#### UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

### HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

### Xavier MERCIER

Chargé de Recherche CNRS

Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère UMR 8522 CNRS / Université de Lille

# DÉVELOPPEMENT ET UTILISATION DE TECHNIQUES LASERS POUR LA MESURE D'ESPÈCES RÉACTIVES FORMÉES DANS LES FLAMMES

Soutenance le 03 mars 2017

Membres du jury

Brigitte Attal-Trétout	Directrice de Recherche, ONERA, Palaiseau	Rapporteur
Christophe Laux	Professeur, EM2C, Paris	Rapporteur
Klaus-Peter Geigle	Directeur de Recherche, DLR, Stuttgart	Rapporteur
Philippe Dagaut	Professeur, ICARE, Orléans	Examinateur
Jean-François Pauwels	Professeur, PC2A, Villeneuve d'Ascq	Examinateur
Pascale Desgroux	Directrice de Recherche, PC2A, Villeneuve d'Ascq	Examinateur

## Remerciements

La recherche scientifique est une activité collective par essence, qui nécessite la mise en commun de savoirs et de compétences de tous ordres pour avancer. Au cours de mon parcours professionnel, j'ai eu l'occasion de croiser de nombreuses personnes et personnalités, qui ont été pour certaines des révélateurs voire des catalyseurs dans mon métier de chercheur. S'il est difficile de les mentionner toutes, je souhaiterais ici en remercier quelques unes pour ce qu'elles ont bien voulu me transmettre sur le plan scientifique ou l'aide qu'elles m'ont apportée dans mon travail au cours de ces années.

Je commencerais cette liste par Pascal Devolder, personnage iconoclaste et haut en couleur (rouge de préférence) et à la personnalité ô combien attachante, qui fut mon responsable de stage de DEA et mon premier point d'accroche dans le monde de la recherche. Je voudrais également remercier Louis René Sochet, directeur du laboratoire LC3 puis du PC2A jusqu'en 2000, à qui je serai éternellement reconnaissant de ne pas avoir cédé face à mes envies d'ailleurs au cours de mon stage de DEA. Je souhaiterais ensuite remercier vivement et chaleureusement Jean-François Pauwels qui a assuré la direction du PC2A de 2000 à 2014, pour toute la confiance qu'il a toujours bien voulue me prodiguer tant sur le plan professionnel que footballistique à la pointe de l'attaque de l'US Ascq. C'est aujourd'hui Laurent Gasnot, qui a repris les rênes du laboratoire, que je remercie pour son investissement et son implication dans cette lourde tâche qui est de présider aux destinés du laboratoire PC2A.

Au nombre des rencontres qui comptent, il en est une au-dessus des autres, qui a orienté ma carrière scientifique de manière décisive. J'ai en effet eu la chance de croiser la route de Pascale Desgroux, qui fait partie de ces chercheuses passionnées, enthousiastes et tout simplement brillantes, dont j'ai pu bénéficier des précieux enseignements et conseils durant mes années de thèses et au-delà. Merci à toi pour tout le savoir que tu as bien voulu me transmettre de la science des expériences lasers, ainsi que pour la pugnacité et la rigueur scientifique que tu m'as inculquées, qui sont des valeurs essentielles pour avancer dans le monde de la recherche.

Au cours de mon parcours professionnel, j'ai eu l'opportunité de travailler à l'ONERA de 2001 à 2002 sous la direction de Frédéric Grisch dont j'ai beaucoup appris également. Je le remercie d'avoir élargi ma palette de compétences en m'initiant aux subtilités des expériences d'imagerie de fluorescence. Je garde un excellent souvenir de cette période stimulante intellectuellement et j'en profite ici pour remercier aussi Brigitte Attal-Trétout, alors directrice de l'unité, d'avoir accepté ma candidature pour ce post-doctorat.

En tant qu'expérimentateur, mon travail de recherche est extrêmement dépendant des personnels techniques du laboratoire. A ce titre, je voudrais remercier particulièrement Jean-Jacques Lédée, qui m'a initié, il y a de nombreuses années, aux mystères de l'interfaçage expérimental bien avant l'avènement des Labview et autres langages facilitateurs. C'est aujourd'hui Sébastien Batut qui a repris le flambeau sur ce point, que je remercie vivement pour toute l'aide apportée, de la conception des dispositifs expérimentaux à l'écriture des routines de contrôle et d'acquisition de données. De même, je voudrais remercier Pascal Demaux et Olivier Hombert pour la réalisation des dispositifs électroniques et mécaniques complexes qui ont permis de donner naissance aux jolis systèmes expérimentaux avec lesquels j'ai eu l'occasion de m'amuser au cours de ces dernières années. Pour compléter cette liste, je souhaiterais également remercier Béatrice Lecrenier et Sylvie Gosselin pour toute l'aide technique qu'elles ont pu apporter à mon travail ainsi que Valérie Vilain et Sadio Soumare pour leur efficacité dans la gestion des questions administratives.

En tant qu'encadrant, j'ai eu la chance de co-diriger des thèses et master d'étudiants qui ont tous apporté une contribution significative à mes travaux de recherche. Je pense particulièrement à Maxime Wartel, Thomas Mouton et plus récemment Christopher Betrancourt. Je les remercie tous vivement pour le travail acharné, passionné et de grande qualité qu'ils ont fourni et les échanges enrichissants que nous avons pus avoir au cours de ces années.

Je voudrais enfin remercier l'ensemble de mes collègues du laboratoire PC2A passés et présents, et plus particulièrement mes collaborateurs directs au premier rang desquels Abderrahman El Bakali avec qui je commence à former un vieux couple puisque nous partageons le même bureau depuis plus de 10 ans maintenant. Je remercie également Nathalie Lamoureux, Alessandro Faccinetto et Eric Therssen avec qui j'ai eu grand plaisir à collaborer sur des problématiques scientifiques diverses et variées au cours de ces dernières années.

Comme j'ai essayé de le souligner dans ce manuscrit, j'ai la chance de travailler dans un laboratoire de recherche foisonnant de compétences et de savoir-faire complémentaires portés par des collègues qui ont permis, de part leurs collaborations, la réalisation des travaux de recherche qui sont présentés dans ce mémoire. Qu'ils en soient tous remerciés ici.

<u>1 IN'</u>	TRODUCTION	6
<u>2 ET</u>	UDE DES ESPÈCES RADICALAIRES DANS LES FLAMMES	10
2.1	Les Principales Méthodes de Mesure	10
2.2	CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY	14
2.2.1	UN PEU D'HISTOIRE	14
2.2.2	PRINCIPE DE LA TECHNIQUE	16
2.2.3	DEVELOPPEMENTS THEORIQUES	21
2.2.4	APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE CRDS POUR L'ETUDE DE FLAMMES	24
2.3	MISE EN ŒUVRE D'OUTILS DE SIMULATION SPECTROSCOPIQUES POUR LA MESURE	
QUA	NTITATIVE DE RADICAUX	32
2.4	Imagerie de Fluorescence Appliquée à des Ecoulements Diphasiques Réact	'IFS <b>3</b> 7

# 3 ETUDE DE LA FORMATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUESPOLYCYCLIQUES ET DES PARTICULES DE SUIES DANS LES FLAMMES42

3.1	Contexte	42
3.2	MÉCANISMES DE FORMATION DES PARTICULES	43
3.3	MESURE DES HAPS DANS LES FLAMMES	46
3.3.1	LES METHODES CLASSIQUES AVEC PRELEVEMENT PAR SONDE	46
3.3.2	Fluorescence Induite par Laser <i>in situ</i>	48
3.3.2.	1 Quelques Notions de Spectroscopie Electronique des HAPs	49
3.3.2.	2 Application de cette Méthode pour l'Etude des HAPs	55
3.3.3	FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER EN JET FROID	57
3.3.3.	1 Principe de Fonctionnement	57
3.3.3.	2 Caractérisation du Jet Supersonique	61
3.3.3.	2.1 Calcul des Propriétés Thermodynamiques du Jet	61
3.3.3.	2.2 Détermination Expérimentale de la Température dans le Jet	62
3.3.3.	3 Vérification de la Sélectivité des Mesures	64
3.4	MESURE DES PARTICULES DE SUIES DANS LES FLAMMES	67
3.4.1	INCANDESCENCE INDUITE PAR LASER	67
3.4.1.	1 Principe de Fonctionnement	67
3.4.1.	2 Conditions d'Utilisation pour la Mesure de Particules de Suie	68
3.5	Présentation de Quelques Résultats Significatifs	72
3.5.1	ETUDE DE LA FORMATION DES HAPS ET SUIES DANS DES FLAMMES RICHES STANDARDS	72

3.5.2	LES FLAMMES DE NUCLEATION	76
3.5.2.1	Mise en Evidence Expérimentale et Caractérisation	76
3.5.2.2	Intérêt pour la Compréhension des Mécanismes de Formation des Particules de Suies	80
<u>4 CON</u>	ICLUSIONS ET PERSPECTIVES	88
5 BIB	LIOGRAPHIE	92

#### **1** INTRODUCTION

Ce mémoire retrace l'essentiel de mes travaux de recherche depuis mon entrée en 1997 au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3) devenu en 2002 le laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A). Mon activité scientifique s'est essentiellement axée autour du développement des techniques lasers et de leur utilisation pour la mesure d'espèces moléculaires formées dans les flammes. Ce mémoire, qui se divise en deux parties principales, synthétise les principaux travaux de recherche dans lesquels je me suis impliqué depuis ma thèse. La première partie de ce manuscrit est dédiée aux techniques lasers que j'ai eu l'occasion de mettre en œuvre pour la mesure d'espèces radicalaires formées dans les flammes. Une large partie de ce chapitre concerne le développement et l'utilisation de la technique Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS), qui a fait l'objet de mon travail de thèse et que j'ai continué à mettre en œuvre durant mes premières années de recherche à mon entrée au CNRS. Comme je l'explique dans cette partie, j'ai eu la chance de commencer ma thèse en 1997, c'est-àdire au démarrage de l'utilisation de cette technique pour les études de flamme. On partait ainsi en quelque sorte d'une page blanche, sans savoir à l'avance comment nous allions la remplir et avec toute la liberté que nous voulions pour le faire. C'est Pascale Desgroux, directrice de ma thèse, qui avait pressenti tout le potentiel de cette méthode pour le dosage quantitatif d'espèces radicalaires et minoritaires dans les flammes. Sont ainsi rassemblés dans cette première partie les principaux résultats expérimentaux que nous avons obtenus grâce au CRDS durant ma thèse et les quelques années qui ont suivi. En parallèle à ces travaux expérimentaux, je me suis également intéressé à l'aspect théorique de cette technique. Comme cela est discuté dans ce mémoire, nous avons réalisé de nombreux travaux mettant en évidence que, sous des aspects d'une relative simplicité de mise en œuvre, cette technique requerrait en fait la prise en compte d'un certain nombre de paramètres et de précautions expérimentales indispensables pour mener à bien les études. Ce travail s'est soldé par le développement d'un code de simulation permettant l'interprétation de signaux CRDS dans des cas critiques d'utilisation. Par ailleurs, j'ai été amené à mettre en œuvre des outils spectroscopiques qui nous ont été d'une aide précieuse pour la mesure de certaines espèces, notamment pour les travaux concernant la formation des oxydes d'azote. Quelques résultats marquants liés à ces études sont présentés dans cette première partie.

Parallèlement à la technique CRDS, il est également question dans cette partie de la technique de *Fluorescence Induite par Laser* (LIF), qui est une méthode de mesure largement employée pour la détection des radicaux dans les flammes, et qui nous a servi de référence pour la

mise au point de la technique CRDS. L'intérêt du couplage des techniques LIF/CRDS pour l'étude de flamme, dont nous avons beaucoup usé au cours de nos travaux de recherche, est également discuté dans cette partie.

Pour conclure cette première partie consacrée à la mesure des espèces radicalaires, je présente quelques uns des résultats obtenus par LIF, cette fois utilisée dans sa version imagerie, obtenus durant mon travail de post-doctorat réalisé entre 2001 et 2002 à *l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA)*. Ce travail, encadré par Frédéric Grisch, avait pour objet l'étude de l'inflammation de gouttelettes d'acétone au moyen de la technique *Planar Laser Induced Fluorescence* (PLIF). Ce dispositif nous a permis de capter les différentes phases d'inflammation des gouttelettes en suivant l'évolution du radical OH caractérisant la phase vapeur des gouttelettes en combustion.

La deuxième partie de ce mémoire est entièrement consacrée à l'étude des flammes suitées et aux techniques lasers mises en œuvre pour la mesure des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et des particules de suies. Concernant la mesure des HAPs, l'utilisation de la LIF *in situ* ne permet pas leur détection sélective des espèces formées dans les flammes et encore moins leur quantification. Ceci est lié aux structures larges bandes et très peu résolues des spectres d'excitation des HAPs mesurés en condition de flamme. Cependant elle donne accès à des informations qui, même partielles, sont d'un intérêt certain pour la compréhension des mécanismes de formation des suies dans les flammes.

Une partie importante de ce mémoire est dédiée à la présentation de la méthode que nous avons spécifiquement développée au laboratoire PC2A pour l'étude de HAPs, à savoir la technique *Jet Cooled Laser Induced Fluorescence* (JCLIF). Cette technique repose sur le prélèvement des espèces de la flamme et leur refroidissement au sein d'un jet supersonique afin de simplifier les spectres des HAPs et permettre leur excitation sélective par LIF. L'idée ayant prévalu au développement de cette méthode était de tirer profit de l'excellente sensibilité de la LIF pour la mesure de ces composés. La technique JCLIF présente en outre la possibilité de réaliser des mesures quantitatives des HAPs formés dans la flamme. Le principe de fonctionnement et quelques éléments de validation expérimentale de ce dispositif sont présentés dans cette partie.

Une dernière méthode expérimentale plus classique que j'ai utilisée à plusieurs reprises au cours de mes récents travaux de recherche, est finalement brièvement exposée. Il s'agit de la technique d'*Incandescence Induite par Laser* (LII) qui permet l'étude des particules de suie formées dans les flammes.

La dernière partie de mémoire est consacrée à différentes études liées à la formation des HAPs et des particules de suie que nous avons menées, essentiellement au moyen de ces deux méthodes (JCLIF et LII). Un passage plus spécifique est dédié à l'étude des flammes de nucléation, que nous avons découvertes récemment au laboratoire PC2A, et qui sont des flammes remarquables d'un point de vue cinétique. Ces flammes présentent en effet la particularité de former des particules de suie qui ne subissent pas de croissance en taille. Nous avons récemment réalisé un travail de caractérisation des ces flammes au moyen d'un dispositif associant de nombreuses techniques expérimentales. Ces données expérimentales ont fait l'objet d'un travail de modélisation cinétique qui a permis des avancées qui nous semblent prometteuses, concernant à la fois la formation des espèces en phase gaz et en phase solide. Ces flammes de nucléation, du fait des simplifications qu'elles procurent pour la modélisation dues à l'absence de croissance en taille des particules, sont un outil qui nous paraît particulièrement pertinent pour la compréhension des processus physico-chimique impliqués dans les mécanismes de formation des suies et plus particulièrement ceux liés à la phase de nucléation.

#### **2** ETUDE DES ESPECES RADICALAIRES DANS LES FLAMMES

#### 2.1 Les Principales Methodes de Mesure

La mesure des espèces radicalaires dans les flammes est une tâche délicate qui requiert, soit des dispositifs de prélèvement complexes pour des analyses ex situ, soit l'utilisation de techniques lasers permettant la mesure in situ des ces composés. A la différence des espèces stables qui peuvent être prélevées dans les flammes au moyen de microsonde et analysées a posteriori par chromatographie et/ou spectrométrie de masse par exemple, l'étude des radicaux nécessite l'extraction des espèces au moyen d'un cône de prélèvement associé à la génération d'un faisceau moléculaire. Ce mode de prélèvement a pour objet de "geler" les réactions au point de prélèvement et de permettre le transport des radicaux jusqu'au point d'ionisation sans que ceux-ci ne puissent se recombiner avec d'autres espèces. La génération d'un faisceau moléculaire est généralement obtenue par le biais d'une première détente isentropique violente des espèces échantillonnées dans la flamme juste après le cône de prélèvement. On utilise ensuite un écorceur associé à un système de pompage étagé pour faire perdurer le faisceau moléculaire ainsi créé jusqu'au point de mesure par ionisation. L'ionisation des espèces peut être réalisée de différentes manières (impact électronique, laser VUV (vacuum ultra violet), rayonnement synchrotron...). Pour gagner en sélectivité, elle peut se faire de manière résonnante (REMPI (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionisation)) afin de n'ioniser qu'une espèce spécifiquement. L'avènement des rayonnements de type synchrotron a permis des avancées majeures pour l'identification des espèces détectées dans les flammes. A la différence des méthodes de spectrométrie de masse classique, ce type de dispositifs dispose d'une excellente résolution spectrale (0.01 eV), qui permet, dans des conditions favorables, la détection sélective de certains isomères massiques. Cependant l'utilisation de telles sources d'énergie reste limitée encore, du fait du peu d'infrastructures permettant leur mise en œuvre et conséquemment du manque de temps alloués de ces dispositifs pour les études de flammes. L'utilisation des techniques de spectrométrie de masse classiques (hors synchrotron) est généralement dédiée, à la mesure d'espèces stables et radicalaires contenant plus de trois atomes.

Pour ce qui est de la mesure des petites espèces radicalaires di ou triatomiques, l'utilisation des méthodes laser est souvent la meilleure alternative. Généralement moins complexes à mettre en œuvre que les techniques avec prélèvement, les diagnostics laser permettent la mesure *in situ*, et donc sans perturbation de la flamme, des espèces qui y sont formées. Ces méthodes

permettent d'accéder à des données quantitatives et les informations recueillies qui sont la concentration des espèces ou/et leur température sont déterminées en temps réel. Ceci n'est généralement pas le cas des méthodes par prélèvement qui nécessitent un post traitement des données. Par ailleurs les méthodes lasers permettent des mesures locales et résolues spatialement, ce qui les rend opérationnelles pour l'étude de milieux réactifs non-homogènes voire turbulents, comme les tuyères de réacteurs d'avion ou les chambres de combustion des moteurs automobiles.

La mesure de température dans les flammes peut être réalisée au moyen de différentes techniques. La plus précise est sans doute la technique CARS (*Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*) qui repose sur le mixage et l'interaction de trois faisceaux de longueurs d'onde différentes avec des molécules d'azote ou d'hydrogène présentes au point de mesure. La précision affichée par les utilisateurs de cette méthode est généralement de l'ordre du degré Kelvin. La principale limitation de cette technique est liée au mixage des trois faisceaux qui ne permet pas d'obtenir une résolution optimale. D'autres méthodes plus simples de mise œuvre, telles que la fluorescence induite par laser (LIF) permettent également la mesure de température dans les flammes avec une précision de quelques dizaines de degrés Kelvin. On peut enfin réaliser des mesures de température au moyen de méthodes d'absorption. La température déterminée est alors une température moyenne, intégrée sur toute la longueur du milieu d'étude.

Pour la mesure de concentrations d'espèces radicalaires, ce sont les méthodes d'absorption et la LIF (fluorescence induite par laser) qui sont les plus communément utilisées dans les flammes. Les méthodes d'absorption se distinguent de la technique LIF de par leur caractère quantitatif direct. La LIF requiert en revanche une calibration des signaux mesurés. Cette calibration peut se faire soit au moyen d'étalons de concentrations connues soit par une mesure réalisée par absorption. Une autre différence importante entre les méthodes d'absorption et LIF est le caractère ponctuel des mesures réalisées par LIF alors que les méthodes d'absorption ne permettent que des mesures intégrées.

Comme pour toutes les techniques optiques, la mise en œuvre de ces méthodes repose sur la connaissance d'un certain nombre de paramètres spectroscopiques liés aux espèces étudiées (section efficaces d'absorption, probabilité de transition, longueur d'onde d'excitation, collisions...). Par ailleurs, le nombre d'atomes composant les espèces influe directement sur la structure des spectres obtenus. Plus une molécule compte d'atomes, plus elle aura de possibilités de transitions et donc un spectre de raies complexe. Pour cette raison, on considère généralement que les méthodes de diagnostics lasers sont bien adaptées à l'étude d'espèces stables ou radicalaires ne contenant pas plus de 2 ou 3 atomes. Dans ce cas, les spectres obtenus présentent des structures spectrales caractérisées par des raies suffisamment distinctes pour permettre une excitation sélective. Pour les espèces diatomiques et certaines triatomiques, il existe des bases de données regroupant les constantes spectroscopiques nécessaires à l'exploitation des spectres mesurés. Pour les espèces dont la spectroscopie est mal connue, il est possible de déterminer par calcul certains des paramètres spectroscopiques requis pour leur mesure dans les flammes. Nous discuterons plus en détails cette possibilité au point 2.3 de ce mémoire.

Parmi les méthodes spectroscopiques utilisables pour la mesure d'espèces diatomiques, je m'attarderai plus particulièrement sur la technique CRDS (*Cavity Ring Down Spectroscopy*). Le développement de cette technique pour l'étude de flamme a fait l'objet de mon travail de thèse et de mes premières années de recherche à mon entrée au PC2A en tant que chercheur CNRS. Cette technique, comme toutes les techniques d'absorption, repose sur la *Loi de Beer-Lambert* qui stipule que la fraction de lumière absorbée par une espèce N à une longueur d'onde  $\lambda$  et une température T est proportionnelle à la concentration de cette espèce suivant l'expression :  $\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \sigma(\lambda, T)Nl_s$  où  $\sigma(\lambda, T)$  correspond à la section efficace d'absorption de l'espèce et  $l_s$  à la longueur d'absorption.

Il existe de nombreuses méthodes de mesure, plus ou moins ou complexes et raffinées, reposant sur ce principe très simple. L'absorption simple passage, qui est l'application directe de la loi de Beer-Lambert, est évidemment la méthode la plus simple à mettre en œuvre. La grande limitation de cette technique est qu'elle dispose d'une sensibilité de mesure de l'ordre de 10<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, trop faible pour permettre la mesure d'espèces minoritaires dans les flammes à l'exception du radical OH. La mesure des radicaux hydrocarbonés en plus faible concentration comme CH ou CN nécessitent la mise en œuvre de méthodes beaucoup plus sensibles. Les méthodes d'absorption multipassage offrent une alternative intéressante en termes de sensibilité. Ces techniques permettent en effet d'augmenter artificiellement la longueur du trajet d'absorption et donc la sensibilité des mesures grâce à l'utilisation d'un jeu de miroirs positionnés autour de la flamme. Ce type de méthode est cependant peu employé pour l'étude de flammes du fait de la faible résolution spatiale qu'il procure liée à l'utilisation des miroirs. L'ICLAS (Intracavity Laser Absorption Spectroscopy) est une autre technique d'absorption utilisée pour la mesure de petites espèces stables et radicalaires dans les flammes. Son développement pour l'étude de flamme est essentiellement le fait de l'équipe dirigée par le Pr. Sergey Cheskis (Université de Tel Aviv, Israël). A la différence de l'absorption multipassage, cette méthode dispose d'une bonne résolution

spatiale et se caractérise par une sensibilité exceptionnelle par rapport aux techniques d'absorption classiques. L'ICLAS, dont la mise au point remonte au début des années 70 [1, 2], repose sur l'utilisation d'une cavité laser au sein de laquelle est positionné le milieu absorbant, en l'occurrence une flamme pour le cas qui nous intéresse. Dans cette configuration, les espèces absorbantes formées dans la flamme, comme les radicaux précédemment évoqués, vont avoir pour effet d'altérer la raie du laser durant le processus d'amplification de la lumière au sein de la cavité laser, faisant apparaître de fines bandes d'absorption correspondant aux spectres de raies des espèces présentes dans la flamme. Un exemple de spectres obtenus est représenté sur la *figure 1.* 



Figure 1: Exemples de spectres ICLAS reportés pour différents temps d'acquisition (d'après Romani [3])

Il a été montré que cette technique pouvait permettre la mesure de coefficients d'absorption de l'ordre de  $\alpha l_s = 4.10^{-9}$  cm<sup>-1</sup> [3], à comparer avec la sensibilité limite de  $\alpha l_s = 1.10^{-1}$  cm<sup>-1</sup> mentionnée plus haut pour l'absorption simple passage. Cette très grande sensibilité provient du nombre important d'allers et retours de l'impulsion laser dans la cavité conduisant à des distances équivalentes d'absorption de l'ordre de la dizaine de kilomètres pour des flammes de quelques centimètres de diamètre. La résolution spatiale de cette technique, définie par le diamètre du faisceau oscillant dans la cavité est de l'ordre de quelques centaines de microns. Par ailleurs, l'acquisition d'un spectre de plusieurs dizaines de cm<sup>-1</sup> ne nécessite que quelques secondes. Au regard de toutes ces excellentes caractéristiques, il peut paraître étonnant que l'ICLAS n'ait pas connu le même engouement pour les études de flammes que la technique

CRDS que nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent. L'essentiel des mesures réalisées dans les flammes et portées à notre connaissance ont en effet été effectuées par le groupe du Pr. Cheskis. Il est probable que l'utilisation restreinte de cette technique tient en partie à la complexité de sa mise en œuvre, notamment de part la difficulté d'insérer un brûleur au sein d'une cavité laser et la nécessité d'acquérir un appareillage relativement complexe dont un spectrographe de très haute résolution. Par ailleurs, le fait que cette technique ne soit pas applicable pour des mesures dans l'ultraviolet, du fait de l'absence de milieux amplificateurs fonctionnant en continu dans ce domaine spectral, représente également une limite à son d'utilisation pour la mesure des espèces radicalaires en combustion. Les lecteurs intéressés par cette méthode pourront se référer avec intérêt aux publications suivantes relatant notamment la mesure des espèces  $CH_2$  et HCO [4] dans des flammes de  $CH_4/O_2/N_2$  stabilisées à basse pression.

#### 2.2 CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY

#### 2.2.1 UN PEU D'HISTOIRE

Le CRDS est une technique relativement récente qui est née au début des années 80 mais qui s'est véritablement développée dans les années 90. D'abord utilisée pour la mesure des coefficients de réflexion de miroirs hautement réfléchissants [5], son principe repose sur la mesure du temps de vie d'une impulsion laser oscillant entre deux miroirs. Le temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité étant directement lié au coefficient de réfection des miroirs. En 1988, deux chercheurs américains, Anthony O'Keefe et David Deacon [6] ont l'idée, toute simple mais géniale, de placer un milieu absorbant (de l'oxygène) entre les deux miroirs et d'enregistrer l'évolution du temps de vie de la lumière en fonction de la longueur d'onde de leur laser. Il ne restait plus qu'à faire le lien entre temps de vie du l'impulsion et spectre d'absorption. C'est ce qu'ils ont fait en réalisant la mesure du spectre de l'oxygène et notamment de transitions rovibroniques interdites issues des bandes vibrationnelles (0-1) et (0-2) du système  $B^{1}\Sigma_{g}$ - $X^{3}\Sigma_{g}$ . Ils démontrent ainsi d'une part la possibilité d'applications à des fins spectroscopique de cette méthode et d'autre part l'excellente sensibilité de cette technique estimée à 10<sup>-8</sup> cm<sup>-1</sup>. Le CRDS en tant que méthode d'absorption était née et avec elle, s'ouvraient alors de nouveaux champs d'investigation pour les spectroscopistes de tous horizons. L'avènement de cette technique va en effet donner lieu à un nombre exponentiel de travaux expérimentaux faisant usage de cette

technique dans les années qui vont suivre. L'engouement des chercheurs pour le CRDS est certainement lié à la simplicité expérimentale de sa mise en œuvre qui ne requiert qu'une source laser, deux miroirs de bonne qualité, quelques lentilles et un détecteur type photomultiplicateur ou photodiode suffisamment sensible pour collecter les photons sortant de la cavité optique. Il était donc assez simple, pour des groupes déjà impliqués dans les diagnostics lasers, de monter un dispositif CRDS sans avoir à investir dans l'achat de nouveaux matériels coûteux et de disposer ainsi d'un dispositif spectroscopique de très haute sensibilité à bas coût. Par la suite, la technique va se développer et se raffiner notamment sous l'impulsion de groupes américains comme celui des professeurs Kevin Lehman (Université de Virginie, USA) et Richard Zare (Université de Stanford, USA) et français comme celui de Daniele Romanini (Université de Grenoble, France). De nombreuses variantes de la technique CRDS verront le jour basées sur l'utilisation de différentes sources optiques (laser continus monomode, sources large bande cohérentes ou non, laser à impulsions accordables en longueur d'onde...). C'est aussi l'une des raisons qui fait que le CRDS couvre aujourd'hui un champ d'applications aussi large [7]. On peut notamment citer, pour donner une idée de cette diversité d'applications, quelques-uns des domaines d'investigation utilisant la technique CRDS comme par exemple l'étude des espèces d'intérêt astrophysique, le domaine médical, la chimie atmosphérique ou encore la mesure de constante de vitesses réactionnelles. Pour ce qui est des applications CRDS en combustion, l'utilisation de lasers pulsés accordables dans le domaine UV-visible a rapidement été privilégiée par les utilisateurs. Deux raisons essentielles à cela: d'une part, cette gamme spectrale est bien adaptée à la mesure des petites espèces radicalaires formées dans les flammes telles que OH, CH, CN et d'autre part, l'utilisation de sources pulsées dans l'UV-visible ne requiert pas une qualité drastique d'accord de mode du laser et de la cavité, ni un alignement aussi strict que les dispositifs CRDS utilisant des sources continues dans l'infrarouge. Or, les forts gradients de température existant dans les flammes induisent des gradients d'indices optiques qui peuvent occasionner de légères déviations de faisceau dans la cavité. Si les dispositifs CRDS pulsés restent relativement insensibles dans leur utilisation à ces faibles déviations, elles sont en revanche rédhibitoires pour la mise en œuvre de dispositif cw-CRDS (continuuous wave CRDS). Ce point sera explicité plus en détail dans la suite de ce mémoire.

Dans le domaine de la combustion, de nombreux groupes ont participé au développement de cette technique pour l'étude de flammes au cours des 20 dernières années. Les principaux contributeurs à ces travaux, de par leur approche originale et souvent pionnière en la matière sont, de mon point de vue, l'équipe du Pr. Sergei Cheskis (School of Chemistry,

Université de Tel Aviv, Israel), le groupe de Jorge Luque, Jay Jeffries et David Crosley (Molecular Physics Laboratory, SRI International, USA) et celui de Hans ter Meulen (Applied Physics, Université de Nijmegen, Pays-Bas). Et de manière tout à fait immodeste, j'inclurais également dans cette liste le groupe auquel j'appartiens, dirigé par Pascale Desgroux, qui je le pense, a aussi apporté une contribution significative au développement du CRDS et à son utilisation dans les flammes. La reconnaissance de cette implication s'est notamment traduite par l'invitation de Giel Berden et Richard Engeln à la rédaction du chapitre dédié aux applications du CRDS en combustion dans leur ouvrage intitulé "Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications" [8].

#### 2.2.2 PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Nous avons mentionné dans le point précédent que le CRDS était une technique optique d'une grande simplicité de mise en œuvre expérimentale. Pour s'en convaincre, nous allons décrire un peu plus précisément son principe de fonctionnement représenté schématiquement sur la *figure 2*.



Figure 2: Représentation schématique du principe de fonctionnement de la technique CRDS

La technique CRDS repose sur l'injection d'une impulsion laser au sein d'une cavité optique constituée de deux miroirs hautement réfléchissants au centre de laquelle est placé un milieu absorbant. Lors de la traversée du premier miroir par le faisceau laser, seule une fraction de l'énergie incidente  $I = I_0(1 - R)$ , dépendante du coefficient R de réflexion du premier miroir, pénètre dans la cavité. Le reste de l'énergie étant réfléchi dans la direction opposée. De même, le second miroir laisse également passer une fraction de l'énergie de l'impulsion laser qui est reçue

par le photodétecteur se trouvant juste derrière celui-ci :  $I_1 = I_0(1 - R)^2$ . L'énergie restante de l'impulsion est réfléchie vers le premier miroir où à nouveau une fraction de son énergie est perdue par transmission et le restant réfléchi vers le second miroir. Ce phénomène d'aller-retour de l'impulsion laser dans la cavité (d'où la dénomination anglaise de la technique "*cavity ring-down*") va se poursuivre jusqu'à extinction totale de l'énergie lumineuse liée aux pertes par transmission sur chacun des deux miroirs. Ainsi, plus le coefficient de réflexion des miroirs est élevé, plus les pertes de la cavité par transmission sont faibles et donc plus le nombre d'allers-retours de l'impulsion dans la cavité est important. Connaissant la distance entre les deux miroirs, on peut relier ce nombre d'allers-retours au temps de vie de l'impulsion laser au sein de la cavité notée  $\tau$ , qui est la donnée expérimentale mesurée lors d'une expérience CRDS. Cela peut se démontrer de la manière suivante. L'énergie transmise au détecteur après *n* allers-retours dans la cavité est donnée par l'expression :

$$I_n = I_0 R^{2n} \tag{1.1}$$

que l'on peut écrire sous sa forme exponentielle

$$I_n = I_0 \times \exp\left(2n\ln R\right) \tag{1.2}$$

Si l'on remplace la variable discrète *n* par le paramètre temporel continu  $t = n \times 2d/c$  correspondant au temps mis par l'impulsion laser pour effectuer un aller-retour à la vitesse de la lumière *c* dans la cavité de longueur *d*, on obtient :

$$I(t) = I_0 \exp\left(t\frac{c}{d}\ln R\right) \tag{1.3}$$

R étant proche de 1, on peut utiliser le développement limité lnR = -(1 - R) dans l'expression précédente, ce qui donne :

$$I(t) = I_0 \exp\left(-t\frac{c}{d}(1-R)\right) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{off}}\right)$$
(1.4)

Cette équation permet alors de définir l'expression du temps de vie de la cavité qui correspond au temps de décroissance à 1/e de cette exponentielle décroissante :

$$\tau_{off} = \frac{d}{c(1-R)} \tag{1.5}$$

 $\tau_{off}$  caractérise le temps de vie à vide de la cavité, c'est-à-dire le temps de vie hors absorption. En pratique on considère généralement un terme supplémentaire  $\Lambda$  dans cette expression caractérisant des pertes non-résonnantes, intrinsèques aux conditions opératoires du dispositif expérimental, pouvant provenir notamment de la diffusion Rayleigh ou de phénomènes de diffraction du faisceau laser. Dans les flammes, il peut également se produire des déviations du faisceau liées aux gradients thermiques présents dans le milieu et donc susceptibles d'induire des pertes supplémentaires que l'on intègre également dans ce terme  $\Lambda$ . Ainsi, l'expression caractérisant les pertes hors résonnance du dispositif expérimental CRDS s'écrit :

$$\tau_{off} = \frac{d}{c(1-R) + \Lambda} \tag{1.6}$$

Si on reprend l'équation (1.2) et que l'on considère maintenant les pertes liées à l'absorption d'une espèce placée au centre de la cavité (pour une longueur d'absorption  $l_s \leq d$ ), l'intensité transmise, d'après la loi de Beer-Lambert, devient donc :

$$I_n = I_0 R^{2n} \exp\left(-2n\alpha l_s\right) \tag{1.7}$$

où  $\alpha$  correspond au coefficient d'absorption de l'espèce à la longueur d'onde  $\lambda$  et à la température *T*.

En reprenant les développements précédents avec ce terme supplémentaire, on en déduit l'expression suivante qui caractérise l'évolution temporelle de l'intensité laser au sein de la cavité en présence d'une espèce absorbante :

$$I(t) = I_0 \exp\left(-t\frac{c}{d}(1-R+\alpha l_s)\right)$$
(1.8)

On peut alors définir l'expression du temps de vie de l'impulsion en condition d'absorption :

$$\tau_{on} = \frac{d}{c(1 - R + \alpha l_s)} \tag{1.9}$$

De la même manière que pour l'équation (1.5), on introduit dans cette équation le terme  $\Lambda$ . L'expression (1.9) devient donc :

$$\tau_{on} = \frac{d}{c(1 - R + \Lambda + \alpha l_s)} \tag{1.10}$$

Ainsi, à partir des équations (1.6) et (1.10), on définit ce que l'on nomme les pertes par passage  $\alpha l_s$  qui définissent l'atténuation du faisceau laser après un passage dans la flamme:

$$\alpha l_s = \frac{d}{c} \left( \frac{1}{\tau_{on}} - \frac{1}{\tau_{off}} \right) \tag{1.11}$$

Expérimentalement, la détermination des pertes par passage est réalisée par la mesure des temps de vie, en et hors résonance, de la cavité. Le terme  $\alpha$  est directement relié à la concentration de l'espèce absorbante N par le biais de la relation:

$$\alpha = \sigma N \tag{1.12}$$

où  $\sigma$  représente la section efficace d'absorption de l'espèce sondée à la longueur d'onde  $\lambda$  du laser et la température T de l'expérience. Connaissant la longueur  $l_s$  du milieu absorbant (qui correspond au diamètre de la flamme), on peut alors déduire de la mesure des pertes par passage la concentration N (molec.cm<sup>-3</sup>) de l'espèce absorbante.

A partir des équations (1.6), (1.9) et (1.11), on peut définir la sensibilité du dispositif expérimental, qui caractérise la plus petite perte passage mesurable :

$$[\alpha l_s]_{min} = \left((1-R) + \Lambda\right) \frac{\delta \tau}{\tau_{off}}$$
(1.13)

où  $\frac{\delta \tau}{\tau_{off}}$  correspond à la précision avec laquelle on est capable de mesurer le temps de vie de l'impulsion hors résonnance dans la cavité. On trouve des valeurs allant de 0.1 à 1% dans la littérature pour caractériser cette grandeur expérimentale. D'après l'expression (1.13), on voit également que la sensibilité de la technique dépend directement du coefficient de réflexion des miroirs. Ainsi plus le coefficient des miroirs R sera élevé, plus la valeur de  $[\alpha l_s]_{min}$  sera faible et donc la sensibilité du dispositif importante. C'est d'ailleurs ce point qui fonde en grande partie la différence de sensibilité entre les dispositifs CRDS utilisant des sources UV et infrarouge. En effet, les meilleurs miroirs existant dans le domaine de l'UV ont des coefficients de réflexion R de l'ordre de 0.999, alors qu'ils peuvent être supérieurs à 0.99999 dans l'infrarouge. Ce qui se traduit par des différences de sensibilité de plusieurs ordres de grandeur entre ces deux gammes spectrales. Par ailleurs, la valeur des pertes par passage hors résonnance A est également un facteur limitant de la sensibilité de cette technique. Pour l'illustrer, nous avons reporté dans le tableau ci-dessous quelques valeurs de sensibilité limite de dispositifs CRDS déterminées pour diverses conditions expérimentales.

	$\Lambda = 10^{-5}$	$\Lambda = 10^{-4}$	$\Lambda = 10^{-3}$
UV (R=0.999)	$1.01 \times 10^{-6}$	$1.10 \times 10^{-6}$	$2.00 \times 10^{-6}$
IR(R=0.99999)	$2.00 \times 10^{-8}$	$1.10 \times 10^{-7}$	$1.01 \times 10^{-6}$

**Tableau 1.1** Plus petites pertes par passage mesurables pour différentes conditions expérimentales  $\left(\frac{\delta \tau}{\tau_{off}} = 0.1\%\right)$ 

Ce tableau montre combien la réflectivité des miroirs est une grandeur importante pour la limite de détection de la méthode. Cependant, il est également important d'avoir à l'esprit que celle-ci peut se trouver sensiblement réduite du fait des pertes par passage hors résonnance  $\Lambda$ . Pour les expériences en combustion, la valeur de ces pertes oscillent généralement entre  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ . Pour fixer les idées, on peut définir la sensibilité du dispositif en termes de concentration mesurables pour une espèce donnée dans des conditions expérimentales définies (longueur d'onde d'absorption et température fixées). Ainsi, en combinant les équations (1.12) et (1.13), on aboutit à la relation suivante :

$$N_{min} = \frac{(1-R) + \Lambda}{l_s \sigma(\lambda, T)} \frac{\delta \tau}{\tau_{off}}$$
(1.14)

A titre d'exemple, Cheskis et al. [9] ont estimé la sensibilité de leur dispositif expérimental à  $10^{-6}$  cm<sup>-1</sup> pour la mesure d'espèces radicalaires dans les flammes. Ce qui donne pour la mesure du radical OH excité autour de 308 nm (raie de type Q) et pour une température au point de mesure de 1500 K, une concentration minimale mesurable de  $1.2 \times 10^{10}$  molec.cm<sup>-3</sup>.

#### 2.2.3 DEVELOPPEMENTS THEORIQUES

Durant la période 1997 à 2002, j'ai eu la chance de participer au travail exploratoire tant sur le plan théorique qu'expérimental de cette technique pour l'étude de flamme. L'objet de ma thèse était de mettre au point un dispositif CRDS pour la mesure quantitative d'espèces radicalaires minoritaires formées dans les flammes. Lorsque j'ai commencé ce travail en octobre 1997, seules trois publications relataient l'utilisation du CRDS pour des études de flammes. Il s'agissait de mesures de concentrations des radicaux OH et HCO qui avait été réalisées dans des flammes de méthane [10, 11]. Le champ d'investigation qui s'ouvrait à nous était donc immense. C'est sous la direction de Pascale Desgroux que je me suis lancé dans ce travail, que l'on peut donc considérer comme "*pionnier*" au regard de la maigre bibliographie disponible à l'époque sur le sujet.

C'est une difficulté tout à fait inattendue, liée à l'aspect quantitatif de la technique CRDS, qui a donné un caractère plus théorique à mon travail de thèse pourtant initialement orienté vers l'expérimental. Par souci de simplification du dispositif, nous avions choisi de démontrer la faisabilité de la méthode CRDS par la mesure du radical OH sur un brûleur atmosphérique. L'idée était de réaliser des mesures de profils de concentrations de cette espèce par CRDS et de les comparer avec ceux déterminés au moyen de méthodes bien établies au laboratoire, à savoir, la fluorescence induite par laser (LIF) et l'absorption laser simple passage. Si les comparaisons se sont révélées très positives dans des flammes peu riches en OH, une sous-estimation systématique de la concentration apparaissait dans les flammes présentant des concentrations en OH importantes. Pour résoudre ce problème, il nous a fallu nous intéresser de plus près à la théorie du CRDS. Nous avons ainsi découvert que l'aspect quantitatif de cette technique n'était pas invariable et nécessitait une prise en compte de l'interaction lumière/cavité/espèces absorbantes plus subtile que ce que nous avions envisagé jusque là. A ce sujet, les travaux du professeur Richard Zare (Université de Standford, USA) et les nombreux échanges et discussions que nous avons eus avec Daniele Romanini (Université de Grenoble, France) ont été déterminants pour résoudre ces problèmes. Cela nous ont permis de comprendre que

l'expression précédemment donnée (eq.1.8) pour décrire l'évolution temporelle du signal CRDS n'était en fait que l'approximation d'une expression plus complexe formulée pour la première fois dans cette excellente publication de Zalicki et Zare [12]. Dans ce papier, les auteurs montrent que l'évolution de l'intensité de pulse laser dans la cavité CRDS est définie par l'équation :

$$I(t) = \sum_{i} I_0(\omega_i) T(\omega_i) \exp\left(-t\frac{c}{d}(1-R+\alpha(\omega_i,T)l_s)\right)$$
(1.15)

où  $I_0(\omega_i)$  est une fonction qui caractérise la raie du laser et  $T(\omega_i)$  la fonction de transmission de la cavité. Les fréquences  $\omega_i$  (cm<sup>-1</sup>) correspondent aux fréquences de résonnance résultant des interférences constructives et destructives de la lumière au sein de la cavité. On peut montrer que cette expression peut être assimilée à une décroissance exponentielle si la largeur de la raie laser est plus fine que celle de la raie de l'espèce absorbante. Ce cas est représenté sur la *figure 3.a*). Dans ces conditions, on peut faire l'approximation que tous les modes de la raie laser aux fréquences  $\omega_i$  (pics bleus sous la raie laser) subissent les mêmes pertes par absorption définies par la valeur  $\alpha(\omega_i)$ . L'intensité de ces modes va donc décroître à la même vitesse au cours du temps durant les allers retours du pulse dans la cavité. Dans ces conditions, on peut montrer que le signal CRDS mesuré correspond bien à une exponentielle décroissante conforme à l'expression (1.8). En revanche, lorsque le laser et l'espèce absorbante présentent des largeurs de raies comparables comme c'est le cas sur la *figure 3.b*), la validité de l'équation (1.8) n'est plus garantie.



Figure 3 : Illustration de l'approximation de l'expression du signal CRDS en fonction de la largeur de raie du laser par rapport à l'absorbant

Dans cette configuration, les ailes de la raie laser (entourées d'un carré rouge) subissent des pertes moins importantes que la partie centrale (carré vert). Le signal CRDS mesuré ne s'apparente alors plus à une exponentielle décroissante mais à une fonction correspondant à la somme des décroissances exponentielles des différents modes de la raie laser aux fréquences  $\omega_i$ .

Ce point représente la principale difficulté à gérer lors de l'utilisation de la technique CRDS pour la mesure des radicaux dans les flammes avec des sources laser pulsées. Ce type de sources, comme les lasers à colorant ou OPO, présentent en effet généralement des largeurs spectrales comparables à celles des raies des espèces à mesurer. Une part importante de mon travail de thèse a donc été consacrée à l'étude de cette problématique non mentionnée à l'époque dans la littérature et à la manière de s'en affranchir pour pouvoir réaliser des mesures quantitatives dans les flammes. Ce travail a abouti au développement d'un code de simulation du signal CRDS reposant sur les équations proposées par Zalicki et Zare [12]. Dans cet article [13], où nous discutons des possibilités de réaliser des mesures quantitatives pour des conditions expérimentales comparables à celles de la figure 3.b), nous montrons que la solution générale à ce problème consiste à minimiser l'impact des signaux issus des ailes de la raie laser par rapport aux signaux issus de la partie centrale. Plusieurs alternatives pour réaliser cette condition sont envisageables. La première consiste à utiliser le CRDS pour ce pour quoi il a été conçu, à savoir la mesure d'espèces traces. Notre modèle montre très clairement, que pour la mesure de faibles absorbances, correspondant à des valeurs de pertes par passage  $\alpha l_s$  très inférieures à celles du coefficient de transmission de la cavité T = (1 - R), le signal CRDS mesuré correspond bien à une exponentielle décroissante. Maintenant, dans le cas où les pertes par passage sont du même ordre ou excèdent cette valeur, il est tout de même possible d'éviter l'apparition de signaux multiexponentiels en réduisant la fenêtre temporelle de mesure du signal CRDS. Cet artefact expérimental revient en fait à réduire l'impact des signaux issus des ailes de la raie laser sur le signal mesuré. La contrepartie de cette astuce expérimentale est que l'on réduit également la sensibilité de la méthode CRDS. Le fait de limiter la plage du temps de mesure du signal CRDS revient à réduire le nombre de passage du faisceau laser dans la flamme et donc la distance équivalente d'absorption  $l_{eq} = l_s n_{(allers - retours)}$ . Il existe enfin une dernière possibilité pour faire face à ce type de problèmes qui repose sur un post traitement des signaux CRDS mesurés à l'aide d'un code de calcul de ce signal comme celui que nous avons développé. Cette procédure nécessite de bien connaître l'ensemble des paramètres expérimentaux de son dispositif CRDS, notamment la forme et la largeur des raies du laser et de l'absorbant. La détermination de la concentration peut alors être déterminée par l'ajustement du signal simulé sur le signal mesuré expérimentalement. Une illustration de cette méthode est présentée dans le point suivant de ce manuscrit concernant les applications que nous avons réalisées avec cette technique.

#### 2.2.4 Applications de la Technique CRDS pour l'Etude de Flammes

Une fois maîtrisés ces aspects théoriques, le CRDS est une technique de mesure nonintrusive parfaitement adaptée à l'étude de structures de flammes laminaires. De part son caractère quantitatif direct, son excellente sensibilité et l'étendue de sa gamme spectrale d'utilisation, elle peut ainsi être utilisée pour la mesure d'espèces minoritaires radicalaires dans des flammes présentant des champs de concentrations homogènes le long de l'axe laser ou à défaut au moins un axe de symétrie central. A noter que pour ce dernier type de flamme, la détermination de concentrations d'espèces requiert un post-traitement des données qui s'apparente à une transformation d'Abel pour remonter à la répartition de la concentration des molécules le long du diamètre de la flamme.

Dans le cadre de ma thèse, nous avons réalisé diverses mesures de profils de concentration d'espèces dans des flammes laminaires de prémélange et de diffusion. L'objet de ces travaux était de démontrer l'étendue des possibilités mais aussi les limites de cette nouvelle technique pour l'étude de flamme. Plusieurs types de brûleurs ont ainsi été mis à profit. Il s'agissait de brûleurs de type McKenna, utilisés à basse pression et à pression atmosphérique ainsi qu'un brûleur Wolfhard-Parker à pression atmosphérique.

Le radical OH étant l'espèce la plus étudiée dans les flammes au moyen de méthodes optiques est donc celle que nous avons choisie pour ces premiers travaux. Ceux-ci ont abouti à la publication en 1999 d'une intercomparaison de mesures de ce radical réalisée par CRDS, LIF et absorption [14]. Pour ce faire, nous avions décidé de travailler dans une flamme de prémélange d'hydrogène et une flamme de diffusion de méthane, toutes deux stabilisées à pression atmosphérique. La première partie de ce papier était consacré à la vérification expérimentale de l'aspect quantitatif de la technique CRDS pour la mesure de concentration. Cette vérification a été effectuée en travaillant sur deux raies présentant des sections efficaces d'absorption très différentes mais issues d'un même niveau rotationnel J"=6.5. La première raie utilisée pour la mesure par absorption correspondait à la transition  $Q_1(6)$ , qui est l'une des plus intense du spectre de OH et la seconde était la transition interdite  ${}^{R}S_{21}(6)$ , utilisée pour le CRDS afin de se placer dans les conditions de faible absorption requises pour l'utilisation cette méthode. Notons que nous avions tout de même dû réduire la fenêtre de mesure du signal CRDS afin d'obtenir un

signal exponentiel. Ceci étant le fait de la forte absorption de OH qui restait supérieure à la valeur du coefficient de transmission de notre cavité (1-R) bien que nous excitions une transition interdite. A noter également que nous avions fait le choix d'un niveau rotationnel identique pour chacune des deux méthodes afin de limiter l'erreur expérimentale sur la détermination des concentrations liée à la mesure de la température. Quant à la LIF, elle nous a servi d'étalon pour tester la résolution spatiale de notre dispositif CRDS, notamment en présence de forts gradients de concentrations, comme on peut le voir sur le profil présenté sur la *figure 4*. Ces comparaisons se sont révélées très cohérentes et ont permis ainsi de valider d'une part le caractère quantitatif de la technique CRDS pour l'étude de flammes et d'autre part de montrer que cette technique possédait une résolution spatiale suffisante pour la mesure de profils de concentration dans les flammes.



Figure 4: Profils de concentration de OH mesurés par CRDS (•) et LIF (○) à 6 mm au dessus d'un brûleur Wolfbard– Parker. Le profil des pertes par passage a été déterminé par CRDS en excitant la raie S<sub>21</sub>(12) (axe de gauche) et converti en population rotationnelle pour le niveau J''=12.5 (axe de droite). Le profil de LIF a été normalisé au pic du profil obtenu par CRDS. Les symboles (△) définissent les pertes par passage hors résonnance.

Suite à ce travail, nous avons repris l'idée de la comparaison LIF/CRDS, mais cette fois pour tester la sensibilité de la technique CRDS. Ce travail a été réalisé par la mesure du radical CH dans une flamme de diffusion de méthane stabilisée à pression atmosphérique. Notre choix s'était porté sur cette espèce en raison de sa bien plus faible concentration que le radical OH. Ce travail a été réalisé sur la bande C-X (0-0) de CH autour de 315 nm qui présentent des possibilités d'interférences importantes avec des raies du radical OH [15, 16]. Il a donc fallu trouver un moyen pour différencier les raies de OH de celles de CH. Et ce moyen est arrivé avec l'apparition

du logiciel LIFBASE [17] développé et distribué gratuitement par Jorge Luque et David Crosley. On peut dire que ce logiciel a véritablement révolutionné la façon de travailler des chercheurs utilisateurs de méthodes spectroscopiques comme c'était notre cas. En effet, pour la première fois, nous disposions d'un outil très simple d'utilisation qui permettait le calcul de spectres d'absorption, d'émission ou de fluorescence dans le domaine de l'UV-visible pour un certain nombre d'espèces radicalaires formées dans les flammes. Qui plus est, le calcul de ces spectres pouvait se faire en fonction de nombreux paramètres expérimentaux directement ajustables par l'utilisateur comme la température ou la pression. C'est donc grâce au logiciel LIFBASE que nous avons pu définir précisément une plage de longueurs d'onde d'excitation ne présentant aucune interférence avec le radical OH pour étudier le radical CH. Précisons qu'il s'agissait à l'époque de la première mesure quantitative directe de CH dans une flamme de diffusion. Ce travail nous a permis d'estimer une sensibilité limite de  $4x10^9$  molec/cm<sup>3</sup> pour la mesure de cette espèce avec notre dispositif expérimental [15]. Le même genre d'étude a été réédité sur le radical CN formé dans une flamme de prémélange de méthane non dopée, de richesse 1.2 et stabilisées à 40 torr. Les expériences ont été réalisées sur la bande B-X (0-0) du radical CN autour de 387 nm. Ce radical n'avait lui aussi jamais été mesuré de manière directe à de si faibles concentrations dans des flammes. Une sensibilité limite proche de  $1 \times 10^9$  molec/cm<sup>3</sup> a ainsi été évaluée pour cette espèce [16].

Au cours de ces travaux, nous avons été confrontés à l'apparition de signaux multiexponentiels dans certaines conditions de flammes qui, du fait de la nouveauté de la technique CRDS pour l'étude de flammes, n'étaient pas mentionnés dans la littérature. Pour comprendre et résoudre ces problèmes, il nous a donc fallu approfondir nos connaissances de la physique des cavités résonnantes. Ce travail a abouti à la création d'un code de simulation, déjà évoqué dans ce mémoire, permettant la simulation des signaux CRDS en fonction des conditions expérimentales. La validation de ce code a été obtenue par comparaison des décroissances calculées avec divers signaux expérimentaux enregistrés pour différentes molécules et transitions rovibroniques. Nous avons relaté ce travail dans un article paru dans la revue Combustion and Flame [13]. Cet article s'apparente à un petit guide des bonnes manières en matière d'utilisation de la technique CRDS pour la mesure quantitatives d'espèces dans des flammes. Une large place dans ce papier est consacrée à l'explication de l'apparition de ces signaux non-exponentiels et les différentes stratégies que nous proposons pour s'en affranchir ou les traiter notamment grâce au modèle que nous avons développé. Pour valider ce modèle, nous avons enregistré les décroissances

expérimentales provenant de l'excitation de deux transitions rovibroniques distinctes mais issues du même niveau rotationnel. Il s'agissait de la transition RS21(13) et R1(13) dont le coefficient d'absorption est 55 fois plus important que celui la RS21(13). Les décroissances expérimentales que nous avons obtenues pour ces deux transitions sont reportées sur la figure 5. On voit sur cette figure que le signal issu de la transition  $R_1(13)$  présente un caractère clairement multi-exponentiel. Pour valider notre modèle et simuler cette décroissance, nous avions besoin de connaître la population rotationnelle correspondant au niveau J"=13.5 liée à cette transition. Nous avons déterminé cette valeur en excitant la transition <sup>R</sup>S<sub>21</sub>(13), beaucoup moins intense et ne présentant donc pas de problème multiexponentiel. Ne restait plus alors qu'à injecter cette valeur dans notre modèle en plus des paramètres spectraux du laser, des propriétés optiques de la cavité et des constantes spectroscopiques des transitions  ${}^{R}S_{21}(13)$  et R<sub>1</sub>(13). Le résultat des simulations des décroissances temporelles calculées pour ces deux transitions est reporté sur la figure 5. Elles montrent un excellent accord avec les décroissances temporelles mesurées expérimentalement y compris pour le signal fortement multiexponentiel correspondant à la mesure issue de la raie  $R_1(13)$ . Ainsi validé, l'intérêt de ce modèle est qu'il peut permettre la détermination d'une concentration d'espèce même dans ces conditions très défavorables à l'utilisation de la technique CRDS. Cette détermination est réalisée en ajustant la valeur de la concentration qui permet d'obtenir le meilleur accord entre le signal temporel calculé et le signal expérimental mesuré.



Figure 5 : Décroissances CRDS expérimentales (trait plein) et calculées (carré) obtenues pour des conditions de faible et forte absorbance en excitant la transition  ${}^{R}S_{21}(13)$  (a) et la transition  ${}^{R}_{1}(13)$  (b). La droite représentée par des symboles (o) correspond à la décroissance exponentielle idéale obtenue avec un laser infiniment fin.

A titre personnel, je considère cet article comme l'un des plus abouti parmi les différentes études que nous ayons publiées à propos de la technique CRDS. Elle marque de mon point de vue le moment où nous sommes passés du statut de simple utilisateur à celui *d'expert*, au sens premier du terme, c'est-à-dire porteur d'une expertise concernant cette technique.

Fort de cette expérience, nous avons par la suite mis en œuvre la technique CRDS pour la réalisation d'études de flammes plus complètes. Ce fut le cas pour l'étude d'une flamme de prémélange de méthane légèrement dopée en NO et stabilisée à une pression de 11,5 torr pour laquelle des mesures quantitatives d'espèces avaient été récemment publiées dans la littérature [18]. Il s'agissait notamment de profils de concentration de CH et de CN qui avaient été réalisés respectivement par absorption multipassage et LIF calibrée par diffusion Rayleigh. Il nous était alors apparu instructif de confronter des mesures obtenues par CRDS à des données expérimentales déterminées par d'autres méthodes, considérées comme des méthodes de référence à l'époque pour la mesure d'espèces radicalaires. Au cours de ce travail, nous avons réalisé la mesure d'un certain nombre d'espèces, notamment celle du radical OH par absorption simple passage et des radicaux CH et CN par CRDS ainsi que celle de NO dont nous avions déterminé le profil de concentration relatif par LIF. Dans le cadre de ce travail, nous avons également utilisé un code de calcul (CHEMKIN) afin de simuler les profils de concentration mesurés expérimentalement. La mesure du profil de température de la flamme nécessaire à l'utilisation du modèle avait été obtenue par thermométrie LIF sur le radical OH. Ce travail avait mis en évidence un excellent accord entre les deux études expérimentales pour ce qui concernait les profils de température et la mesure des radicaux OH et CH. En revanche, pour le radical CN, la valeur de concentration déterminée par nos soins au pic du profil, en excellent accord avec la modélisation, était environ 4 fois supérieure à celle déterminée dans l'étude de référence issue de la littérature [18]. Après avoir pris contact et discuté de ce point de divergence avec le groupe en question, il est apparu que la calibration du profil réalisée par diffusion Rayleigh avait probablement été biaisée du fait d'une saturation du signal durant leurs expériences, saturation très difficile à mettre en évidence dans leurs conditions expérimentales. Ce travail mettait donc évidence l'intérêt de travailler avec une technique de mesure directe comme le CRDS, qui ne requiert pas de calibration externe, pour la détermination de profil de concentration d'espèces dans les flammes [19].

Un autre intérêt de la technique CRDS nous est également apparu de manière fortuite au cours d'une étude réalisée sur le radical  $C_2$  dans des flammes de diffusion "suitées" stabilisées à

pression atmosphérique. L'idée initiale de ce travail était d'étudier une éventuelle corrélation entre la formation des composés HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et du radical C<sub>2</sub>. Pour ce faire, nous avions convenu de déterminer par LIF les profils de concentrations relatives de C2 et de les quantifier ensuite par CRDS à une hauteur donnée dans la flamme. C'est le protocole que nous avions testé et utilisé à de nombreuses reprises lors de nos études précédentes. Ce protocole permet en effet de tirer le meilleur parti de chacune des deux techniques, à savoir l'excellente résolution spatiale de la technique LIF pour la détermination des profils de concentration et le caractère quantitatif direct de la méthode CRDS pour la calibration de ces profils. L'étude avait été réalisée en prenant comme flamme de référence une flamme nonsuitée pour laquelle nous avions caractérisé le radical C2. Les mesures par LIF ont révélé une formation très prompte de C2, dès les premiers millimètres au dessus de brûleur, et une fraction molaire maximale, déterminée par CRDS, de l'ordre de 3 ppb atteinte aux alentours de 2 mm. Le même travail a été réalisé dans une flamme très légèrement "suitée". Cette deuxième phase s'est révélée particulièrement ardue pour les mesures par LIF du fait de la possibilité de sublimation des particules de suies sous le flux laser. Même pour des conditions de faible énergie, nous avons mis en évidence que ces particules pouvaient être altérées par le flux laser et ce, en libérant des radicaux C2, additionnels, qui étaient excitées en même temps que les radicaux C2 formés chimiquement dans la flamme comme on peut en voir une illustration sur la figure 6.



Figure 6 : Mise en évidence de la formation de  $C_2$  additionnel créé dans la zone suitée de la flamme sous l'effet du laser lors des mesures par LIF

Ce qui fait que nous étions dans l'impossibilité de distinguer ces radicaux  $C_2$  "naturel" des radicaux  $C_2$  additionnels créés par l'action du laser sur les particules de suies. Ce travail a ainsi mis en évidence une vraie difficulté expérimentale pour réaliser des mesures de  $C_2$  par LIF en milieu suité. En revanche, nous avons montré que ce problème ne se posait pas du tout pour les mesures réalisées par CRDS du fait de la très faible énergie laser requise pour sa mise en œuvre (quelques nanojoules/impulsions). Des profils de concentrations du radical  $C_2$  ont ainsi pu être déterminés pour la première fois dans une flamme suitée grâce à la technique CRDS, mettant en évidence une formation très prompte comme dans la flamme non suitée et une fraction molaire maximum de l'ordre 7 ppb aux alentours de 2 mm au dessus du brûleur [20].

Une autre facette de la technique CRDS que nous avons développée au laboratoire concerne son utilisation pour la mesure de fraction volumique de suie. On peut en effet relier le coefficient d'extinction d'une particule de suie à la mesure du temps vie obtenu dans une cavité CRDS au moyen de l'expression suivante:

$$\tau = \frac{d}{c \cdot (1 - R + K_{ext} \cdot l_s)} \tag{2.1}$$

où le coefficient d'extinction  $K_{ext}$  correspond à la somme des coefficients d'absorption et de diffusion des particules :  $K_{ext} = K_{Abs} + K_{Diff}$ .

Le terme  $K_{Abs}$  correspond au coefficient d'absorption des particules de suie définie par l'équation:

$$K_{Abs} = \frac{6\pi E(m)f_v}{\lambda} \qquad avec \ E(m) = -Im\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)$$
(2.2)

E(m) correspond à la fonction d'absorption des suies qui est une grandeur qui évolue avec la maturation des particules et dont l'intensité est fonction de la longueur d'onde. Ce terme dépend de l'indice de réfraction complexe des suies m. Le terme  $K_{Diff}$  caractérise le coefficient de diffusion des particules. Il est généralement négligé du fait que la taille des particules primaires, comprises entre 1 et 50 nanomètres dans les flammes, est très inférieure à la longueur d'onde  $\lambda$  du laser qui est généralement de 1064 nm (régime de Rayleigh). On peut donc réécrire l'équation (2.1) afin d'obtenir une relation directe entre la fraction volumique de suie et les temps de vie

mesurés par CRDS en résonnance  $\tau_{on}$  (présence de suie) et hors résonnance  $\tau_{off}$  (absence de suie) :

$$f_{\nu} = \frac{\lambda}{6\pi E(m)} \cdot \frac{d}{cl_s} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{on}} - \frac{1}{\tau_{off}}\right)$$
(2.3)

La plus grande incertitude concernant la mesure de fraction volumique par CRDS est liée au terme E(m). Pour des particules de suie matures, la valeur généralement considérée pour cette fonction d'absorption à 1064 nm se situe entre 0.30 et 0.34 [21].

L'utilisation du CRDS pour la mesure de fraction volumique de suie fonctionne très bien pour les études de flamme riches stabilisées à pression atmosphérique. En revanche, nous avons mis en évidence, lors d'une étude dans une flamme suitée stabilisée à 200 torr, la présence de paquets de suies froides comme on peut le voir sur la *figure 7*, de part et d'autre de la flamme pour des hauteurs inférieures à 15 mm au dessus du brûleur [22].



Figure 7: Visualisation par imagerie LII des paquets de suies de froides autour du brûleur

Ceci était certainement lié à notre système de pompage, passant par le bas de l'enceinte basse pression, avec pour conséquence une accumulation de suies froides en périphérie du brûleur. La calibration des profils de suie mesurés lors de cette étude par incandescence induite par laser a donc du être réalisée à une hauteur supérieure à 15 mm afin de s'affranchir de la présence de ces suies additionnelles.

Cette étude marque ma dernière implication expérimentale réalisée par CRDS dans le cadre d'études de flamme. Aujourd'hui, c'est ma collègue Nathalie Lamoureux qui a repris le flambeau. A ce titre, elle continue de développer et utiliser cette méthode pour des études visant notamment à améliorer la connaissance des mécanismes menant à la formation des oxydes d'azote dans les flammes. Ces travaux font notamment l'objet de mesures très fines d'espèces azotées di et triatomiques auxquelles j'ai eu le plaisir de collaborer de manière ponctuelle. Ma contribution à ces travaux a été de caractériser d'un point de vue spectroscopique les radicaux NCN, NCO et plus récemment HCN afin de permettre leur dosage quantitatif par CRDS. Une partie de ce travail est présentée dans les points suivants.

#### 2.3 MISE EN ŒUVRE D'OUTILS DE SIMULATION SPECTROSCOPIQUES POUR LA MESURE QUANTITATIVE DE RADICAUX

Au cours de mes travaux de recherche, j'ai été amené à développer des codes de calcul permettant la simulation de signaux expérimentaux, comme nous l'avons vu pour le CRDS, et utiliser des logiciels de spectroscopie qui sont d'une grande aide pour l'interprétation des mesures expérimentales. Dans ce chapitre, je présente quelques travaux pour lesquels l'interprétation des résultats n'auraient pas été possible sans l'utilisation de ces outils. Je voudrais illustrer ce point en présentant deux exemples de collaborations, réalisée avec Nathalie Lamoureux, dans le cadre d'études liées à la formation des oxydes d'azote. Lorsqu'elle a entrepris ces travaux, il existait dans la littérature un mécanisme de référence pour la formation du NO-précoce, établi en 1971 par Fenimore, qui impliquait une phase d'initiation passant par la réaction  $CH + N_2 = HCN + N$ . Or, dans les années 2000, des calculs réalisés par des méthodes ab initio [23] ont montré de manière incontestable que cette réaction ne pouvait se produire directement et qu'une étape intermédiaire conduisant aux produits NCN + H était nécessaire pour former ensuite la molécule HCN, comme cela est représenté sur la *figure 8*.



Figure 8 : Mécanisme de formation du prompt NO (Fenimore modifié incluant le radical NCN)

L'objet de ma collaboration à ce travail était d'améliorer les modèles de prédiction de formation des oxydes d'azote, notamment grâce à la mesure d'espèces azotées comme NCN, NCO et HCN. L'idée était de caractériser de nouvelles voix réactionnelles menant à la formation des NOx non encore incluses dans les mécanismes de l'époque. Le radical NCN a été notre premier objet d'étude. Ce travail a été réalisé pour une flamme de prémélange  $CH_4/O_2/N_2$  légèrement riche ( $\Phi$ =1.25) par le biais d'un couplage des techniques CRDS et LIF. La LIF avait été mise œuvre pour la détermination du profil de concentration relative de NCN et le CRDS pour sa calibration en concentration absolue. L'ensemble de ces travaux expérimentaux a été réalisé par Nathalie Lamoureux. Mon apport à ce travail a été de caractériser la spectroscopie de NCN à haute température et de déterminer la section efficace d'absorption de ce composé dans nos conditions de flamme et dans la gamme spectrale que nous avions choisie pour son étude. Ces données non disponibles dans la littérature étaient indispensables pour permette la quantification des profils de concentration mesurés par LIF.

Ce travail a été réalisé au moyen du logiciel de simulation de spectre PGOPHER en collaboration avec son concepteur Colin Western (Université de Bristol) [24]. Ce programme permet de simuler toute sorte de spectres (absorption, LIF, Raman, multiphoton...) moyennant la connaissance d'un certain nombre de constantes spectroscopiques liées aux espèces étudiées. Les principales constantes nécessaires pour la simulation des spectres sont les énergies des niveaux électroniques, les constantes rotationnelles ainsi que certaines constantes de couplage électroniques. Quelques constantes spectroscopiques suffisent pour calculer un spectre mais évidemment plus le nombre de données entrées est important, plus la simulation des spectres est de bonne qualité. PGOPHER permet en outre la détermination de sections efficaces d'absorption si l'on dispose des valeurs du moment électronique et du facteur de Franck Condon caractérisant la transition ro-vibronique correspondante.

L'utilisation de PGOPHER a été nécessaire pour l'étude de NCN du fait de la complexité de la spectroscopie de ce radical. Cette complexité s'explique essentiellement pour deux raisons. Tout d'abord, la transition  $A^3\Pi_u \leftarrow X^3\Sigma_g$  choisie pour cette étude met en jeu des états électroniques triplement dégénérés qui vont donc donner lieu à de nombreuses possibilités de transitions rovibroniques. La deuxième raison tient au fait que cette molécule soit une molécule linéaire, ce qui engendre un effet *Renner-Teller* qui a pour conséquence un décuplement des transitions rovibroniques déjà très nombreuses. Ainsi, le spectre de NCN présente une densité de raies qui ne permet pas, comme pour les espèces diatomiques par exemple, l'excitation d'une transition spécifique. Un exemple de comparaison entre un spectre expérimental obtenu par LIF et un spectre calculé par PGOPHER est représenté sur la *figure 9*. Ce spectre correspond à la résultante du recouvrement d'un très grand nombre de transitions présentes dans cet intervalle spectral.

Les profils de concentration relatifs de NCN formé dans la flamme ont été déterminés par LIF au pic de la structure spectrale situé à 329.13 nm. Pour calibrer ce profil en concentration absolue, nous avons ensuite réalisé une mesure du spectre d'absorption par CRDS et utilisé la valeur de la section efficace d'absorption déterminée à 329.13 nm par PGOPHER. Le travail concernant le calcul du spectre de NCN a permis de mettre en évidence un point fondamental et complètement inattendu de la spectroscopie de NCN à haute température : la contribution importante de transitions issues de la bande vibrationnelle (010)–(010) non prise en compte jusqu'alors dans l'établissement de cette structure spectrale. Cette découverte est un point crucial pour la quantification des mesures de NCN par absorption. Nous avons en effet montré que la non-prise en compte de cette contribution pour la détermination de concentration de NCN, ce qui était le cas pour les travaux antérieurs publiés dans la littérature, engendrait une erreur systématique d'environ un facteur 2 à 3. La contribution des bandes (000) et (010) qui constitue la structure spectrale mesurée dans la flamme par LIF est représentée sur la *figure 9*.



Figure 9 : Spectre de NCN expérimental (en haut) et simulé (en bas) par PGOPHER en condition de flamme à 1830 K.

Ce travail a donc abouti à une clarification importante sur la spectroscopie de NCN à haute température. La détermination de la valeur juste de la section efficace d'absorption à 329.13 nm en condition de flamme nous a ainsi permis de quantifier correctement le profil de ce radical mesuré par LIF [25, 26].

Suite à ce travail, nous avons réalisé l'étude du radical NCO qui n'avait jamais été mesurée de manière directe dans des flammes [27]. Comme pour NCN, PGOPHER a été utilisé pour déterminer les coefficients d'absorption dont nous avions besoin pour quantifier les mesures de concentration réalisées par CRDS. Notons que ces valeurs se sont montrées en excellent accord avec celles estimées de manière empirique dans la littérature. Une comparaison du spectre expérimental d'une partie de la bande  $A^2\Sigma^+(0,0,0) \leftarrow X^2\Pi_i(0,0,0)$  obtenu par CRDS au spectre simulé par PGOPHER est reporté sur la *figure 10*. La aussi, l'association LIF/CRDS/PGOPHER s'est révélée très efficace pour la détermination des profils de concentration de cette espèce dans des flammes.


Figure 10 : Spectres de NCO obtenu par CRDS et calculé au moyen de PGOPHER

Plus récemment, j'ai eu l'opportunité de participer à un travail de mesures de HCN toujours en collaboration avec Nathalie Lamoureux pour la partie expérimentale. La tâche qui m'était impartie était d'évaluer les possibilités d'utilisation de la technique CRDS pour le dosage de cette espèce et notamment de garantir son aspect quantitatif dans le cadre de nos mesures. HCN étant une espèce stable, il avait été décidé de doser cette espèce au sein d'une cellule d'absorption après son prélèvement dans la flamme au moyen d'une microsonde. Le choix de ce dispositif plutôt qu'une mesure in situ avait été fait en raison d'expériences précédentes montrant la difficulté que représente la mesure d'espèces stables dans les flammes basse pression [28]. La problématique à basse pression avec les espèces stables est qu'elles sont présentes dans toute l'enceinte réactionnelle à la différence des radicaux qui sont eux uniquement confinés dans la flamme. Du coup, l'utilisation de méthodes d'absorption pour la mesure d'espèces stables nécessite une procédure de correction complexe et à posteriori des mesures pour soustraire la contribution des molécules froides absorbantes présentes autour de la flamme. Pour HCN, l'originalité de notre travail reposait sur l'utilisation d'un laser large spectralement par rapport aux raies de cette espèce, ce qui, nous l'avons vu, peut être problématique pour réaliser des mesures quantitative par CRDS et engendrer notamment l'apparition de décroissance temporelles multiexponentiels. Le travail réalisé a consisté en la mise au point d'une petite application informatique permettant la simulation des signaux CRDS ainsi que des spectres d'absorption correspondant en fonction de nos conditions expérimentales (paramètres de la cavité optique et du laser, concentrations attendues, pression et température...). Nous avons ainsi pu déterminer la faisabilité de l'expérience et le domaine de validité du dispositif expérimental en termes de

concentrations maximum et minimum mesurables. Par ailleurs, cette étude a également permis la définition de la gamme spectrale la plus appropriée (minimisation des interférences spectrales avec d'autres espèces absorbantes telles que  $C_2H_2$  ou  $H_2O$ ) pour la mesure de HCN. Ce travail a abouti à une communication orale au 34<sup>th</sup> Symposium International de Combustion (Aout 2012, Varsovie) et une publication dans le Proceeding correspondant [29].

# 2.4 IMAGERIE DE FLUORESCENCE APPLIQUEE A DES ECOULEMENTS DIPHASIQUES REACTIFS

Au cours de mon post-doctorat à l'Office d'Etude et de Recherche Aérospatiale (ONERA), j'ai eu l'occasion de m'initier aux méthodes d'imagerie de fluorescence induite par laser (Planar Laser Induced Fluorescence - PLIF). Ce travail d'une année, réalisé sous la responsabilité de Frédéric Grisch, a consisté en la mise au point d'un dispositif permettant l'étude de l'inflammation de gouttelettes isolées dans un environnement réactif et la caractérisation de leur interaction avec une flamme. Le brûleur utilisé était un brûleur à contre courant au sein duquel avait été inséré un dispositif permettant la génération d'un train de gouttelettes monodisperse d'acétone, coaxial aux buses d'injection des gaz comme représenté sur la figure 11. Le radical OH avait été choisi pour rendre compte de la combustion des gouttelettes. Un dispositif constitué d'un laser YAG pompant un laser à colorant permettait l'excitation de la transition  $Q_1(5) A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi(0,1)$  de ce radical à 282,67 nm et/ou de l'acétone autour 282 nm. Le système de collection était constitué d'une caméra intensifiée de type PIMAX (Roper Scientific - 16 bits) munie d'un objectif en quartz et de diverses bagues allonge pour augmenter le rapport de grandissement. La dimension du champ visualisé par la caméra pouvait être, selon les bagues utilisées, un carré de 19x19mm ou de 11x11mm. Ce système était indispensable pour suivre l'inflammation des gouttelettes d'acétone présentant un diamètre de 200 µm.



Figure 11: Dispositif expérimental pour l'étude de l'inflammation de gouttelettes d'acétone par PLIF

L'ensemble des travaux que nous avons réalisés a fait l'objet de deux publications. La première, parue dans la revue Combustion Science and Technologies, était dédiée à l'étude et à la caractérisation du train de gouttelettes généré en l'absence de toute interaction avec une flamme. Ce travail préparatoire était nécessaire pour nous assurer de la capacité technique de notre dispositif expérimental pour capter des images de fluorescence malgré toutes les contraintes d'alignement et de synchronisation imposées par ce montage [30]. Notre seconde publication [31] relate les principaux résultats obtenus en condition de flamme. Dans ce travail, nous présentons notamment les images obtenues par LIF de gouttelettes isolées et enflammées dans un environnement réactif, qui constituait à l'époque une première expérimentale. Un exemple de résultats significatifs qui sont exposés dans cet articles est reporté sur les figures 12.a) et 12.b). La figure 12.a) correspond à l'image obtenue par PLIF de la fluorescence de OH caractérisant la combustion d'une gouttelette isolée. On discerne très bien la contribution de OH qui enveloppe toute la gouttelette. La partie centrale de l'image correspond à la diffusion de Mie due à l'acétone liquide et la partie intermédiaire pour laquelle nous mesurons un signal faible (zone bleue) caractérise l'acétone gazeux en équilibre thermodynamique avec la phase liquide. La figure de droite correspond à la simulation du profil de concentration de OH obtenu au moyen d'un code de calcul 1D pour des gouttelettes en combustion isolées (RUN 1DL) associé à un modèle cinétique simplifié issu de la littérature.



Figure 12: a) Cartographie de la fluorescence de OH autour d'une gouttelette d'acétone en combustion
b) Profils expérimental et modélisé de OH le long de l'axe central de la gouttelette

Au cours de cette étude, nous avons réalisé un travail de caractérisation des différents régimes de combustion de gouttelettes. Ces régimes, que l'on dénomme en anglais par les termes *"envelop flame", "wake flame" et "boundary layer flame"* ont tous été captés expérimentalement par PLIF sur OH. Les images correspondantes sont reportées sur la *figure 13*.



Figure 13: Distribution du radical OH autour d'une gouttelette enflammée caractérisant les différent régimes de combustion de gouttelettes: a) "stationary envelope flame", b-d) "envelop flame" autour d'une gouttelette en mouvement, e) "wake flame" et f) "boundary-layer flame"

Pour chacune de ces images, nous avons pu déterminer le nombre de Reynolds associé au mouvement de la gouttelette en combustion. Ces données ont été obtenues sur la base de mesures complémentaires réalisées par PLIF sur la phase vapeur de l'acétone situé dans la zone de recirculation des gaz localisée sous les gouttelettes en mouvement. Ce travail a été réalisé en

collaboration avec mon collègue Mickael Orain (ONERA). Les nombres de Reynolds pour l'ensemble des différents régimes de combustion de gouttelettes isolées présentés sur la *figure 13* allaient de 10 à 40.

L'autre phase de ce travail concernait l'étude de l'interaction engendrée par le passage d'une gouttelette isolée à travers une flamme. Nous avons montré expérimentalement que cette interaction pouvait se traduire soit par une extinction locale de la flamme, quand la vitesse de la gouttelette est supérieure à 2 m/s, soit par l'inflammation de la gouttelette pour des vitesses inférieures. Les deux phénomènes ont été caractérisés expérimentalement pour la première fois à notre connaissance grâce à la mesure de séquences d'images du radical OH obtenues par PLIF.



Figure 14: Inflammation d'une gouttelette traversant une flamme caractérisée par PLIF OH

L'analyse de ces images a permis de montrer que l'interaction flamme/gouttelette doit être considérée comme une perturbation thermique qui influence les processus chimiques de la flamme. Suivant la vitesse des gouttelettes, la phase vapeur d'acétone entourant ces gouttelettes est plus ou moins étendue. Nous avons déterminé que pour une vitesse supérieure à 2 m/s, la phase vapeur n'était pas assez développée autour de la gouttelette et que dans ces conditions, l'acétone liquide provoquait un refroidissement du front de flamme suffisant pour induire une extinction locale de celui-ci. Dans ce cas, la gouttelette traverse la flamme sans entrer en

combustion. Pour des vitesses inférieures, ce qui est le cas correspondant à la cinématique de la figure 14, la phase vapeur d'acétone à l'avant de la gouttelette est suffisamment dense et chaude pour pouvoir s'enflammer lors du passage de la gouttelette dans la flamme. Dans ce second cas, à la différence du cas sans inflammation, on observe une distorsion importante du front de flamme à l'approche de la gouttelette. Tous ces résultats avant pour objet l'étude de la combustion de gouttelettes isolées sont remarquables pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il s'agissait, à notre connaissance, de la première étude expérimentale permettant la caractérisation de l'interaction entre une flamme et des gouttelettes de taille aussi petite (200 µm), correspondant au diamètre réel des gouttelettes de sprays utilisés dans les applications industrielles. Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence l'ensemble des différents régimes de combustion de gouttelettes isolées. Ces régimes n'avaient jamais été observées expérimentalement jusque là mis à part le régime "stationary envelope flame" dans le cadre d'expériences menées en microgravité pour des gouttelettes de plusieurs millimètres, c'est à dire beaucoup plus grosses que les nôtres. Il est intéressant de noter que ces travaux ont montré un excellent accord avec les résultats obtenus précédemment par calcul par Jiang et al. [32]et Liu et al. [33] pour des gouttelettes de n-octane respectivement de 100 and 200 µm. Nos travaux ont ainsi permis en quelque sorte de valider expérimentalement ces codes de calculs caractérisant la combustion de gouttelettes. Nous avons également défini le nombre de Reynolds caractérisant le mouvement des gouttelettes en combustion pour chacun des régimes de combustion observés expérimentalement, ce nombre allant croissant avec l'évolution du régime de combustion depuis le régime "envelop flame" jusqu'au régime "boundary-layer flame". Enfin, les profils expérimentaux de OH que nous avons mesurés autour des gouttelettes isolées en combustion ont pu être reproduits de manière satisfaisante par le modèle de combustion de gouttelettes que nous avions utilisé. Ce travail a donc apporté une validation supplémentaire à ce modèle cinétique. La validation de ce type de modèle cinétique, obtenue sur un système idéalisé, est une étape essentielle pour permettre leur introduction dans des codes de calcul plus complexes permettant la simulation de système réels comme les sprays en combustion.

# **3** ETUDE DE LA FORMATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ET DES PARTICULES DE SUIES DANS LES FLAMMES

## 3.1 CONTEXTE

La formation des particules de suies dans les processus de combustion est une problématique de recherche majeure en combustion du fait de l'impact négatif de ces composés sur notre santé et notre environnement. Le lien entre l'ingestion de ces particules et certaines pathologies touchant principalement les voies respiratoires est en effet bien établi. La toxicité des particules de suie est principalement liée au fait que celles-ci peuvent transporter des composés cancérigènes comme certains HAPs ou métaux lourds ainsi que des composés inorganiques (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...) adsorbés à leur surface. Ce sont surtout les particules de très petites tailles, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, qui sont les plus nocives. Ce sont en effet ces types de particules, aussi appelées particules ultrafines ou nanoparticules, qui ont la capacité d'atteindre les alvéoles pulmonaires et de là, pénétrer dans le système sanguin, entraînant des pathologies respiratoires ou pulmonaires. Selon un rapport rendu public en juin 2016 par l'agence "Santé Publique France", on estime à 48000 le nombre de morts prématurées en France attribuables aux particules fines PM2.5 en lien avec l'activité humaine.

Outre leur effet délétère sur la santé humaine, il est aujourd'hui avéré que les particules de suie participent également au changement climatique à l'échelle de la planète. Elles sont mêmes selon une étude récente [34] estimées comme étant le deuxième activateur de l'effet de serre juste derrière le dioxyde de carbone. Cette propriété leur est conférée par le pouvoir absorbant dont elle dispose vis-à-vis d'une partie du rayonnement solaire ainsi que de par leur propension à réfléchir une fraction du rayonnement infrarouge réémis par la Terre. Outre le réchauffement climatique, ces particules peuvent également catalyser différentes réactions chimiques hétérogènes dans l'atmosphère pouvant conduire à la formation d'acide nitreux et d'ozone troposphérique par exemple [35]. En revanche, la contamination des plus hautes couches de l'atmosphère en particules issues des émissions du trafic aérien engendre une dégradation de la couche d'ozone stratosphérique par le biais de réactions hétérogènes [36]. Enfin, les particules carbonées participent à la formation de nucléis de condensation observables visuellement sous la forme de traînées de condensation appelées aussi *"contrails"* (pour *"condensation trails"* en anglais) apparaissant parfois au passage des avions. Ces traînées sont à l'origine de la formation de masses nuageuses de type Cyrus induits soupconnées également d'avoir une influence sur le changement

climatique [37]. Il est à noter que le potentiel de nuisance de ces particules pour notre environnement et notre santé est d'autant plus marqué que celles-ci sont de petites tailles et bénéficient donc d'un long temps de vie dans l'atmosphère, pouvant atteindre plusieurs jours, à la différence des grosses particules qui retombent rapidement au sol par gravité.

## 3.2 MECANISMES DE FORMATION DES PARTICULES

La majeure partie des particules carbonées sont issues de la combustion incomplète d'hydrocarbures. En France, elles sont essentiellement émises par la combustion de la biomasse (bois, charbon) et les véhicules diesel. Toutefois, les mécanismes de formation de ces composés demeurent encore mal connus. La *figure 15* représente le schéma global, généralement admis dans la littérature, menant à la formation des particules de suie.



Figure 15: Schéma général du mécanisme de formation des particules de suie dans les flammes (d'après Bockhorn [38])

Ce schéma met en évidence que la formation des particules de suies dans les flammes est intimement liée à la formation de HAPs gazeux plus ou moins larges. La formation de ces composés découle de la recombinaison entre eux de radicaux hydrocarbonés résultant de la combustion incomplète du combustible. Après la formation du premier noyau aromatique, majoritairement gouvernée par la réaction  $C_3H_3+C_3H_3\rightarrow C_6H_6$ , s'ensuit une phase de croissance en taille des composés aromatiques. Le mécanisme majoritaire, généralement admis à l'origine de cette croissance, est le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction Carbon Addition) qui a été proposé par Frenklach et al. [39], consistant en une séquence alternant arrachement d'atomes d'hydrogène des composés aromatiques et leur remplacement par des groupements acétyléniques. Ce mécanisme a permis d'expliquer, avec un certain succès, la formation des HAPs gazeux au moins jusqu'au pyrène dans les flammes suitées, les données expérimentales qui permettrait la validation de ce mécanisme pour des espèces plus lourdes faisant défaut dans la littérature. L'étape suivante qui correspond à la nucléation des particules de suie est de loin la plus mal connue de tout le processus et suscite toujours bon nombre d'interrogations. Ce sont les HAPs qui apparaissent comme les espèces chimiques les plus probables à l'origine de cette nucléation. On envisage généralement cette phase comme un processus physicochimique reposant sur la condensation de HAPs gazeux ayant atteint une taille critique en une particule de suie solide. La taille des premières particules ainsi formées est généralement de l'ordre de quelques nanomètres (comprise entre 1 et 4 nm selon les sources). Suivant les conditions de flamme, comme nous le verrons par la suite, ces particules peuvent croître en taille, essentiellement par coagulation et réactions de surface (notamment avec les HAPs et l'acétylène) jusqu'à atteindre une taille finale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le processus de formation se termine par une phase d'agrégation des particules entre-elles, formant des grappes plus ou moins compactes selon les conditions de flamme.

La phase de nucléation, qui correspond à la transformation de HAPs gazeux en particules de suie solides est, comme nous l'avons dit plus haut, l'étape pour laquelle il existe le plus d'incertitudes, tant du point de vue cinétique que sur la nature même des espèces mises en jeu. Bien que diverses hypothèses soient envisagées pour expliquer ce mécanisme, il n'existe, à l'heure actuelle, aucune évidence dans la littérature qui permette de statuer de manière définitive sur la validité de tel ou tel chemin réactionnel.

Le processus physicochimique le plus communément admis correspond à celui représenté par la voie B de la *figure 16*. Il repose sur la formation de HAPs, généralement envisagés comme des HAPs plans, de tailles modérées (coronène, ovalène, circumcoronène) et constitués uniquement de cycles aromatiques formés de 6 atomes de carbone.



Figure 16: Mécanismes envisagés pour rendre compte de la nucléation des particules de suies dans les flammes [40]

Dans ce cas, la nucléation des particules de suie aurait lieu suivant un mécanisme de dimérisation des HAPs s'effectuant par la mise en place de liaison de type Vander Waals. Initialement, c'est la dimérisation du pyrène qui avait été envisagée comme l'étape à l'origine de la formation des premières particules de suies. Mais on sait aujourd'hui que les énergies de liaison du dimère du pyrène ne sont pas assez fortes pour assurer sa stabilité en condition de flamme. Cela a notamment été démontré expérimentalement par Sabbah et al. [41]. Des calculs ont montré que la formation de dimères de HAPs en condition de flammes n'était envisageable que pour des HAPs de tailles plus importantes comme l'ovalène ( $C_{32}H_{14}$ ) ou le circumcoronène ( $C_{54}H_{18}$ ) [40]. Cette théorie pose cependant la question de l'existence dans les flammes de HAPs de cette taille en concentration suffisante pour donner naissance aux particules de suies à des concentrations compatibles avec celles observées expérimentalement. Miller et al. [42] ont en effet estimé, toujours par calcul, que les concentrations attendues des dimères de ces espèces étaient significativement inférieures aux concentrations des petites particules de suies mesurées dans les flammes. Notons au passage que de tels HAPs n'ont été que très exceptionnellement mesurés dans quelques flammes de diffusion et jamais dans des flammes de prémélange à ma connaissance. Ceci est sans doute le fait de difficultés expérimentales majeures liées à leurs très faibles concentrations dans les flammes et au problème que représente le prélèvement de ces espèces en évitant leur condensation. Les techniques classiques de détection par spectrométrie de masse dans les flammes affichent une sensibilité bien trop faible, de l'ordre du ppm, pour pouvoir capter ces espèces dans les flammes de prémélange. A ma connaissance, le HAP de formule brute C19H12 (4H-cyclopenta(def)chrysene) est l'espèce la plus large pour laquelle il existe des mesures de profils de concentration expérimentaux obtenus dans de telles flammes [43, 44]. Cette espèce a

été identifiée au moyen d'un dispositif basé sur une détection par masse et une ionisation par rayonnement synchrotron dans une flamme de toluène.

Une seconde hypothèse pour rendre compte de la nucléation des particules de suie [45, 46] reposerait sur l'interaction de HAPs de masses plus modestes (inferieures à 300 u.m.a.). Ceuxci pourraient s'imbriquer entre eux par le biais de liaisons aliphatiques et mener à la formation d'édifices aromatiques tridimensionnels à l'origine des premiers nucléis. Ce chemin réactionnel, qui correspond à la voie C illustrée sur la figure 16, est intéressant car il envisage l'implication de petits HAPs, en concentrations beaucoup plus importantes que ceux postulés pour la voie B, et donc menant potentiellement à des concentrations en particules de suie en meilleur accord avec les valeurs attendues. Ce mécanisme de nucléation pourrait également impliquer des HAPs contenant des cycles aromatiques à 5 carbones leur octroyant une possibilité de courbure compatible avec la formation de nucléis de petites tailles. Dans ce modèle, le mécanisme de nucléation envisagé reposerait sur un processus de coalescence chimique impliquant des réactions entre des composés aromatiques et des radicaux de type aryle. Un tel mécanisme requerrait une action importante de l'hydrogène atomique pour former les radicaux aryles et initier les réactions menant à la nucléation. C'est sur ce point que la communauté scientifique est divisée car, d'après Wang [40] notamment, la faible concentration des radicaux hydrogène au-delà du front de flamme ne permettrait pas d'expliquer la constance du phénomène de nucléation observé tout le long de la flamme.

Il existe une dernière hypothèse envisageant le nucléation des HAPs en particules de suie mettant en œuvre des macromolécules de type fullerène. Ce mécanisme, qui correspond à la voie A sur la *figure 16*, a été notamment proposé par Zang et al.[47] dans les années 80 mais ne semble plus pertinent aujourd'hui du fait des cinétiques de formation trop lentes des composés fullerènique [48] dans les flammes.

# 3.3 Mesure des HAPs dans les Flammes

#### 3.3.1 Les Methodes Classiques avec Prelevement par Sonde

L'étude de la phase gaz et notamment des HAPs constitue une étape clef pour la compréhension des mécanismes de formation des particules de suie dans les flammes. La mesure sélective et quantitative *in situ* de HAPs dans les flammes n'est pas possible par diagnostics laser. Cela tient essentiellement au caractère large bande et peu structuré des spectres de ces composés

à haute température qui ne permet pas leur excitation sélective. Cependant, il est tout de même possible de réaliser des mesures par fluorescence induite par laser (LIF) permettant l'identification de familles de HAPs, définies suivant le nombre de cycles aromatiques contenus dans les HAPs. Ce type de mesure sera explicité plus en détail dans la suite de ce mémoire.

Pour obtenir des informations sélectives et quantitatives sur les HAPs, il est donc nécessaire d'avoir recours à des techniques reposant sur un prélèvement dans la flamme comme la chromatographie en phase gaz qui peut être utilisée de manière autonome (GC) ou associée à un spectromètre de masse (GCMS). Ce type de dispositif est généralement bien adapté à la mesure des petits HAPs jusqu'à 2 à 3 cycles aromatiques. Son utilisation est en revanche plus délicate pour les plus grosses entités aromatiques du fait de la possible condensation et réactivité des HAPs lourds lors de la phase de compression et d'injection des composés à analyser dans la colonne du GC.

La méthode expérimentale la plus couramment utilisée pour la détection des HAPs dans les flammes est la spectrométrie de masse. Aujourd'hui, les spectromètres de masse sont souvent couplés à des spectromètres à temps de vol (TOF-MS) afin d'améliorer la sélectivité des mesures. Ce dispositif repose généralement sur l'extraction des espèces de la flamme, au moyen d'un cône de prélèvement associé à un écorceur et à un dispositif de pompage étagé permettant la création d'un faisceau moléculaire (MBMS). Ce processus a pour effet de geler les réactions des espèces au point de prélèvement dans la flamme et de permettre le transport des molécules extraites (stables et radicalaires) jusqu'au point d'ionisation. La sélectivité des mesures dépend à la fois à la finesse spectrale de la source d'ionisation, de la résolution en masse du spectromètre et de la température (énergie interne) des composés au point d'ionisation. Plus la température des espèces est basse et plus elles présenteront des bandes d'absorption fines et donc plus l'ionisation sera sélective. Différents auteurs ont montré que l'on pouvait atteindre une température rotationnelle de l'ordre de 400 K [21,22] au sein d'un jet moléculaire. L'ionisation des HAPs peut être réalisée au moyen de différentes sources d'énergie (précédemment décrites au chapitre 2), à savoir, impact électronique (EI), ionisation multiphotonique en utilisant une source laser accordable (REMPI) ou ionisation directe au moyen d'un rayonnement VUV (vacuum ultraviolet). Ce type de rayonnement peut être généré par un laser ou un rayonnement synchrotron. Du fait de leur très grande accordabilité en énergie, les rayonnements synchrotron permettent l'acquisition de spectres de photoionisation. Ces spectres sont obtenus en faisant varier très finement l'énergie d'ionisation par pas de 0.01 eV. Lorsque l'énergie du faisceau ionisant correspond à l'énergie de seuil d'une espèce, on observe une augmentation de l'intensité du signal mesuré. Ces énergies

sont caractéristiques des espèces ionisées et permettent dans des conditions favorables l'identification des isomères massiques. Cette dernière méthode est certainement l'outil le plus puissant à l'heure actuelle pour la mesure sélective des HAPs formés dans des flammes à la condition que les espèces étudiées disposent d'énergies seuil d'ionisation suffisamment différentes pour permettre leur identification [49]. Cependant, on ne recense que peu de mesures de profils de HAPs réalisées au moyen de rayonnements synchrotrons en conditions de flammes suitées [43]. La raison tient probablement au risque de pollution des détecteurs utilisés par les particules de suies extraites de la flamme en même temps que les HAPs. Une autre limitation à l'utilisation des techniques de spectrométrie de masse en général pour l'étude de flammes tient aussi à leur faible sensibilité, typiquement de l'ordre du ppm. Enfin, il est à noter que pour être quantitatives, ces techniques nécessitent la connaissance des valeurs de sections efficaces d'ionisation des espèces étudiées. Lorsque celles-ci sont connues, l'incertitude de mesure sur la concentration est généralement évaluée autour de ± (25-40)% selon les auteurs [43, 44, 50]. En revanche, quand ces sections efficaces sont inconnues - ce qui est le cas pour la plupart des HAPs - elles doivent être estimées par calcul. Dans ce cas, l'incertitude de mesure peut être d'un facteur 2 à 4 selon les espèces [43, 44, 50]. En 2013, j'ai eu l'opportunité de participer à la rédaction d'une "Topical Review" publiée dans le Proceeding du 34eme Symposium International de combustion où nous faisons le point, entre autre, sur toutes ces techniques. Le lecteur intéressé pourra trouver de plus amples renseignements et références bibliographique concernant ces méthodes dans cette publication [51] ainsi que dans l'ouvrage "Cleaner Combustion" auquel j'ai également apporté ma contribution [52].

# 3.3.2 FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER IN SITU

Cette technique utilisée pour la mesure des HAPs dans les flammes repose sur l'excitation des espèces au moyen de lasers pulsés dans le domaine de l'UV-visible. La collection des signaux de fluorescence est réalisée au moyen d'un dispositif optique comprenant un détecteur qui peut être une caméra intensifiée ou un photomultiplicateur. Il est possible également d'acquérir des spectres d'excitation si l'on dispose d'un laser accordable. La mesure du profil d'une espèce dans une flamme se fait à longueur d'onde fixe et pour une gamme spectrale de collection donnée. Le dispositif de collection du signal de fluorescence comprend généralement un jeu de filtres optiques ou un spectromètre afin de limiter spectralement la gamme de collection. Cette méthode permet des mesures instantanées et non-intrusives des HAPs mais avec une sélectivité extrêmement restreinte. En effet, la complexité des spectres d'excitation et d'émission de ces molécules aux températures de flamme ne permet qu'une interprétation qualitative des classes de HAPs formés et un suivi semi-quantitatif de la concentration de ces espèces, obtenu en assimilant l'intensité du signal LIF à l'évolution de la concentration des espèces excitées. Bien que discutable, du fait des nombreuses sources d'incertitudes concernant notamment l'évolution des sections efficaces d'absorption avec la température ou l'impact des collisions de ces espèces avec le milieu environnant sur le signal fluorescence collecté, cette approximation est souvent utilisée dans la littérature. Ceci étant, la LIF permet tout de même d'accéder à des informations concernant les mécanismes de formation des suies notamment dans les flammes turbulentes pour lesquelles les méthodes de prélèvement par sonde sont complètement obsolètes. L'interprétation des mesures réalisées par LIF *in situ* dans les flammes repose sur la connaissance des propriétés photophysiques et spectroscopiques des HAPs. Ce sont les bases de cette spectroscopie qui sont décrites dans le point suivant et en partie illustrées par des travaux que nous avons réalisés dans des flammes suitées.

## 3.3.2.1 QUELQUES NOTIONS DE SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE DES HAPS

L'ensemble des processus radiatifs et non radiatifs régissant la spectroscopie électronique des HAPs est représenté sur le diagramme de Jablonski de la *figure 17*.



Figure 17: Diagramme de Jablonski

Pour plus de clarté, ne sont représentés que les niveaux électroniques et vibrationnels, mais les niveaux rotationnels existent bien entendu et participent à la structure des spectres des HAPs. A température ambiante, l'énergie interne des molécules se répartit essentiellement sur les niveaux vibrationnels de plus basses énergies de l'état électronique  $S_0$ , selon une loi de distribution statistique de Boltzmann. Le facteur de Boltzmann  $f_B$  caractérise la probabilité d'occupation, à une température donnée T, d'un niveau rovibronique i, caractérisé par une énergie  $E_i$  et un degré de dégénérescence  $g_i$ . Cette probabilité d'occupation est définie par l'expression suivante :

$$f_B = \frac{g_i exp(-E_i/(k_B T))}{\sum_i g_i exp(-E_i/(k_B T))}$$
(2.4)

L'absorption d'énergie par les molécules, suite à une excitation laser, a pour effet de dépeupler les niveaux vibrationnels de l'état électronique  $S_0$  au profit des niveaux vibrationnels des états excités singulets  $S_1$ ,  $S_2$  ou supérieurs selon l'énergie apportée au système. Le retour à l'équilibre thermodynamique des molécules excitées sur l'état  $S_0$  peut s'effectuer suivant différents processus compétitifs radiatifs (fluorescence et phosphorescence) et non radiatifs (redistributions intra et inter-vibrationnelles (IVR), conversions internes (IC) et croisements intersystèmes (ISC)).

Lorsque des molécules sont excitées depuis  $S_0$  vers  $S_1$ , la relaxation vers des états plus stables peut se produire par IVR ou par IC. Concernant le processus d'IVR, il faut distinguer les processus de type intra-vibrationnel (intraVR) et inter-vibrationnel (interVR). Le processus intraVR est prépondérant dans le cas de systèmes isolés ou dans des milieux à basse pression dans lesquels il y a très peu de collisions. Ce processus s'apparente à une redistribution de l'énergie vibrationnelle sur tous les états accessibles à une énergie interne donnée. Le processus interVR en revanche peut exister dans des milieux à pression élevée ou en solution. C'est le processus qui est représenté sur *la figure 17*. Dans ce cas, une partie de l'énergie vibrationnelle est perdue par collisions avec les molécules du milieu ambiant, ce qui se traduit par une relaxation non-radiative des niveaux vibrationnels vers des niveaux de plus basse énergie. Les processus IVR et IC sont généralement beaucoup plus rapides (IVR - 10<sup>-15</sup> à 10<sup>-12</sup> s / IC- 10<sup>-12</sup> à 10<sup>-10</sup> s) que le processus d'InterVR peuvent se produire par collisions entre les molécules excitées et les espèces présentes dans la flamme. Dans ces conditions, le processus de fluorescence traduit une perte d'énergie des molécules excitées qui se produit par l'émission de photons généralement depuis les plus bas niveaux vibrationnels de S<sub>1</sub> vers l'état S<sub>0</sub>. Ce processus est en compétition d'une part avec le processus de croisement intersystème (ISC) impliquant un changement de spin des molécules et menant au phénomène de phosphorescence et le processus de conversion interne (IC) non radiatif directement vers S<sub>0</sub>. Dans le cas d'une excitation vers un niveau électronique plus élevé de type S<sub>n</sub> $\leftarrow$ S<sub>0</sub> (avec n $\geq$ 2), les molécules peuvent également relaxer suivant le processus d'InterVR précédemment décrit vers le niveau vibrationnel de plus basse énergie de S<sub>n</sub> ou par conversion interne sur l'état électronique directement inférieur. A quelques exceptions près (pyrène, fluoranthène, azulène), les HAPs ne fluorescent pas directement depuis les états électroniques S<sub>n</sub> (n $\geq$ 2). Ceci est essentiellement lié à l'efficacité et la rapidité des processus de transferts énergétiques par IC des molécules depuis les niveaux S<sub>n</sub> jusque S<sub>1</sub>. L'intensité du signal de fluorescence mesuré est donc fonction du rapport d'efficacité du processus de fluorescence vis-à-vis des autres processus de relaxation que l'on peut décrire par l'équation suivante :

$$\phi(p,T) = \frac{k_{LIF}}{k_{Tot}}$$
(2.5)

Le terme  $\phi(p,T)$  qui caractérise ce rapport correspond au rendement quantique de fluorescence,  $k_{LIF}$  définissant le taux de molécule relaxant par fluorescence et  $k_{Tot}$  la somme de tous les taux de relaxation (radiative et non-radiative) que nous venons décrire. Plus cette valeur sera proche de l'unité, plus l'intensité du signal de fluorescence sera intense. On peut montrer que l'expression du signal de fluorescence est définie par l'équation suivante [53] :

$$\varphi_{LIF}(t) = \frac{\lambda I_0}{h.c} \phi(p,T) \sigma(\lambda,T) N_{Total} \eta \frac{\Omega}{4\pi} V \exp\left(-\frac{t}{\tau_{exp}}\right)$$
(2.6)

où  $I_0$  (Wm<sup>-2</sup>) correspond à l'irradiance spectrale du laser,  $\eta$  caractérise l'efficacité du système de collection,  $\frac{\Omega}{4\pi}$  l'angle solide de collection des photons de fluorescence et  $\tau_{exp}$  (s) le temps de vie du signal fluorescence  $\left(\tau_{eff} = \frac{1}{k_{Tot}}\right)$ . Le terme  $\sigma$ , qui définit la section efficace d'absorption (cm<sup>2</sup>) de l'espèce excitée, caractérise l'intensité de la transition à la longueur d'onde d'excitation et à la température de l'expérience. L'intensité du signal de fluorescence dépend en outre des facteurs de Franck-Condon caractérisant l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde entre les états initiaux et finaux de la transition considérée [54].

Dans le cas de systèmes non isolés et suffisamment denses, la fluorescence des HAPs se produit essentiellement à partir de l'état vibrationnel de plus basse énergie de S<sub>1</sub> vers l'état S<sub>0</sub>. Cette propriété est connue sous le nom de règle de Kasha. Cette règle explique la structure symétrique des spectres d'absorption et de fluorescence des HAPs mesurés classiquement à température ambiante en solution diluée, symétrie miroir caractérisée par un chevauchement spectral correspondant aux transitions  $S_{1(v'=0)} \rightarrow S_{0(v''=0)}$  et  $S_{1(v'=0)} \leftarrow S_{0(v''=0)}$  comme représenté sur la figure 17. Ainsi, la structure du spectre d'absorption est caractéristique des niveaux d'énergie vibrationnels de l'état S<sub>1</sub> alors que la structure du spectre d'émission renseigne sur l'écart énergétique entre les niveaux vibrationnels de S<sub>0</sub>. A température ambiante, le spectre d'émission de fluorescence est toujours positionné à des longueurs d'onde plus élevées (donc à plus basses énergies) que le spectre d'absorption. La position des bandes d'absorption est liée au degré de conjugaison des électrons des orbitales  $\pi$  de la molécule. Le recouvrement des orbitales atomiques p augmentant avec le nombre d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  c'est à dire avec le nombre de cycles aromatiques, le nombre d'orbitales moléculaires de type  $\pi$  augmente lui aussi, induisant des écarts énergétiques entre états électroniques de plus en plus faibles sous l'effet de cette conjugaison. En conséquence, les transitions de type  $\pi \to \pi^*$  (S<sub>0</sub>  $\leftrightarrow$  S<sub>i</sub> avec i = 1, 2,...), qui caractérisent les spectres de fluorescence des HAPs, présentent des écarts énergétiques de plus en plus faibles au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente. C'est ce phénomène, représenté sur la *figure 18*, qui explique que la gamme spectrale d'absorption et d'émission de fluorescence se décalent vers les plus hautes longueurs d'onde quand le nombre de cycles aromatiques des molécules augmente. Une loi empirique définie par Platt, caractérise ce phénomène en reliant le décalage spectrale des spectres de HAPs à la longueur de l'axe le plus long de la molécule [55].



Figure 18 : Influence de l'effet de conjugaison sur la spectroscopie de fluorescence des espèces aromatiques

C'est cette propriété qui est exploitée dans les études réalisés par LIF *in situ* dans les flammes pour obtenir des informations sur le type de HAPs formés [56-59]. Ce type d'étude repose sur un choix judicieux de la longueur d'onde d'excitation et de la plage de collection du signal de fluorescence au moyen d'un jeu de filtres adaptés. De cette façon, on peut obtenir des mesures caractéristiques des différentes classes ou familles de HAPs, définies en fonction du nombre de cycles aromatiques qui les composent. En revanche, cette méthode ne permet pas la mesure quantitative de ces composés dans les flammes du fait du manque de données spectroscopiques sur les HAPs à haute température et de la difficulté de caractériser certains paramètres expérimentaux en condition de flamme comme les sections efficaces d'absorption, les variations de quenching ou le facteur de Boltzmann.

Pour des molécules contenant un grand nombre N d'atomes comme les HAPs, du fait des nombreux niveaux rotationnels associés à chacun des 3N-6 modes de vibration et de leurs combinaisons possibles, le nombre de transitions rovibroniques pouvant se produire entre le niveau fondamental et les niveaux excités est gigantesque. C'est cette propriété qui est responsable de la très grande complexité des spectres des HAPs en condition de flamme et leur confère une structure très peu structurée caractérisée par des bandes spectrales larges de plusieurs dizaines de nanomètres. Pour illustrer ce propos, nous avons reporté sur la *figure 19*, la densité d'états vibrationnels calculés pour quelques HAPs en fonction de leur énergie interne (dépendante de la température).



Figure 19: Densité d'état de quelques HAPs en fonction de l'énergie interne [60]

Ce calcul a été réalisé dans le cadre de travaux réalisés au laboratoire au cours de la thèse de Salma Bejaoui (2012). Cette densité d'état correspond à l'ensemble des combinaisons possibles entre modes vibrationnels, c'est-à-dire à l'ensemble des niveaux d'énergie disponibles pour une température donnée. Ainsi, à la température de flamme 1800K, qui signifie une énergie interne d'environ 50 000 cm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> molec<sup>-1</sup> pour le pyrène, la densité d'état correspondante est de l'ordre de 10<sup>30</sup> états/cm<sup>-1</sup>. Ce nombre de niveaux d'énergie vibrationnels accessibles induit donc un nombre colossal de possibilités de transitions entre niveaux vibroniques et explique le caractère large bande des spectres des HAPs. Cependant, tous ces modes de transition ne sont pas actifs et les spectres des HAPs s'organisent généralement autour de quelques modes vibrationnels principaux présentant des facteurs de Franck-Condon favorables. Ainsi, les spectres d'excitation et de fluorescence des HAPs en solution diluée consistent généralement en une séquence principale de trois à quatre bandes vibroniques espacées entre elles d'environ 1400 cm<sup>-1</sup>, correspondant au mode d'élongation symétrique  $v_{C=C}$ , (à l'exception du benzène et du naphtalène (1000 cm<sup>-1</sup>)) et d'intensité décroissante avec le niveau vibrationnel mis en jeu. Une illustration de ce phénomène est représentée sur la figure 20 qui correspond au spectre d'excitation et de fluorescence de l'anthracène mesuré en solution.



Figure 20: Spectres d'absorption et de fluorescence de l'anthracène mesurés en solution (cyclohexane)

#### 3.3.2.2 Application de cette Methode pour l'Etude des HAPs

Une application liée à l'utilisation de ces propriétés spectroscopiques pour la mesure de HAPs dans des flammes a été réalisée dans le cadre de la thèse de Salma Bejaoui (2012) [61]. Une partie de ce travail a été publié dans la revue Combustion and Flame [60]. Dans cet article, nous discutons notamment des possibilités d'interprétation des spectres d'émission de fluorescence mesurés dans diverses flammes suitées. Bien que n'ayant pas encadré cette thèse, j'ai eu l'opportunité de contribuer à l'analyse des résultats concernant ces travaux ainsi qu'à l'écriture de l'article en question.

Ces travaux ont été réalisés dans deux flammes très différentes, à savoir, une flamme turbulente de diffusion (spray de Diesel) et une flamme laminaire de prémélange (méthane/oxygène/azote) toutes deux stabilisées à pression atmosphérique. Durant ce travail, un nombre conséquent de spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés pour les deux flammes, pour différentes hauteurs par rapport au brûleur et ce, pour différentes longueurs d'onde d'excitation allant de 266 à 680 nm.

Pour ce qui est de la flamme de prémélange, ces mesures ont mis en évidence que l'utilisation d'une longueur d'onde excitatrice dans l'UV (266 nm) ne permettait pas ou alors très difficilement la discrimination de différentes familles de HAPs. Le fait est que la plupart des HAPs, quelle que soit leur taille, possèdent des bandes d'absorption intenses autour de 266 nm, correspondant à l'excitation vibronique des liaisons  $p_2$  carbone-carbone. Or, dans une flamme de prémélange suitée, tous les HAPs naissent à peu près en même temps (peu après la zone réactionnelle du front de flamme) et perdurent tout le long de la flamme, y compris dans la zone des suies. Dans ces conditions, du fait de la concentration beaucoup plus importante des petits HAPs (deux à trois cycles aromatiques), il est très difficile de distinguer la contribution des gros HAPs dans la structure globale du spectre d'émission.

Dans le cas des flammes de diffusion, il en va de manière différente car ce type de flamme présente une stratification beaucoup plus marquée des HAPs en fonction de leur taille le long de la hauteur de la flamme. La mesure des spectres d'émission de fluorescence dans ces flammes met clairement en évidence un décalage spectral de la structure globale du spectre qui s'accroît avec la hauteur au brûleur comme on peut le voir sur la *figure 21.a*). Ce décalage est attribué à l'évolution du pool de HAPs excités au point de mesure et caractéristique de la croissance en taille des HAPs le long de la hauteur de la flamme. Salma Bejaoui a montré dans son travail de thèse que cet effet était encore plus marqué lorsque l'on choisissait une longueur d'onde d'excitation de 355 nm au lieu de 266 nm. Ceci est dû au fait que pour une longueur d'onde excitatrice de 266 nm, la fluorescence des petits HAPs, malgré la stratification des HAPs dans la flamme, domine nettement le spectre global de fluorescence. En choisissant une longueur d'onde excitatrice autour 355 nm, on observe que les plus petits HAPs (deux ou trois cycles aromatiques) ne sont plus excités efficacement, ce qui permet de mieux distinguer la contribution spectrale des plus gros HAPs, caractérisés par un décalage de la structure spectrale vers le rouge beaucoup plus marqué que pour une excitation à 266nm. Cet effet est bien mis en évidence sur la *figure 21.b*).



Figure 21: Spectres de fluorescence mesurés dans une flamme de diffusion pour différentes hauteurs

La mesure des spectres fluorescence a également été réalisée pour différentes longueurs d'onde d'excitation comprises entre 420 à 680 nm. L'un des objectifs de ce travail était de proposer une interprétation des signaux de LIF obtenus après excitation dans le visible dans des flammes suitées. Pour ce faire nous avons réalisé un travail bibliographique consistant à relever les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence des principaux HAPs potentiellement formés dans les flammes. Ce travail a montré que les grands HAP péricondensés (coronène, ovalène) ne présentaient pas ou très peu de bandes d'absorption à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. Par ailleurs les très faibles concentrations attendues dans les flammes pour ces composés ne pourraient expliquer l'émission de signaux de fluorescence aussi intense dans le visible. En revanche, nous avons trouvé que les HAPs de taille moyenne contenant des cycles aromatiques à cinq carbones dans leur structure, comme le fluoranthene, pouvaient présenter des caractéristiques spectrales favorables, notamment des bandes chaudes, qui pourraient expliquer une partie des spectres d'absorption mesurés dans le visible. Nous avons notamment montré par calcul que ce type de HAP pourrait avoir des bandes d'absorption, apparaissant seulement à haute température pour des longueurs d'onde allant jusqu'à 540 nm. En revanche, pour la gamme spectrale comprise entre 550 et 680 nm, il n'existe que très peu d'espèces HAPs potentielles, exceptés les HAPs *catacondensés* (chaine linéaire de cycles aromatiques), permettant d'expliquer les spectres enregistrés dans les flammes suitées. Cependant, la probabilité de formation de ce type de HAPs dans les flammes est très faible. De ce fait, pour expliquer ces larges bandes d'absorption au-delà de 550 nm, il est probable que nous ayons affaire à d'autres types d'espèces que des HAPs dits "classiques" dont les spectres sont recensés dans la littérature. Ce que nous avons mis évidence, c'est qu'il s'agit d'espèces qui apparaissent un peu avant la formation des premières particules et qui présentent des caractéristiques spectroscopiques proches de celle des HAPs. Un point intéressant à noter est que quelle que soit la longueur d'onde excitatrice comprise entre 550 nm et 680 nm, la structure des spectres d'émission de fluorescence correspondant ne change pas. Ainsi, on pourrait avoir affaire des espèces intermédiaires entre les HAPs et les particules de suie (petits édifices tri-dimensionnels formés de structures HAPs) ou d'espèce moléculaires aromatiques complexes comme le rubicène ( $C_{26}H_{14}$  <sup>(SP)</sup>)ou ses dérivés qui possèdent des bandes d'absorption allant jusqu'à 650 nm. Ces espèces qui semblent bien être les dernières espèces fluorescentes avant l'apparition des suies, pourraient donc être à l'origine de la formation des premiers noyaux conduisant aux particules.

#### 3.3.3 Fluorescence induite par laser en jet froid

#### 3.3.3.1 Principe de Fonctionnement

Le développement de cette technique de mesure novatrice a fait l'objet de mon projet CNRS. Il a été initié peu de temps après mon recrutement au PC2A avec la thèse de Maxime Wartel (oct 2006-janv 2010) et s'est poursuivi ensuite dans le cadre de la thèse de Thomas Mouton (oct 2011-dec 2014). Cette technique a été spécifiquement conçue pour la mesure sélective et quantitative de HAPs formées dans les flammes. Expérimentalement parlant, la technique LIF en jet froid (Jet Cooled LIF – JCLIF) repose sur une phase de prélèvement des espèces formées dans une flamme au moyen d'une microsonde et leur refroidissement drastique au sein d'un jet supersonique. Un schéma simplifié du dispositif expérimental est présenté sur la *figure 22*. Les HAPs prélevés sont transportés jusqu'au point de détente des gaz par le biais d'une ligne chauffée et régulée en pression. Ils sont ensuite excités directement dans le jet au moyen d'un faisceau laser pulsé et accordable en longueur d'onde. Les signaux de fluorescence sont collectés à 90° par rapport au faisceau incident par une camera CCD intensifiée, qui permet l'enregistrement des spectres d'émission de fluorescence, ou au moyen d'un photomultiplicateur

qui permet la mesure du signal temporel de fluorescence. Ces deux détecteurs sont couplés à un spectromètre imageur définissant la plage spectrale de collection des signaux.



Figure 22: Dispositif expérimental de JCLIF

Pour quantifier les signaux de LIF issus des HAPs prélevés dans la flamme, il est possible d'envoyer dans le jet supersonique des HAPs purs et de concentrations connues grâce à une deuxième ligne chauffée et couplée à la ligne de prélèvement.

Comme nous l'avons décrit plus haut, l'utilisation de la LIF *in situ* dans des flammes suitées ne permet pas de mesures réellement sélectives des HAPs formés du fait de la trop grande complexité des spectres de ces composés à température élevée. Par ailleurs, la grande sensibilité des HAPs au quenching avec l'oxygène complique également la quantification des signaux LIF issus de mesures réalisées dans des flammes. L'idée de concevoir une nouvelle méthode de mesure des HAPs dans les flammes reposant sur la technique LIF est venue du fait que ces composés possédaient des propriétés spectroscopiques intéressantes en termes de sensibilité (coefficient d'absorption élevé et bon rendement de fluorescence) mais inexploitable à haute température pour les raisons évoquées plus haut. La première étape du travail de conception de ce dispositif a donc été d'imaginer un système permettant la simplification des spectres des HAPs afin de permettre leur excitation sélective par LIF. Pour ce faire, je me suis inspiré des dispositifs expérimentaux utilisés pour les études spectroscopiques de molécules complexes [62-65] ou dans le cadre de recherche d'éléments trace [66]. Dans le domaine des études de flammes, il s'agit donc du développement d'un diagnostic unique permettant la mesure quantitative de HAPs à l'état de trace. La simplification des spectres peut être obtenue par le biais d'une détente isentropique des espèces au sein d'un jet supersonique et l'abaissement drastique de leur température consécutive à cette détente. Le dispositif que nous avons conçu permet ainsi l'abaissement de la température des HAPs à une centaine de degrés Kelvin. Cette diminution de température a pour effet de dépeupler les états d'énergies élevées des molécules au profit des états les plus bas. La diminution du nombre d'états peuplés induit ainsi une limitation du nombre de transitions possibles et donc la simplification des spectres des HAPs (réduits à quelques structures spectrales caractéristiques) comme on peut le voir sur la *figure 23* pour le cas du naphtalène. Dans ces conditions, il devient alors possible d'exciter sélectivement les HAPs extraits de flammes.



Figure 23: Comparaison du spectre d'excitation de fluorescence du naphtalène dans nos conditions de jet supersonique (en rouge) avec celui de Behlen et al. [67] ( $T_{ambiante}$   $P = 5.10^{-5}$  torr) (en noir).

Un deuxième point important concernant cette technique est qu'elle bénéficie de l'absence de collisions au sein du jet, ce qui rend les signaux de LIF directement proportionnels à la population des espèces fluorescentes. Nous avons montré que cette méthode présente une sensibilité limite de l'ordre de quelques ppb, c'est-à-dire 1000 fois inférieure à celle des méthodes de spectrométrie de masse classiques décrites précédemment. L'incertitude de mesure a quant à elle été estimée autour de 30 à 50% selon les espèces étudiées et leurs concentrations. Un autre point notable concernant l'utilisation de cette technique est qu'elle n'est pas altérée en milieu suité et donc bien adaptée à la mesure de profils de concentration de HAPs dans ce genre de flammes.

Comme nous venons de le préciser, la quantification des signaux LIF issus des espèces excitées dans le jet est donc grandement facilitée du fait de l'absence de collisions au sein de celuici. Dans ces conditions, on peut montrer [52] que l'expression du signal de fluorescence mesuré se simplifie et devient :

$$\varphi_{LIF}(t) = Cte.\,\lambda I_0 \sigma(\lambda, T) N_{Total} \eta \frac{\Omega}{4\pi} V \exp\left(-\frac{t}{\tau_{exp}}\right)$$
(2.7)

Ainsi, si la longueur d'onde  $\lambda$ , l'énergie laser  $I_0$  et le volume de mesure  $\frac{\Omega}{4\pi}V$  sont maintenus constants durant l'expérience, l'intensité du signal de LIF  $\varphi_{LIF}$  est directement proportionnelle à la population totale  $N_{Total}$  du HAP excité. On peut alors quantifier ce signal en concentration absolue par le biais de courbes d'étalonnage réalisées au moyen d'ajouts de HAPs en concentrations connues aux espèces prélevées dans la flamme. La détermination d'un profil de concentration d'un HAP dans une flamme s'effectue donc en deux étapes. La première étape correspond à la détermination du profil de l'intensité du signal fluorescence émis par le HAP en fonction de la hauteur dans la flamme. La seconde phase consiste à calibrer ce profil en concentration absolue au moyen de la méthode des ajouts dosés. Cette méthode consiste à réaliser des ajouts de concentrations connues de HAPs au flux des espèces prélevées et ceci, pour une hauteur donnée dans la flamme. En faisant varier la concentration en HAP de l'ajout, on obtient une droite d'étalonnage dont la valeur absolue à l'ordonnée à l'origine correspond à la concentration du HAP prélevé dans la flamme. Une illustration graphique de cette méthode est présentée sur la figure 24. Afin de minimiser l'erreur expérimentale de cette procédure, les courbes d'étalonnage sont de préférence réalisées pour une hauteur de prélèvement dans la flamme correspondant soit à un maximum du profil obtenu par LIF (pic du profil) soit à un plateau.



Figure 24: Illustration de la méthode des ajouts dosés pour la détermination de concentrations de HAPs (pyrène et fluoranthène)

#### 3.3.3.2 CARACTERISATION DU JET SUPERSONIQUE

#### 3.3.3.2.1 CALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU JET

Afin d'optimiser notre dispositif en termes de sélectivité et de sensibilité, j'ai réalisé un travail à la fois expérimental et théorique dans le but de caractériser les propriétés thermodynamiques de notre jet supersonique. La sélectivité de la méthode repose en effet pour beaucoup sur la qualité du refroidissement des espèces dans le jet, qui dépend en partie de la température de la ligne chauffée par laquelle transitent les espèces prélevées de la flamme jusqu'au point de détente. Il a donc fallu trouver un compromis entre une température de ligne suffisamment élevée pour éviter la condensation des HAPs tout en permettant un refroidissement suffisant lors de la détente de ces espèces pour réaliser des mesures sélectives. Afin de limiter la température de chauffe garantissant l'absence de condensation des HAPs, j'ai fait le choix de limiter la pression du flux gazeux des espèces transitant dans la ligne de transfert à une dizaine millibars. Dans ces conditions de pression, nous avons déterminé qu'une température des gaz avant détente de l'ordre de 430K était un bon compromis pour s'affranchir des problèmes de condensation et obtenir une simplification spectrale adéquate pour permettre l'excitation sélective des HAPs.

Pour définir ces conditions, je me suis appuyé sur l'étude théorique de l'évolution de la température des espèces prélevées au sein de notre jet. Ces calculs ont été réalisés sur la base de plusieurs publications issues de la littérature décrivant la physique des jets supersoniques [68-70]. Les résultats de cette étude sont reportés sur la *figure 25*. Sur cette figure sont représentées l'évolution des températures radiales, orthogonales et rotationnelles le long de l'axe de propagation du jet calculées pour nos conditions expérimentales ( $P_0 = 10$  torr,  $T_0 = 430$  K,  $d_0 = 1$ mm) et celles issues des travaux de Mazely et al. [70] qui correspondent à des conditions expérimentales classiques de génération de jets supersoniques pour des études spectroscopiques ( $P_0 = 760$  torr,  $T_0 = 293$  K,  $d_0 = 50 \mu$ m).  $T_0$  et  $P_0$  correspondent respectivement à la température et la pression des gaz avant détente et  $d_0$  définit le diamètre de l'orifice à partir duquel s'effectue cette détente. Comme on peut le voir sur cette figure, l'impact des conditions initiales avant détente est décisif sur la capacité de refroidissement des espèces du système mis en œuvre. Les conditions expérimentales "classiques" utilisées pour les travaux de recherche à vocation purement spectroscopique permettent d'atteindre des températures de refroidissement beaucoup plus basses que celles obtenues avec notre dispositif.



Figure 25: Dépendance spatiale des températures translationnelles radiales, orthogonales et de la température rotationnelle. (A gauche) dans le cas d'un flux de gaz monoatomique [70], (A droite) dans le cadre de notre étude

Pour ce qui concerne notre dispositif, la température rotationnelle minimale atteinte dans nos conditions se situe autour de 85 K alors que dans les conditions de Mazely et al. [70], cette température est de l'ordre de 1 K. Cette limitation est entièrement liée au fait que notre dispositif repose sur une pression initiale des gaz beaucoup plus faible (10 torr) et une température élevée (430 K), conditions nécessaires dans notre cas pour éviter la condensation des HAPs dans la ligne de transfert. Ceci étant, comme nous le verrons par la suite, ces conditions de refroidissement sont suffisantes pour réaliser des mesures de HAPs sélectives dans des flammes au moins jusqu'au pyrène.

#### 3.3.3.2.2 Determination Experimentale de la Temperature dans le Jet

Au cours des travaux de thèse de Maxime Wartel et de Thomas Mouton, nous avons effectué une vérification expérimentale de la température calculée par notre modèle. Cette vérification a été réalisée par comparaison des spectres d'espèces mesurés dans le jet avec des spectres simulés, la variable d'ajustement des spectres simulés étant la température [71]. Du fait de la complexité des molécules étudiées, nous nous sommes limités au cas du benzène et du naphtalène. Pour ce qui concerne le calcul du spectre du benzène qui est reporté sur la *figure 26,* nous avons utilisé une procédure *"maison"* développée grâce au logiciel *Matlab*. Ce calcul a été réalisé en considérant l'expression suivante qui définit l'intensité des transitions rovibroniques:

$$I_{K''J''} = C\overline{\nu''}A_{K''J''}(2J''+1)g_{K''J''}\exp\left(-\frac{E_{K''J''}}{kT}\right)$$
(2.8)

où C est une grandeur qui définit la force des transitions vibroniques (donc constante pour l'ensemble des transitions rovibroniques associé à une transition vibronique donnée),  $\overline{v}^{"}$  le nombre d'onde de la transition [72],  $A_{K^{"}J^{"}}$  le facteur Höln-London [72],  $g_{K^{"}J^{"}}$  la dégénérescence de spin nucléaire [73, 74] et  $E_{K^{"}J^{"}}$  l'énergie de l'état rotationnel initial [75]. Le terme  $\exp\left(-\frac{E_{K^{"}J^{"}}}{kT}\right)$  caractérise la distribution de population de l'état fondamental. L'intensité des raies du spectre a été calculée en tenant compte des règles de sélection correspondant aux trois branches principales P, Q et R [76]. La résolution spectrale du spectre calculé a été adaptée à notre configuration expérimentale (largeur de raie du laser d'environ 0,15 cm<sup>-1</sup>) et la température ajustée de manière à obtenir le meilleur accord entre le spectre calculé et notre spectre expérimental. De cette manière, la température rotationnelle des molécules de benzène présentes dans le jet a été estimée à 90 K.



Figure 26: Comparaison des spectres du benzène calculés et mesurés expérimentalement par JCLIF

Nous avons réalisé cette même comparaison pour le naphtalène, mais en utilisant le logiciel *AsyrotWin* [77] au lieu de notre programme *"maison"* pour le calcul du spectre. Pour ce faire nous avons utilisé un certains nombre de données spectroscopiques issues de la littérature [78] correspondant à la bande  $44_0^1$  du naphtalène située autour de 308 nm. Cette bande est accompagnée d'une séquence de bandes vibroniques caractéristiques d'un refroidissement vibrationnel peu efficace. L'identification des bandes vibroniques constituant cette séquence a pu être réalisée par comparaison des décalages spectraux mesurés par rapport la bande origine  $44_0^1$ et des données de référence issues de la littérature [79, 80]. Nous avons ainsi identifié les 4 bandes de type B  $44_0^1 24_1^1$ ,  $44_0^1 48_1^1$ ,  $44_0^1 48_1^1 24_1^1$ ,  $44_0^1 48_2^2$  qui sont représentées sur la *figure 27*. Le meilleur accord obtenu entre notre spectre expérimental et le spectre calculé donne également une température rotationnelle proche de 90 K pour les molécules de naphtalène refroidies dans le jet, en accord donc avec la température déterminée pour les molécules de benzène [81].



Figure 27. Comparaison des spectres expérimentaux et simulés du naphtalène refroidi dans le jet supersonique

Notons que ces résultats sont en excellent accord avec la température de 85 K estimée plus haut dans la partie relative au calcul des propriétés thermodynamique de notre jet.

# 3.3.3.3 VERIFICATION DE LA SELECTIVITE DES MESURES

Du fait de la nouveauté de la technique JCLIF, il était important de démontrer le caractère sélectif de la méthode. Ce travail a été réalisé notamment par comparaison de spectres d'excitation et d'émission de HAPs mesurés en condition de flamme avec des spectres de HAPs purs dilués dans un gaz porteur (azote ou air). Un exemple de ce type de comparaison est présenté sur la *figure 28*. Le spectre *b*) de la *figure 28* correspond au spectre d'excitation du naphtalène pur (dilué dans l'azote) et le spectre *c*) est celui que nous avons obtenu après prélèvement des espèces dans la flamme. Le spectre *a*) quant à lui correspond au spectre mesuré

par Behlen et al. [67] à basse pression et a été reporté sur cette figure pour mettre en évidence la simplification spectrale obtenu après la détente supersonique. Sur cette figure, l'excellente correspondance entre les spectres b et c ne laisse aucun doute quant à la sélectivité de la méthode.



La figure 29 correspond aux spectres d'émission du naphtalène mesurés pour différentes hauteurs dans la flamme après excitation de la transition  $44_0^1$  autour de 308.07 nm. Pour chacune de ces hauteurs nous obtenons un excellent accord entre les spectres des espèces purs et ceux des espèces prélevées dans la flamme. Ainsi la méthode JCLIF bénéficie d'une double sélectivité, en excitation et en émission, qui permet généralement de conclure clairement quant à la nature des espèces détectées.

Un autre critère de sélectivité peut être cependant associé à ces mesures. Il s'agit du temps de décroissance des signaux de fluorescence. Cette donnée est en effet caractéristique des espèces excitées car elle dépend de paramètres intrinsèques, propres à chaque espèce. La mesure des décroissances temporelles est donc un moyen de contrôle supplémentaire de la sélectivité des mesures réalisées par JCLIF, qui peut s'avérer déterminant pour la détection de molécules plus complexes. Ce fut notamment le cas pour une étude que nous avons réalisée concernant la formation du fluoranthène dans une flamme suitée. Dans ce cas, la longueur d'onde d'excitation que nous avions choisie, 282 nm, pouvait potentiellement engendrer l'apparition de signaux de fluorescence parasites provenant d'autres espèces formées dans la flamme tels que le naphtalène ou le pyrène. Bien que la gamme spectrale d'émission de fluorescence du fluoranthène soit décalée par rapport à celle des deux autres composés, nous voulions nous assurer de l'absence de toute interférence spectrale dans nos mesures. Pour ce faire, nous nous sommes assurés que le spectre d'émission de fluorescence, collecté entre 430 et 450 nm après une excitation laser à 282 nm, était bien caractéristique du fluoranthène grâce à la mesure de la décroissance temporelle du signal de fluorescence correspondant [82]. La *figure 30* représente les décroissances temporelles expérimentales du naphtalène, du pyrène et du fluoranthène purs. Cette figure met clairement en évidence des temps de fluorescence très différents entre ces 3 HAPs excités à 282 nm. Dans le cas présent, en plus de la discrimination spectrale liée à la mesure du spectre d'émission, c'est cette propriété qui nous a permis de conclure sans équivoque sur la sélectivité de notre mesure comme on peut le voir sur la *figure 31*. Sur cette figure, sont représentés le signal de fluorescence du fluoranthène pur comparé à celui issu des espèces prélevées dans la flamme après excitation à 282 nm. L'excellent accord entre ces deux décroissances est donc une garantie supplémentaire de l'excitation sélective du fluoranthène dans le jet.



Figure 30: Comparaison des signaux temporels de LIF pour le naphtalène, pyrène et fluoranthène mesurés dans les conditions de jet supersonique



Figure 31: Comparaison des signaux temporels de LIF du fluoranthène pur (noir) et du fluoranthène extrait de la flamme (rouge) collectés entre (430-450 nm)

## 3.4 Mesure des Particules de Suies dans les Flammes

## 3.4.1 INCANDESCENCE INDUITE PAR LASER

#### 3.4.1.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

L'incandescence induite par laser (LII) est une technique extrêmement sensible permettant la mesure de particules de suies formées dans les flammes à des concentrations inférieures au ppt. Cette technique repose sur l'utilisation d'une impulsion laser de courte durée (nanoseconde) qui permet d'élever la température des particules à des températures proches de leur température de sublimation (4000 K). Après l'impulsion, les particules ainsi chauffées vont se refroidir suivant différents processus jusqu'à atteindre leur température initiale. Cette relaxation peut se faire par convection et conduction avec le milieu environnant ou de manière radiative par émission d'un flux de photons dont le spectre d'émission est assimilable à celui d'un corps noir. C'est ce mode de relaxation radiatif que l'on appelle incandescence induite par laser. On peut montrer que l'expression du signal LII est définie par l'équation suivante :

$$S_{LII}(\lambda_{em},T_p(t)) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 48E(m) \frac{\pi^2 hc^2}{\lambda_{em}^6} \left[ \exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em}k_b.T_p(t)}\right) - 1 \right]^{-1} f_v(t) d\lambda$$
(2.9)

où E(m) est une fonction qui caractérise les propriétés optiques de l'émission des particules suivant leur indice de réfraction m.  $f_v$  est la fraction volumique des particules de suies au point de mesure,  $\lambda_{em}$  correspond aux longueurs d'onde d'émission des particules de suies et Tp(t) représente l'évolution de la température de ces particules en fonction du temps. Les termes restant de l'équation rendent compte du caractère spectral de l'émission thermique des particules de suies qui s'apparente à une loi une de Planck. Bien que mon domaine d'expertise concerne plutôt la mesure des HAPs dans les flammes et leur spectroscopie, j'ai été amené dans le cadre de mes travaux de recherche à m'intéresser à cette technique. Ceci est lié au fait que la formation des particules de suie est dépendante de la formation des HAPs dans les flammes et que la mesure des uns ne va donc pas sans l'autre. De ces expériences et des nombreuses discussions que j'ai pu avoir sur le sujet avec mes collègues spécialistes, il apparaît que sous des aspects d'une relative simplicité de mise en œuvre, l'interprétation des résultats obtenus par LII se révèle d'une redoutable complexité, et cela d'autant plus s'il l'on veut réaliser des mesures quantitatives. Quelques unes de ces difficultés, dont certaines font toujours débat, sont évoquées dans ce qui suit.

# 3.4.1.2 CONDITIONS D'UTILISATION POUR LA MESURE DE PARTICULES DE SUIE

Un exemple de dispositif LII permettant la mesure de particules de suie dans les flammes est représenté sur la *figure 32*. Ce dispositif requiert un laser générant un faisceau à longueur d'onde fixe, généralement dans l'infrarouge, pour chauffer les particules de suies. Celui-ci est envoyé au sein de la flamme par le biais d'un système optique que nous décrirons plus en détails par la suite. Le signal d'incandescence émis par les particules chauffées par le laser est collecté au moyen d'un photomultiplicateur ou d'une caméra CCD intensifiée munis de préférence de filtres interférentiels permettant la sélection de la gamme spectrale de collection.



Figure 32: Dispositif type pour la mesure de particules de suie dans une flamme par LII

Le choix d'une longueur d'onde dans l'infrarouge (1064 nm) plutôt que dans le visible (532 nm) est recommandé pour éviter l'excitation parasite de HAPs gazeux généralement présents dans la flamme et susceptibles d'émettre un signal de fluorescence interférant avec la mesure des signaux LII. On trouve pourtant beaucoup de travaux dans la littérature relatant des mesures LII réalisées à 532 nm. Cette option, même si elle n'apparaît pas la plus judicieuse du fait des possibilités d'interférences évoquées ci-dessus, peut toutefois sous certaines conditions mener à des mesures correctes. C'est notamment le cas pour les mesures réalisées dans les flammes de diffusion. Ce type de flamme présente en effet une stratification très marquée des espèces

gazeuses et particules solides avec la hauteur dans la flamme. Dans ces conditions, il est possible de réaliser des mesures LII à 532 nm en se plaçant dans la région suitée de la flamme. En revanche, pour ce qui est des flammes de prémélange, ce choix est absolument à proscrire car il est impossible dans ces conditions de distinguer la contribution de la fluorescence des HAPs excités à 532 nm de celle des signaux de LII. Certains auteurs préconisent dans de telles configurations, de décaler temporellement la détection des signaux de LII pour s'affranchir des signaux de fluorescence (plus courts). Mais ce mode de détection induit un biais sur les mesures des signaux LII en privilégiant les signaux issus des grosses particules au détriment de ceux des petites. Nous avons publié à ce sujet une étude [60] mettant en évidence l'absence de fluorescence parasite provenant des HAPs dès lors que la longueur d'onde du laser de chauffe est supérieure à 700 nm. A noter que ces travaux corroborent ceux de Migliorini et al [83] et Zerbs et al. [84] qui préconisent cette plage de longueur d'onde pour les études LII.

Un deuxième point important concerne l'énergie laser employée pour chauffer les particules et la répartition de cette énergie au sein du faisceau laser. Afin de chauffer les suies de manière homogène, il est recommandé d'utiliser un faisceau laser présentant une répartition énergétique de type top-hat (créneau). La plupart des lasers présentant des répartitions d'énergie de type gaussien, il est donc nécessaire de transformer ces profils gaussiens en profils top-hat. Ceci peut se faire au moyen d'un système optique constitué d'une fente rectiligne et d'une lentille de focal f placée à la distance 2f de cette fente et du point de mesure, comme représenté sur la figure 33. L'utilisation de faisceaux de type top-hat est également préconisée pour éviter les biais expérimentaux liés à la sublimation des particules. En effet, l'inconvénient avec des faisceaux de type gaussien est que l'énergie de sublimation peut être atteinte localement au centre du faisceau et ainsi induire une sublimation partielle des particules, difficile à déceler car masquée par le signal de LII issu des particules de suies chauffées par les bords du faisceau laser. Un dernier argument en faveur de l'utilisation de faisceau top-hat concerne la modélisation des décroissances temporelles des signaux LII. Le calcul de ces décroissances, qui permet notamment l'estimation de grandeurs expérimentales telles que le diamètre des particules ou le facteur E(m), se fait en effet de manière plus aisée lorsque l'on travaille avec des faisceaux de type top-hat.

La modélisation des décroissances temporelles des signaux LII requiert un certain nombre de paramètres d'entrée. Il s'agit essentiellement des caractéristiques du faisceau laser et du système de détection utilisé, ainsi que la température de chauffe des particules. Cette température peut être déterminée expérimentalement au moyen d'un dispositif LII permettant la collection simultanée des signaux de LII émis à deux longueurs d'onde différentes. Ceci peut être réalisé en utilisant deux détecteurs, de préférence identiques, d'un système optique de renvoi du signal d'émission sur chacun de ces deux détecteurs munis de filtres interférentiels de gamme spectrale différente. Un exemple d'un tel dispositif est représenté sur la *figure 33*.



Figure 33: Schéma du dispositif expérimental de LII à deux couleurs à pression atmosphérique.

La température des suies peut dans ce cas être déterminée grâce au rapport des signaux LII mesurés à deux longueurs d'onde d'émission différentes. On peut déterminer ce rapport en utilisant l'équation 2.9, ce qui donne:

$$\frac{S_{LII}(\lambda_1)}{S_{LII}(\lambda_2)} = \frac{1}{C_T} \frac{E(m)_1}{E(m)_2} \frac{\lambda_2^6}{\lambda_1^6} \exp\left[\left(\frac{h.c}{K_b T_p(t)}\right) \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)\right]$$
(2.10)

où  $C_T$  correspond à la constante d'efficacité de collection du dispositif expérimental  $C_T = \frac{\Delta \lambda_2 C_2}{\Delta \lambda_1 C_1}$ . Cette constante peut être déterminée au moyen d'une sphère d'intégration qui permet la calibration des détecteurs à chacune des deux longueurs de collection. La problématique principale dans l'utilisation de cette méthode concerne la prise en compte des valeurs du coefficient E(m) aux deux longueurs d'onde d'émission considérées. Cette grandeur est déduite des bases de données existantes sur la fonction d'absorption E(m) et sur l'hypothèse de la loi de Kirchhoff stipulant l'égalité des coefficients d'absorptivité et d'émissivité spectrale pour un corps noir à l'équilibre thermique. Pour des suies matures, il existe de nombreux travaux permettant l'évaluation de cette fonction d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Quelques unes de ces évaluations sont représentées sur la *figure 34*.



Figure 34: Comparaison des diverses études portant sur la dépendance de E(m) à la longueur d'onde d'excitation (inspirée de [21])

De manière générale, ces travaux montrent tous que cette fonction atteint son maximum dans l'UV et diminue fortement dans le visible et l'infrarouge. Cependant, on note une grande disparité des valeurs de E(m) évaluées sur toute la plage de longueur d'onde reportée sur cette figure. Ainsi, pour en revenir à la détermination de la température des suies au moyen de l'équation 2.9, on peut soit utiliser une de ces lois pour déterminer la valeur des E(m) aux deux longueurs de collection soit choisir de travailler avec des longueurs d'onde de collection voisines dans le domaine du visible et faire l'approximation d'un E(m) constant pour les deux mesures.

Au sujet de cette fonction d'absorption, il est à noter que cette grandeur évolue certainement avec le degré de maturation des particules de suie dans la flamme. Le fait que les propriétés optiques des jeunes suies soient mal connues ajoute un degrés d'incertitude supplémentaire sur la valeur de ces fonctions d'absorption.

L'utilisation de la LII pour la mesure de fraction volumique de suie dans les flammes requiert généralement une phase de calibration. Soit, on calibre toute la chaine de détection de manière à réaliser des mesures quantitatives directes [85], soit quand c'est possible, on utilise une autre méthode pour calibrer les mesures obtenues par LII. C'est le cas notamment pour les travaux réalisés dans des milieux homogènes type flammes de prémélange où l'on peut mettre en œuvre des techniques d'extinction (simple ou multipassage) ou le CRDS. L'extinction de l'énergie
d'une impulsion traversant un milieu suité est définie suivant la loi de Beer-Lambert par l'expression:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-K_{ext}.L\right) \tag{2.11}$$

où le terme  $K_{ext} = K_{abs} + K_{diff}$  définit le coefficient d'extinction des particules. Ce terme est souvent directement assimilé au coefficient d'absorption  $K_{ext} = K_{abs} = \frac{6\pi E(m)f_v}{\lambda}$ , le coefficient de diffusion  $K_{diff}$  étant généralement considéré comme négligeable. On remarque que l'utilisation de cette méthode requiert également la valeur de E(m) pour la détermination de la fraction volumique de suie.

#### 3.5 PRESENTATION DE QUELQUES RESULTATS SIGNIFICATIFS

Dans la dernière partie de ce mémoire, je présente quelques résultats obtenus au moyen de ces deux méthodes (JCLIF et LII) qui me paraissent significatifs des études que nous avons menées ces dernières années dans des flammes suitées. La plupart des ces travaux a été réalisée au cours des thèses de Maxime Wartel (2006-2010) et Thomas Mouton (2011-2014).

## 3.5.1 ETUDE DE LA FORMATION DES HAPS ET SUIES DANS DES FLAMMES RICHES STANDARDS

Une part importante de mon activité au laboratoire PC2A consiste à fournir des données expérimentales dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes chimiques de flamme. Ces études sont essentiellement réalisées dans des flammes de prémélange, laminaires, et générées au moyen de brûleurs de type McKenna, qui est la référence actuelle pour la génération de flammes plates. Ces flammes, qui sont reproductibles et stables, permettent ainsi la mesure de profils de concentration qui sont les données de base indispensables au développement des modèles chimiques. Afin de pouvoir tester le comportement des mécanismes chimiques que nous développons, les profils d'espèces sont généralement déterminés pour différentes conditions expérimentales en jouant notamment sur la pression et la richesse. Au cours de ces dernières années, nous avons donc réalisé de nombreuses mesures de profils d'espèces pour alimenter le travail des modélisateurs. Pour ce qui est des flammes suitées, nous avons mis à profit la technique JCLIF pour la mesure des composés aromatiques comprenant le benzène, le naphtalène, le pyrène et le fluoranthène et ce pour de nombreuses conditions de richesse et de pression [71, 81, 82, 86]. Notons au passage que chacune de ces études a fait l'objet d'un travail de spectroscopie approfondi afin de valider la technique JCLIF en condition de flamme suitée. Parallèlement à ce travail sur la phase gaz, nous avons également réalisé la mesure des profils de fractions volumiques de suies au moyen de la technique LII. Nous avons fait le choix de travailler à basse pression, typiquement entre 140 et 240 torr. Cette option expérimentale a pour principal effet d'étendre la zone réactionnelle des flammes étudiées, permettant la mesure des profils d'espèces avec une résolution spatiale meilleure qu'à pression atmosphérique. Un exemple de profils de concentration de HAPs (pyrène et fluoranthène) et de fractions volumiques de suie mesurées dans des flammes de méthane de richesses différentes sont représentés sur les *figures 35 et 36*. Précisons que les profils des signaux LII ont été calibrés par une mesure d'extinction laser réalisée à 1064 nm par CRDS [22].



Figure 35: Profils de concentration du pyrène a) et du fluoranthène b) mesurés dans des flammes de prémélange de méthane à 200 torr pour différentes conditions de richesse



Figure 36: Profils de fraction volumique de suie mesurés dans des flammes de prémélange de méthane à 200 torr pour différentes conditions de richesse

On peut tout d'abord noter que les concentrations des espèces mesurées sont très faibles, ce qui justifie pleinement l'emploi de techniques aussi sensibles que la JCLIF et la LII. La forme du profil des HAPs, notamment celle du pyrène présenté sur la figure 35, est très caractéristique des profils des composés aromatiques mesurés dans les flammes suitées, à l'exception des flammes de nucléation discutées plus loin. Ce profil est caractérisé par une première zone marquée par une augmentation rapide de la concentration des HAPs, démarrant peu après le front de flamme (autour de 4 mm) et ce jusqu'à une valeur maximum située généralement entre 6 et 9 mm au dessus du brûleur selon les espèces. Plus le HAP est gros, plus son pic de concentration est décalé en aval de la flamme. Passé le pic de concentration, on observe ensuite une phase de consommation des HAPs dont le démarrage correspond à la zone d'apparition ou de nucléation des premières particules de suies, typiquement au delà de 10 mm. Après quoi, on dénote une zone, dans laquelle un équilibre apparaît entre les réactions de formation et de consommation des HAPs, caractérisée par une stagnation de la concentration des HAPs. Cette zone est plus ou moins étendue selon le type de HAP et les conditions de flamme. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point au cours de la discussion sur les flammes de nucléation. La dernière partie du profil est marquée par une ré-augmentation importante de la concentration des HAPs pouvant atteindre des valeurs généralement supérieures à celles du premier pic des profils.

Ce qu'il ressort également de façon systématique de ces travaux [71, 81, 82, 86] est une très grande sensibilité de la formation des HAPs et des particules de suie à la richesse et à la pression de la flamme. Cette sensibilité peut s'exprimer empiriquement sous la forme de lois de puissance du type:

$$X_i = A_i \Phi^{n_i} \tag{2.12}$$

$$f_{\nu} = B\Phi^m \tag{2.13}$$

$$X_i = A_i \mathbf{P}^{n_i} \tag{2.14}$$

$$f_{\nu} = B \mathbf{P}^m \tag{2.15}$$

où  $X_i$  définit la fraction molaire des HAPs mesurée au pic des profils et  $f_v$  la fraction volumique de suie finale atteinte dans les gaz brûlées.  $A_i$  et B sont des facteurs préexponentiels adimensionnels et  $n_i$  et m caractérisent la sensibilité de la formation de HAPs et des suies à la richesse  $\Phi$  ou la pression P. Nous avons montré que la valeur du facteur  $n_i$  augmentait sensiblement avec la taille des HAPs et semblait se rapprocher de la valeur de m mesurée pour les particules de suies, comme on peut le voir sur la *figure 37*.



Figure 37: Lois de puissance déterminées dans des flammes de méthane stabilisées à 200 torr [53]

Un premier travail de modélisation, réalisé au PC2A par Abderrahman El Bakali, a permis le développement d'un modèle cinétique permettant le calcul des profils du benzène, naphtalène et surtout du pyrène dans des flammes suitées [87]. Le fait de disposer d'un modèle capable de reproduire correctement l'évolution du profil du pyrène était un point crucial pour aller vers le modélisation des particules de suies, car le pyrène, même si l'on sait qu'elle n'est pas l'espèce nucléante, reste une espèce majeure dans le processus de formation de suies et dont la formation est fortement liée celle des particules. Le pyrène reste d'ailleurs l'espèce utilisée dans la plupart des modèles actuels pour rendre compte de l'étape de nucléation qui est généralement associée à la dimérisation de deux molécules de pyrène. Notons au passage que le développement de ce modèle a bénéficié d'une collaboration avec Ian Burns (Université de Strathelyde) qui est venu au laboratoire PC2A dans le cadre d'un projet *Egide* réaliser la mesure des profils de température dans quelques unes de nos flammes au moyen de la technique TLAF (Two-Line Atomic Fluorescence) [88].

Le premier modèle cinétique, bien que ne prenant pas en compte la phase particulaire de la flamme pour des questions de simplification, permettait néanmoins de reproduire l'allure générale des profils des espèces aromatiques caractérisée par une phase de croissance, puis de consommation et enfin de ré-augmentation de la concentration. Si la réaugmentation de la concentration était quelque peu surestimée par le modèle, les valeurs de concentration calculées aux pics des profils étaient en revanche en excellent accord avec les mesures expérimentales. Pour ce qui est de la ré-augmentation de la concentration des espèces dans la zone des gaz brûlés, ce travail a montré qu'elle trouvait en partie sa justification dans la diminution de la température de la flamme dans cette région, en favorisant par exemple la réaction inverse très endothermique de consommation du benzène  $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5$ +H et menant par voie de conséquence à l'augmentation de la concentration des HAPs formés à partir du benzène. La surestimation systématique de cette ré-augmentation s'expliquait par le fait que le modèle ne prenait pas en compte à l'époque la consommation des HAPs impliqués dans les processus de formation des particules de suie. Comme nous allons le voir dans le point suivant, le modèle a été sensiblement amélioré par la suite grâce notamment au travail réalisé dans les flammes de nucléation.

#### 3.5.2 Les Flammes de Nucleation

#### 3.5.2.1 MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE ET CARACTERISATION

L'existence de ce type de flamme a été découverte à la fin de la thèse de Maxime Wartel (2006-2010). Dans le cadre de cette thèse qui concernait essentiellement le développement de la technique JCLIF pour l'étude de flammes suitées, nous avions choisi comme objet d'étude des flammes plus ou moins riches générant ou non des particules de suies. L'idée était de mettre en évidence d'éventuelles ruptures dans les mécanismes chimiques de formation des HAPs entre les flammes suitées et non suitées. Et c'est en étudiant les décroissances temporelles des signaux LII enregistrées aux cours de ces travaux que nous avons découvert ce que nous avons appelé des flammes de nucléation.

La particularité de ce type de flammes suitées tient au fait que les particules de suie formées ne subissent pas de croissance en taille le long de la hauteur de la flamme. Ce comportement est tout à fait remarquable par rapport à celui des particules de suies formées dans des flammes suitées standards, qui passe par une phase de croissance des nucléis se produisant juste après leur formation. Cette étape repose, comme nous l'avons déjà dit, sur un ensemble de processus complexes mêlant coagulation, coalescence et réactions de surface. L'absence de croissance de la taille des particules dans les flammes de nucléation peut être mise en évidence assez simplement par la mesure des décroissances temporelles des signaux LII, dont la durée est fonction du diamètre de ces particules. Ainsi dans les flammes de nucléation, on observe une invariance des décroissances temporelles tout le long de la hauteur de la flamme [89]. Une illustration de ces mesures est présentée sur la *figure 38*. Ici, la flamme étudiée est une flamme de méthane stabilisée à 200 torr dont on a fait varier la richesse de 2.32 à 1.95. Comme on peut le voir sur cette figure, les décroissances temporelles des signaux LII mesurées dans la flamme de richesse 1.95 sont constantes sur toute la hauteur de flamme, ce qui est caractéristique d'une flamme de nucléation.

Cette découverte, arrivant un peu tardivement dans le déroulé de la thèse de Maxime Wartel, n'a pu être exploitée immédiatement faute de temps. Elle a en revanche fait l'objet des travaux de thèse de Thomas Mouton (2011-2014) et plus récemment de Christopher Betrancourt (depuis sept. 2014).



Figure 38: Décroissances temporelles de signaux LII mesurées pour différentes HAB dans des flammes de  $CH_4/O_2/N_2$  à 200 torr et de richesse égales à a) 2.32, b) 2.15, c) 2.05 and d) 1.95

L'intérêt suscité par ces flammes de nucléation s'est tout d'abord traduit par une collaboration avec l'Université de Lund (Suède). Cette collaboration a donné l'occasion au chercheur suédois Henrik Bladh de séjourner quelques semaines au PC2A et à Thomas Mouton de participer à Lund à des expériences liées à l'étude de flammes de nucléation. Au cours de ce travail commun, nous avons montré que l'on pouvait stabiliser des flammes de nucléation à partir de différents combustibles (méthane, éthylène), pour différentes conditions de mélange et de pression. Nous avons ainsi étudié deux flammes de nucléation, l'une consistant en un mélange de  $CH_4/O_2/N_2$ , de richesse 1.95 et stabilisée à basse pression (200 torr) et l'autre d'éthylène/air, de

richesse 1.77 et stabilisée à pression atmosphérique. La détermination des conditions expérimentales permettant la génération de ces flammes a été réalisée sur la base des mesures des signaux de décroissance LII. Lors de ce travail, nous avons mis en évidence que les courbes de fluence, correspondant à la mesure de la variation de l'intensité du signal LII en fonction de l'énergie laser pour une hauteur donnée dans la flamme, présentaient également des différences entre les flammes de nucléation et les flammes suitées standards. Pour des suies matures, lorsque l'on augmente l'énergie laser utilisée pour les chauffer, on observe typiquement une augmentation de l'intensité du signal LII jusqu'à une certaine valeur de fluence (typiquement autour de 0.2 J/cm<sup>2</sup> à 1064 nm). Pour des énergies supérieures, l'intensité du signal de LII atteint une valeur limite avant de décroître à très haute fluence du fait de la sublimation des particules par le faisceau laser. Pour les particules de suie formées dans les flammes de nucléation, il est plus difficile d'atteindre ce plateau et de mettre en évidence une décroissance de l'intensité du signal LII liée la sublimation des particules. Ces résultats dénotent clairement une différence de nature des particules formées dans les flammes de nucléation par rapport aux particules de suie matures. Nous n'avons pas trouvé pour le moment d'explication physique réellement satisfaisante pour expliquer ce phénomène. En revanche, nous avons montré que l'on retrouve cette même difficulté à sublimer les particules de suie naissantes formées dans les flammes suitées classiques. Cette similitude semble mettre en évidence, si ce n'est une équivalence, tout au moins une proximité de la nature des particules de suies formées dans les flammes de nucléation avec celle des tous premiers nucléis formés dans les flammes suitées standards. Concernant la difficulté pour sublimer ces particules, une explication envisagée pourrait être liée la présence importante d'atomes d'hydrogènes et de liaisons C-H dans la structure des jeunes particules et des particules formées dans les flammes de nucléation. Ceci pourrait induire des propriétés optiques, notamment d'absorption, différentes de ces petites particules très hydrogénés par rapport aux suies matures de nature plus graphitiques, avec pour conséquence des énergies de sublimation différentes. Notons que nous nous sommes assuré qu'il s'agissait bien de particules incandescentes et non de gros HAPs fluoresçant comme cela nous avait été suggéré à l'origine de la découverte de ces flammes. Cette vérification a été réalisée en enregistrant le spectre d'émission issu de ces petites particules et en s'assurant qu'il s'apparentait bien à un spectre de corps noir. Ces spectres n'ont pas été simples à obtenir du fait de la très faible densité de ces jeunes particules dans les flammes. Pour cette raison, cela n'a pas pu être réalisé dans les flammes à basse pression mais seulement dans des flammes de nucléation de butane stabilisées à pression atmosphérique

dans le cadre de la thèse de Christopher Betrancourt. Deux exemples de ces spectres sont représentés sur la *figure 39*.



Figure 39: Spectres d'émission collectés dans des flammes prémélangées atmosphériques de butane Trait rouge: Flamme suitée standard de richesse 1.95 (HAB=5 mm) Symboles noirs: Flamme de nucléation de richesse 1.75 (HAB=10 mm) Températures déterminées: a) 4290 K pour la flamme 1.75 et 4400 K pour la flamme 1.95 and b) 2950 K pour chaque flamme

(Figures issues du travail de thèse de C. Betrancourt)

Au cours de la collaboration avec le groupe suédois de l'université de Lund, nous avons estimé la taille des particules formées dans les flammes de nucléation [90]. Ceci a été réalisé au moyen d'un code de calcul permettant la modélisation des signaux de décroissances LII et dont l'une des variables d'ajustement correspondait au diamètre des particules. Ce travail a été réalisé par Henrik Bladh pour la flamme de méthane à basse pression et d'éthylène à pression atmosphérique. Le code de calcul utilisé nécessitait la prise en compte de différents paramètres tels que la température de chauffe des particules, la fonction d'absorption E(m), le coefficient d'accommodation thermique  $\alpha_{T}$ , la densité des particules  $\rho_s$  et leur chaleur spécifique  $c_s$ . Du fait des nombreuses incertitudes concernant la valeur de ces paramètres, la démarche de Bladh a été de fixer des valeurs moyennes pour chacun de ces paramètres et de reporter l'incertitude globale sur la valeur du diamètre calculé pour les particules. Notons que l'incertitude sur la fonction E(m)peut-être minimisée si l'on connait la valeur de la température de chauffe des particules. Ce qui était le cas pour la flamme à pression atmosphérique. Pour la flamme à basse pression où cette mesure n'a pas été possible, une valeur de 0.4 avait été définie pour caractériser la fonction E(m)conformément à des données issues la littérature [91]. Un coefficient d'accommodation thermique  $\alpha_T$  de 0.37 a été choisi pour les deux flammes suivant également les valeurs prescrites dans cette même référence et la densité  $\rho_{c}$  ainsi que la chaleur spécifique des particules  $c_{c}$  ont été

fixées égales aux valeurs correspondantes du graphite. Dans ces conditions, la valeur de diamètre déterminée pour les deux flammes de nucléation était de l'ordre de 1 à 1.5 nm sur toute la hauteur de la flamme. Le code de calcul a également été utilisé pour calculer l'évolution du diamètre des particules pour les autres flammes dites standards à basse pression et pression atmosphérique. Ce travail a permis de mettre évidence une grande similitude des diamètres des particules naissantes formées dans les flammes standards et celui des particules formées dans les flammes de nucléation.

# 3.5.2.2 INTERET POUR LA COMPREHENSION DES MECANISMES DE FORMATION DES PARTICULES DE SUIES

Nous pensons que ce type de flamme est un formidable outil pour l'étude des mécanismes de formation des suies et plus particulièrement de l'étape de nucléation, qui reste le processus le plus mal connu. Ces flammes permettent en effet de s'affranchir des problématiques de croissances de surface ainsi que des phénomènes de coagulation et de coalescence qui complexifient grandement le travail des modélisateurs. Nous avons récemment soumis un article à la revue Combustion and Flame faisant état d'une étude cinétique comparative entre une flamme de nucléation et une flamme suitée standard [92]. Ce travail reprend une partie des résultats de la thèse de Thomas Mouton, dont notamment, la mesure des profils de concentrations de HAPs et des particules de suies déterminés dans les flammes de méthane de richesse 1.95 et 2.32 et stabilisées à basse pression.

Dans la flamme de référence ( $\phi$ =2.32), l'analyse des décroissances temporelles des signaux LII représentés sur la *figure 40* permet de distinguer plusieurs zones réactionnelles assimilables aux différents processus de formation des particules de suie.



Figure 40: Evolution des signaux en fonction de la hauteur dans la flamme standard de richesse 2.32 stabilisée à 200 torr

On distingue une première région de 11 à 16 mm caractérisée par une invariance des temps de décroissance des signaux LII. Ces mesures permettent de définir la région de la flamme correspondant au démarrage de la zone de nucléation. On observe ensuite une augmentation de la durée des décroissances temporelles caractéristique de la croissance en taille des particules jusqu'à une hauteur d'environ 32 mm au-delà de laquelle la durée de ces décroissances temporelles n'augmente plus. Ce qui indique que les particules de suie ont atteint leur taille finale (suies matures). Dans cette région, les particules de suie peuvent éventuellement s'agglomérer entre-elles pour former des agrégats de particules primaires. Précisons que les signaux LII sont caractéristiques des propriétés physicochimiques des particules primaires composant les agrégats et non de l'agrégat en tant que tel. Par ailleurs, l'analyse des décroissances temporelles LII ne permet pas non plus de rendre compte de la polydispersité en taille des particules observable par exemple par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Les longs signaux de LII issus des grosses particules ont en effet tendance à masquer ceux, plus courts, émis par les plus petites particules. C'est pourquoi il est fort possible que le phénomène de nucléation des particules continue d'avoir lieu le long de la flamme de richesse 2.32 sans que l'on puisse le mettre en évidence par LII. Dans ces conditions, il est vraisemblable que des zones de recouvrement des différents processus de formation des suies co-existent dans cette flamme comme nous l'avons représenté sur la figure 41.

Comme on peut le voir sur cette figure, les profils des deux HAPs mesurés par JCLIF présentent des allures très différentes. Ceux mesurés dans la flamme de nucléation se caractérisent par une concentration quasi-constante au-delà de 10 mm. En revanche, on observe dans la flamme standard un pic de concentration suivi d'une diminution, d'un plateau et finalement d'une ré-augmentation. On peut ainsi remarquer que l'évolution des profils de concentration des HAPs mesurés dans la flamme de nucléation ressemble à un zoom de celle observée au démarrage de la zone de nucléation avant la phase de croissance des particules dans la flamme standard. Cette invariance de concentration caractérise dans les deux cas un équilibre entre les réactions de formation et de consommation de ces HAPs.



Figure 41: Représentation schématique des processus de formation des suies suivi des profils des fractions molaires du pyrene et fluoranthene et de fraction volumique de suie  $f_v$  ainsi que des temps de décroissance des signaux LII mesurés des les flammes de richesse 2.32 (gauche) et 1.95 (droite).

Ce travail a été complété par d'autres mesures, notamment par ToF-SIMS (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol) qui est une méthode d'analyse élémentaire et moléculaire de très haute sensibilité. Très brièvement, le principe de cette méthode repose sur un bombardement d'ions primaires, possédant une énergie de quelques keV, de la surface sur laquelle a été déposé l'échantillon de matière à analyser. Les ions secondaires émis à partir de la première monocouche en surface de l'échantillon sont analysés grâce au spectromètre à temps de vol. Dans notre cas, l'échantillonnage a été effectué au moyen d'une microsonde et les HAPs déposés sur un substrat en silicium. Ces mesures et leur traitement ont été réalisés par mon collègue Alessandro Faccinetto et sont représentées sur la *figure 42*.



Figure 42: Evolution du rapport H/C en fonction du nombre de carbone dans les masses des HAPs mesurés par TOFSIMS pour différentes hauteurs dans les flammes de richesse 1.95 et 2.32

Ce que nous montrent ces résultats est que la croissance en taille des HAPs semble majoritairement suivre la voie correspondant au mécanisme HACA qui est définie par la ligne pointillée passant par les HAPs présentant le plus bas rapport H/C et donc à priori les plus stables thermodynamiquement. Un deuxième point intéressant qui apparait sur cette figure est l'invariance du groupe de HAPs formés dans la flamme de nucléation tout le long de la hauteur de la flamme et limité à des HAPs possédant environ 40 atomes de carbone maximum. On observe une différence notable sur ce point dans la flamme de richesse 2.32 pour laquelle des HAPs de poids moléculaires bien plus élevés apparaissent clairement dans la zone de croissance des particules de suies. La question que l'on peut se poser et pour laquelle nous n'avons pas de réponse pour le moment est de savoir si ces HAPs participent aux réactions de surface et donc à

la croissance des particules ou si au contraire ils sont des produits issus de cette croissance de surface et relargués par les particules durant ce processus. Personnellement je pencherais plutôt pour cette deuxième proposition, déjà envisagée dans la littérature par Siegmann et al. [93], du fait de la très faible probabilité de formation de ces gros HAPs en quantités suffisantes dans les flammes pour participer de manière active aux mécanismes de formation des suies.

Un travail de modélisation des profils de concentration des HAPs et des suies a également été réalisé pour ces deux flammes [92]. Le modèle utilisé correspond pour la phase gaz à celui dont nous avons déjà parlé précédemment et développé par Abderrahman El Bakali auquel a été ajouté un code suie basé sur la méthode des moments [94] permettant la simulation des profils de fractions volumiques. Dans ce code, implanté par Pascale Desgroux, l'étape de nucléation est initiée par la collision de deux molécules de pyrène. Bien que simpliste et même erronée d'un point de vue thermodynamique (puisqu'il a été démontré que le dimère du pyrène n'était pas stable à haute température), cette hypothèse est largement utilisée faute de mieux dans les codes de simulation de suie. Elle traduit en quelque sorte par une réaction globale le passage des précurseurs gazeux, caractérisés par le pyrène, au premier nuclei solide. Dans notre code suie, l'étape de nucléation est corrigée d'un terme  $\gamma$  représentant l'efficacité de collision des deux pyrènes. La phase de croissance des particules est quant à elle caractérisée par deux paramètres de collisions rendant compte de l'importance de la coagulation et de la condensation ainsi que par des réactions de surface avec des espèces gazeuses. Les termes de croissance par collision et condensation que nous avons utilisés sont issus de [94]. La phase de croissance par réaction de surface est également tributaire d'un paramètre  $\alpha$  caractérisant le taux de sites actifs disponibles à la surface de la suie.

Les flammes de nucléation, étant caractérisées par l'absence de croissance en taille de suies, simplifient ainsi le travail des modélisateurs qui peuvent s'affranchir du traitement des phénomènes de condensation et de coagulation. D'autre part, comme nous allons l'expliquer brièvement, ces flammes permettent d'ajuster la valeur de la constante d'efficacité de collision  $\gamma$  entre deux pyrènes sur la base d'observables expérimentales et propre à la flamme étudiée. Cet ajustement est réalisé en deux étapes. Tout d'abord, nous définissons la valeur de  $\alpha$ , le taux de sites actifs disponibles à la surface de la suie, de manière à ce que l'évolution du diamètre des particules calculé par le modèle soit constante sur toute la hauteur de la flamme comme l'indique l'expérience, soit une valeur de  $\alpha$  égale à 0.04. Cela nous permet ensuite d'ajuster la valeur du paramètre  $\gamma$  en recherchant la valeur qui permet le calcul du profil de fraction volumique

affichant le meilleur accord avec notre profil expérimental. C'est ainsi que l'on détermine une valeur de  $\gamma$  égale à 0.02. Comme ce paramètre est supposé ne dépendre que de la température et de la taille des particules primaires, nous pouvons donc faire l'hypothèse d'une même valeur pour les deux flammes. Ainsi pour le calcul du profil de fraction volumique de suie dans la flamme 2.32, il n'y a que la valeur de  $\alpha$  à définir pour cette flamme. De cette manière, on trouve qu'une valeur de 0.4 nous permet d'obtenir le meilleur accord entre le profil calculé et notre profil expérimental. Ce mode d'utilisation du code suie, grâce à la flamme de nucléation, permet de limiter l'utilisation des "potards", c'est-à-dire les paramètres ajustables contenus dans le code, dont on peut faire varier les valeurs d'une flamme à l'autre pour retrouver par calcul ses profils de fractions volumiques.

Mais, au-delà de l'excellent accord obtenus dans ces conditions entre profils calculés et expérimentaux, ce travail de modélisation a permis d'apporter une explication sur l'absence de croissance des particules de suies dans les flammes de nucléation. Cette explication est reportée sur la *figure 43* qui représente l'évolution calculée dans les deux flammes des vitesses de croissance et d'oxydation des particules de suies respectivement par réactions de surface avec l'acétylène et le radical OH.



Figure 43 : Profils des vitesses de croissance de surface des particules de suies dues à l'acétylène et d'oxydation dues au radical OH pour la flamme de nucléation (à gauche) et la flamme 2.32 (à droite)

Sur cette figure, dans le cas de flamme de nucléation (à gauche), on voit très bien l'apparition d'un équilibre entre les réactions de croissance et d'oxydation se produisant à la surface des particules. Alors que les réactions de croissance de surface l'emportent largement dans le cas de la flamme standard de richesse 2.32. Cette information, renvoyée par le modèle, est particulièrement instructive puisqu'elle nous permet de comprendre que ce n'est pas l'absence de réaction de surface dans la flamme de nucléation qui induit l'invariance en taille des particules mais plutôt le résultat d'une compétition entre réactions de croissance et réactions d'oxydation qui tend vers un équilibre et ne permet donc pas la croissance du diamètre des particules. Ce travail représente ainsi une excellente illustration de ce que peut apporter la modélisation pour l'interprétation de données expérimentales complexes.

# **4** CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce mémoire, nous avons passé en revue un certain nombre de méthodes lasers qui permettent la mesure sélective et quantitative d'espèces réactionnelles dans les flammes avec une grande sensibilité. Ces méthodes donnent accès à des données complémentaires de celles accessibles par chromatographie ou spectrométrie de masse qui sont cruciales pour la compréhension des mécanismes chimiques impliqués dans les processus de combustion. Nous n'avons présenté ici qu'un tout petit aperçu des techniques lasers utilisables dans les flammes et il y a fort à parier qu'il s'en développera encore de nouvelles dans les années à venir. L'exemple de la technique CRDS, apparue fin des années 90, en est une excellente illustration. Reposant sur un principe très simple, l'avènement de cette méthode, qui a été déclinée en de nombreuses variantes, a ouvert la voie à des avancées dans un large champ d'investigations. Dans le domaine de la combustion, cette technique a notamment permis la mesure quantitative de composés chimiques comme le radical NCN, impossible par d'autres méthodes, ce qui a abouti au laboratoire PC2A au développement d'un modèle cinétique proposant une bien meilleure compréhension du mécanisme de formation des oxydes d'azote.

La fluorescence induite par laser est sans doute la méthode laser la plus utilisée pour les études de flammes. Bien qu'elle ne permette pas la quantification directe des espèces mesurées, cette technique donne accès à des mesures ponctuelles des espèces dans les flammes et ses possibilités d'imagerie en font une méthode de choix pour l'étude des flammes turbulentes ou des milieux diphasiques comme nous l'avons illustré dans ce mémoire. Dans le cadre des études de structure de flammes, la LIF permet la mesure des profils de concentration d'espèces avec une excellente résolution spatiale, ce qui en fait une méthode très complémentaire du CRDS, complémentairé que nous avons et continuons de largement exploiter au laboratoire PC2A.

Comme nous l'avons vu également, l'utilisation de la LIF *in situ* dans les flammes suitées permet d'obtenir des informations qualitatives intéressantes sur les familles de HAPs formées et ce, plus particulièrement dans les flammes de diffusion. Ce type de flamme, de part la stratification des espèces formées, est le milieu d'étude qui permet de tirer le meilleur profit de cette technique pour la mesure de HAPs. Ces mesures sont basées sur le décalage des spectres d'émission de fluorescence par rapport à la longueur d'onde d'excitation. Nous avons montré que l'on pouvait exciter dans les flammes des HAPs jusqu'à 680 nm. Ceci étant, quelques questions se

posent concernant l'origine des signaux de fluorescence issus d'excitations laser comprises entre 500 et 680 nm. Bien que quelques pistes de réflexion aient été proposées, nous n'avons pu statuer de manière pleinement satisfaisante sur la nature des espèces responsables de ces signaux de fluorescence. Mais une chose dont nous sommes sûrs est que l'origine de ces signaux est bien le fait d'espèces gazeuses et non particulaires. Cette distinction a clairement été mise en évidence par l'utilisation conjointe de la technique LII que nous mettons en œuvre au laboratoire pour le dosage des particules de suie formées dans les flammes.

Ce mémoire relate également la mise au point de la technique JCLIF. Cette technique a été développée dans le but de doser certains HAPs formées dans les flammes avec la meilleure sensibilité possible associée à une bonne sélectivité. Ce dispositif a notamment permis la mesure de HAPs dans les flammes de nucléation à basse pression, mesures qui n'auraient pas été possibles au moyen des méthodes de spectrométrie de masse classiques. Cette technique est toujours en cours de développement au laboratoire. Au moment où j'écris ce texte, nous sommes dans l'attente d'un nouveau dispositif pour la génération du jet reposant sur l'utilisation d'une vanne pulsée, utilisable à haute température et à plus haute pression que le système original. L'idée étant, par adjonction d'un gaz neutre à l'échantillon prélevé, de générer une détente plus efficace en termes de refroidissement afin d'améliorer la sélectivité et la sensibilité du dispositif. Nous espérons grâce à ce nouveau dispositif pouvoir sonder des espèces HAPs plus lourdes que celles que nous avons mesurées jusque-là. Par ailleurs, le couplage de cette technique avec des flammes de prémélange et de diffusion stabilisées à pression atmosphérique sera bientôt mis en œuvre. La plus forte densité d'espèces présentes dans ces flammes et la stratification des familles de HAPs formés dans la flamme de diffusion devraient également nous permettre l'obtention de nouvelles informations quant aux HAPs mis en jeu dans le processus de nucléation. Dans ce cadre, j'envisage de développer un dispositif expérimental pour permettre l'étude détaillée de la zone de la flamme diffusion ou l'on observe des espèces à la frontière entre les HAPs gazeux et les particules de suies solide. Cela passera sans doute par le couplage d'expériences JCLIF avec un dispositif de spectrométrie de masse afin de permettre l'identification de ces composés, sans doute très fortement impliqués dans la phase de nucléation et, dont la nature reste pour le moment mystérieuse.

A ce sujet, la récente découverte des flammes de nucléation a véritablement bousculé l'orientation de nos travaux de recherche. Ces flammes qui présentent la particularité de générer des particules de suies ne subissant pas de croissance en taille nous sont apparues comme un formidable outil d'étude des processus de formation des suies et plus particulièrement de la phase de nucléation. Ainsi, les 3 dernières thèses au laboratoire auxquelles j'ai été associé (ou auxquelles je contribue encore) prennent toutes appui sur ce type de flammes. Il s'agit des thèses de T. Mouton et C. Betrancourt que j'ai plusieurs fois évoquées dans ce manuscrit et de celle de Q. Do qui démarre tout juste cette année. Cette thèse aura pour objet d'étude l'impact de l'hydrogène sur la formation des HAPs et des particules de suies dans des flammes de méthane et pour spécificité de mettre en œuvre des flammes de nucléation. Il est fort probable que si nous obtenons des résultats probants au cours de cette thèse, d'autres études voient le jour autour de cette thématique de l'hydrogène. Ce combustible, difficilement utilisable seul de manière massive aujourd'hui, essentiellement pour des questions de production et de stockage, pourrait en revanche, mélangé à des combustibles fossiles plus lourds, constituait une étape dans le cadre d'une politique de transition énergétique vers des combustibles plus "propres". L'ensemble des dispositifs expérimentaux dont nous disposons au laboratoire, associés aux compétences en modélisation développées depuis de nombreuses années, me paraissent tout à fait indiqués pour l'accomplissement de ce type de travaux.

De nouvelles expérimentations actuellement en cours ou à venir apporteront également bientôt de nouveaux approfondissements aux questions relatives au processus de formation des suies. On peut notamment citer la récente mise en œuvre au laboratoire d'un dispositif SMPS pour la mesure de taille des particules de suie formées dans les flammes, dont les flammes de nucléation. Ce dispositif, qui permet d'échantillonner des particules de diamètres jusqu'à environ 2 nanomètres, est actuellement en cours d'utilisation dans le cadre de la thèse de C. Betrancourt. Par ailleurs, nous avons réalisé très récemment une campagne de mesures au synchrotron SOLEIL visant à caractériser les HAPs formés dans les flammes basse pression. Les résultats que nous avons obtenus au cours de cette première expérience sont plutôt prometteurs. Ce travaux ont notamment permis de mettre en évidence l'existence de HAPs contenant des cycles à 5 carbones, de l'indène au benzofluoranthène, qui sont des espèces difficilement identifiables par d'autres techniques et qui pourraient se révéler importantes pour la phase de nucléation des particules. Ce type d'expériences apparaît très complémentaire des mesures réalisées au laboratoire. Elles permettent notamment d'orienter l'utilisation de la technique JCLIF pour la mesure spécifique de certains HAPs formés dans les flammes. La mise à profit des sources synchrotrons pour l'étude de la nucléation est également une piste que nous souhaitons explorer dans les années à venir en complément des travaux réalisés au laboratoire.

De nombreuses investigations tant expérimentales que théoriques seront encore nécessaires pour aboutir à une compréhension finie des mécanismes de formation des particules de suies dans les flammes. Avec les flammes de nucléation, je pense que nous disposons d'un objet d'étude particulièrement pertinent pour remplir cette tâche. Mais le point essentiel sur lequel je voudrais conclure ce mémoire est que toutes les découvertes et résultats présentés dans ce manuscrit n'auraient pu être réalisées sans la mise en œuvre des nombreux dispositifs expérimentaux développés au PC2A et l'aide et la compétence de mes nombreux collègues, étudiants, chercheurs et personnels techniques, associés à ces travaux de recherches. C'est réellement la complémentarité des données obtenues au moyen de toutes les techniques présentées ou évoquées dans ce mémoire (LIF, LII, ToF-SIMS, CRDS...) ainsi que le travail de modélisation associé à ces mesures qui ont permis d'aboutir à ces résultats. Le croisement de toutes ces compétences au laboratoire PC2A fait que j'ai la chance d'évoluer dans un environnement stimulant et riche de savoir faire qui m'a permis d'avancer dans mes travaux de recherche, dont j'ai tenté de rassembler l'essentiel dans ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches.

### **5** BIBLIOGRAPHIE

[1] L.N. Pakhomycheva, E.A. Sviridenkov, A.F. Suchkov, L.V. Titova, S.S. Churilov, Line Structure of Generation Spectra of Lasers with Inhomogeneous Broadening of the Amplification Line, JETP Letters 12 (1970) 43-45.

[2] N.C. Peterson, M.J. Kurylo, W. Braun, A.M. Bass, R.A. Keller, Enhancement of Absorption Spectra by Dye-Laser Quenching, Journal of the Optical Society of America 61 (1971) 746-750.

[3] D. Romanini, Cavity-Ringdown Spectroscopy versus Intra-Cavity Laser Absorption, Cavity-Ringdown Spectroscopy, American Chemical Society1999, pp. 125-145.

[4] S. Cheskis, I. Derzy, V.A. Lozovsky, A. Kachanov, F. Stoeckel, Intracavity laser absorption spectroscopy detection of singlet CH2 radicals in hydrocarbon flames, Chem. Phys. Lett. 277 (1997) 423-429.

[5] J.M. Herbelin, J.A. McKay, M.A. Kwok, R.H. Ueunten, D.S. Urevig, D.J. Spencer, D.J. Benard, Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method, Appl. Opt. 19 (1980) 144-147.

[6] A. O'Keefe, D.A.G. Deacon, Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, Rev. Sci. Instrum. 59 (1988) 2544-2551.

[7] G. Berden, R. Engeln, Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications, 2010.

[8] X. Mercier, P. Desgroux, Cavity Ring-Down Spectroscopy for Combustion studies, Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications2010, pp. 273-311.

[9] S. Cheskis, I. Derzy, V.A. Lozovsky, A. Kachanov, D. Romanini, Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame, Appl. Phys. B 66 (1998) 377-381.

[10] J.J. Scherer, D.J. Rakestraw, Cavity ringdown laser absorption spectroscopy detection of formyl (HCO) radical in a low pressure flame, Chem. Phys. Lett. 265 (1997) 169-176.

[11] G. Meijer, M.G.H. Boogaarts, R.T. Jongma, D.H. Parker, A.M. Wodtke, Coherent cavity ring down spectroscopy, Chem. Phys. Lett. 217 (1994) 112-116.

[12] P. Zalicki, R.N. Zare, Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements, J. Chem. Phys. 102 (1995) 2708-2717.

[13] X. Mercier, E. Therssen, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Quantitative features and sensitivity of cavity ring-down measurements of species concentrations in flames, Combust. Flame 124 (2001) 656-667.

[14] X. Mercier, E. Therssen, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Cavity ring-down measurements of OH radical in atmospheric premixed and diffusion flames.: A comparison with laser-induced fluorescence and direct laser absorption, Chem. Phys. Lett. 299 (1999) 75-83.

[15] X. Mercier, P. Jamette, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Absolute CH concentration measurements by cavity ring-down spectroscopy in an atmospheric diffusion flame, Chem. Phys. Lett. 305 (1999) 334-342.

[16] X. Mercier, L. Pillier, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Quantitative measurement of CN radical in a low-pressure methane/air flame by cavity ring-down spectroscopy, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IV: Physics, Astrophysics 2 (2001) 965-972.

[17] J. Luque, D.R. Crosley, LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5), SRI International Report MP 99-009 (1999).

[18] W. Juchmann, H. Latzel, D.I. Shin, G. Peiter, T. Dreier, H.R. Volpp, J. Wolfrum, R.P. Lindstedt, K.M. Leung, Absolute radical concentration measurements and modeling of low-pressure  $CH_4/O_2/NO$  flames, Symp. Int. Combust. 27 (1998) 469-476.

[19] X. Mercier, L. Pillier, A. El Bakali, M. Carlier, J.F. Pauwels, P. Desgroux, NO reburning study based on species quantification obtained by coupling LIF and cavity ring-down spectroscopy, Faraday Discuss. 119 (2001) 305-319.

[20] X. Mercier, E. Therssen, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Measurements of absolute concentration profiles of  $C_2$  in non-sooting and sooting diffusion flames by coupling cavity ring-down spectroscopy and laser induced fluorescence, Proc. Comb. Inst. 30 (2005) 1655-1663.

[21] J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle, K. Ren, Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements, Appl. Phys. B 104 (2011) 253-271.

[22] P. Desgroux, X. Mercier, B. Lefort, R. Lemaire, E. Therssen, J.F. Pauwels, Soot volume fraction measurement in low-pressure methane flames by combining laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy: Effect of pressure on soot formation, Combust. Flame 155 (2008) 289-301.

[23] L.V. Moskaleva, M.C. Lin, The spin-conserved reaction CH+N2-->H+NCN: A major pathway to prompt no studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant, Proc. Comb. Inst. 28 (2000) 2393-2401.

[24] C. Western, PGOPHER, a Program for Simulating Rotational, Vibrational and Electronic Structure. http://pgopher.chm.bris.ac.uk.

[25] N. Lamoureux, X. Mercier, C. Western, J.F. Pauwels, P. Desgroux, NCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame, Proc. Comb. Inst. 32 I (2009) 937-944.

[26] N. Lamoureux, C.M. Western, X. Mercier, P. Desgroux, Reinvestigation of the spectroscopy of the  $A^3\Pi_u$ - $X^3\Sigma_g$ - transition of the NCN radical at high temperature: Application to quantitative NCN measurement in flames, Combust. Flame 160 (2013) 755-765.

[27] N. Lamoureux, X. Mercier, J.F. Pauwels, P. Desgroux, NCO quantitative measurement in premixed low pressure flames by combining LIF and CRDS techniques, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 5346-5353.

[28] L. Pillier, C. Moreau, X. Mercier, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Quantification of stable minor species in confined flames by cavity ring-down spectroscopy: application to NO, Appl. Phys. B 74 (2002) 427-434.

[29] N. Lamoureux, H. El Merhubi, X. Mercier, J.F. Pauwels, P. Desgroux, HCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame at 1036 nm using pulsed CRDS technique, Proc. Comb. Inst. 34 (2013) 3557-3564.

[30] M. Orain, X. Mercier, F. Grisch, PLIF imaging of fuel-vapor spatial distribution around a monodisperse stream of acetone droplets: Comparison with modeling, Combust. Sci. Technol. 177 (2005) 249-278.

[31] X. Mercier, M. Orain, F. Grisch, Investigation of droplet combustion in strained counterflow diffusion flames using planar laser-induced fluorescence, Appl. Phys. B 88 (2007) 151-160.

[32] T.L. Jiang, W.S. Chen, M.J. Tsai, H.H. Chiu, A numerical investigation of multiple flame configurations in convective droplet gasification, Combust. Flame 103 (1995) 221-238.

[33] C.-C. Liu, W.-H. Chen, T.L. Jiang, Model of unsteady n-octane droplet burning in high-temperature streams, Combust. Sci. Technol. 176 (2004) 183-213.

[34] T.C. Bond, S.J. Doherty, D.W. Fahey, P.M. Forster, T. Berntsen, B.J. DeAngelo, M.G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P.K. Quinn, M.C. Sarofim, M.G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S.K. Guttikunda, P.K. Hopke, M.Z. Jacobson, J.W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J.P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S.G. Warren, C.S. Zender, Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, Journal of Geophysical Research: Atmospheres 118 (2013) 5380-5552.

[35] M. Ammann, M. Kalberer, D.T. Jost, L. Tobler, E. Rossler, D. Piguet, H.W. Gaggeler, U. Baltensperger, Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses, Nature 395 (1998) 157-160.

[36] S. Kamm, O. Möhler, K.H. Naumann, H. Saathoff, U. Schurath, The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol, Atmos. Environ. 33 (1999) 4651-4661.

[37] U. Schumann, Formation, properties and climatic effects of contrails, Comptes Rendus Physique 6 (2005) 549-565.

[38] H. Bockhorn, Soot Formation in Combustion : Mechanisms and Models, Springer-Verlag, Berlin, 1994.

[39] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, Symp. Int. Combust. 23 (1991) 1559-1566.

[40] H. Wang, Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames, Proc. Comb. Inst. 33 (2011) 41-67.

[41] H. Sabbah, L. Biennier, S.J. Klippenstein, I.R. Sims, B.R. Rowe, Exploring the Role of PAHs in the Formation of Soot: Pyrene Dimerization, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2962-2967.

[42] J. Houston Miller, K.C. Smyth, W.G. Mallard, Calculations of the dimerization of aromatic hydrocarbons: Implications for soot formation, Symp. Int. Combust. 20 (1985) 1139-1147.

[43] Y. Li, Z. Tian, L. Zhang, T. Yuan, K. Zhang, B. Yang, F. Qi, An experimental study of the rich premixed ethylbenzene flame at low pressure, Proc. Comb. Inst. 32 (2009) 647-655.

[44] Y. Li, L. Zhang, Z. Tian, T. Yuan, J. Wang, B. Yang, F. Qi, Experimental Study of a Fuel-Rich Premixed Toluene Flame at Low Pressure, Energy Fuels 23 (2009) 1473-1485.

[45] H. Richter, T.G. Benish, O.A. Mazyar, W.H. Green, J.B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame, Proc. Comb. Inst. 28 (2000) 2609-2618.

[46] A. Ciajolo, A. Tregrossi, R. Barbella, R. Ragucci, B. Apicella, M. de Joannon, The relation between ultraviolet-excited fluorescence spectroscopy and aromatic species formed in rich laminar ethylene flames, Combust. Flame 125 (2001) 1225-1229.

[47] Q.L. Zhang, S.C. O'Brien, J.R. Heath, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley, Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot, J. Phys. Chem. 90 (1986) 525-528.

[48] M. Frenklach, L.B. Ebert, Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation, J. Phys. Chem. 92 (1988) 561-563.

[49] Y. Li, F. Qi, Recent Applications of Synchrotron VUV Photoionization Mass Spectrometry: Insight into Combustion Chemistry, Acc. Chem. Res. 43 (2009) 68-78.

[50] N. Hansen, T. Kasper, S.J. Klippenstein, P.R. Westmoreland, M.E. Law, C.A. Taatjes, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T.A. Cool, Initial Steps of Aromatic Ring Formation in a Laminar Premixed Fuel-Rich Cyclopentene Flame J. Phys. Chem. A 111 (2007) 4081-4092.

[51] P. Desgroux, X. Mercier, K.A. Thomson, Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics, Proc. Comb. Inst. 34 (2013) 1713-1738.

[52] X. Mercier, A. Faccinetto, P. Desgroux, Laser Diagnostics for Selective and Quantitative Measurement of PAHs and Soot, Cleaner Combustion, Springer (2013), pp. 303-331.

[53] T. Mouton, 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 PhD Thesis, University of Lille1, Villeneuve d'Ascq (France), 2014.

[54] G. Herzberg, Molecular Spectra & Molecular Structure - Vol. III (Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules), Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.

[55] J.R. Platt, On the optical properties of interstellar dust, Astrophysical Journal 123 (1956) 486-490.

[56] S.M. Lee, S.S. Yoon, S.H. Chung, Synergistic effect on soot formation in counterflow diffusion flames of ethylene/propane mixtures with benzene addition, Combust. Flame 136 (2004) 493-500.

[57] R.L. Vander Wal, K.A. Jensen, M.Y. Choi, Simultaneous laser-induced emission of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame, Combust. Flame 109 (1997) 399-414.

[58] J. Wu, K.H. Song, T. Litzinger, S.-Y. Lee, R. Santoro, M. Linevsky, Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flames by addition of dimethyl ether, Combust. Sci. Technol. 178 (2006) 837-863.

[59] J. Xiao, E. Austin, W.L. Roberts, Relative Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in Unsteady Counterflow Diffusion Flames, Combust. Sci. Technol. 177 (2005) 691-713.

[60] S. Bejaoui, X. Mercier, P. Desgroux, E. Therssen, Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths, Combust. Flame 161 (2014) 2479-2491.

[61] S. Bejaoui, Etude Spectroscopique des Suies et de leurs Précurseurs par Incandescence et Fluorescence Induite par Laser, PhD Thesis, University of Lille1, Villeneuve d'Ascq, (France), 2012.

[62] G. Bermudez, I.Y. Chan, Excitation and fluorescence spectra of coronene in a jet, J. Phys. Chem. 90 (1986) 5029-5034.

[63] I.Y. Chan, M. Dantus, Spectroscopic study of jet-cooled fluoranthene, J. Chem. Phys. 82 (1985) 4771-4776.

[64] C.G. Hickman, J.R. Gascooke, W.D. Lawrance, The  $S_1$ - $S_0$ ( $^1B_2$ - $^1A_1$ ) transition of jet-cooled toluene: Excitation and dispersed fluorescence spectra, fluorescence lifetimes, and intramolecular vibrational energy redistribution, J. Chem. Phys. 104 (1996) 4887-4901.

[65] S.M. Beck, D.E. Powers, J.B. Hopkins, R.E. Smalley, Jet-cooled naphthalene. I. Absorption spectra and line profiles, J. Chem. Phys. 73 (1980) 2019-2028.

[66] T. Imasaka, D.S. Moore, T. Vo-Dinh, Critical Assessment : Use of Supersonic Jet Spectrometry for Complex Mixture Analysis, Pure Appl. Chem. 75 (2003) 975-998.

[67] F.M. Behlen, D.B. McDonald, V. Sethuraman, S.A. Rice, Fluorescence spectroscopy of cold and warm naphthalene molecules: Some new vibrational assignments, J. Chem. Phys. 75 (1981) 5685-5693.

[68] H.C.W. Beijerinck, N.F. Verster, Absolute intensities and perpendicular temperatures of supersonic beams of polyatomic gases, Physica 111 (1981) 327-352.

[69] C.E. Klots, Rotational relaxation in sonic nozzle expansions, J. Chem. Phys. 72 (1981) 192-197.

[70] T.L. Mazely, M.A. Smith, Kinetic analysis in thermally anisotropic systems: Application to supersonic free jet expansions, J. Chem. Phys. 89 (1988) 2048-2062.

[71] X. Mercier, M. Wartel, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Implementation of a new spectroscopic method to quantify aromatic species involved in the formation of soot particles in flames, Appl. Phys. B 91 (2008) 387-395.

[72] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, (Van Nostrand, New York)1966.

[73] J.E.B. Wilson, The Statistical Weights of the Rotational Levels of Polyatomic Molecules, Including Methane, Ammonia, Benzene, Cyclopropane and Ethylene, J. Chem. Phys. 3 (1935) 276-285.

[74] A. Weber, Ro-vibronic species, overall allowed species, and nuclear spin statistical weights for symmetric top molecules belonging to the  $D_{nd}$  and  $D_{nh}$  (n <= 6) point-groups, J. Chem. Phys. 73 (1980) 3952-3972.

[75] E. Riedle, T. Knittel, T. Weber, H.J. Neusser, Rotationally resolved spectra of the 6<sup>10</sup> and 6<sup>10</sup> 1<sup>10</sup> band of benzene in a moderately cold molecular beam: Spectral and dynamical analysis, J. Chem. Phys. 91 (1989) 4555-4563.

[76] J.H. Callomon, T.M. Dunn, I.M. Mills, Rotational Analysis of the 2600 angstrom Absorption System of Benzene, Philos. Trans. R. Soc. London, A 259 (1966) 499-532.

[77] R.H. Judge, D.J. Clouthier, AsyrotWin: A 32-bit Windows version of Asyrot, A program for the analysis of high resolution singlet-singlet band spectra of asymmetric tops, Comput. Phys. Commun. 135 (2001) 293-311.

[78] M.H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtroder, Y. Tatamitani, A. Doi, H. Kato, M. Baba, Dopplerfree laser polarization and optical--optical double resonance polarization labeling spectroscopies of a large molecule: Naphthalene, J. Chem. Phys. 119 (2003) 3691-3698.

[79] J.M. Hollas, T. Ridley, P.A. Freedman, Rotational and vibrational temperatures of naphthalene in a naphthalene-argon supersonic jet, Chem. Phys. Lett. 92 (1982) 317-321.

[80] J.M. Hollas, S.N. Thakur, Rotational band contour analysis in the 3120 Ã... system of naphthalene, Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics 22 (1971) 203-212.

[81] M. Wartel, J.F. Pauwels, P. Desgroux, X. Mercier, Quantitative measurement of naphthalene in low-pressure flames by jet-cooled laser-induced fluorescence, Appl. Phys. B 100 (2010) 933-943.

[82] T. Mouton, X. Mercier, P. Desgroux, Isomer discrimination of PAHs formed in sooting flames by jet-cooled laser-induced fluorescence: application to the measurement of pyrene and fluoranthene, Appl. Phys. B 122 (2016) 1-13.

[83] F. Migliorini, K.A. Thomson, G.J. Smallwood, Investigation of optical properties of aging soot, Appl. Phys. B 104 (2011) 273-283.

[84] J. Zerbs, K. Geigle, O. Lammel, J. Hader, R. Stirn, R. Hadef, W. Meier, The influence of wavelength in extinction measurements and beam steering in laser-induced incandescence measurements in sooting flames, Appl. Phys. B 96 (2009) 683-694.

[85] D.R. Snelling, G.J. Smallwood, F. Liu, Ö.L. Gülder, W.D. Bachalo, A calibrationindependent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity, Appl. Opt. 44 (2005) 6773-6785.

[86] M. Wartel, J.F. Pauwels, P. Desgroux, X. Mercier, Pyrene Measurements in Sooting Low Pressure Methane Flames by Jet-Cooled Laser-Induced Fluorescence, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 14153-14162.

[87] A. El Bakali, X. Mercier, M. Wartel, F. Acevedo, I. Burns, L. Gasnot, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Modeling of PAHs in low pressure sooting premixed methane flame, Energy 43 (2012) 73-84.

[88] I.S. Burns, X. Mercier, M. Wartel, R.S.M. Chrystie, J. Hult, C.F. Kaminski, A method for performing high accuracy temperature measurements in low-pressure sooting flames using two-line atomic fluorescence, Proc. Comb. Inst. 33 (2011) 799-806.

[89] T. Mouton, X. Mercier, M. Wartel, N. Lamoureux, P. Desgroux, Laser-induced incandescence technique to identify soot nucleation and very small particles in low-pressure methane flames, Appl. Phys. B (2013) 1-11.

[90] H. Bladh, N.-E. Olofsson, T. Mouton, J. Simonsson, X. Mercier, A. Faccinetto, P.-E. Bengtsson, P. Desgroux, Probing the smallest soot particles in low-sooting premixed flames using laser-induced incandescence, Proc. Comb. Inst. 35 (2015) 1843-1850.

[91] D.R. Snelling, F. Liu, G.J. Smallwood, Ö.L. Gülder, Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame, Combust. Flame 136 (2004) 180-190.

[92] A. Faccinetto, X. Mercier, T. Mouton, A. El Bakali, D. Aubagnac Karkar, P. Desgroux, Comparative study of the soot formation process in a "nucleation" and a "sooting" low pressure premixed methane flame, Combust. Flame (in revision).

[93] K. Siegmann, K. Sattler, H.C. Siegmann, Clustering at high temperatures: carbon formation in combustion, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 126 (2002) 191-202.

[94] K.L. Revzan, N.J. Brown, M. Frenklach, available at http://www.me.berkeley.edu/soot.