la loi de Planck.

On peut montrer que le spectre d'émission LII obtenu suite à une excitation laser à une longueur d'onde  $\lambda$  et collecté à  $\lambda_{em}$  peut s'exprimer grâce à l'Equation II.50 [127]:

$$S_{LII}(T_p(t), \lambda_{em})_{exp} = TF(\lambda_{em}) \cdot 48 \cdot E(m, \lambda_{em}) \cdot \frac{\pi^2 \cdot h \cdot c}{\lambda_{em}^6} \cdot \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot f_v$$

*Equation V.1*

Du fait des conditions de température et de longueurs d'onde de nos expériences, on peut opérer la simplification suivante (à une erreur de 6% près pour une température de 2700 K) :

$$\left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \approx \left[ \exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T_p(t)}\right) \right]^{-1}$$

*Equation V.2*

$T_p(t)$  : température atteinte par la particule au temps t (paramètre fortement dépendant de  $E(m, \lambda_{em})$  et de la fluence F)

$TF(\lambda_{em})$  : fonction de transmission du dispositif de collection (déterminé par l'utilisation d'une sphère d'intégration)

Afin de pouvoir tracer l'évolution du signal de LII (*Equation V.1*) en fonction de la longueur d'onde d'émission, il est nécessaire d'avoir une connaissance de la valeur de  $E(m)$ , ou du moins de son évolution. Ainsi en première approximation, nous avons considéré que la valeur de  $E(m)$  est constante et indépendante de  $\lambda_{em}$ . Cette approximation est justifiée dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 500 et 625nm, comme le montre plusieurs études effectuées dans la littérature (Chapitre II.2.4). Ainsi, en considérant une valeur de  $E(m)$  constante dans le domaine spectral étudié, l'équation devient alors après linéarisation :

$$\ln\left(\frac{TF(\lambda_{em})}{S_{LII}(T_p(t), \lambda_{em})_{exp} \cdot \lambda_{em}^6}\right) = \frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T_p(t)} - \ln(48 \cdot \pi^2 \cdot h \cdot c \cdot f_v)$$

*Equation V.3*

Les spectres ont été acquis entre 500 et 625 nm, pour diverses hauteurs dans les flammes de richesse  $\phi = 2,32, 2,15, 2,05$  pour une fluence laser  $F=0,15 \text{ J/cm}^2$ . Ces mesures ont été corrigées du signal d'émission continu de la flamme. Le spectre d'émission issu de la flamme de richesse 1,95 n'a pu être obtenu à cause du manque de sensibilité du dispositif.

La Figure V-7 présente pour une hauteur de 38 mm les spectres provenant des trois flammes, suite à leur transformation via la loi de Planck :

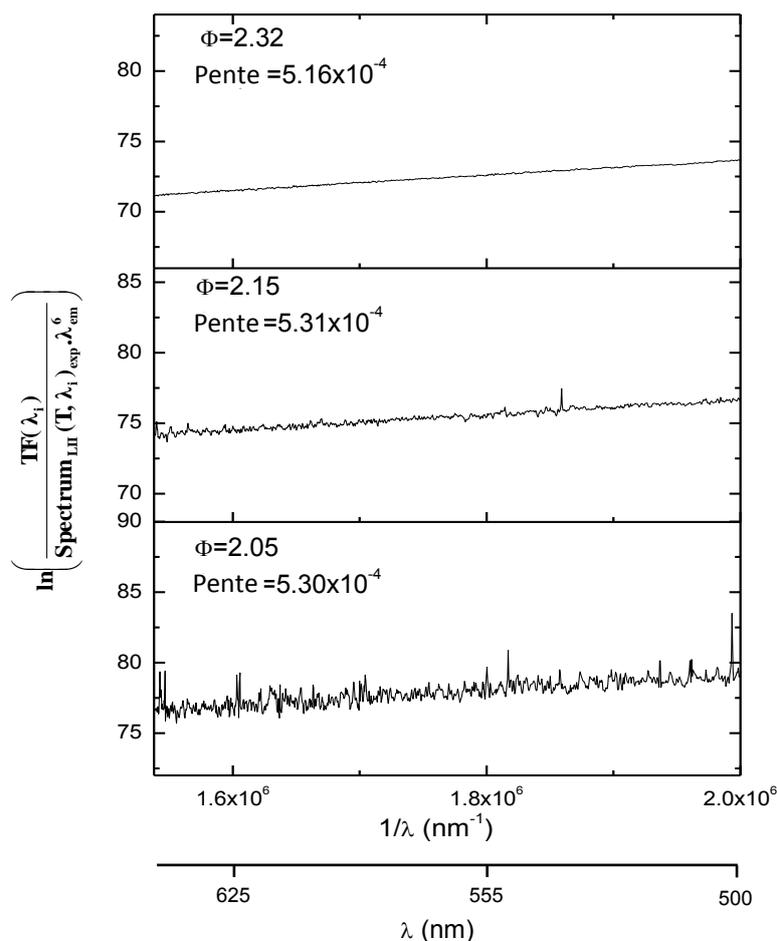


Figure V-7 : Linéarisation du signal d'incandescence selon la loi de Planck en fonction de la longueur d'onde d'émission pour trois flammes à une hauteur de 38 mm.

La linéarité du signal observée en fonction de  $1/\lambda_{em}$  confirme bien l'émission d'un spectre de type corps noir. La température atteinte par les suies suite à leur chauffe par l'impulsion laser peut théoriquement être déduite de la pente des droites obtenues. Ainsi pour une fluence de  $0,15 \text{ J/cm}^2$ , la température atteinte par les suies est alors de l'ordre de 2700 K dans les gaz brûlés de chacune de ces flammes. Une mesure au pic temporel (prompt-LII) aurait conduit à la valeur de température de chauffe maximale atteinte par les particules de suie. Dans nos conditions expérimentales, nous avons choisi de détecter le spectre des signaux LII avec une caméra ICCD dont la durée minimale de la porte temporelle était de 11 ns. Nous avons été conduits à augmenter la largeur de la porte à 20 ns pour des raisons de sensibilité.

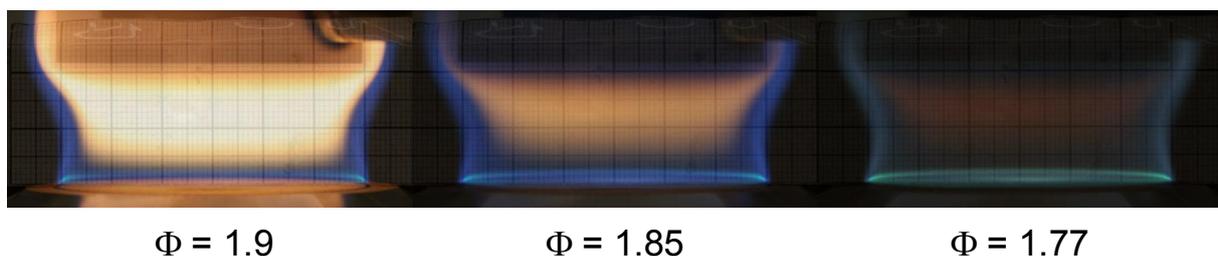
Même si la température obtenue par intégration temporelle correspond à une température moyenne au cours du refroidissement, l'invariance des pentes des droites de Planck indique des températures similaires atteintes par les particules. Ces pentes ont pu être mesurées de manière satisfaisante entre 15 et 44 mm dans la flamme à  $\phi=2.32$  et présentent des valeurs semblables. Dans la flamme à  $\phi=2.05$ , cette pente est constante entre 26 et

44 mm. Sous cette hauteur dans la flamme, le très faible signal recueilli ne permet pas une mesure fiable. Les droites obtenues confirment que les caractéristiques spectrales du signal sont en accord avec celles d'un corps noir, et donc de particules de suie. Bien que nous n'ayons pas eu la sensibilité suffisante pour acquérir le spectre d'émission dans la flamme à  $\phi=1,95$ , nous pensons que la similitude de comportement des signaux LII entre la flamme 2,05 et 1,95 est due à la contribution de particules de suie (naissantes) similaires.

A la vue de ces résultats, un second travail expérimental, a été effectué pour l'étude de flammes plates de prémélange atmosphériques éthylène/air. Ces travaux avaient pour objectif de confirmer la possibilité d'observation de phénomènes similaires dans des conditions de flamme différentes (fuel et pression). La méthode de LII à deux couleurs d'émission a été mise en œuvre pour la détermination des températures des particules chauffées dans la flamme.

### **1.2. Analyse des particules de suie formées dans les flammes atmosphériques d'éthylène par LII à deux couleurs d'émission**

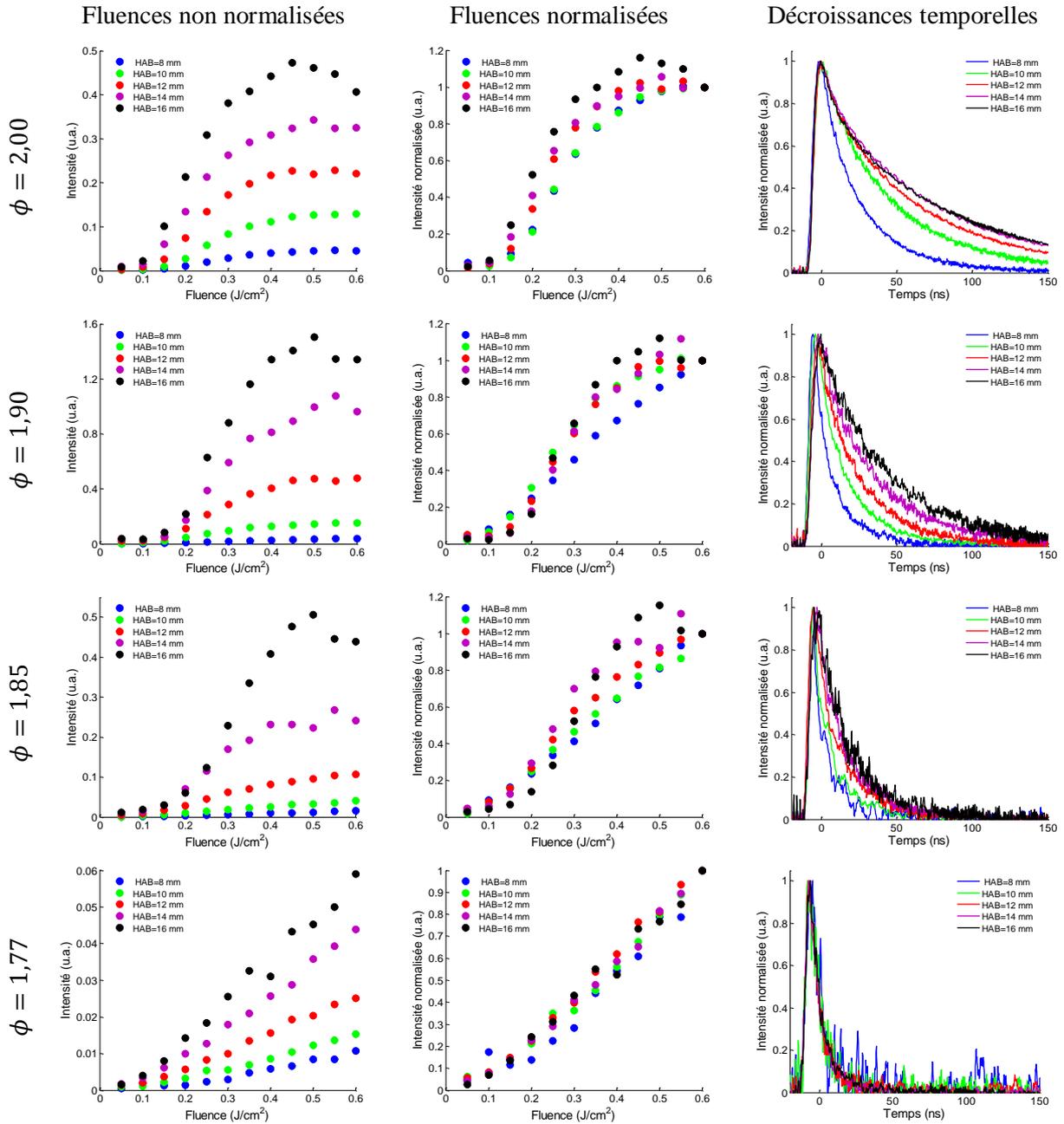
Les quatre flammes étudiées à pression atmosphérique (Chapitre II.4.1) présentent un caractère suité indiqué par la présence de la coloration jaune caractéristique de l'émission naturelle des suies. Les flammes de richesses  $\phi=2,0$ , 1,90 et 1,85 ont été étudiées par 2C-LII alors que la flamme à  $\phi=1,77$  (C/O=0,59) a nécessité l'utilisation d'une détection large bande dû à un signal très peu intense (sans utilisation de filtre interférentiel). La Figure V-8 présente les photographies des trois flammes de richesses les plus basses.



*Figure V-8 : Photographies des flammes atmosphériques d'éthylène de richesse  $\phi=1,9$  ;  $\phi=1,85$  et  $\phi=1,77$ .*

L'énergie du laser utilisée lors de ces travaux a permis l'obtention de densités énergétiques supérieures à celles accessibles lors de l'étude des flammes basse-pression de méthane. Ainsi la Figure V-9 présente les courbes de fluence brutes et normalisées arbitrairement à l'énergie maximale, soit 0,6 J/cm<sup>2</sup>, ainsi que les signaux de décroissance

temporelle normalisée correspondante acquis. Les signaux LII ont été mesurés au moyen d'un photomultiplicateur centré à  $575 \pm 10$  nm.



**Figure V-9 : Courbes de fluence normalisées et non normalisées ainsi que des décroissances temporelles normalisées obtenues à une fluence de  $0,2 \text{ J/cm}^2$  pour diverses hauteurs dans les quatre flammes étudiées détectées à  $575 \text{ nm}$ .**

On observe que l'allure et l'évolution des courbes de fluence change quand la richesse est modifiée, à l'instar de la flamme basse-pression de méthane. Pour la flamme la plus riche ( $\phi=2,0$ ), l'aspect des courbes est typique de celles publiées dans la littérature, caractérisé par une courbe en S en fonction de l'énergie laser, et ce quelle que soit la hauteur dans la flamme. L'apparition tardive de ce plateau aux plus basses hauteurs est probablement imputable à une

variation des propriétés optiques et physiques des particules. Les signaux temporels d'incandescence montrent aussi une modification avec la hauteur pour cette flamme indiquant une augmentation du diamètre des particules primaires via des processus de croissance de surface et de coagulation.

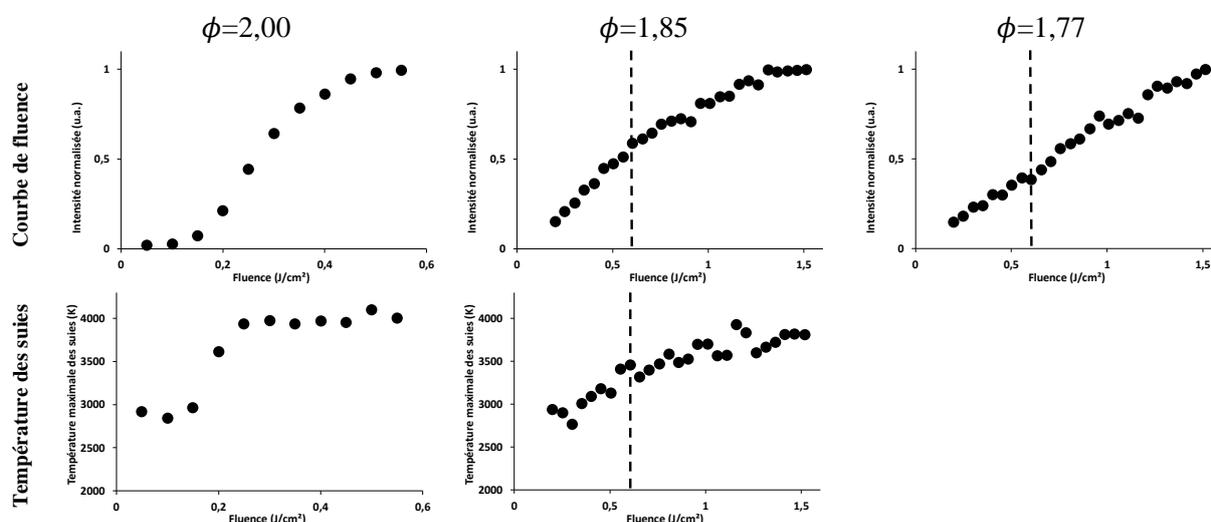
Pour les richesses de  $\phi=1,9$  et  $\phi=1,85$  les courbes de fluence montrent des évolutions différentes par rapport à la flamme à  $\phi=2,0$ , et comme à basse pression, on observe une dépendance quasi-linéaire du signal mesuré avec l'énergie laser. En diminuant la richesse on observe que les décroissances temporelles des signaux correspondants deviennent aussi plus courtes et tendent vers une limite commune correspondant aux signaux mesurés dans la flamme de richesse  $\phi=1,77$ . Pour cette flamme, les signaux LII sont caractérisés par un même temps de vie quelle que soit la hauteur de mesure dans la flamme. Par ailleurs, toutes les courbes de fluence correspondantes font apparaître cette dépendance quasi-linéaire du signal LII avec l'énergie laser.

Ainsi ces résultats montrent que nous sommes capables de stabiliser cette « flamme de nucléation », sans croissance des particules, à pression atmosphérique et pour un autre combustible que le méthane. Il est possible que cette entité observée soit commune à la nucléation dans les deux flammes de « nucléation » à pression atmosphérique et à basse-pression.

La variation linéaire du signal avec la fluence laser est un phénomène qui peut être en partie induit par une transformation physico-chimique de la matière particulaire durant la phase de chauffe (carbonisation), induisant des modifications physiques et optiques au cours du processus temporel [126]. De plus les particules sondées pourraient être de nature différente des suies usuellement étudiées (particules semi-liquide, ou fortement hydrogénées). Une autre explication est une efficacité de chauffe des suies naissantes bien plus faible que celle des suies matures.

Afin de tenter de clarifier ces différentes hypothèses, des mesures complémentaires ont été effectuées avec des densités énergétiques plus importantes (jusque  $1,5 \text{ J/cm}^2$ ). Pour atteindre ces densités, le faisceau laser a été remis en forme afin de réduire la taille du top-hat. En complément, la méthode de LII à deux couleurs d'émission permet la détermination de la température maximale des suies lors de leur échauffement, suivant l'Equation II.56. La combinaison de ces données permet l'obtention d'informations supplémentaires sur ces espèces incandescentes.

Ainsi, la Figure V-10 présente pour diverses conditions de richesse l'évolution du pic du signal LII et de la température de chauffe avec la fluence laser à une hauteur de 10 mm, dans la zone de nucléation.



**Figure V-10 : Courbes de fluence étendues et évolution de la température maximale des suies suivant la densité énergétique laser pour trois conditions de richesse de flamme à une hauteur au brûleur de 10 mm. Les pointillés correspondent à une fluence  $F=0,6 \text{ J/cm}^2$ .**

Pour la flamme à  $\phi=2,00$ , servant de référence, les courbes sont présentées jusqu'à une fluence maximale de  $0,6 \text{ J/cm}^2$  et présentent des évolutions attendues avec l'obtention d'un plateau à haute fluence. L'évolution du signal LII avec la fluence est corrélée à l'augmentation de la température maximale des suies. La température maximale de chauffe de  $4000 \text{ K}$  correspond à la température de sublimation du graphite à pression atmosphérique et est atteinte aux environs de  $0,25 \text{ J/cm}^2$ .

Par contre, dans les flammes de richesse plus faible ( $\phi=1,85$  et  $\phi=1,77$ ) l'évolution du pic d'intensité a un comportement quasi-linéaire jusqu'à  $0,6 \text{ J/cm}^2$ . Cette valeur de fluence est représentée sur les graphiques par des droites en pointillés, pour une comparaison plus facile avec la flamme à  $\phi=2,00$ . En augmentant la fluence jusque  $1,55 \text{ J/cm}^2$  on constate que l'intensité du signal LII tend vers un plateau pour la flamme à  $\phi=1,85$ , soit pour une fluence bien supérieure à celle nécessaire pour atteindre ce même plateau dans le cas de suies matures. De plus, on observe que la température évaluée dans ces conditions énergétiques s'approche des  $4000 \text{ K}$ .

A une richesse de  $1,77$ , on observe que la dépendance du signal LII reste linéaire sur toute la gamme de fluence. Dans le cas de cette flamme, il n'a pas été possible de mesurer la température des suies faute de sensibilité.

Ces résultats suggèrent que le signal recueilli correspond bien à une émission thermique mais impliquant des particules de nature bien plus transparente à une radiation à 1064 nm (c'est-à-dire ayant une efficacité d'absorption beaucoup plus faible) que les suies matures.

Compte-tenu de l'évolution des signaux collectés avec la fluence laser, notamment la variation linéaire observée pour  $\phi=1,85$  et  $\phi=1,77$ , nous avons considéré d'autres phénomènes qui pourraient être à l'origine de ce signal. Ainsi, l'hypothèse que le signal soit dû à des molécules gazeuses de grande taille type HAP a été examinée :

1) Les spectres d'émission acquis dans les différentes études expérimentales peuvent être représentés par une loi de Planck à part pour les flammes  $\phi=1,95$  pour la basse-pression et  $\phi=1,77$  pour la pression atmosphérique pour des raisons de sensibilité. Cependant à notre connaissance aucun HAP n'émet de signal de fluorescence dans le domaine de l'infrarouge, ni ne possède de spectre d'émission de fluorescence aussi large.

2) La possibilité d'avoir détecté un signal de fluorescence induite par laser issu d'espèces moléculaires a été envisagée. Les HAPs lourds sont les candidats les plus plausibles puisqu'ils sont formés dans la zone suitée de la flamme. Cependant à notre connaissance aucun spectre référencé dans la littérature ne témoigne de l'absorption d'un quelconque HAP à des longueurs d'onde supérieures à 700 nm, remettant en cause la possibilité d'une excitation à 1064 nm. Par exemple, le circumcoronène ( $C_{54}H_{10}$ ) ou le pentacène ( $C_{22}H_{14}$ ) ne présentent des bandes d'absorptions que jusque 550 nm [210] [211]. Une loi empirique établit que la plus haute longueur d'onde à laquelle un HAP absorbe est généralement fonction de la longueur de l'axe le plus long de la molécule [212]. En extrapolant cette loi à 1064 nm, on obtient des HAPs qui seraient bien plus larges que les composés précédemment cités, et par conséquent en quantité négligeable dans la flamme, ce qui conduit à une contribution infime au signal mesuré expérimentalement. De plus, dans des travaux récents [64] il a été montré que la plus haute longueur d'onde d'excitation à laquelle un signal de LIF peut être détecté dans des flammes de prémélange et de diffusion suitée à pression atmosphériques est de 700 nm, ce qui corrobore de précédentes études [213] [214].

3) Nous avons aussi considéré la possibilité qu'une partie du signal puisse provenir d'un processus à deux photons, dont la section efficace d'absorption est bien plus faible que pour une absorption simple-photon. En considérant l'écart énergétique associé à l'absorption de deux photons à 1064 nm et la spectroscopie des HAPs, un processus à deux photons

impliquerait une excitation de gros aromatiques (supérieurs au coronène) et donc en concentration très faible dans la flamme.

Au regard de nos observations expérimentales et des divers arguments avancés, nous pensons donc que les signaux mesurés montrant une évolution linéaire en intensité avec l'énergie laser, et caractérisés par des décroissances temporelles très courtes, sont des signaux d'incandescence correspondant aux plus petites espèces incandescentes mesurables dans une flamme. En revanche, il n'est pas possible de conclure quant à la nature de ces composés (liquide, semi-liquide, goudron...), qui reste donc pour l'instant incertaine. Suite à ce travail expérimental, un travail de modélisation de ces signaux LII a été mené en collaboration avec l'Université de Lund dans le but de déterminer la taille de ces entités dans les flammes basse pression et celles à pression atmosphérique.

## **2. Modélisation des signaux de décroissance temporelle LII**

### **2.1. Méthodologie et données d'entrée du modèle**

Le modèle développé par le groupe de Combustion Physics de Lund (H. Bladh et P-E. Bengtsson) a été utilisé pour déterminer le diamètre des particules de suie dans les deux études (basse-pression et pression atmosphérique). Il est basé sur le modèle énergétique dépendant en temps et sur les équations de bilan matière pour des suies exposées à une irradiation laser, présenté chapitre II.2.1.1. La résolution du système d'équations différentielles permet la détermination du diamètre des particules en fonction du temps. Le modèle utilisé considère ainsi une distribution en taille des particules primaire monodisperse, et ne prend pas en compte les processus d'agrégation. Pour plus de détails concernant ce modèle, les lecteurs pourront se référer aux travaux publiés par cette équipe [215]. Les calculs de modélisation présentés ci-dessous ont été effectués par Henrik Bladh.

Les impulsions laser utilisées pour les deux expériences ont été mesurées temporellement et assimilées à des fonctions gaussiennes de largeur à mi hauteur  $FWHM = 9$  ns pour l'étude à basse-pression et  $FWHM = 6$  ns pour l'étude à pression atmosphérique. La température des gaz est disponible pour certaines richesses à chacune des pressions. La température des gaz pour les flammes basse pression de richesse  $\phi=2,05$  et  $\phi=2,32$  pour les diverses hauteurs de la flamme a été obtenue par TLAF [136]. Les profils expérimentaux obtenus pour ces deux flammes sont présentés sur la Figure V-25 du Chapitre V.4. La détermination des températures dans les autres flammes basse-pression a été

estimée par extrapolation. Pour l'étude des flammes atmosphériques d'éthylène, des mesures par CARS ont été effectuées pour une flamme de richesse  $\phi=2,1$ . La variation de la température des gaz avec la richesse est très faible d'après de précédentes études [137] (inférieure à 15 K à une hauteur de 10 mm entre  $\phi=1,75$  et  $\phi=2,1$ , c'est-à-dire dans nos conditions). Les températures déterminées pour la flamme à  $\phi=2,1$  ont donc été utilisées pour chacune des flammes atmosphériques de notre étude. Les signaux expérimentaux ont été corrigés de la réponse spectrale de chacune des chaînes de détection (à basse-pression et pression atmosphérique).

Les incertitudes lors de la modélisation des signaux LII sont en partie reliées à une méconnaissance des propriétés physiques des suies, spécialement pour les particules naissantes. Il s'agit de la fonction d'absorption  $E(m)$ , du coefficient d'accommodation thermique  $\alpha_T$ , de la densité des suies  $\rho_S$  et de la valeur de chaleur spécifique  $C_S$ . Des études précédentes indiquent que les valeurs  $E(m)$  [65] et  $\rho_S$  [216] sont inférieures pour les jeunes suies à celles des suies matures mais aucune donnée sur  $\alpha_T$  et  $C_S$  n'existe à notre connaissance. En l'absence d'informations concernant l'évolution de ces paramètres avec la hauteur dans la flamme, nous avons opté pour des valeurs des suies matures et considéré l'impact de leur variation lors de la modélisation des signaux.

La procédure pour la simulation des signaux débute par l'ajustement de la valeur absolue du terme d'absorption pour chacune des hauteurs pour reproduire par modélisation le pic de température mesuré expérimentalement par LII à deux couleurs. Le modèle optimise la simulation suivant un calcul itératif afin de reproduire au mieux les décroissances temporelles expérimentales par variation de la valeur du diamètre des particules étudiées. L'évaluation est effectuée à partir du signal enregistré à 575 nm pour une fluence de 0,15 J/cm<sup>2</sup> pour laquelle la température maximale des suies dans chaque flamme est inférieure à 3600 K. Dans ces conditions le terme de sublimation est négligé. Pour les flammes basse-pression, où la LII à deux couleurs n'a pas été utilisée, une valeur de  $E(m)$  de 0,4 a été fixée [151]. Dans ce cas, les données acquises pour une fluence de 0,1 J/cm<sup>2</sup> ont été utilisées pour négliger la sublimation. Pour ces deux jeux de données, la valeur de  $\alpha_T=0,37$  a été introduite [151]. Les valeurs de la densité des suies  $\rho$  et de la chaleur spécifique  $C_p$  sont déterminées grâce aux relations dépendantes de la température données par Michelsen [126] correspondant à celles du graphite solide, comme utilisées dans de précédents travaux [215]. Les valeurs des paramètres d'entrée utilisés pour l'évaluation de la taille des particules sont regroupées dans le Tableau V-1.

	Données à basse-pression	Données à pression atmosphérique
Fonction d'absorption	$E(m)=0,4$	Non utilisé en 2C-LII
Coefficient d'accommodation thermique	$\alpha_T=0,37$	$\alpha_T=0,37$
Densité des suies	Graphite ( $\sim 2 \text{ g/cm}^3$ )	Graphite ( $\sim 2 \text{ g/cm}^3$ )
Chaleur spécifique	Graphite ( $\sim 2 \text{ J/g.K}$ )	Graphite ( $\sim 2 \text{ J/g.K}$ )
Agrégation	Non	Non
Distribution en taille des particules primaires	Monodisperse	Monodisperse

*Tableau V-1 : Données d'entrée utilisées pour l'évaluation en taille des particules à basse-pression et à pression atmosphérique.*

## **2.2. Résultats et discussion**

La Figure V-11 présente un exemple de simulation des signaux LII obtenu dans chacune des deux flammes. Pour la Figure V-11(a) le signal de décroissance temporelle correspond à celui de la flamme basse-pression de méthane à 200 torr à une richesse  $\phi=2,05$  et une hauteur de 44 mm. La Figure V-11(b) montre la modélisation du signal issu de la flamme atmosphérique d'éthylène à une richesse  $\phi=1,85$  pour une hauteur de 12 mm. Dans les deux cas, l'accord avec l'expérience est très satisfaisant. Ces deux exemples ont été choisis car ils impliquent des particules primaires dont la taille estimée par modélisation est autour de 1,5 nm (1,48 pour (a) et 1,42 pour (b)). On constate que la décroissance calculée (et expérimentale) à pression atmosphérique est beaucoup plus courte que celle obtenue à basse-pression. Ceci est dû au transfert par conduction plus important à pression atmosphérique. On remarque que la modélisation rend parfaitement compte de cet effet. Les plus petites décroissances temporelles enregistrées dans chacun des deux cas sont aussi présentées sur la Figure V-11. Elles correspondent aux signaux issus des flammes de richesse  $\phi=1,95$  et  $\phi=1,77$  et possèdent un faible rapport signal/bruit aux basses hauteurs. C'est pourquoi elles n'ont pas fait l'objet d'un travail de modélisation pour une évolution en taille des particules.

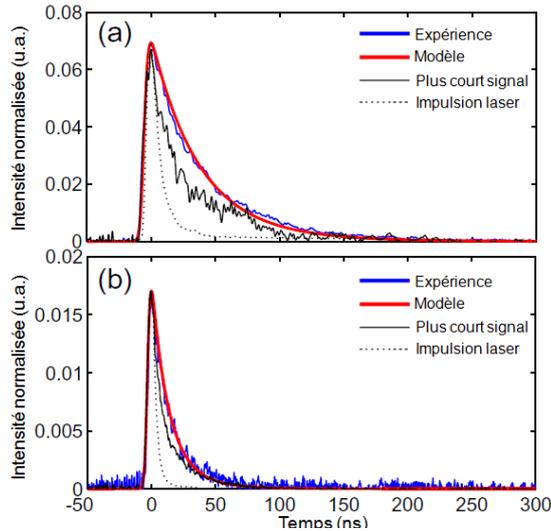


Figure V-11 : Exemples de simulation des décroissances temporelles par modélisation. (a) signal LII issu de la flamme basse pression à  $\phi=2,05$  et  $HAB=44$  mm. (b) signal LII issu de la flamme atmosphérique à  $\phi=1,85$  et  $HAB=12$  mm. Les plus petites décroissances temporelles mesurées (provenant des flammes de richesse  $\phi=1,95$  et  $\phi=1,95$  respectivement) ainsi que les durées d'impulsion des lasers sont également représentées. Les décroissances temporelles correspondent à des tailles de particule similaires ( $\sim 1,5$  nm).

Les résultats issus de l'évaluation des diamètres moyens des particules sont présentés sur la Figure V-12, avec la modélisation des données à basse pression pour la Figure V-12(a) et celle des données à pression atmosphérique pour la Figure V-12(b). Les zones colorées permettent d'illustrer l'amplitude de la variation du diamètre calculé suite à une variation des valeurs de la fonction d'absorption  $E(m)$  et du coefficient thermique d'accommodation  $\alpha_T$  de  $\pm 20\%$ .

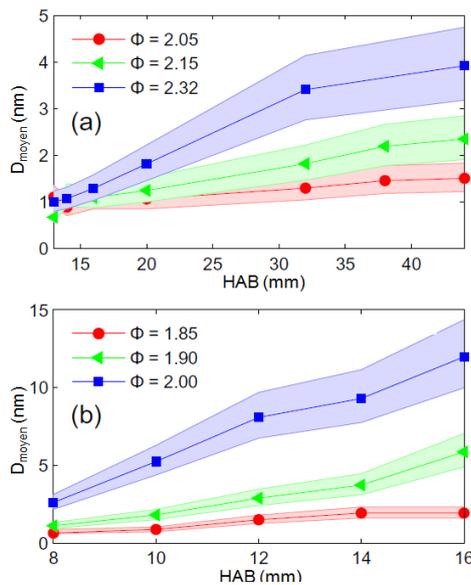


Figure V-12 : Diamètres moyens des particules ( $D_{moyen}$ ) évalués par modélisation en fonction de la hauteur pour (a) les flammes basse-pression et (b) les flammes atmosphériques. Les zones ombragées montrent l'évolution de diamètre pour une variation de  $E(m)$  et de  $\alpha_T$  de  $\pm 20\%$ .

Afin de tester l'influence de la densité des suies, le modèle a aussi été utilisé avec une valeur de  $\rho_s = 1,2 \text{ g/cm}^3$  qui est plus appropriée pour les suies naissantes [216]. Il en résulte que la diminution importante de ce paramètre entraîne une augmentation du diamètre estimé d'un facteur 1,6 à 1,8. Cependant bien que les incertitudes concernant les valeurs absolues de  $\alpha_T$ ,  $\rho_s$  et  $C_S$  soient élevées, elles n'affectent pas les conclusions précédentes concernant la variation de la taille des particules primaires avec la richesse et la hauteur dans la flamme.

Les résultats obtenus lors de nos travaux peuvent être mis en lien avec certains résultats issus de la littérature et présentés au Chapitre I.3. Nous avons observé expérimentalement que ces jeunes suies, présentent une évolution des courbes de fluence, pouvant être en partie lié à une modification de la fonction d'absorption des suies  $E(m)$ . Ce phénomène inhabituel pourrait être lié aux observations spectroscopiques faites dans la zone de nucléation par D'Alessio et Bruno. Les entités étudiées au cours de cette thèse pourraient donc s'apparenter aux NOCs décrits par ces auteurs.

Dans leurs travaux, d'Abid et al. [67] et Maricq [68] ont observés par DMA des distributions bimodales en taille des particules avec un premier mode centré aux alentours de 5 nm et un second centré vers 20 nm. Dans les flammes présentant une distribution de taille particulière bimodale, il s'avère que le signal LII sera très sensible au mode le plus important. En effet, le signal d'incandescence est dépendant du volume de la particule et dans le cas d'une distribution bimodale, rendra compte du mode de taille le plus élevé. Ainsi la contribution du premier mode est faible. Cependant dans le cas de flammes de nucléation (ou dans la zone de formation des nucléis pour les autres flammes) où un seul type de particules semble formé, les particules analysées dans cette thèse pourraient correspondre à celles possédant un diamètre correspondant au premier mode observé par ces équipes. Cette hypothèse rejoint les observations de Stirn et al. [82]. Selon ces auteurs la technique LII n'est pas adaptée pour distinguer dans le cas d'une distribution bimodale les plus petites particules observables par SMPS ou PIAMS. Ainsi les jeunes suies mesurées dans nos travaux par LII dans les flammes de nucléation pourraient aussi correspondre aux petites particules nommées « soot precursors », attribué aux particules du premier des modes observés par DMA. Par ailleurs, le mode de distribution en taille centrée à 2 nm, trouvé comme constant avec la hauteur dans la flamme, est d'une taille similaire à celle évaluée par le modèle de nos plus petites particules incandescentes.

Ces petites particules pourraient également être liées à celle détectées par HIM par Chenk et al. [54]. Ces auteurs ont d'ailleurs observé des inhomogénéités structurales et de compositions chimiques de particules jusque 5 nm de diamètre, qui pourraient être à l'origine des variations des propriétés optiques observées.

La mise en évidence de ces plus petites particules incandescentes, initiée dans le cadre de la thèse de M. Wartel [167], s'est considérablement intensifiée dans le cadre de cette thèse. D'une part, il est mis en évidence que ces particules émettent bien un signal incandescent, grâce à l'analyse des spectres d'émission. De plus, il a été possible par modélisation des signaux de décroissances temporelles LII d'évaluer la taille des suies naissantes dans des flammes, qui est de l'ordre du nanomètre. Enfin, ces travaux ont mis en évidence pour la première fois l'existence de « flammes de nucléation », sans croissance des particules générées, pour des conditions de combustible et de pression diverses. L'établissement de conditions de flammes de nucléation, « au caractère universel » peut offrir de nouvelles opportunités pour l'étude du processus de nucléation. Entre autres, elles pourraient permettre d'optimiser la modélisation cinétique de suies en ajustant notamment le paramètre  $\alpha$  représentant la fraction de surface de suie réactive disponible pour les réactions. Sa détermination est surtout empirique et est une importante source d'incertitudes bien que les études dédiées proposent des valeurs dépendant des conditions de flamme et de température [3] [217] [218] [219]. En effet, le taux de nucléation mis en jeu dans la plupart des modèles est généralement estimé de façon arbitraire, car la détermination de ce paramètre est difficilement déterminable expérimentalement.

### 3. Méthodologie d'obtention des profils quantifiés de HAPs par LIF en jet froid

L'étude d'aromatiques précurseurs des particules de suie a été effectuée dans le cas de nos flammes basse-pression de méthane et notamment dans la flamme dite de « nucléation » qui pourrait offrir des informations spécifiques sur la formation des nucléis.

Cependant afin de s'assurer de la mesure spécifique et quantitative du composé étudié, un protocole a été adapté pour chacun des aromatiques. Tout d'abord, il s'agit d'obtenir les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence des composés purs dans nos conditions de jet supersonique et de les confronter aux spectres des espèces prélevées en condition de flamme. Après s'être assuré de la sélectivité des mesures, un profil de concentration relatif de l'espèce (intensité du signal de fluorescence recueilli pour diverses hauteurs dans la flamme) peut être obtenu. Ce profil est ensuite calibré en fraction molaire à une hauteur donnée de prélèvement, généralement au pic de concentration dans la zone réactive entre 8 et 12 mm, dans la flamme la plus riche ( $\phi = 2,32$ ) par la méthode des ajouts dosés (présentée Chapitre IV.3). Les profils de concentration relative des autres flammes sont ensuite calibrés en fraction molaire par rapport à ce profil de référence.

#### 3.1. Conditions expérimentales

Le choix de la longueur d'onde d'excitation des espèces a fait l'objet d'un compromis entre sélectivité et sensibilité. Ainsi pour le naphthalène, présent en quantité suffisamment importante, la transition  $S_1 \leftarrow S_0 \overline{8_0^1}$  autour de 308 nm peu intense, a été retenue du fait de l'absence d'interférences avec d'autres espèces absorbantes dans cette gamme de longueurs d'onde et de la bonne résolution spectrale caractéristique des transitions de type  $S_1 \leftarrow S_0$ . Pour les autres aromatiques, en concentration moins importante de plusieurs ordres de grandeur, notre choix s'est porté sur des transitions d'ordre supérieure afin d'augmenter la sensibilité des mesures, car elles possèdent des sections efficaces d'absorption plus importantes. Ainsi le fluoranthène a été excité autour de 281 nm ( $S_4 \leftarrow S_0$ ) et le pyrène à 321 nm ( $S_2 \leftarrow S_0$ ). Notons par ailleurs que le choix de ces transitions est également lié à la disponibilité de données spectroscopiques en jet froid dans la littérature.

Les températures appliquées à la cellule génératrice d'aromatiques en phase vapeur, pour l'étude spectroscopique des espèces, ont été déterminées grâce aux données de pression

de vapeur saturante, présentées Chapitre IV.3.3, de manière à obtenir un signal LIF mesurable et dans des concentrations en HAPs proches des valeurs attendues dans la flamme. Précisons qu'afin d'éviter tout problème de condensation avant la détente des gaz dans le jet, nous avons appliqué un gradient de température croissant le long de la ligne de transport des espèces depuis la cellule chauffée jusqu'à l'orifice de la détente.

L'ensemble des conditions expérimentales utilisées pour l'étude des aromatiques est rassemblé dans le Tableau V-2.

Espèce sondée	Naphtalène	Pyrène	Fluoranthène	Benzo[e]pyrène
	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	(C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> )	(C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> )	(C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> )
Transition excitée	S <sub>1</sub> ← S <sub>0</sub> <sup>1</sup> <sub>0</sub>	S <sub>2</sub> ← S <sub>0</sub>	S <sub>4</sub> ← S <sub>0</sub>	S <sub>2</sub> ← S <sub>0</sub>
Longueur d'onde d'excitation	λ <sub>exc</sub> = 307,6 nm	λ <sub>exc</sub> = 321 nm	λ <sub>exc</sub> = 282 nm	λ <sub>exc</sub> = 319 nm
Colorant utilisé	Rh 640 + DCM dans EtOH	Rh 640 + DCM dans EtOH	Rh 510 + 540 dans EtOH Rh 590 dans MeOH	Rh 510, Rh 540, DCM dans EtOH
Réseau utilisé	300 tts/mm Blz 500 nm	300 tts/mm Blz 500 nm	300 tts/mm Blz 500 nm	300 tts/mm Blz 500 nm
Gamme spectrale d'émission de fluorescence	310 < λ <sub>em</sub> < 370	350 < λ <sub>em</sub> < 450	300 < λ <sub>em</sub> < 540	350 < λ <sub>em</sub> < 450
Gamme spectrale de collection de la fluorescence	320 < λ <sub>coll</sub> < 340	370 < λ <sub>coll</sub> < 390	430 < λ <sub>coll</sub> < 450	370 < λ <sub>coll</sub> < 390
Température initiale du jet (T <sub>0</sub> )	50 °C	100 °C	105 °C	140 °C
Température de la cellule (spectroscopie)	25 °C	50 °C	65 °C	120 °C
Température de la cellule (ajouts dosés)	0 °C	50 °C	50 °C	✗

Tableau V-2 : Conditions expérimentales d'étude des divers HAPs.

### **3.2. Etude spectroscopique du fluoranthène et du benzo[e]pyrène**

Le fluoranthène et le benzo[e]pyrène n'ayant jamais fait l'objet d'un travail dans nos conditions de jet supersonique, une étude spectroscopique spécifique leur a été dédiée. L'ensemble des spectres présentés a été corrigé grâce à la fonction de transmission obtenue expérimentalement afin de permettre une comparaison directe avec les données issues de la littérature.

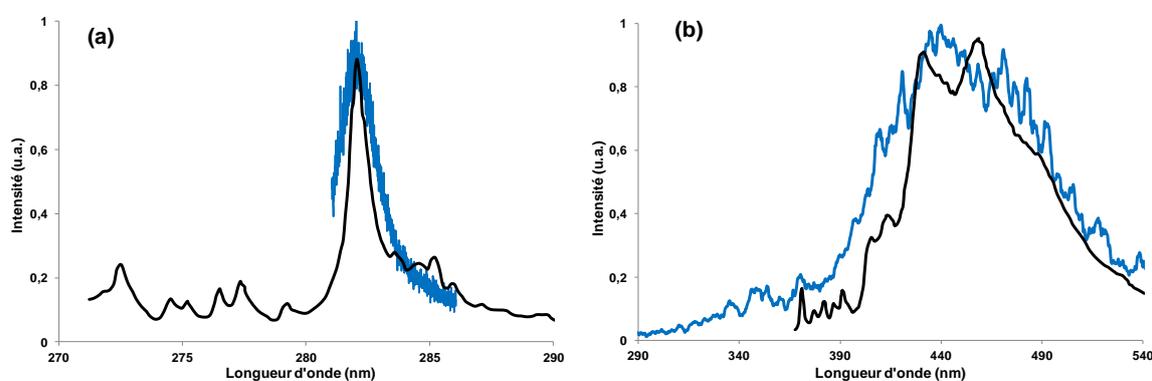
#### ***3.2.1 Fluoranthène***

Pour cette étude spectroscopique, la température de la cellule chauffée a été fixée à 65 °C, permettant l'obtention d'une pression de vapeur saturante  $P_{\text{vap, sat}} = 1,02 \cdot 10^{-3}$  torr. Soit pour une pression de 10 Torr en amont du jet, une fraction molaire de fluoranthène de 102 ppm.

Le spectre d'excitation du fluoranthène a été enregistré dans nos conditions expérimentales aux alentours de la transition S<sub>4</sub> ← S<sub>0</sub> entre 281 et 286 nm. Il nous est possible de comparer les résultats obtenus avec les travaux issus de la littérature, présentés au

Chapitre II.1.3.3. La Figure V-13 (a) présente la comparaison du spectre que nous avons obtenu à celui présenté par Ruth et Wick [112] en condition de jet supersonique. L'allure de la bande d'excitation est ainsi bien retranscrite. Cependant certaines structures fines comme celles présentes à 285 nm n'ont pu être observées, sans doute pour des raisons de sensibilité. De plus, les conditions expérimentales des travaux de Ruth et Wick favorisent un meilleur refroidissement de l'espèce au sein du jet (pression initiale de 750 torr et diamètre d'orifice de 120  $\mu\text{m}$ ) en comparaison de nos conditions (pression initiale de 10 torr et diamètre d'orifice de 1 mm), ce qui peut aussi expliquer les différences spectrales observées.

Le spectre d'émission de fluorescence obtenu est comparé dans la Figure V-13 (b) aux travaux effectués par Philen et Hedges [115]. La gamme d'émission globale du fluoranthène est reproduite de manière correcte bien que certaines différences soit observables, notamment l'élargissement spectral entre 390 et 430 nm. Elles peuvent s'expliquer par la moins bonne résolution spectrale du dispositif dans notre cas, engendrant un élargissement du spectre de fluorescence recueilli et un moins bon rapport S/B. De plus, les conditions d'acquisition de ce spectre de fluorescence par Philen et Hedges (fluoranthène piégé dans une matrice EPA à 77 K) pourraient favoriser l'observation des structures aux alentours de 380 nm, en comparaison de nos conditions en jet supersonique.



**Figure V-13 : Comparaison des spectres expérimentaux (en bleu) aux données issues de la littérature (en noir). (a) Spectre d'excitation comparé aux travaux de Ruth et Wick [112], (b) spectre de fluorescence comparé aux travaux de Philen et Hedges [115].**

Les travaux de Philen et Hedges, ont par ailleurs motivé une étude spectroscopique spécifique sur la double émission du fluoranthène, basé sur la différence de temps de vie de fluorescence émanent des états  $S_2$  ( $\tau_2$ ) et  $S_1$  ( $\tau_1$ ). En effet, les données disponibles dans la littérature sur les temps de vie de fluorescence du fluoranthène montrent une grande dispersion des mesures [115] [117], cependant ces travaux s'accordent sur un

temps de vie de fluorescence du fluoranthène très court, avec  $\tau_1 < \tau_2$ . Un schéma du principe de double fluorescence est présenté sur la Figure V-14.

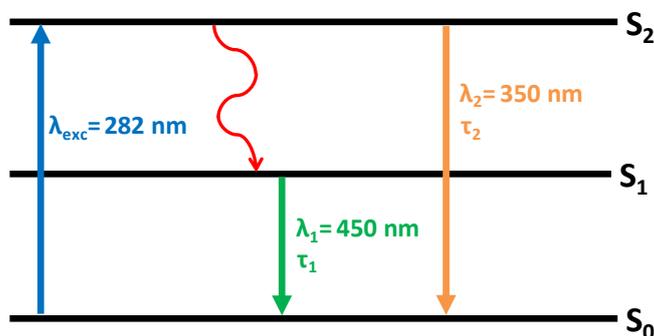


Figure V-14 : Schéma explicatif du principe de double émission de fluorescence du fluoranthène.

Ainsi, à l'instar de cette équipe nous avons recueilli le spectre de fluorescence pour divers délais après l'impulsion laser (jusque 30 ns) dans nos conditions standard de travail (pression amont de 10 torr). Les résultats obtenus sont compilés sur la Figure V-15.

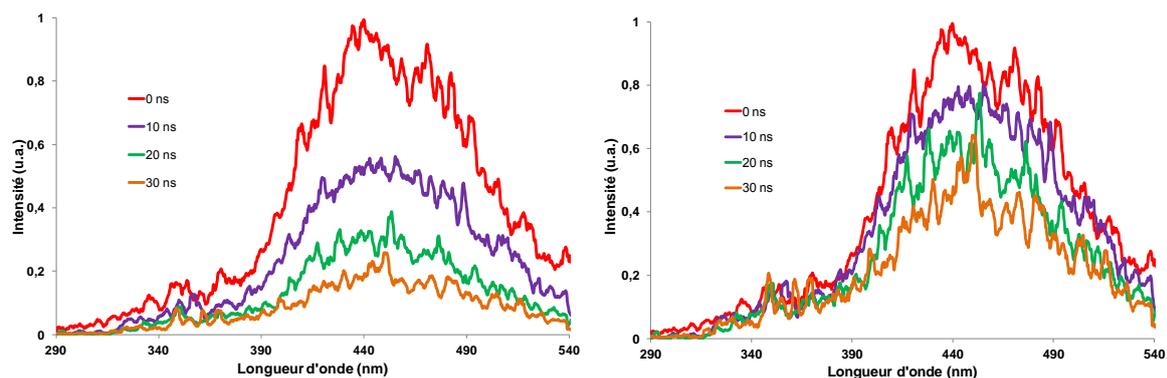
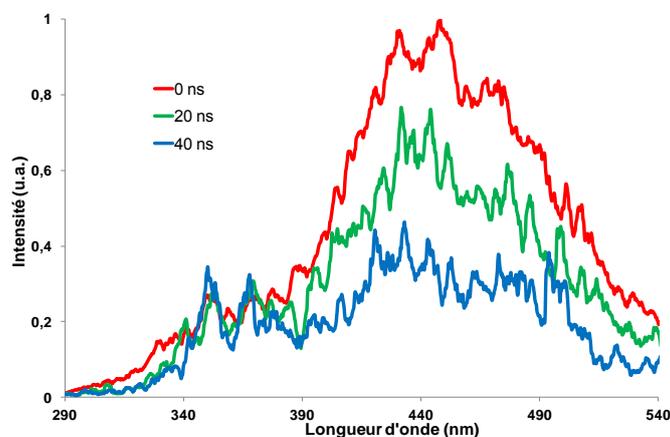


Figure V-15 : Spectre de fluorescence du fluoranthène pour divers délais après l'impulsion laser pour une pression initiale de 10 torr. On identifie l'émission la plus intense à 450 nm issue de  $S_1$  et une émission plus faible autour de 350 nm issue de  $S_2$ . A gauche signaux non normalisés, à droite signaux normalisés à 350 nm.

De manière générale, une diminution brutale du signal de fluorescence est observable sur l'ensemble du spectre lors d'un décalage temporel assez faible (quelques dizaines de nanosecondes), indiquant un temps de vie de fluorescence du fluoranthène court. Cependant, par normalisation des signaux à 350 nm, nous pouvons noter une diminution plus importante du signal entre 390 et 540nm (émission provenant de l'état  $S_1$ ) comparé à 350 nm (transition  $S_2 \rightarrow S_0$ ). Ces résultats corroborent ceux obtenus par Philen et Hedges, qui proposent un temps de vie de fluorescence plus long pour l'émission issue de  $S_2$ .

Pour augmenter la précision des mesures, une expérimentation supplémentaire a été effectuée en supprimant la dilution du gaz injecté dans l'enceinte, passant d'une pression d'injection de 10 torr à 1,3 torr. Ainsi la concentration du fluoranthène envoyé est estimée à

780 ppm. La sensibilité du dispositif s'en trouve ainsi améliorée de manière significative passant d'une valeur du rapport S/N de 4 à 10. Ces nouveaux résultats sont présentés sur la Figure V-16.



*Figure V-16 : Spectre de fluorescence du fluoranthène normalisés à 350 nm pour divers délais d'acquisition après l'impulsion laser pour une pression initiale de 1,3 torr.*

L'effet est d'autant plus remarquable dans ces conditions expérimentales. De plus, la gamme de fluorescence issue de  $S_2$  est plus nettement marquée. On retrouve alors les bandes présentée par Philen et Hedges entre 370 et 390 nm, avec des bandes supplémentaires dans nos conditions à des longueurs d'onde légèrement inférieures (jusque 340 nm).

L'analyse des décroissances temporelles de fluorescence aux deux longueurs d'onde de collection (350 nm et 440 nm) a permis la détermination de temps de vie de fluorescence. Ainsi nous avons déterminé un temps de vie de fluorescence de  $17 \pm 1$  ns autour de 440 nm. Concernant le signal collecté à 350 nm, celui-ci se caractérise par une biexponentielle comportant une composante courte de 13,5 ns et une composante longue de 50 ns. Cependant, pour obtenir la valeur exacte des temps de vie de fluorescence du fluoranthène, il serait nécessaire de déconvoluer le signal LIF de l'impulsion, ce qui n'a pas pu être réalisé dans le cadre de ce travail. Notons que la valeur de temps de vie de fluorescence obtenue à 440 nm ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) est proche du temps de vie naturel du fluoranthène indiquée Berlman et al. [113] de 16,4 ns.

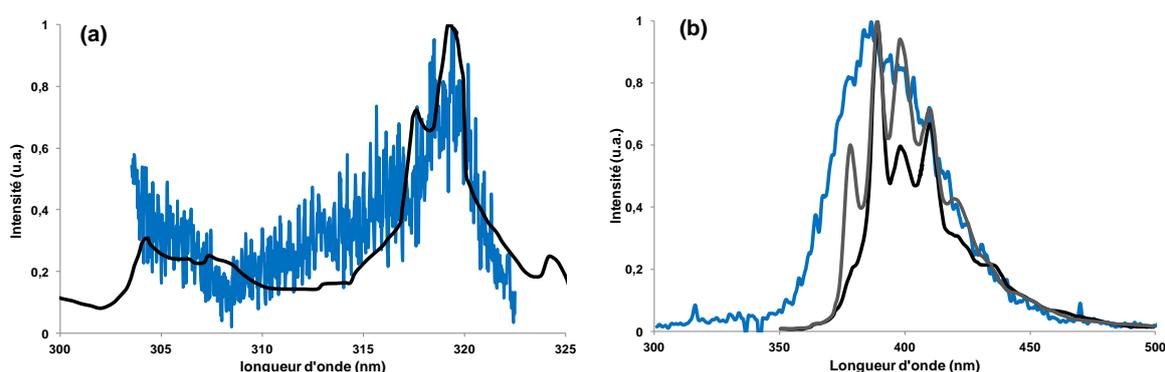
### **3.2.2 Benzo[e]pyrène**

En l'absence de données sur les spectres d'excitation et de fluorescence du benzo[e]pyrène en phase gazeuse, une étude spectroscopique a également été nécessaire afin de caractériser les transitions potentiellement exploitables pour la mesure de ce composé. Pour ce travail une large gamme de longueurs d'onde d'excitation a été balayée entre 303,5 et

322,5 nm au alentours de la transition  $S_2 \leftarrow S_0$ , grâce à l'emploi de plusieurs colorants laser. La cellule a été chauffée à une température de 120°C, permettant l'obtention d'une pression de vapeur saturante de  $6,2 \cdot 10^{-4}$  torr soit une concentration injectée de 62 ppm.

La Figure V-17(a) compare le spectre obtenu à celui présenté Nakhimovsky et al. [86] en solution. L'allure de la bande d'excitation coïncide bien avec le spectre issu de la littérature. La concentration pourtant importante laisse penser que la valeur élevée de cette limite est due à un rendement quantique de fluorescence faible en comparaison d'autres HAPs, ou une section efficace d'absorption moins favorable due à la chauffe importante du système et au refroidissement moins efficace au sein du jet.

Le spectre d'émission de fluorescence obtenu est comparé sur la Figure V-17(b) aux travaux effectués par Fioressi et Arce [120]. La gamme d'émission globale du benzo[e]pyrène est reproduite de manière correcte. Comme dans le cas du fluoranthène, la dégradation spectrale (absence de structures apparentes) peut être attribuée au réseau utilisé.



*Figure V-17 : Comparaison des spectres expérimentaux (en bleu) aux données issues de la littérature (en noir et gris). (a) Spectre d'excitation comparé au spectre publié par Nakhimovsky et al. [86], (b) spectre de fluorescence comparé aux travaux de Fioressi et Arce [120] dans l'hexane (noir) et le méthanol (gris).*

L'analyse des décroissances temporelles permet la détermination d'un temps de vie de fluorescence de 180 ns. Nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature permettant de confronter notre valeur mesurée, la totalité des travaux sur le benzo[e]pyrène ayant été effectuée en solution, influant fortement, par affinité polaire, sur les temps de vie de fluorescence mesurés.

### **3.3. Validation de la sélectivité de la méthode**

Afin de vérifier la sélectivité du dispositif, nous avons comparé les spectres d'excitation et d'émission des composés purs à ceux réalisés en condition de prélèvement dans la flamme à une hauteur de 40 mm. A cette hauteur, les concentrations en HAPs sont les

plus importantes. Ainsi la concordance du spectre du composé pur et du spectre obtenu en condition de flamme, sans observation d'interférences provenant de l'émission d'autres HAPs, permet de s'assurer d'une mesure sélective en tout point de la flamme. L'influence de la température initiale du jet supersonique sur le refroidissement et donc la résolution des spectres nécessite l'application d'une température identique en condition d'injection du composé pur ou de l'espèce prélevée dans la flamme.

Les comparaisons des spectres obtenus pour le naphthalène, le pyrène et le fluoranthène sont présentées sur la Figure V-18:

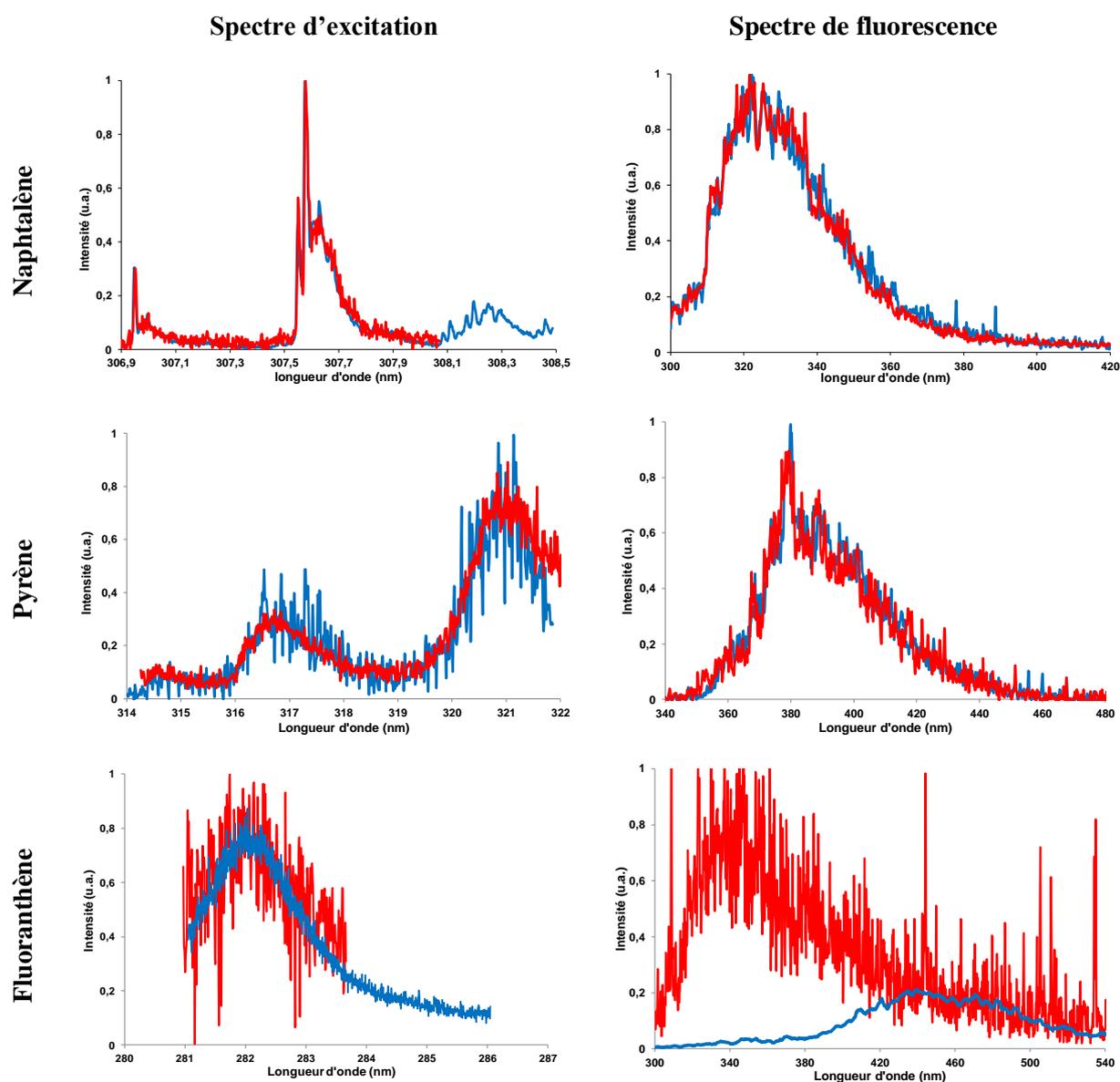
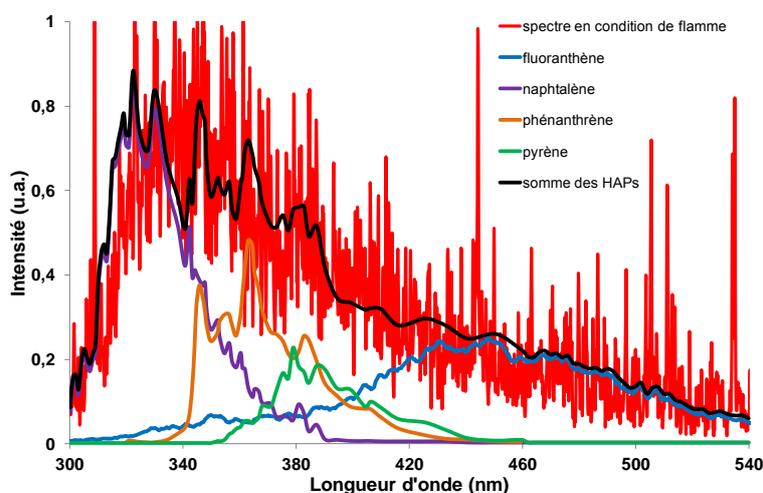


Figure V-18 : Confrontation des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence du naphthalène, pyrène et fluoranthène entre le composé pur (en bleu) et le composé prélevé dans la flamme (en rouge).

La très bonne concordance des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence dans le cas du naphthalène et du pyrène permettent de s'assurer de la sélectivité de la méthode en condition de flamme. Pour le cas du fluoranthène on observe une bonne concordance des spectres d'excitation, malgré un moins bon rapport S/B en condition de flamme. En revanche l'aspect des spectres de fluorescence entre le composé pur et le prélèvement en flamme montre des différences importantes. La Figure V-19 présente une reconstitution du spectre de fluorescence issu de la flamme à partir des spectres de fluorescence de divers aromatiques présents en quantité non négligeable.



*Figure V-19 : Reconstitution du spectre d'émission de fluorescence de la flamme, après excitation à 282 nm, grâce aux spectres d'émission de divers HAPs.*

Il s'avère que la longueur d'onde d'excitation de 282 nm utilisée pour l'obtention du spectre d'émission est absorbée par de nombreux HAPs présents en quantité non négligeable dans la flamme. En se basant sur les spectres d'absorption fournis par Nakhimovsky et al. [86] pour connaître les espèces pouvant être excitées à cette longueur d'onde, à savoir le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène, on peut ainsi reconstruire un spectre global d'émission s'approchant de notre spectre expérimental. Cette reconstruction est purement qualitative car il serait trop complexe de prendre en compte quantitativement un certain nombre de paramètres tels que la concentration des composés présents dans la flamme, leurs sections efficaces d'absorption ou leurs rendements quantiques de fluorescence. Cependant, on peut noter l'absence évidente d'espèces fluorescentes interférentes avec le fluoranthène dans la gamme de longueur d'onde sélectionnée pour la mesure des profils entre 430 et 450nm.

Afin de valider définitivement l'aspect sélectif de la méthode pour la mesure du fluoranthène, nous avons effectué une comparaison des signaux temporels de fluorescence de

différents HAPs. Le fluoranthène possède la spécificité d'avoir un temps de fluorescence extrêmement court, beaucoup plus court que celui des autres aromatiques. Pour illustrer ces propos la Figure V-20(a) présente les signaux temporels de fluorescence des quatre HAPs étudiés. Les signaux présentés ont tous été mesurés en condition de prélèvement dans la flamme, mis à part pour le cas du benzo[e]pyrène (composé pur). La Figure V-20(b) présente la comparaison du signal de décroissance temporelle du fluoranthène injecté pur (en bleu) et prélevé dans la flamme (en rouge). Ainsi, la mesure du temps de vie de fluorescence du signal à 440 nm nous permet d'affirmer que ce signal provient bien de la LIF du fluoranthène formé dans la flamme.

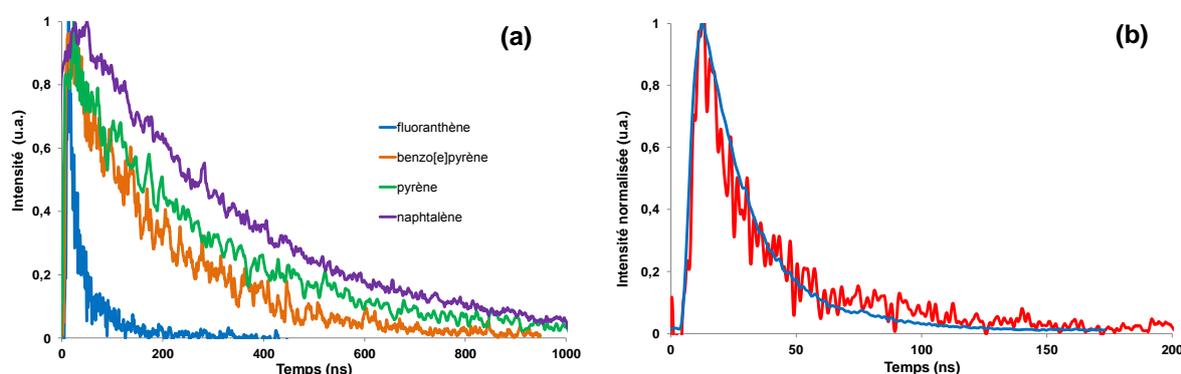


Figure V-20 : (a) : Comparaison des signaux de décroissances temporelles LIF des quatre aromatiques de notre étude. (b) Comparaison des signaux de décroissances temporelles LIF du fluoranthène pur (en bleu) et issu du prélèvement dans la flamme (en rouge) détectés à 440 nm.

Concernant l'analyse du benzo[e]pyrène aucun signal n'a pu être détecté dans la flamme. La non-détection de ce composé peut être due à une concentration inférieure au seuil de détection de notre dispositif. La faible quantité de l'espèce pourrait aussi s'expliquer par une formation défavorable de cet aromatique à cinq cycles en comparaison d'autres HAPs.

### **3.4. Calibrage des signaux et obtention des profils expérimentaux**

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les profils relatifs des divers HAPs sont obtenus par mesure de l'intensité du signal de fluorescence recueilli en fonction de la hauteur de prélèvement par rapport au poreux. Ce profil est ensuite calibré pour une certaine hauteur de prélèvement dans la flamme de richesse  $\phi = 2,32$ , correspondant généralement au maximum de concentration ou au plateau du profil de concentration afin de minimiser les incertitudes de mesure. La reproductibilité des mesures est en effet bien meilleure sur le pic que dans les zones de fort gradient de concentration. Cette quantification est effectuée grâce à la méthode des ajouts dosés présentée Chapitre IV.3. La concentration des espèces dans les autres flammes est obtenue par comparaison des intensités des signaux de fluorescence au pic

du profil, mis à part pour le fluoranthène et le pyrène dans le cas de la flamme de richesse  $\phi = 1,95$  où cette comparaison est effectuée sur le plateau de concentration autour de 32 mm.

Le débit des gaz prélevés par la microsonde a pu être déterminé expérimentalement de manière précise égale à 130 mL/min. A ce flux, nous avons ajouté un flux de HAPs gazeux dilués dans l'azote de 20mL/min. La détermination de la concentration absolue des HAPS prélevés dans la flamme repose sur la valeur de la pression de vapeur du HAP générée dans la cellule. Il est donc important de s'assurer que la globalité de la vapeur générée dans la cellule est emportée par le flux de gaz porteur pour quantifier de manière précise l'espèce dans la flamme. Pour cela, un faible débit de N<sub>2</sub> de l'ordre de quelques mL/min doit être utilisé afin que le temps de séjour du gaz porteur dans la cellule contenant le HAP soit suffisant. La détermination de cette gamme de débit a fait l'objet d'un travail spécifique dans le cadre d'une thèse précédente [167]. Ainsi, un débit variant entre 0 et 10 mL/min a été appliqué en amont de la cellule et, un second régulateur de débit massique a été installé en parallèle afin d'obtenir un débit de 20 mL/min et de permettre ainsi la génération de concentrations variables.

Pour la mesure de composés mi-lourds comme le pyrène ou le fluoranthène, il est nécessaire de chauffer la cellule aux alentours de 50 à 65°C pour obtenir une pression de vapeur suffisante pour réaliser nos mesures. En revanche dans le cas du naphtalène qui possède une pression de vapeur beaucoup plus importante, nous avons mis en place un bain de glace, pour permettre un refroidissement à une température stable de 0°C afin de limiter la pression de vapeur de ce composé pour le calibrage de nos mesures.

La droite obtenue sur le graphique suite aux ajouts dosés successifs nous permet d'obtenir la valeur de  $X_{i,flamme}$ . Après avoir corrigé cette valeur de l'effet de dilution dû à ces ajouts, nous pouvons remonter à la concentration réelle du HAP dans la flamme grâce à la l'Equation IV.27 correspondant à  $X_{i,flamme,0} = X_{i,flamme} \cdot \frac{D_{total}}{D_{prélèvement}}$ .

La Figure V-21 présente les droites de calibrage obtenues pour le cas du naphtalène, du pyrène et du fluoranthène. Les points en rouges représentent la valeur du signal de LIF des espèces prélevées dans la flamme avec dilution et sans ajouts. Les points en bleu correspondent à l'intensité de signal LIF équivalent à l'espèce prélevée en flamme à laquelle s'ajoute l'intensité du signal lié à l'ajout.

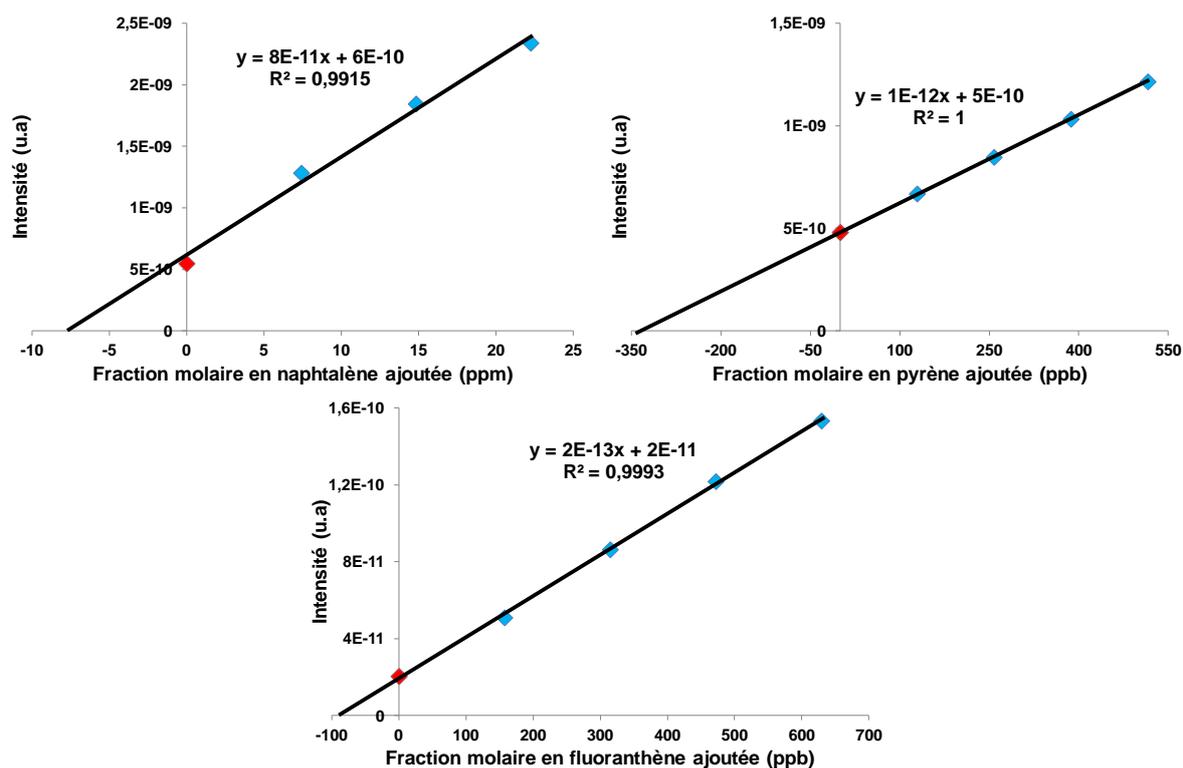


Figure V-21 : Courbes d'étalonnage par méthode des ajouts dosés pour la quantification des HAPs dans la flamme de richesse  $\phi=2,32$ .

L'incertitude sur la mesure de la fraction molaire provient essentiellement de la variation du débit de prélèvement au cours du temps, suite à l'obstruction progressive de la microsonde par les particules de suie. La valeur du ratio  $D_{\text{prélèvement}}/D_{\text{total}}$  peut varier de  $\pm 5\%$  lors de l'étalonnage, entraînant une incertitude sur la mesure de  $\pm 5\%$ .

L'ensemble des conditions expérimentales pour la quantification et les concentrations déterminées est présenté sur le Tableau V-3.

Espèce	Température de la cellule	Pression de vapeur	Hauteur de prélèvement	Concentration mesurée
Naphtalène	0°C	$5,56 \cdot 10^{-3}$ torr	8 mm	10,7 ppm
Pyrène	50°C	$9,6710^{-5}$ torr	10 mm	390 ppb
Fluoranthène	50°C	$1,1810^{-4}$ torr	11 mm	104 ppb

Tableau V-3 : Récapitulatif des conditions expérimentales et résultats obtenus pour la calibration des espèces par la méthode des ajouts dosés.

## 4. Résultats et analyse

L'ensemble des profils quantifiés des trois espèces obtenus expérimentalement dans les trois flammes est regroupé sur la Figure V-22.

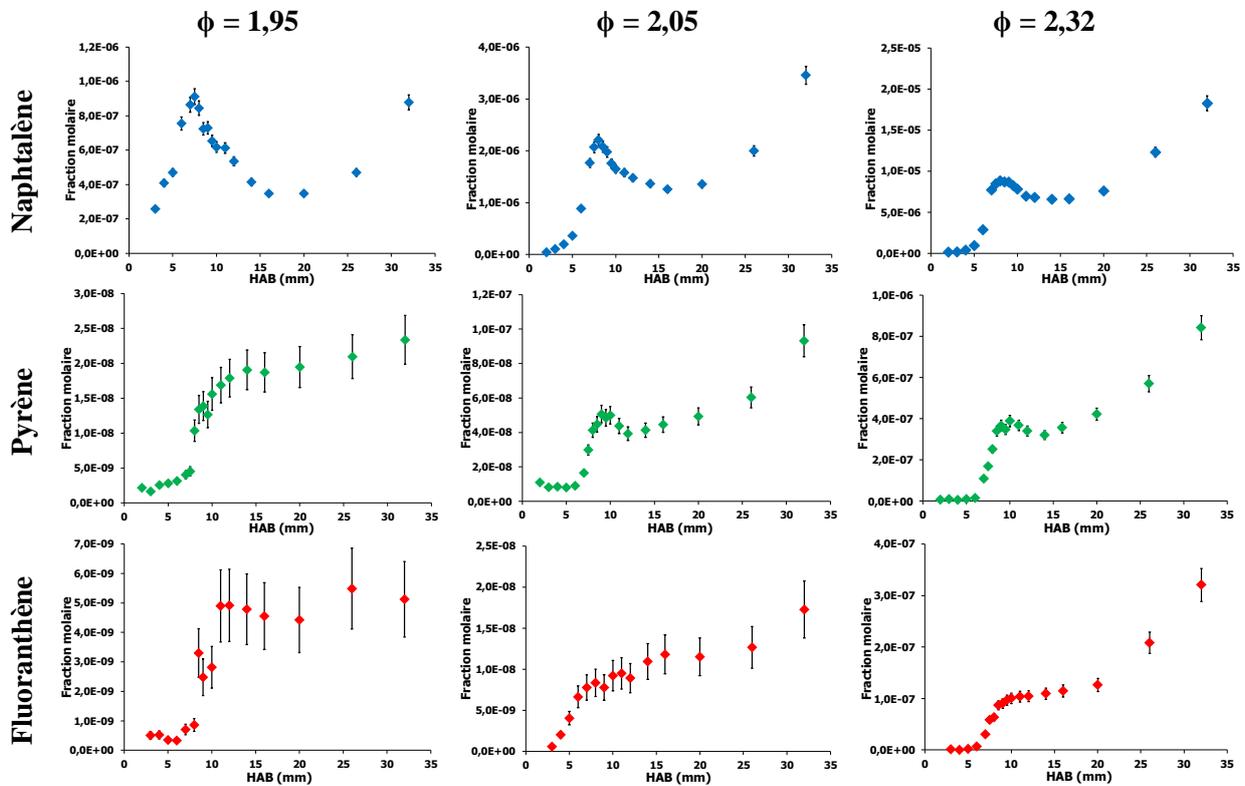


Figure V-22 : Profils quantifiés du naphthalène, pyrène et fluoranthène obtenus dans les flammes étudiées.

Les barres d'erreurs présentées sur les divers graphiques correspondent aux écarts-types expérimentaux estimés pour les diverses flammes, dus aux fluctuations des intensités de signaux recueillies lors de l'obtention des profils, regroupées sur le Tableau V-4. A ces erreurs doivent se rajouter l'incertitude précédente sur la valeur de la quantification du profil.

Incertitude (%)	Naphtalène	Pyrène	Fluoranthène
$\phi = 2,32$	$\pm 5$	$\pm 7$	$\pm 10$
$\phi = 2,05$	$\pm 5$	$\pm 10$	$\pm 20$
$\phi = 1,95$	$\pm 5$	$\pm 15$	$\pm 25$

Tableau V-4 : Incertitudes relatives (en %) estimées pour la mesure des profils des aromatiques.

On observe une diminution drastique de la quantité des HAPs formés lorsque le nombre de cycles aromatiques augmente. Ainsi la concentration du pyrène (4 cycles aromatiques péricondensés) est de deux ordres de grandeur inférieure à celle du naphthalène (deux cycles benzéniques péricondensés) dans la flamme de référence ( $\phi = 2,32$ ) au pic de concentration. Cet écart est d'autant plus important que la richesse diminue. A contrario, le rapport de concentration entre le pyrène et le fluoranthène semble constant suivant les conditions de flammes et égal à 4 en faveur du pyrène. Ces résultats sont en accord avec divers travaux dans la littérature effectué par GCMS qui montrent une prédominance de la concentration de pyrène par rapport à celle du fluoranthène. Nous pouvons citer les travaux de Petrarca et Marconi [220] qui observent un rapport  $[pyrène]/[fluoranthène] \approx 2$  dans une flamme de diffusion de n-heptane, de Tregrossi et al. [221] avec un rapport 1,5 dans des flammes riches de prémélange de benzène à pression atmosphérique ou encore ceux de Melton et al. [187] qui montrent dans des flammes atmosphérique de prémélange d'éthane un rapport 3, et de 2,5 dans des flammes atmosphériques de prémélange de méthane [222]. Sanchez et al. ont quant à eux étudié la pyrolyse de l'acétylène dans un domaine de température allant de 973 K à 1323 K. Leur étude montre que le rapport de concentration entre pyrène et fluoranthène est constant sur cette gamme de température à une valeur de 1,3.

A partir de ces profils mesurés dans les différentes flammes, il est possible de déterminer la dépendance de la concentration de l'espèce formée au facteur de richesse, suivant les lois empiriques proposées par Melton et al. [222] [187] qui décrit que la fraction molaire maximale est reliée à la richesse suivant la relation :

$$X_i^{max} = A_i \cdot \phi^{n_i} \quad \text{Equation V.1}$$

Ils proposent aussi une dépendance de la fraction volumique maximale de la forme :

$$f_v^\infty = A_i \cdot \phi^{n_i} \quad \text{Equation V.2}$$

Où  $n_i$  est dans la suite noté exposant.

La Figure V-23 représente l'évolution de la fraction molaire maximale (pic de concentration dans la zone réactive de la flamme) des trois aromatiques et de la fraction volumique de suies en fonction de la richesse (valeur prise à HAB=32 mm, dans les gaz brûlés). Pour ce dernier cas les fractions volumiques obtenues expérimentalement par LII ont été calibrés en valeur absolue d'après la valeur obtenue par Cavity Ring Down Spectroscopy dans la flamme de référence ( $\phi=2,32$ ) par Desgroux et al. [200].

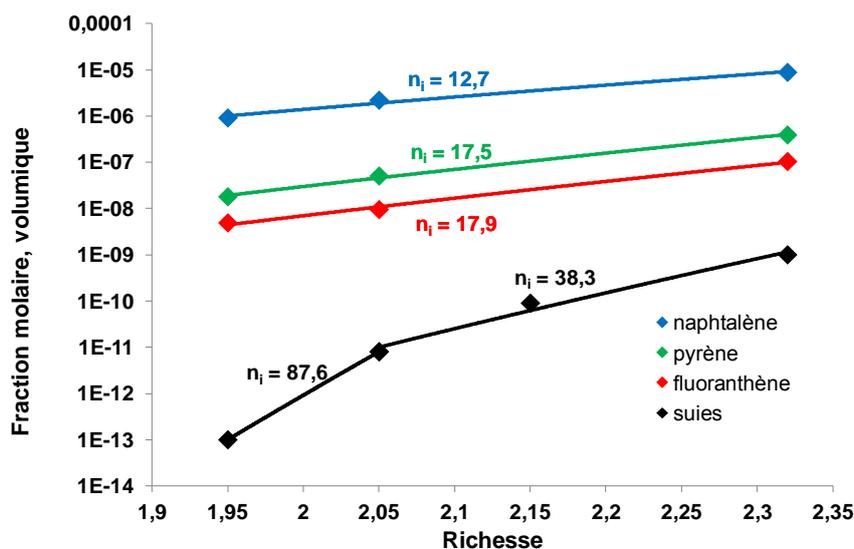
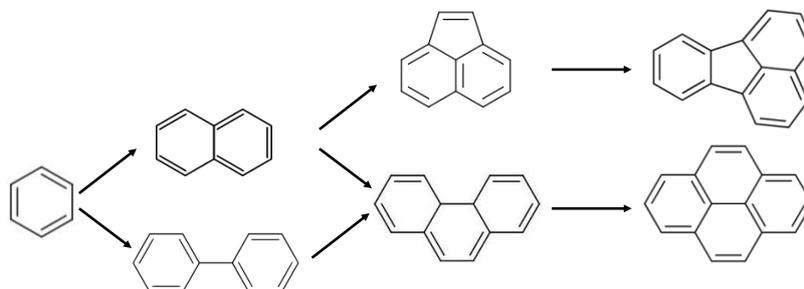


Figure V-23 : Evolution de la fraction molaire maximale du naphthalène, pyrène et fluoranthène et de la fraction volumique de suie maximale en condition de flamme en fonction de la richesse à une pression  $P=200$  torr.

Melton et al. déterminent dans les flammes atmosphériques de méthane un exposant  $n$  pour la fraction volumique de suie  $f_v$  en fonction de la richesse égal à 13. Cependant, cette loi empirique ne s'applique pas dans notre étude. En effet, l'évolution de la fraction volumique peut être décomposée en deux zones. Une première zone entre les richesses  $\phi=1,95$  et  $\phi=2,05$ , où l'on observe une augmentation très sensible de la fraction volumique avec la richesse (facteur de sensibilité de 87,6) et où prédomine le processus de nucléation ; et une seconde zone entre  $\phi=2,05$  et  $\phi=2,32$  où prédomine le processus de croissance des suies, avec une sensibilité plus faible de la fraction volumique à la richesse (facteur de 38,3). Quelle que soit la zone considérée, la valeur obtenue est cependant plus importante que celle déterminée par Melton et al. à pression atmosphérique.

Au pic de fraction molaire, nous trouvons expérimentalement des valeurs respectives des exposants de 12,7, 17,5 et 17,9 pour le naphthalène, le pyrène et le fluoranthène. Dans ce cas, ces valeurs sont légèrement supérieures à celles observées par Melton et al., toujours dans les flammes atmosphériques de méthane, avec respectivement 10,8, 13,2, 14,1. Ainsi l'évolution en concentration des aromatiques légers comme le naphthalène semble moins sensible à la richesse que pour des espèces plus lourdes (pyrène et fluoranthène). De plus, cette dépendance à la richesse est similaire pour ces deux derniers composés, ce qui implique une formation dans des proportions semblables quelles que soient les conditions de richesse fixées. Comme le présente la Figure V-24, le pyrène et le fluoranthène sont formés, d'après le mécanisme HACA, à partir du naphthalène, après formation d'un aromatique intermédiaire (acénaphtylène pour le fluoranthène et phénanthrène pour le pyrène). Ce mécanisme propose

par ailleurs une seconde voie de formation du phénanthrène à partir du biphenyle. Les réactions mises en jeu pour la formation du pyrène et du fluoranthène pourraient expliquer la raison d'un facteur de sensibilité similaire pour ces deux espèces avec la richesse. Cependant un travail de modélisation est nécessaire pour obtenir ces informations.



*Figure V-24 : Voies de formations principales proposées par le mécanisme HACA pour la formation du fluoranthène et du pyrène à partir du benzène.*

Dans leurs travaux, Ciajolo et al. [223] ont montré l'influence de la température sur le profil d'espèces par l'étude de trois flammes d'éthylène caractérisées par trois profils de température différents mais avec un ratio C/O identique (en jouant sur la vitesse des gaz). Ils ont ainsi pu observer que le benzène et les HAP sont totalement consommés dans la zone des gaz brûlés de la flamme la plus chaude alors que pour les deux autres une réaugmentation des HAP apparaît. La cinétique de formation et de consommation des HAPs est donc fortement influencée par ce paramètre. Une comparaison des profils d'une espèce entre deux flammes reste donc délicate en l'absence de mesure des profils de température.

Dans notre cas, les profils de température des flammes de richesse  $\phi=2,32$  et  $\phi=2,05$ , présentés sur la Figure V-25, ont été obtenus par TLAf [136]. Les profils sont d'allure similaire avec fort gradient jusqu'au pic de température dans la zone du front de flamme (5-6 mm) avant une légère diminution jusque dans les gaz brûlés. Les profils se différencient surtout dans les premières hauteurs de la flamme avec une température plus élevée de la flamme 2,05 (1860 K) en comparaison de celle de la flamme 2,32 (1800 K), ainsi qu'un décalage concernant la position du maximum de température. Dans les gaz brûlés, les températures atteintes sont similaires. Les différences de profils de température entre ces deux flammes restent donc assez minimes. Notons par ailleurs que les suies se forment bien en aval du pic de température dans toutes les flammes. Il s'avère que nous ne connaissons pas le profil de température de la flamme de richesse  $\phi=1,95$ . Cependant à la vue de ces observations, et afin de comparer les profils obtenus dans ces diverses flammes nous pouvons émettre l'hypothèse d'un profil de température semblable.

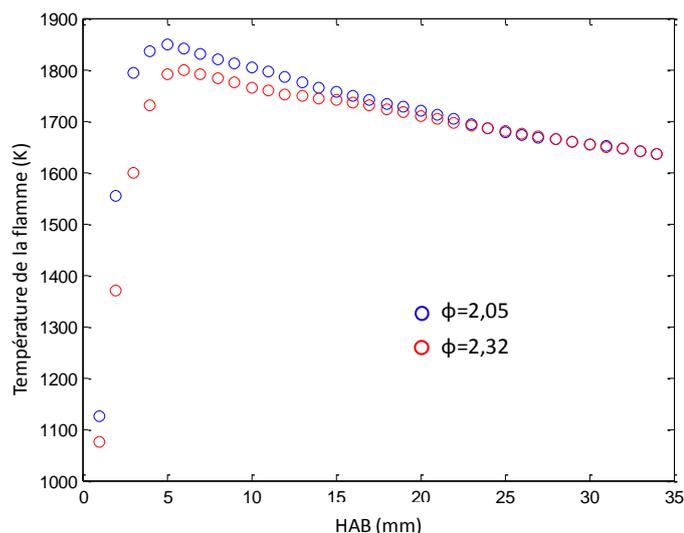


Figure V-25 : Profils de température de la flamme  $\phi=2,05$  (en bleu) et  $\phi=2,32$  (en rouge) obtenus par TLAF.

La Figure V-26 présente la synthèse des profils de fraction molaire des trois aromatiques étudiés et du profil de fraction volumique de suies pour la flamme de référence ( $\phi=2,32$  et  $P=200$  torr) et la flamme de nucléation ( $\phi=1,95$  et  $P=200$  torr).

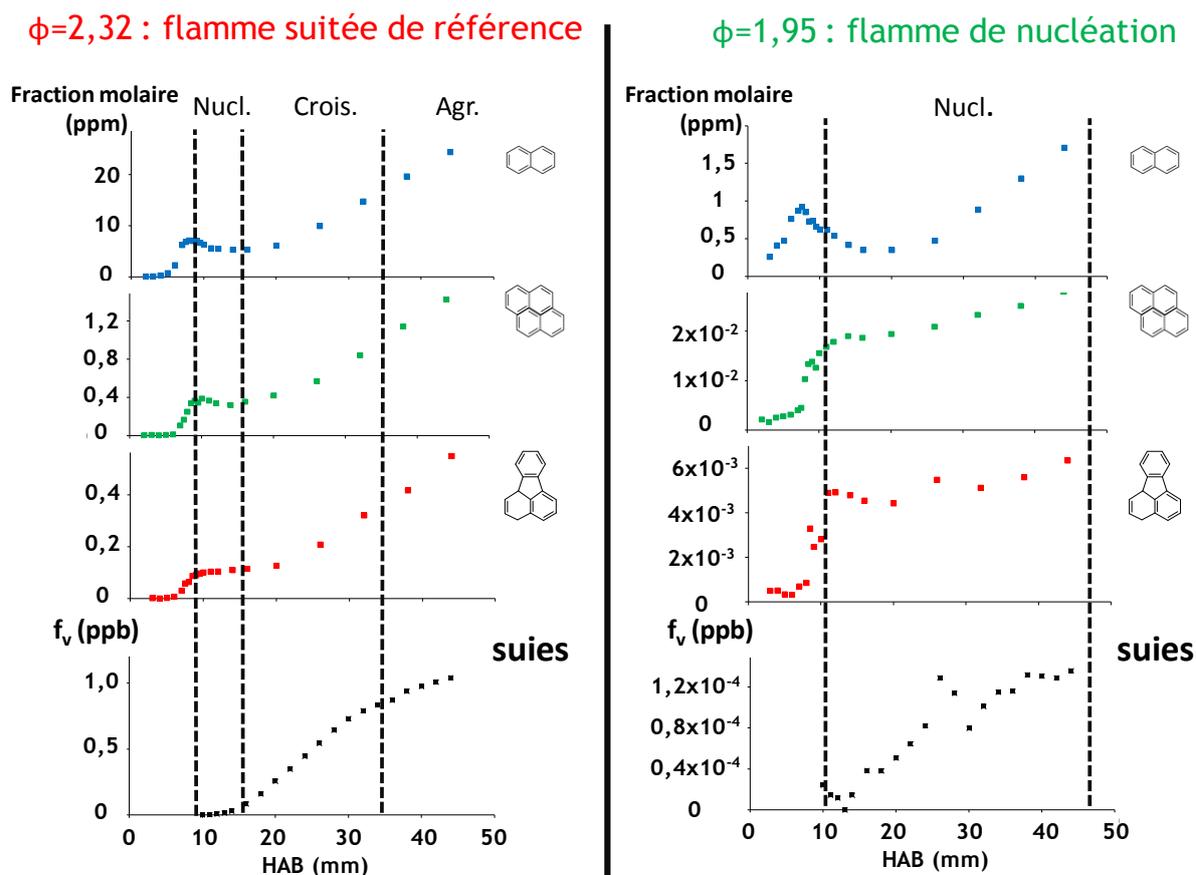


Figure V-26 : Profils expérimentaux du naphthalène, pyrène, fluoranthène et des suies pour les flammes de richesse  $\phi=2,32$  et  $\phi=1,95$ .

Si l'on étudie la flamme de référence de richesse  $\phi=2,32$ , on peut ainsi décrire quatre zones réactionnelles différentes :

1) La zone décrite jusque 10 mm caractérise la zone de formation des espèces aromatiques où une augmentation rapide des fractions molaires du naphthalène, pyrène et fluoranthène sont observables jusqu'à un pic de concentration en fin de cette zone. Par ailleurs, on observe que la fraction molaire maximale du naphthalène est atteinte à une plus faible hauteur dans la flamme en comparaison de l'apparition concomitante du fluoranthène et du pyrène. Cette observation permet la confirmation d'une voie de formation de ces deux aromatiques plus lourds à partir de plus légers comme le naphthalène.

2) La zone de nucléation des particules de suie est comprise entre 10 et 18 mm. Les fractions molaires des espèces aromatiques y diminuent lentement jusqu'à une valeur limite. C'est dans cette zone que l'on peut observer l'apparition des premiers signaux LII caractéristiques de la formation des premières particules de suie vers 12 mm, avant leur augmentation en nombre de manière exponentielle. La consommation de ces aromatiques peut permettre la formation d'aromatiques plus lourds ou la participation à la croissance de surface des particules de suie.

3) la zone de croissance des suies établie entre 18 et 34 mm montre une réaugmentation de la quantité de naphthalène, pyrène et fluoranthène. Elle caractérise la zone de croissance en taille des suies, observable par l'analyse des décroissances temporelles LII. L'augmentation du nombre de particules et de leurs tailles entraîne l'augmentation de la fraction volumique.

4) la dernière région présente sur le graphique et débutant à 34 mm correspond à la zone d'agrégation des suies. Elle peut se déterminer visuellement par une inflexion de la courbe de fraction volumique des suies. Les fractions molaires des espèces aromatiques continuent d'augmenter de manière rapide avec la participation notable de la diminution de la température de la flamme favorisant la formation de ces composés.

Si l'on étudie la flamme de nucléation ( $\phi=1,95$ ), la première zone, correspondant à la formation des HAPs est similaire au cas de la flamme de référence. Cependant, à partir de ce point, nous avons vu par incandescence induite par laser que les processus mis en jeu dans cette flamme divergent des conditions habituelles, par la formation de particules de suie sans croissance en taille. Ainsi, à partir de 10 mm la zone de la flamme n'est régie que par le seul

processus de nucléation et la fraction volumique des suies n'augmente que par augmentation du nombre de particules formées.

On observe que dans cette flamme le fluoranthène et le pyrène sont peu consommés. Leur profil est similaire à celui restreint à la zone de nucléation de la flamme de référence. De plus la forme identique des profils du pyrène et du fluoranthène semble indiquer que ces deux HAPs ont une réactivité similaire. Cependant, le naphthalène présente une plus forte consommation qu'à  $\phi=2,32$ . Une hypothèse expliquant cette observation serait qu'à contrario du naphthalène, dont la voie de consommation prédominante serait la formation d'aromatiques plus lourds, le pyrène et le fluoranthène contribuent en moindre importance à la formation de composés aromatiques à nombre de cycle supérieur. Ils pourraient donc être davantage impliqués dans la participation à la formation des nucléis de suie. Cependant seule la modélisation chimique des profils expérimentaux nous permettra d'obtenir de plus amples informations concernant les voies de consommation des ces HAPs et pourrait confirmer ou non cette hypothèse.

## Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons principalement mis en œuvre deux méthodes expérimentales de diagnostic laser, la LIF en jet froid et la LII, respectivement pour la mesure des HAPs et des particules de suie formées dans les flammes. Concernant la partie LIF en jet froid, en plus de son utilisation pour la mesure de HAPs, un certain nombre d'améliorations notoires ont été apportées au dispositif expérimental déjà en place au laboratoire. Ce travail a abouti à une augmentation sensible de la limite de détection du dispositif. Par ailleurs, un travail spécifique de spectroscopie sur des composés purs a également été réalisé. Celui-ci a permis de conforter et d'étendre notre base de spectres de HAPs mesurés en jet froid, notamment le fluoranthène et le benzo(e)pyrène. Ce travail a également montré les limites, en termes d'espèces mesurables, du dispositif dans sa configuration actuelle. En effet, la génération de HAPs lourds en phase vapeur, type benzo(e)pyrène et supérieurs, est rendue délicate du fait des températures élevées requises pour chauffer ces composés (en phase solide) afin d'obtenir une concentration suffisante pour être mesurable par LIF. Or de telles températures, supérieures à 120 °C, ne permettent plus un refroidissement optimal des espèces dans le jet et rendent donc difficile la mesure d'espèces de manière sélective. Par ailleurs, une chute de la sensibilité de la technique a été également montrée, concomitante au refroidissement moins efficace des espèces dans le jet.

Concernant les études réalisées dans des flammes, nous avons travaillé à la fois dans des flammes de méthane stabilisées à basse pression et des flammes d'éthylène à pression atmosphérique. Pour ce qui est du travail à basse pression, les mesures de profils de concentration d'espèces ont été réalisées dans des flammes à 200 torr et de richesse allant de 1,95 à 2,32. Trois espèces HAPs ont finalement été mesurées dans ces flammes, le naphthalène, le pyrène et son principal isomère le fluoranthène. La tentative de mesure du benzo(e)pyrène a quant à elle échoué, faute de sensibilité suffisante au regard de la très faible concentration de ce HAPs dans nos flammes (certainement inférieure au ppb). Les profils de fraction volumique de suie ont également été obtenus dans chacune de ces flammes. Une corrélation entre l'apparition des particules de suie et la zone de consommation des HAPs après leur pic de formation apparaît clairement sur les profils mesurés dans les différentes flammes et de manière encore plus évidente pour les composés mesurés les plus lourds (pyrène et fluoranthène).

En outre, un travail spécifique de caractérisation des signaux LII mesurés (décroissances temporelles, courbes de fluence...) a permis d'aboutir à la mise en évidence de flammes de nucléation, c'est-à-dire un type de flamme dans laquelle les particules de suie créées ne subissent pas d'augmentation en taille durant leur processus de formation. Un travail similaire a été réalisé dans des flammes d'éthylène à pression atmosphérique à l'Université de Lund en collaboration avec Per-Erik Bengtsson et Henrik Bladh. Nous avons ainsi pu montrer que l'existence de ces flammes de nucléation n'était pas liée à un type de combustible ni au fait de travailler à basse pression. Par ailleurs, grâce au modèle développé par nos collègues suédois, nous avons estimé que les particules naissantes formées dans les flammes de richesse élevée (sur les premiers millimètres au-dessus du poreux) et dans les flammes de nucléation (sur toute la hauteur de la flamme) étaient caractérisées par un diamètre similaire de l'ordre du nanomètre. Enfin, sur la base de ces travaux et notamment l'étude des courbes de fluence, il apparaît clairement que les particules naissantes ont des propriétés physico-chimiques très différentes de celles des particules de suie matures que l'on retrouve dans les gaz brûlés des flammes de plus haute richesse.

La mise en évidence des flammes de nucléation et des propriétés physico-chimiques particulières des entités chimiques à l'origine de la formation des particules primaires constitue un aboutissement important de ce travail de thèse. Nous pensons en effet que ces flammes suitées de part leur spécificité (formation de noyaux mais absence de croissance en taille par réaction de surface et coagulation) constituent un cas test unique et très pertinent pour la compréhension du processus de nucléation des particules de suie. Ainsi, il serait sans doute intéressant d'engager une série de mesures associant la LIF en jet froid (pour sa sensibilité et sa sélectivité) avec la spectrométrie de masse (pour la gamme de masses détectables) dans le but de caractériser un ensemble d'espèces gazeuses plus étendu susceptibles d'être à l'origine de la formation des premières particules de suie. Enfin, l'intérêt de ces flammes réside également dans la simplification qu'elles procurent pour la modélisation cinétique de la formation des particules de suie. En effet, l'absence observée de croissance en taille permet de s'affranchir de certains modules du code de simulation de formation des suies correspondant à la croissance de surface, la condensation et la coagulation, modules comportant de grandes incertitudes quant à la valeur de certains paramètres.

Les méthodes de diagnostics laser utilisées et développées durant cette thèse (notamment la LIF en jet froid), seront mises à profit dans le cadre d'une collaboration multi-partenaires dont l'IFPEN et les motoristes SNECMA et PSA au sein de l'ANR ASMAPE (modélisation avancée des suies pour les moteurs aéronautiques et à piston). Dans ce cadre, une thèse vient de débiter au laboratoire, dont l'objet concerne l'étude expérimentale de la formation des HAPs et des suies dans des flammes laminaires de carburants d'intérêt aéronautique et automobile. Ce travail aura pour objectif de fournir une base de données expérimentales conséquente pour la mise au point et le développement d'un modèle cinétique détaillé représentatif de la formation des particules de suie dans les processus de combustion d'intérêt aéronautique et automobile, avec un effort important sur la phase de nucléation. Dans cette perspective des flammes de nucléation feront l'objet d'études spécifiques.

Enfin, nous pensons également mettre à profit le dispositif de LIF en jet froid pour l'étude des produits de formation de la pyrolyse d'espèces hydrocarbonées (cyclopentène par exemple) en réacteur agité. La sensibilité de notre dispositif devrait en effet permettre la mesure quantitative d'espèces HAPs issus de cette pyrolyse comme le naphthalène l'anthracène, le phénanthrène, le pyrène et le fluoranthène. Ce travail est envisagé dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LRGP de Nancy.



## Références bibliographiques

- [1] T. Bond, S. Doherty, D. Fahley, P. Forster, T. Berntsen, B. DeAngelo, M. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P. Quinn, M. Sarofim, M. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S. Guttikunda, P. Hopke et al, «Bounding the role of black carbon in the climate system : A scientific assessment,» *Journal of Geophysical Research : Atmosphere*, vol. 118, pp. 5380-5552, 2013.
- [2] D. Shindell, J. Kuylenstierna, E. Vignati, R. Van Dingenen, M. Amann, Z. Klimont, S. Anenberg, N. Muller, G. Janssens-Maenhout, F. Raes, J. Schwartz, G. Faluvegi, L. Pozzoli, K. Kupiainen, L. Höglund-Isaksson, L. Emberson, D. Streets, V. Ramanathan et al, «Simultaneously mitigating near-term climate change and improving human health and food security,» *Science*, vol. 335, pp. 183-189, 2012.
- [3] J. Appel, H. Bockhorn et M. Frenklach, «Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons,» *Combustion and Flame*, vol. 121, pp. 122-136, 2000.
- [4] J. H. Seinfeld et S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, Wiley Edition, 2006.
- [5] A. Faccinetto, P. Desgroux, M. Ziskind, E. Therssen et C. Focsa, «High-sensitivity detection of polycyclic aromatic hydrocarbons absorbed onto soot particles using laser desorption/laser ionization/time-of-flight mass spectrometry : An approach studying the soot inception process in low-pressure flames,» *Combustion and Flame*, vol. 158, pp. 227-239, 2011.
- [6] S. Kook et L. M. Pickett, «Soot volume fraction and morphology of conventional and surrogate jet fuel sprays at 1000-K and 6.7-MPa ambient conditions,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, pp. 2911-2918, 2011.
- [7] C. M. Sorensen, «Light scattering by fractal aggregates : a review,» *Aerosol Science and Technology*, vol. 35, pp. 648-687, 2001.
- [8] M. Hofmann, B. F. Knock, T. Dreier, H. Jander et C. Schulz, «Laser-induced incandescence for soot-particle sizing at elevated pressure,» *Applied Physics B*, vol. 90, pp. 629-639, 2008.
- [9] J. Reinmann, S. A. Kuhlmann et S. Will, «2D aggregate sizing by combining laser-induced incandescence (LII) and elastic light scattering (ELS),» *Applied Physics B*, vol. 96, pp. 583-592,

2009.

- [10] B. J. Finlayson-Pitts et J. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments and Applications*, Academic Press, 2000.
- [11] H. Richter et J. B. Howard, «Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 26, pp. 565-608, 2006.
- [12] M. Frenklach, «Reaction mechanism of soot formation in flames,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, pp. 2028-2037, 2002.
- [13] C. S. Mc Enally, L. D. Pfefferle, B. Atakan et K. Kohse-Höinghaus, «Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames : Progress towards closing the fuel gap,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 32, pp. 247-294, 2006.
- [14] J. Cole, J. Bittner, J. Longwell et J. Howard, «Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames,» *Combustion and Flame*, vol. 56, pp. 51-70, 1984.
- [15] M. Frenklach et J. Warnatz, «Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame,» *Combustion Science and Technology*, vol. 51, pp. 265-283, 1987.
- [16] R. Tesner et S. Shurupov, «Soot formation from acetylene-benzene mixture,» *Combustion Science and Technology*, vol. 92, pp. 61-67, 1993.
- [17] J. D. Bittner et J. B. Howard, «Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame,» *18th Symposium on Combustion*, pp. 1105-1116, 1981.
- [18] H. Wang et M. Frenklach, «Calculations of rate coefficients for the chemically activated reactions of acetylene with vinylic and aromatic radicals,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 11465-11489, 1994.
- [19] P. Westmoreland, A. Dean, J. Howard et J. Longwell, «Forming benzene in flames by chemically activated isomerization,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, pp. 8171-8180, 1989.
- [20] J. A. Miller et C. F. Melius, «Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels,» *Combustion and Flame*, vol. 91, pp. 21-39, 1992.

- [21] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius et W. Tsang, «Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed propane flame,» *Combustion Science and Technology*, vol. 128, pp. 295-342, 1997.
- [22] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pitt et S. M. Senkan, «Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> cyclopentadienyl moiety,» *26th Symposium on Combustion*, pp. 685-692, 1996.
- [23] M. Frenklach et H. Wang, «Detailed modeling of soot particle nucleation and growth,» *23th Symposium on Combustion*, pp. 1559-1566, 1991.
- [24] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi et M. Koshi, «Role of phenyl radicals in the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons,» *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, pp. 2362-2369, 2008.
- [25] B. Shukla et M. Koshi, «A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 2427-2437, 2010.
- [26] B. Shukla, A. Miyoshi et M. Koshi, «Role of the methyl radicals in the growth of PAHs,» *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, vol. 21, pp. 531-544, 2010.
- [27] M. J. Castaldi, N. M. Marinov, C. F. Melius, J. Huang, S. M. Senkan, W. J. Pitt et C. K. Westbrook, «Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame,» *26th Symposium on Combustion*, pp. 693-702, 1996.
- [28] M. Braun-Unkloff, A. Chrysostomou, P. Franck, E. Gutheil, R. Lücknerath et W. Striker, «Experimental and numerical study on soot formation in laminar high-pressure flames,» *27th Symposium on Combustion*, pp. 1565-1572, 1998.
- [29] N. M. Marinov, W. J. Pittz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi et S. M. Senkan, «Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames,» *Combustion and Science Technology*, vol. 116/117, pp. 211-287, 1996.
- [30] S. E. Stein, J. A. Walker, M. M. Suryan et A. Fahr, «A new path to benzene in flames,» *23th Symposium on Combustion*, pp. 85-90, 1991.
- [31] A. D'Anna, G. Mazzotti et J. Kent, «Modeling of particulate formation in a coflowing diffusion flame,» *Combustion Science and Technology*, vol. 176, pp. 753-767, 2004.

- [32] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner et S. E. Stein, «Detailed kinetic modelling of soot formation in shocktube pyrolysis of acetylene,» *20th Symposium on Combustion*, pp. 887-901, 1985.
- [33] H. Wang, «Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, pp. 41-67, 2011.
- [34] K. H. Homann, «Fullerenes and soot formation-New pathways to large particles in flames,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, pp. 2434-2451, 1998.
- [35] A. Ciajolo, A. Tregrossi, R. Barbella, R. Ragucci, B. Apicella et M. D. Joannon, «The relation between ultraviolet-excited fluorescence spectroscopy and aromatic species formed in rich laminar ethylene flames,» *Combustion and Flame*, vol. 125, pp. 1225-1229, 2001.
- [36] A. Violi, A. Kubota, T. N. Truong, W. J. Pitz, K. Westbrook et F. Sarofim, «A fully integrated kinetic Monte Carlo/molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, pp. 2343-2349, 2001.
- [37] T. G. Benish, A. L. Lafeur, K. Taghiadeh et J. B. Howard, «C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and PAH soot growth reactants in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-air flames,» *26th Symposium on Combustion*, pp. 2319-2326, 1996.
- [38] H. Bockhorn, F. Fetting et A. Heddrich, «Investigation of particle inception in sooting premixed hydrocarbon oxygen low pressure flames,» *21st Symposium on Combustion*, pp. 1001-1012, 1986.
- [39] B. S. Haynes, H. Jander, H. Mätzing et H. G. Wagner, «The influence of gaseous additives on the formation of soot in premixed flames,» *19th Symposium on Combustion*, pp. 1379-1385, 1982.
- [40] R. L. Vander Wal et A. J. Tomasek, «Soot oxidation : dependence upon initial nanostructure,» *Combustion and Flame*, vol. 134, pp. 1-9, 2003.
- [41] B. R. Stanmore, J. F. Brilhac et P. Gilot, «The oxidation of soot : a review of experiments, mechanisms and models,» *Carbon*, vol. 39, pp. 2247-2268, 2001.
- [42] M. Balthasar, «Detailed soot modelling in laminar and turbulent reaction flows,» *Thèse de doctorat, Department of combustion Physics Lund Institute of Technology*, 2000.
- [43] G. Blanquart et H. Pitsch, «A joint volume-surface-hydrogen multi-variate model for soot formation,» chez *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles*, KIT Scientific

Publishing, 2007, pp. 437-463.

- [44] A. Faccinetto, High sensitivity detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons desorbed from soot particles using Laser Desorption/Laser Ionisation/Time-Of-Flight Mass Spectrometry. An approach for studying the soot growth process in flames, Université Lille 1, Sciences et Technologies: Thèse de doctorat, 2009.
- [45] S. E. Stein et A. Fahr, «High-temperature stabilities of hydrocarbons,» *Journal of Chemical Physics A*, vol. 89, pp. 3714-3725, 1985.
- [46] A. M. Cowperthwaite et S. H. Bauer, «Estimation of molecular parameters of C/H fragments,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 36, pp. 1743-1753, 1962.
- [47] R. E. Duff et S. H. Bauer, «Equilibrium composition of the C/H system at elevated temperatures,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 36, pp. 1754-1767, 1962.
- [48] J. Appel, H. Bockhorn et M. Wulkow, «A detailed numerical study of the evolution of soot particle size distributions in laminar premixed flames,» *Chemosphere*, vol. 42, pp. 635-645, 2001.
- [49] H. Sabbah, L. Biennier, S. J. Klippenstein, I. R. Sims et B. R. Rowe, «Exploring the role of PAHs in the formation of soot : pyrene dimerisation,» *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, pp. 2962-2967, 2010.
- [50] A. Raj, M. Sander, V. Janardhanan et M. Kraft, «A study on the coagulation of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters to determine their collision efficiency,» *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 523-534, 2010.
- [51] J. D. Herdman et J. H. Miller, «Intermolecular potential calculations for polynuclear aromatic hydrocarbon clusters,» *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, pp. 6249-6256, 2008.
- [52] P. Elvati et A. Violi, «Thermodynamics of poly-aromatic hydrocarbon clustering and the effects of substituted aliphatic chains,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, pp. 1837-1843, 2013.
- [53] R. A. Dobbins, R. A. Fletcher et H. C. Chang, «The evolution of soot precursors particles in a diffusion flame,» *Combustion and Flame*, vol. 115, pp. 285-298, 1998.
- [54] M. Schenk, S. Lied, H. Vieker, A. Beyer, A. Gölzhäuser, H. Wang et K.-H. K., «Imaging nanocarbon materials : soot particles in flames are not structural homogeneous,»

*ChemPhysChem*, vol. 14, pp. 3248-3254, 2013.

- [55] A. D'Alessio, A. D'Anna, A. D'Orsi, P. Minutolo et R. C. A. Barbella, «Precursors formation and soot inception in premixed ethylene flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 24, pp. 973-980, 1992.
- [56] A. D'Alessio, A. D'Anna, G. Gambi et P. Minutolo, «The spectroscopic characterisation of UV absorbing nanoparticles in fuel rich soot forming flames,» *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, pp. 397-409, 1998.
- [57] A. D'Alessio, A. D'Anna, P. Minutolo, L. A. Sgro et A. Violi, «On the relevance of surface growth in soot formation in premixed flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 28, pp. 2547-2554, 2000.
- [58] P. Minutolo, G. Gambi et A. D'Alessio, «Properties of carbonaceous nanoparticles in flat premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/air flames with C/O ranging from 0.4 to soot appearance limit,» *27th Symposium on Combustion*, pp. 1461-1469, 1998.
- [59] A. Bruno, C. de Lisio, P. Minutolo et A. D'Alessio, «Evidence of fluorescent carbon nanoparticles produced in premixed flames by time-resolved fluorescence polarization anisotropy,» *Combustion and Flame*, vol. 151, pp. 472-481, 2007.
- [60] A. D'Anna, A. D'Alessio et P. Minutolo, «Spectroscopic and chemical characterization of soot inception processes in premixed laminar flames at atmospheric pressure,» chez *Springer series in chemical physics*, Berlin, Allemagne, Bockhorn Henning Edition, 1994, pp. 83-103.
- [61] P. Minutolo, G. Gambi et A. D'Alessio, «The optical band gap model in the interpretation of the UV-visible absorption spectra of rich premixed flames,» *26th Symposium on Combustion*, pp. 951-957, 1996.
- [62] J. Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, «Optical properties and electronic structure of amorphous germanium,» *Basic Solid State Physics*, vol. 15, pp. 627-637, 1966.
- [63] R. L. Vander Wal, K. A. Jensen et M. Y. Choi, «Simultaneous laser-induced emission of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame,» *Combustion and Flame*, vol. 109, pp. 399-414, 1997.
- [64] S. Bejaoui, X. D. P. Mercier et E. Therssen, «Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation

- wavelengths,» *Combustion and Flame*, vol. 161, pp. 2479-2491, 2014.
- [65] H. Bladh, J. Johnsson, N.-E. Olofsson, A. Ohlin et P.-E. Bentsson, «Optical soot characterization using two-color laser-induced incandescence (2C-LII) in the soot growth region of a premixed flat flame,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, pp. 641-648, 2011.
- [66] L. A. Sgro, A. C. Barone, M. Commodo, A. D'Alessio, A. De Filippo, G. Lanzaolo et P. Minutolo, «Measurement of nanoparticles of organic carbon in non-sooting flame conditions,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, pp. 689-696, 2009.
- [67] A. D. Abid, N. Heinz, E. D. Tolmachoff, D. J. Phares, C. S. Campbell et H. Wang, «On evolution of particle size distribution functions of incipient soot in premixed ethylene-oxygen-argon flames,» *Combustion and Flame*, vol. 154, pp. 775-788, 2008.
- [68] M. M. Maricq, «A comparison of soot size and charge distributions from ethane, ethylene, acetylene, and benzene/ethylene premixed flames,» *Combustion and Flame*, vol. 144, pp. 730-743, 2006.
- [69] B. Zhao, Z. Yang, M. V. Johnston, H. Wang, A. S. Wexler, M. Balthasar et M. Kraft, «Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame,» *Combustion and Flame*, vol. 133, pp. 173-188, 2003.
- [70] S. Di Stasio, J. B. A. Mitchell, J. L. LeGarrec et L. Biennier, «Synchrotron SAXS <in situ> identification of three different size modes for soot nanoparticles in a diffusion flame,» *Carbon*, vol. 44, pp. 1267-1279, 2006.
- [71] J. D. Herdman, B. C. Connely, M. D. Smooke, M. B. Long et J. H. Miller, «A comparison of Raman signatures and laser-induced incandescence with direct numerical simulation of soot growth in non-premixed ethylene/air flames,» *Carbon*, vol. 49, pp. 5298-5311, 2011.
- [72] J. P. Cain, P. L. Gassman, H. Wang et A. Laskin, «Micro-FTIR study of soot chemical composition-evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 5206-5218, 2010.
- [73] A. Santamaria, F. Mondragon, A. Molina, N. D. Marsh, E. G. Eddings et A. F. Sarofim, «FT-IR and <sup>1</sup>H NMR characterization of the products of an ethylene inverse diffusion flame,» *Combustion and Flame*, vol. 146, pp. 52-62, 2006.

- [74] K. Siegmann, K. Sattler et H. C. Siegmann, «Clustering at high temperatures: carbon formation in combustion,» *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 126, pp. 191-202, 2002.
- [75] J. Happold, H. H. Grotheer et M. Aigner, «Distinction of gaseous soot precursor molecules and soot precursor particles through photoionization mass spectrometry,» *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 21, pp. 1247-1254, 2007.
- [76] U. Boesl, «Laser mass spectrometry for environmental and industrial trace analysis,» *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 35, pp. 289-304, 2000.
- [77] K. H. Grotheer, K. Wolf et K. Hoffmann, «Photoionization mass spectrometry for investigation of combustion generated nascent nanoparticles and their relation to laser induced incandescence,» *Applied Physics B*, vol. 104, pp. 367-383, 2011.
- [78] B. Öktem, M. P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang et M. V. Johnston, «Chemical species associated with the early stage of soot growth in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame,» *Combustion and Flame*, vol. 142, pp. 364-373, 2005.
- [79] B. Zhao, K. Uchikawa et H. Wang, «A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering and transmission electron microscopy,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, pp. 851-860, 2007.
- [80] H. Wang, B. Zhao, B. Wyslouzil et K. Streletzky, «Small-angle neutron scattering of soot formed in laminar premixed ethylene flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, pp. 2749-2756, 2002.
- [81] B. S. Haynes et H. G. Wagner, «Soot formation,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 7, pp. 229-273, 1981.
- [82] R. Stirn, T. G. Baquet, S. Kanjarkar, W. Meier, K. P. Geigle, H. H. Grotheer, C. Wahl et M. Aigner, «Comparison of particle size measurements with laser-induced incandescence, mass spectroscopy and scanning mobility particle sizing in a laminar premixed ethylene/air flame,» *Combustion Science and Technology*, vol. 181, pp. 329-349, 2009.
- [83] J. B. Birks, *Photophysics of aromatics molecules*, London: Wiley Inter-science Edition, 1970.
- [84] W. Koban, *Photophysical characterization of toluene and 3-pentanone for quantitative imaging of fuel/air ratio and temperature in combustion systems*, University of Heidelberg, Germany:

Thèse de doctorat, 2005.

- [85] W. Karcher, Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds vol.2, 1992.
- [86] I. Nakhimovsky, M. Lamotte et J. Jousot-Dubien, Handbook of low temperature electronic spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons, Elsevier, Physical ScienceData 40 1989.
- [87] J. M. Hollas et S. N. Thakur, «Rotational band contour analysis in the 3120 Å system of naphthalene,» *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, vol. 23, pp. 203-212, 1971.
- [88] M. Stockburger, H. Gattermann et W. Klusmann, «Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. I. Fluorescence spectra from single vibronic levels,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 63, pp. 4519-4528, 1975.
- [89] H. Gattermann et M. Stockburger, «Two-photon and multi-photon excitation of naphthalene in the vapor phase, studied by excitation and fluorescence spectra,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 24, pp. 327-332, 1977.
- [90] S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins et R. E. Smalley, «Jet -cooled naphthalene. I. Absorption spectra and line profiles,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 73, pp. 2019-2028, 1980.
- [91] F. M. Behlen, D. B. McDonald, V. Sethuraman et S. A. Rice, «Fluorescence spectroscopy of cold and warm naphthalene molecules : some new vibrationnal assignments,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 75, pp. 5681-5693, 1981.
- [92] T. Suzuki, M. Sato, N. Mikami et M. Ito, «Intersystem crossing in jet-cooled naphthalene, a- and b-chloronaphthalene as studied by sensitized phosphorescence excitation spectroscopy,» *Chemical Physics Letters*, vol. 127, pp. 292-296, 1986.
- [93] C. Reylé et P. Bréchnac, «Fluorescence of jet-cooled naphthalene: Emission spectra, lifetimes and quantum yields,» *The European Physical journal D*, vol. 8, pp. 205-210, 2000.
- [94] C. Crépin et A. Tramer, «Site effect on radiative and non-radiative relaxation paths of naphthalene in low-temperature matrices,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 272, pp. 227-241, 2001.
- [95] D.-L. Joo, R. Takahashi, J. O'Reilly, H. Katô et M. Baba, «High-resolution spectroscopy of jet-cooled naphthalene: the 0(0,0) and 33(1,0) bands of the A1B1u « X1Ag transition,» *Journal of*

*Molecular Spectroscopy*, vol. 215, pp. 155-159, 2002.

- [96] P. Hermine, Etude de molécules aromatiques polycycliques en jet supersonique par fluorescence induite par laser et applications astrophysiques, Université de Paris XI Orsay: Thèse de doctorat, 1994.
- [97] S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins et R. E. Smalley, «Jet-cooled naphthalene. II. Single vibronic level fluorescence spectra,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 74, pp. 43-52, 1981.
- [98] P. A. Geldof, R. R. P. H et G. J. Hoytink, «Fluorescence from the second excited singlets of pyrene and 3,4-benzpyrene,» *Chemical Physics Letters*, vol. 4, pp. 59-61, 1969.
- [99] M. Baba, M. Saitoh, Y. Kowaka, K. Taguma, K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, Y. Ohshima, Y.-C. Hsu et S. H. Lin, «Vibrational and rotational structure and excited-state dynamics of pyrene,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 131, 2009.
- [100] N. S. Ham et K. Ruedenberg, «Electronic interaction in the free-electron network model for conjugated systems. II. Spectra of aromatic hydrocarbons,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 25, pp. 13-26, 1956.
- [101] B. Stevens, M. F. Thomas et J. Jones, «Intersystem crossing in pyrene,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 46, pp. 405-406, 1966.
- [102] E. A. Mangle et M. R. Topp, «Excited-state dynamics of jet-cooled pyrene and some molecular complexes,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, pp. 802-807, 1986.
- [103] N. Ohta, H. Baba et G. Marconi, «Vibronic coupling and intramolecular dynamics of pyrene as revealed by the S<sub>0</sub>->S<sub>2</sub> excitation spectrum in a supersonic jet,» *Chemical Physics Letters*, vol. 133, pp. 222-229, 1987.
- [104] N. A. Borisevich, Vodovatov, L. B, G. G. Dyachenko, V. A. Petukhov et A. Semenov, «Spectroscopy of pyrene cluster formed in a supersonic jet,» *Laser Physics*, vol. 7, pp. 400-402, 1997.
- [105] G. Rouillé, S. Krasnokutski, F. Huisken, T. Henning, O. Sukhorukov et A. Staicu, «Ultraviolet spectroscopy of pyrene in a supersonic jet and in liquid helium droplets,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 120, pp. 6028-6034, 2004.
- [106] T. Yoshinaga, H. Hiratsucka et Y. Tanisaki, «Comparison of experimental and calculated oscillator strengths for condensed ring compounds,» *Bulletin of the chemical Society of Japan*,

- vol. 50, pp. 2548-2553, 1977.
- [107] L. Pesteil, P. Pesteil et F. Laurent, «Spectres électroniques du fluoranthène et de l'acénaphthylène en solution à basse température,» *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 42, pp. 2601-2606, 1964.
- [108] I. Y. Chan et D. M., «Spectroscopic study of jet-cooled fluoranthene,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 82, pp. 4771-4776, 1985.
- [109] E. Heilbronner, J.-P. Weber, J. Michl et R. Zahradnik, «The electronic spectra of acenaphthylene and fluoranthene. A comment on the classification of electronic spectra,» *Theoretical Chimica Acta*, vol. 6, pp. 141-158, 1966.
- [110] J. Michl, «Electronic structure of non-alternant hydrocarbons : thier analogue and derivatives,» *Journal of molecular spectroscopy*, vol. 30, pp. 66-76, 1969.
- [111] J. Kolc, E. W. Thulstrup et J. Michl, «Excited singlet states of fluoranthene. I. Absorption, linear and magnetic circular dichroism, and polarized fluorescence excitation of the fluorofluoranthenes,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 96, pp. 7188-7202, 1974.
- [112] A. A. Ruth et M. T. Wick, «The S<sub>0</sub> → S<sub>4</sub> transition of jet cooled fluoranthene : vibronic coupling of S<sub>4</sub> with S<sub>3</sub>,» *Chemical Physics Letters*, vol. 266, pp. 206-216, 1997.
- [113] I. B. Berlman, H. O. Wirth et O. J. Steingraber, «Anomalous fluorescence characteristics of fluoranthene and some of its derivatives,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 90, pp. 566-569, 1968.
- [114] J. W. Hofstraat, G. P. Hoornweg, C. Gooijer et N. H. Velthorst, «The controversial emission spectrum of fluoranthene,» *Spectrochimica Acta*, vol. 41, pp. 801-807, 1985.
- [115] D. L. Philen et R. M. Hedges, «S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> fluorescence of fluoranthene,» *Chemical Physics Letters*, vol. 43, pp. 358-362, 1976.
- [116] B. Nickel, «Delayed fluorescence from upper excited singlet states S<sub>n</sub> (n>1) of the aromatic hydrocarbons 1,2-benzanthracene, fluoranthene, pyrene and chrysene in methylcyclohexane,» *Helvetica Chimica Acta*, vol. 61, pp. 198-222, 1978.
- [117] K.-M. Bark et R. K. Forcé, «Observation of dual fluorescence for fluoranthene in the vapor phase,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, pp. 7985-7988, 1989.

- [118] F. P. Schwarz et S. P. Wasik, «Fluorescence measurements of benzene, naphthalene, anthracene, pyrene and benzo[e]pyrene in water,» *Analytical Chemistry*, vol. 48, pp. 524-528, 1976.
- [119] W. Lee et T. J. Wdowiak, «Laboratory spectra of polycyclic aromatic hydrocarbon ions and the interstellar extinction curve,» *The Astrophysical Journal*, vol. 410, pp. L127-L130, 1993.
- [120] S. Fioressi et R. Arce, «Excited states and intermediate species of benzo[e]pyrene photolyzed in solution and absorbed surfaces,» *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, pp. 5968-5975, 2003.
- [121] S. E. Fioressi, B. R. C et D. E. Bacelo, «Effects of cluster formation on spectra of benzo[a]pyrene and benzo[e]pyrene,» *Chemical Physics Letters*, vol. 454, pp. 269-273, 2008.
- [122] F. Goulay, P. E. Schrader, X. Lopez-Yglesias et H. Michelsen, «A data set for validation of models of laser-induced incandescence from soot: temporal profiles of LII signal and particle temperature,» *Applied Physics B*, vol. 112, pp. 287-306, 2013.
- [123] R. J. Santoro et C. R. Shaddix, «Laser-Induced Incandescence,» chez *Applied Combustion Diagnostics*, K. Kohse-Hoinghaus, J. Jeffries, Taylor & Francis, 2002.
- [124] C. Schulz, B. F. Kock et M. Hofmann, «Laser-induced incandescence: recent trends and current questions,» *Applied Physics B*, vol. 83, pp. 333-354, 2006.
- [125] X. Mercier, A. Faccinetto et P. Desgroux, «Chapter12 : Laser diagnostics for selective and quantitative measurement of PAHs and soot,» chez *Cleaner Combustion, Developing detailed chemical kinetic models, Green Energy and Technology series*, Springer Edition, 2013, pp. 303-331.
- [126] H. A. Michelsen, «Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles,» *J. Chem. Phys.*, vol. 118, pp. 7012-7045, 2003.
- [127] R. Lemaire, Etude de l'impact de la combustion de différents types de carburants sur les caractéristiques physico-chimiques de particules de suie par couplage de l'incandescence et de la fluorescence induite par laser, Université Lille1, Sciences et Technologies: Thèse de doctorat, 2008.
- [128] A. C. Eckbreth, «Effects of laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics,» *Applied Physics*, vol. 48, pp. 4473-4479, 1977.

- [129] H. A. Michelsen, F. Liu, K. B. F. H. Bladh, A. Boiarciuc, M. Charwath, T. Dreier, R. Hedef, M. Hofmann, J. Reimann, S. Will, P.-E. Bengtsson, H. Bockhorn, F. Foucher, K. P. Geigle, C. Mounaim-Rousselle, C. Schulz, R. Stirn, B. Tribalet et R. Suntz, «Modeling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models,» *Applied Physics B*, vol. 87, pp. 503-521, 2007.
- [130] L. A. Melton, «Soot diagnostics based on laser heating,» *Applied Optics*, vol. 23, pp. 2201-2208, 1984.
- [131] D. R. Snelling, F. Liu et G. J. Smallwood, «Evaluation of the nanoscale heat and mass transfer model of LII: Prediction of the excitation intensity,» chez *Proceedings of the 34th National Heat Transfer Conference*, Pittsburgh, Pennsylvania, 2000.
- [132] D. R. Snelling, G. J. Smallwood, F. Liu, Ö. J. Gülder et W. D. Bachalo, «A calibration-independent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity,» *Applied Optics*, vol. 44, pp. 6773-6785, 2005.
- [133] T. Lehre, B. Jungfleisch, R. Suntz et H. Bockhorn, «Size distributions of nanoscaled particles and gas temperature from time-resolved laser-induced-incandescence measurements,» *Applied Optics*, vol. 42, pp. 2021-2030, 2003.
- [134] S. De Iuliis, F. Cignoli et G. Zizak, «Two-color laser-induced incandescence (2C-LII) technique for absolute soot volume fraction measurements in flames,» *Applied Optics*, vol. 44, pp. 7414-7423, 2005.
- [135] A. T. Hartlieb, B. Atakan et K. Kohse-Hoinghaus, «Temperature measurement in fuel-rich non sooting low-pressure hydrocarbon flames,» *Applied Physics B*, vol. 70, pp. 435-445, 2000.
- [136] I. S. Burns, X. Mercier, M. Wartel, R. S. M. Chrystie, J. Hult et C. F. Kaminski, «A method for performing high accuracy temperature measurements in low-pressure sooting flames using two-line atomic fluorescence,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, pp. 799-806, 2011.
- [137] F. Vestin, M. Afzelius, C. Brackmann et P.-E. Bengtsson, «Dual-broadband rotational CARS thermometry in the product gas of hydrocarbon flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, pp. 1673-1680, 2005.
- [138] C. Bohren et D. Huffman, Absorption and scattering of light by small particules, A Wiley-Interscience Publication, 1998.

- [139] C. F. Bohren et D. R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, Wiley-Interscience, 1983.
- [140] M. V. Berry et I. C. Percival, «Optics of fractal clusters such as smoke,» *Optic Acta*, vol. 33, pp. 577-591, 1986.
- [141] U. Köylü et G. Faeth, «Radiative properties of flame-generated soot,» *Journal of Heat Transfer*, vol. 115, pp. 409-4017, 1993.
- [142] T. Farias, Ü. Köylü et M. Carvalho, «Range of validity of the Rayleigh-Debye-Gans theory for optics of fractal aggregates,» *Applied Optics*, vol. 35, pp. 6560-6567, 1996.
- [143] F. Liu, K. A. Thomson et G. J. Smallwood, «Effects of soot absorption and scattering on LII intensities in laminar coflow diffusion flames,» *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 109, pp. 337-348, 2008.
- [144] J. Yon, C. Rozé et T. Girasole, «Extension of RDG-FA for Scattering Prediction of Aggregates of Soot Taking into Account Interactions of Large Monomers,» *Particle & Particle systems Characterization*, vol. 25, pp. 54-67, 2008.
- [145] W. Dalzell et A. Sarofim, «Optical Constants of Soot and Their Application to Heat-Flux Calculations,» *Journal of Heat Transfer*, vol. 91, pp. 100-104, 1969.
- [146] H. Chang et T. T. Charalampopoulos, «Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot,» *Royal Society of London Proceedings Series A*, vol. 430, pp. 577-591, 1990.
- [147] T. T. Charalampopoulos et H. Chang, «In situ optical properties of soot particles in the wavelength range from 340 nm to 600 nm,» *Combustion Science and Technology*, vol. 59, pp. 401-421, 1988.
- [148] Z. G. Habib et P. Vervisch, «On the refractive index of soot at flame temperature,» *Combustion Science and Technology*, vol. 59, pp. 261-274, 1988.
- [149] S. Lee et C. Tien, «Optical constants of soot in hydrocarbon flames,» *International Symposium on Combustion*, vol. 18, pp. 1159-1166, 1981.
- [150] D. Snelling, K. Thomson, G. Smallwood, L. Gülder, E. J. Weckman et R. Fraser, «Spectrally resolved measurement of flame radiation to determine soot temperature and concentration,»

*American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal*, vol. 40, pp. 1789-1795, 2002.

- [151] D. Snelling, F. Liu, G. Smallwood et O. Gülder, «Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame,» *Combustion and Flame*, vol. 136, pp. 180-190, 2004.
- [152] S. S. Krishnan, K. Lin et G. Faeth, «Extinction and scattering properties of soot emitted from buoyant turbulent diffusion flames,» *Journal of Heat Transfer*, vol. 123, pp. 331-339, 2001.
- [153] J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle et K. Ren, «Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements,» *Applied Physics B*, vol. 104, pp. 253-271, 2011.
- [154] S. Maffi, S. De Iullis, F. Cignoli et G. Zizak, «Investigation on thermal accommodation coefficient and soot absorption function with two-color TIRE-LII technique in rich premixed flames,» *Applied Physics B*, vol. 104, pp. 357-366, 2011.
- [155] S. De Iuliiis, S. Maffi et G. C. F. Zizak, «Three angle scattering/extinction versus TEM measurements on soot in premixed ethylene/air flame,» *Applied Physics B*, vol. 61, pp. 401-407, 2010.
- [156] H. Bladh, J. Johnsson et P.-E. Bengtsson, «Influence of spatial laser energy distribution on evaluated soot particle sizes using two-colour laser-induced incandescence in a flat premixed ethylene/air flame,» *Applied Physics B*, vol. 96, pp. 645-656, 2009.
- [157] R. Dobbins et C. Megaridis, «Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates,» *Applied Optics*, vol. 30, pp. 4747-4754, 1991.
- [158] E. Therssen, Y. Bouvier, C. Schoemaeker-Moreau, X. Mercier, P. Desgroux, M. Ziskind et C. Focsa, «Determination of the ratio of soot refractive index function  $E(m)$  at the two wavelengths 532 and 1064 nm by laser induced incandescence,» *Applied Physics B*, vol. 89, pp. 417-427, 2007.
- [159] S. Bejaoui, Etude spectroscopique des suies et de leurs précurseurs par incandescence induite par laser, Université Lille 1, Sciences et Technologies: Thèse de doctorat, 2012.
- [160] G. Cléon, T. Amodeo, A. Faccinnetto et P. Desgroux, «Laser induced incandescence determination of the ratio of the soot absorption functions at 532 nm and 1064 nm in then

- nucleation zone of a low pressure premixed sooting flame,» *Applied Physics B*, vol. 104, pp. 297-305, 2011.
- [161] J. C. Biordi, C. P. Lazzara et J. F. Papp, «Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes,» *Combustion and Flame*, vol. 23, pp. 73-82, 1974.
- [162] X. Mercier, M. Wartel, J.-F. Pauwels et P. Desgroux, «Implementation of a new spectroscopic method to quantify aromatic species involved in the formation of soot particles in flames,» *Appl. Phys. B*, vol. 91, pp. 387-395, 2008.
- [163] M. Wartel, J.-F. Pauwels, P. Desgroux et X. Mercier, «Quantitative measurement of naphthalene in low-pressure flames by jet-cooled laser-induced fluorescence,» *Applied Physics B*, vol. 100, pp. 933-943, 2010.
- [164] M. Wartel, J.-F. Pauwels, P. Desgroux et X. Mercier, «Pyrene measurements in sooting low pressure methane flames by jet-cooled laser-induced fluorescence,» *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, p. 14153–14162, 2011.
- [165] P. Desgroux, X. Mercier et K. A. Thomson, «Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, pp. 1713-1738, 2013.
- [166] C. Schoemacker-Moreau, E. Therssen, X. Mercier, J.-F. Pauwels et P. Desgroux, «Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and quantitative imaging of soot and PAHs in flames,» *Applied Physics B*, vol. 78, pp. 485-492, 2004.
- [167] M. Wartel, Développement de la méthode Fluorescence Induite par Laser en jet froid pour la quantification d'espèces aromatiques impliquées dans la formation des particules de suie dans les flammes, Université Lille 1, Sciences et Technologies: Thèse de doctorat, 2011.
- [168] R. Campargue, «Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, pp. 4466-4474, 1984.
- [169] E. L. L. Lifchitz, *Mécanique des fluides*, Moscou: Mir, 1971.
- [170] A. Shapiro, *The dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow : Volume 1*, The Ronal Press Compagny, 1953.

- [171] H. Ashkenas et F. S. Sherman, «The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels (Inviscous and viscous flow in central core of supersonic free jet in tunnel, noting shock wave location at high Reynolds number),» *Rarefied Gas Dynamics*, vol. 2, pp. 84-105, 1966.
- [172] C. A. Stearns, F. J. Kohl, G. C. Fryburg et R. A. Miller, «Characterization of high temperature vapors and gases,» *Proceedings of the 10th Materials Research Symposium*, vol. 1, pp. 303-355, 1979.
- [173] H. C. W. Beijerinck et N. F. Verster, «Absolute intensities and perpendicular temperatures of supersonic beams of polyatomic gases,» *Physica*, vol. 111, pp. 327-352, 1981.
- [174] C. E. Klots, «Rotational relaxation in sonic nozzle expansions,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, pp. 192-197, 1981.
- [175] T. L. Mazely et M. A. Smith, «Kinetic analysis in thermally anisotropic systems : Application to supersonic free jet expansions,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 89, pp. 2048-2062, 1988.
- [176] B. S. Haynes, H. Jander et H. G. Wagner, «Optical studies of soot-formation processes in premixed flames,» *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, vol. 84, pp. 585-592, 1980.
- [177] M. Martinez, H. Harder, X. Ren, R. L. Lesher et W. H. Brune, «Measuring atmospheric naphthalene with laser-induced fluorescence,» *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, vol. 4, pp. 343-363, 2004.
- [178] Z. Chi, B. Cullum, D. Stockes, J. Mobley, G. Miller, M. Hajaligol et T. Vo-Dinh, «High-temperature vapor detection of polycyclic aromatic hydrocarbon fluorescence,» *Fuel*, vol. 80, pp. 1819-1824, 2001.
- [179] Z. Chi, B. Cullum, D. Stockes, J. Mobley, G. Miller, M. Hajaligol et T. Vo-Dinh, «Laser-induced fluorescence studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) vapors at high-temperatures,» *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 57, pp. 1377-1384, 2001.
- [180] A. Thöny et M. Rossi, «Gas-phase Uv spectroscopy of anthracene, xanthone, pyrene, 1-bromopyrene and 1,2,4-trichlorobenzene at elevated temperatures,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, vol. 104, pp. 25-33, 1997.
- [181] G. D. Greenblatt, E. Nissani, E. Zaroura et Y. Haas, «Fluorescence decay of jet-cooled

- benzo[a]pyrene.» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, pp. 570-574, 1987.
- [182] C. M. Cheatham, M. Huang, N. Meinander, M. B. Kelly, K. Haller, W. Y. Chiang et J. Laane, «A computer-controlled apparatus for laser-induced fluorescence spectroscopy in a supersonic jet,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 377, pp. 81-92, 1996.
- [183] V. Ramanathan, P. Pandey et T. Chakraborty, «Conformation and laser-induced fluorescence spectroscopy of phenetole in supersonic jet,» *Chemical Physics Letters*, vol. 427, pp. 18-23, 2006.
- [184] R. E. Smalley, L. Wharton et D. H. Levy, «Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 10, pp. 139-145, 1977.
- [185] K. Ruzicka, M. Fulem et V. Ruzicka, «Recommended Vapor Pressure of Solid Naphthalene,» *Journal of Chemical Engineering*, vol. 50, pp. 1956-1970, 2005.
- [186] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. M. Vincitore, M. J. Castaldi, S. M. Senkan et C. F. Melius, «Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame,» *Combustion and Flame*, vol. 114, pp. 192-213, 1998.
- [187] T. R. Melton, F. Inal et S. M. Senkan, «The effects of equivalence ratio on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in premixed ethane flames,» *Combustion and Flame*, vol. 121, pp. 671-678, 2000.
- [188] F. M. Behlen et S. A. Rice, «Intersystem crossing in cold isolated molecules of naphthalene,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 75, pp. 5672-5684, 1981.
- [189] N. Ohta et H. Baba, «Vibronic-level dependence of radiative and nonradiative processes in naphthalene vapour,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, pp. 1654-1663, 1982.
- [190] M. Stockburger, H. Gattermann et W. Klusmann, «Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase.II. Fluorescence quantum yields from single vibronic levels in the first excited singlet state-behavior of higher excited singlet states,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 63, pp. 4529-4540, 1975.
- [191] R. H. Judge et D. J. Clouthier, «AsyrotWin: A 32-bit Windows version of Asyrot, A program for the analysis of high resolution singlet-singlet band spectra of asymmetric tops,» *Computer Physics Communications*, vol. 135, pp. 293-311, 2001.

- [192] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtroder, Y. Tatamitani, A. Doi, H. Kato et M. Baba, «Doppler-free laser polarization and optical--optical double resonance polarization labeling spectroscopies of a large molecule: Naphthalene,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, pp. 3691-3698, 2003.
- [193] J. M. Hollas, T. Ridley et F. P. A, «Rotational and vibrational temperatures of naphthalene in a naphthalene-argon supersonic jet,» *Chemical Physics Letters*, vol. 82, pp. 317-321, 1982.
- [194] J. L. Goldfarb et E. M. Suuberg, «Vapor pressures and enthalpies of sublimation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons determined via the knudsen effusion method,» *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, pp. 670-676, 2008.
- [195] K. Ruuzicka, I. Mokbel, V. Majer, V. Ruuzicka, V. Jose et Z. M, «Description of vapour-liquid and vapour-solid equilibria for a group of polycondensed compounds of petroleum interest,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 148, pp. 107-137, 1998.
- [196] J. J. Murray, R. F. Pottier et C. Pupp, «The vapor pressures and enthalpies of sublimation of five polycyclic aromatic hydrocarbons,» *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 52, pp. 557-563, 1974.
- [197] M. Saffaripour, A. Veshkini, M. Kholghy et M. Thomson, «Experimental investigation and detailed modeling of soot aggregate formation and size distribution in laminar coflow diffusion flames of jet A-1, a synthetic kerosene, and n-decane,» *Combustion and Flame*, vol. 161, pp. 848-863, 2014.
- [198] T. Mouton, X. Mercier, M. Wartel, N. Lamoureux et P. Desgroux, «Laser-induced incandescence technique to identify soot nucleation and very small particles in low-pressure methane flames,» *Applied Physics B*, vol. 112, pp. 369-379, 2013.
- [199] H. Bladh, N.-E. Olofsson, T. Mouton, J. Simonsson, X. Mercier, A. Faccinotto, P.-E. Bengtsson et P. Desgroux, «Probing the smallest soot particles in low-sooting premixed flames using laser-induced incandescence,» *Proceedings of the Combustion Institute*, p. In press, 2014.
- [200] P. Desgroux, X. Mercier, B. Lefort, R. Lemaire, E. Therssen et J.-F. Pauwels, «Soot volume fraction measurement in low-pressure methane flames by combining laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy: Effect of pressure on soot formation,» *Combustion and Flame*, vol. 155, pp. 289-301, 2008.
- [201] H. Bladh et P.-E. Bengtsson, «Characteristics of laser-induced incandescence from soot in studies of a time-dependent-heat and mass-transfer model,» *Applied Physics B*, vol. 78, pp. 241-

248, 2004.

- [202] N.-E. Olofsson, J. Johnsson, H. Bladh et P.-E. Bengtsson, «Soot sublimation studies in a premixed flat flame using laser-induced incandescence (LII) and elastic light scattering (ELS),» *Applied Physics B*, vol. 112, pp. 333-342, 2013.
- [203] H. Bladh, P.-E. Bengtsson, J. Delhay, Y. Bouvier, E. Therssen et P. Desgroux, «Experimental and theoretical comparison of spatially resolved laser-induced incandescence (LII) signals of soot in backward and right-angle configuration,» *Applied Physics B*, vol. 83, pp. 423-433, 2006.
- [204] R. Lemaire, E. Therssen et P. Desgroux, «Effect of ethanol addition in gasoline and gasoline–surrogate on soot formation in turbulent spray flames,» *Fuel*, vol. 89, pp. 3952-3959, 2010.
- [205] H. A. Michelsen, P. E. Schrader et F. Goulay, «Wavelength and temperature dependences of the absorption and scattering cross sections of soot,» *Carbon*, vol. 48, pp. 2175-2191, 2010.
- [206] T. Ni, J. A. Pinson, S. Gupta et R. J. Santoro, «Two-dimensional imaging of soot volume fraction by the use of laser-induced incandescence,» *Applied Optics*, vol. 34, pp. 7083-7091, 1995.
- [207] S. Bejaoui, S. Batut, E. Therssen, P. Desgroux et F. Liu, «Measurements and modeling of laser-induced incandescence of soot at different heights in a flat premixed flame,» *Applied Physics B*, vol. 118, pp. 449-469, 2015.
- [208] M. Alfè, B. Apicella, R. Barbella, J. N. Rouzaud, A. Tregrossi et A. Ciajolo, «Structure–property relationship in nanostructures of young and mature soot in premixed flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, pp. 697-704, 2009.
- [209] H. Bladh, J. Johnsson, J. Rissler, H. Abdulhamid, N.-E. Olofsson, M. Sanati, J. Pagels et P.-E. Bengtsson, «Influence of soot particle aggregation on time-resolved laser-induced incandescence signals,» *Applied Physics B*, vol. 104, pp. 331-341, 2011.
- [210] A. M. Griffiths et P. A. Freedman, «Out-of-plane vibrations of isolated tetracene and pentacene molecules,» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 78, pp. 391-398, 1982.
- [211] S. Tokura, T. Sato, T. Tsuneda, T. Nakajima et K. Hirao, «A dual-level state-specific time-dependent density-functional theory,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, pp. 1187-1197, 2008.

- [212] J. R. Platt, «On the optical properties of interstellar dust,» *The Astrophysical Journal*, vol. 123, pp. 486-490, 1956.
- [213] J. Zerbs, K. Geigle, O. Lammel, J. Hader, R. Stirn, R. Hader et W. Meier, «The influence of wavelength in extinction measurements and beam steering in laser-induced incandescence measurements in sooting flames,» *Applied Physics B*, vol. 96, pp. 683-694, 2009.
- [214] F. Migliorini, K. Thomsons et G. Smallwood, «Investigation of optical properties of aging soot,» *Applied Physics B*, vol. 104, pp. 273-283, 2011.
- [215] H. Bladh, J. Johnsson et P.-E. Bengtsson, «On the dependence of the laser-induced incandescence (LII) signal on soot volume fraction for variations in particle size,» *Applied Physics B*, vol. 90, pp. 109-125, 2008.
- [216] R. A. Dobbins, «Soot inception temperature and the carbonization rate of precursor particles,» *Combustion and Flame*, vol. 130, pp. 204-214, 2002.
- [217] S. B. Dworkin, Q. Zhang, M. J. Thomson, N. A. Slavinskaya et U. Riedel, «Application of an enhanced PAH growth model to soot formation in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame,» *Combustion and Flame*, vol. 158, pp. 1682-1695, 2011.
- [218] A. Kazakov, H. Wang et M. Frenklach, «Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar,» *Combustion and Flame*, vol. 100, pp. 111-120, 1995.
- [219] H. Guo, F. Liu, G. J. Smallwood et Ö. L. Gülder, «Numerical study on the influence of hydrogen addition on soot formation in a laminar ethylene-air diffusion flame,» *Combustion and Flame*, vol. 145, pp. 324-338, 2006.
- [220] L. Petrarca et F. Marconi, «Fluorescence spectra and polycyclic aromatic species in a n-heptane diffusion flame,» *Combustion and Flame*, vol. 78, pp. 308-325, 1989.
- [221] A. Tregrossi, A. Ciajolo et R. Barbella, «The combustion of benzene in rich premixed flames at atmospheric pressure,» *Combustion and Flame*, vol. 117, pp. 553-561, 1999.
- [222] T. R. Melton, A. M. Vincitore et S. M. Senkan, «The effect of equivalence ratio on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in premixed methane flames,» *27th Symposium on Combustion*, pp. 1631-1637, 1998.

- [223] A. Ciajolo, A. D'Anna, R. Barbella, A. Tregrossi et A. Violi, «The effect of temperature on soot inception in premixed ethylene flames,» *26th Symposium on Combustion*, vol. 26, pp. 2327-2333, 1996.