gen 2-105736

50376
1995
275

Numéro d'ordre :

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I**

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

Par

Laurent GASNOT

# Application du Couplage de la Fluorescence Induite par Laser et de la Chromatographie à l'Etude de la Formation de NO dans des Flammes Basse Pression Méthane/Air .

Soutenue le 22 Novembre 1995 devant la Commission d'Examen

| | |
|---|---|
| **Président du Jury** | Mr. SOCHET L.R. |
| **Rapporteurs** | Mr. COTTEREAU M.J. |
| | Mr. ESPOSITO E. |
| **Examinateurs** | M^lle DESGROUX P. |
| | Mme KOHSE-HOINGHAUS K. |
| | Mr. PAUWELS J.F. |
| | Mr. COUSYN B. |

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
SCIENCES

B.U
D 030

*A mes Parents,*
*A ma Famille*

*A Manon*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres-Artois au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de La Combustion, Unité de Recherche Associé au CNRS n°876.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Louis-René Sochet, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire pour l'accueil chaleureux qu'il a bien voulu m'accorder, et lui prie d'accepter mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de Thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Marie-Joseph Cottereau, Professeur à l'Université de Rouen, ainsi qu'à Monsieur Emile Esposito, Professeur à l'Ecole Centrale de Paris, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Katharina Kohse-Hoinghaus, Professeur à l'Université de Bielefeld d'avoir bien voulu examiner mon travail et de faire partie de ce Jury.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Bernard Cousyn, Ingénieur de Recherche au sein du groupe Peugeot-PSA d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de participer à ce Jury.*

*J'exprime ma très sincère et amicale gratitude à Mademoiselle Pascale Desgroux, Chargée de Recherche au CNRS, pour avoir dirigé ce travail et dont les compétences scientifiques m'ont permis de mener à bien cette étude. Je lui adresse également mes plus sincères remerciements pour ses qualités humaines ainsi que pour les conseils et le soutien qu'elle a apportés tout au long des quatre années dont ce mémoire est l'aboutissement.*

*Je remercie également très chaleureusement Monsieur Jean-François Pauwels, Professeur de l'Université d'Artois à Bethune, de l'expérience dont il m'a fait profiter tant du point de vue expérimental pour la réalisation des mesures par Chromatographie, que du point de vue de la modélisation.*

*Que soient également remerciés tous les membres, permanent et non-permanent, du laboratoire pour leur concours et leurs conseils ainsi que pour l'amitié qu'ils m'ont apportée. Je remercie tout particulièrement Monsieur Jean-Jacques Ledee dont les compétences informatiques m'ont souvent été indispensables, Monsieur Bernard Lhoyez pour sa disponibilité lors des problèmes électroniques, Mademoiselle Christiane Baillet et Monsieur Rodolphe Minetti pour leurs précieux conseils lors des mesures par Chromatographie, Monsieur Hervé Trullard pour l'accomplissement des pièces métalliques et Monsieur Gabriel Maille pour le soufflage du verre,*

*Christa Fittschen pour ses conseils sur les réglages du laser, Mademoiselle Mariska Lemenu, Madame Valérie Vilain et Monsieur Patrick Bartier pour leur disponibilité et l'aide qu'il m'ont apporté. Je remercie également Madame Mireille Chevalier pour la reprographie de ce mémoire.*

*Enfin, un grand merci à toute ma famille et à tous mes amis pour les encouragements et le soutien qu'ils m'ont donnés.*

# *Sommaire*

*Sommaire* 1

*Nomenclature* 7

***Introduction*** 11

**PARTIE A :**
***Les mécanismes de formation et de consommation des oxydes d' azote*** 17

**A-I- LES DIFFERENTS MECANISMES DE FORMATION DU MONOXYDE D'AZOTE** 20

A-I-1- Le mécanisme de ZELDOVICH, dit du NO-Thermique. 20
A-I-2- Le mécanisme de FENIMORE, dit du NO-Précoce. 22
A-I-3- Le mécanisme de l'azote du combustible dit du Fuel-NO. 26
A-I-4- Le mécanisme du $N_2O$-Intermédiaire. 27
A-I-5- Le mécanisme de $NO_2$. 29

**A-II- LES DIFFERENTS MECANISMES DE CONSOMMATION DU MONOXYDE D'AZOTE** 30

A-II-1- Le mécanisme dit de recombustion du NO ("*Reburning*"). 30
A-II-2- Le mécanisme du De-$NO_x$-Thermique. 32
A-II-3- Le mécanisme RAPRENO$_x$. 34

**A-III- CONCLUSIONS** 34

**PARTIE B :**
***Méthodes d'analyse*** 37

**B-I- DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL** 39

B-I-1- Le dispositif d'alimentation du brûleur. 39
B-I-2- Le brûleur et son enceinte. 41
B-I-3- Le système de prélèvement des échantillons gazeux. 41

B-I-4- Montages optiques. 42
*B-I-4-1- Les accès optiques.* 42
*B-I-4-2- Dispositif général.* 43
*B-I-4-3- Source laser.* 43
*B-I-4-4- Détection du signal et traitement.* 45
*B-I-4-5- Caractéristiques propres à chaque mesure.* 48

**B-II- ANALYSE DES ESPECES MOLECULAIRES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)** 48

B-II-1- Prélèvement et injection des échantillons. 48
B-II-2- Dispositif d'analyse chromatographique. 50
*B-II-2-1- Procédure expérimentale.* 50
*B-II-2-2 Acquisition des données chromatographiques.* 52
*B-II-2-3 Espèces moléculaires détectées dans les flammes.* 52

**B-III- ANALYSE DES ESPECES MINORITAIRES ET RADICALAIRES PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER (FIL)** 52

B-III-1- Fluorescence induite par laser à un photon. 53
*B-III-1-1- Schéma à deux niveaux.* 54
*B-III-1-2- Régimes d'utilisation de la FIL à un photon.* 56
*B-III-1-3- Flux de photons de fluorescence.* 63
*B-III-1-4- Estimation du taux de quenching Q.* 64
B-III-2- Fluorescence induite par laser à deux photons. 65
*B-III-2-1- Représentation schématique.* 66
*B-III-2-2- Descriptif des différents processus.* 67
*B-III-2-3- Régime d'utilisation de la FIL à deux photons.* 71

**B-IV- MESURE DE LA CONCENTRATION ABSOLUE DU RADICAL OH PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION** 72

B-IV-1- Aire intégrée W(J"J'). 73
B-IV-2- Coefficient d'absorption $k_{\upsilon}$. 74
B-IV-3- Courbes de croissance. 74

**PARTIE C :**
***Détermination de la température par FIL*** 77

**C-I- PRINCIPE DE LA MESURE** 80

**C-II- PROCEDURE EXPERIMENTALE** 81

**C-III- PROBLEMES LIES A LA MESURE DE TEMPERATURE PAR FIL** 82

**C-IV- METHODE DE CORRECTION DES PROCESSUS DE "TRAPPING" ET D'ABSORPTION LASER** 84

**C-V- ETUDE DES DEUX SCHEMAS D'EXCITATION DE OH** 85

C-V-1- Excitation de la bande vibrationnelle (0,0). 86

*C-V-1-1- Sélection des transitions.* 86

*C-V-1-2- Dépendance du quenching avec le niveau excité* 87

C-V-2- Excitation de la bande vibrationnelle (1,0). 88

*C-V-2-1- Sélection des transitions.* 88

*C-V-2-2- Choix de la bande collectée.* 88

*C-V-2-3- Problèmes liés aux VET.* 91

*C-V-2-4- Dépendance du quenching avec le niveau excité.* 93

C-V-3- Comparaison des températures obtenues avec les deux schémas d'excitation. 94

**C-VI- PROFILS DE TEMPERATURE DES FLAMMES DE METHANE** 96

**PARTIE D :**
***Effets photochimiques induits lors des mesures par FIL à 2 photons*** 99

**D-I- EFFETS PHOTOCHIMIQUES ET INTERFERENCES OBSERVES DANS LA LITTERATURE** 101

**D-II- MISES EN EVIDENCE DE CES EFFETS PERTURBATEURS** 103

D-II-1- Vérification de l'ordre n du processus. 103

D-II-2- Analyse de spectres de fluorescence. 105

D-II-3- Analyse de spectres d'excitation. 105

**D-III- EFFETS PHOTOCHIMIQUES ET INTERFERENCES LORS DE LA MESURE DE H** 105

D-III-1- Schéma d'excitation de H. 105
D-III-2- Vérification de l'ordre n du processus laser. 107
D-III-3- Profils de H avec différentes énergies laser. 110
D-III-4- Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence. 112
*D-III-4-1- Interférence avec $O_2$.* 113
*D-III-4-2- Origine des bandes de CH.* 113
*D-III-4-3- Interférence avec la transition Balmer Hβ de H.* 117

**D-IV- EFFETS PHOTOCHIMIQUES ET INTERFERENCES LORS DE LA MESURE DE O** 118

D-IV-1- Schéma d'excitation de O. 118
D-IV-2- Vérification de l'ordre n du processus laser. 118
D-IV-3- Comparaison des profils de O obtenus par excitation de chacune des trois composantes de la transition. 120
D-IV-4- Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence. 121
*D-IV-4-1- Origine des raies de $O_2$.* 123
*D-IV-4-2- Interférences avec NO.* 127
*D-IV-4-3- Effet RAMAN.* 127

**D-V-CONCLUSIONS** 129

**PARTIE E :**
***Résultats expérimentaux - Comparaison avec la modélisation***

**E-I- RESULTATS EXPERIMENTAUX** 133

E-I-1- Couplage FIL/CPG :Procédure expérimentale. 133
E-I-2- Profils de fraction molaire des espèces atomiques O et H par FIL. 135
*E-I-2-1- Obtention des profils.* 135
*E-I-2-2- Evaluation du taux de quenching électronique Q.* 136
*E-I-2-3- Calibrage en valeur absolue des profils relatifs.* 137

E-I-3- Profils de fraction molaire des espèces diatomiques OH, NO, CH et CO par FIL. 141
*E-I-3-1- Mesure du radical OH.* 141
*E-I-3-2- Mesure de NO.* 142
*E-I-2-3- Mesure du radical CH.* 148
*E-I-2-4- Mesure de CO.* 150
E-I-3- Profils de fraction molaire des espèces stables. 152
*E-I-3-1- Etablissement du profil de l'eau.* 152
*E-I-3-2- Correction de l'ensemble des profils.* 153
*E-I-3-3- Précision des profils obtenus par CPG.* 153

**E-II- MODELISATION DES FLAMMES** 154

E-II-1- Code de calcul. 154
*E-II-1-1- Structure de CHEMKIN II.* 154
*E-II-1-2- Bases de données thermodynamiques et de transport.* 155
*E-II-1-3- Le code PREMIX.* 156
E-II-2- Procédure de modélisation des flammes. 157
E-II-3- Mécanismes chimiques postulés. 158
*E-II-3-1 Chimie de la combustion du méthane.* 158
*E-II-3-2 Chimie des oxydes d'azote.* 160

**E-III- COMPARAISON EXPERIENCE/MODELISATION** 160

E-III-1- Test des différents mécanismes. 160
E-III-2- Comparaison expérience/modélisation. 162
E-III-3- Conclusion. 169

**PARTIE F :**
***Analyse cinétique de la formation de NO*** 171

**F-I- MECANISMES RESPONSABLES DE LA FORMATION DE NO DANS LES FLAMMES $CH_4/O_2/N_2$ ETUDIEES** 174

F-I-1- Méthodes d'analyses préconisées dans la littérature pour étudier la contribution des mécanismes. 174
F-I-2- Réaction d'initiation du NO-Précoce. 175

F-I-3- Contribution des trois mécanismes. 176

**F-II- EVOLUTION DES PRINCIPALES ESPECES IMPLIQUEES DANS LA FORMATION DU NO** 180

F-II-1- Formation et consommation du radical CH. 180
F-II-2- Formation et consommation de HCN. 182
F-II-3- Formation et consommation de NCO. 183
F-II-4- Formation et consommation de NH. 184
F-II-5- Formation et consommation de N. 186
F-II-6- Formation et consommation de NO. 188
*F-II-6-1- Réactions de formation de NO.* 188
*F-II-6-2- Réactions de consommation de NO.* 190
*F-II-6-3- Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO.* 192

**F-III- ETUDE DE LA FORMATION DE NO EN FONCTION DE LA RICHESSE** 193

F-III-1 Evolution de la quantité de NO formé avec le facteur de richesse. 194
F-III-2 Influence de la pression. 195
F-III-3 Formation et consommation de NO pour $\Phi$=1,46. 196

**F-IV- EVOLUTION DU MONOXYDE D'AZOTE DANS LES FLAMMES DOPEES** 199

**F-V- CONCLUSIONS** 201

*Conclusions* 203

*Références bibliographiques* 205

**ANNEXE 1** : *Mécanisme chimique d'oxydation du méthane et de formation de NO*

**ANNEXE 2** : *Spectroscopie électronique des molécules diatomiques*

# *Nomenclature*

## SYMBOLES ALPHABETIQUES

**A** : Premier état électronique excité d'une molécule.
**$A_{ij}$** : Coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.
**$A_i$** : Facteur pré-exponentiel de la réaction élémentaire i.
**a** : Paramètre d'élargissement collisionnel.
**B** : Second état électronique excité d'une molécule.
**$B_e$** : Constante moléculaire électronique.
**$B_v$** : Constante molécualire vibrationnelle.
**$B_{ij}$** : Coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée.
**$B_{ji}$** : Coefficient d'Einstein d'absorption.
**c** : Vitesses de la lumière.
**$E_a$** : Energie d'activation.
**$E_i$** : Energie du niveau i.
**$F_v(J)$** : Terme d'énergie rotationnelle.
**$f_{J''J'}$** : Force d'oscillateur de la transition rovibronique J"↔J'.
**$f_{v''v'}$** : Force d'oscillateur de la transition vibrationnelle J"↔J'.
**G** : Gain du montage optique.
**$G_v$** : Terme d'énergie vibrationnelle.
**h** : Constante de Planck.
**$I_{laser}$** : Densité d'énergie du laser.
**J** : Nombre quantique rotationnel (avec couplage spin/orbite).
**J"** : Niveau rotationnel inférieur.
**J'** : Niveau rotationnel supérieur.
**K** : Somme des processus de quenching, émission spontanée et photoionisation.
**k** : Constante de BOLTZMANN.
**$k_i$** : Constante de vitesse de la réaction élémentaire i.
**kJ"J'** : Coefficient d'absorption de la transition J"↔J'.
**$k_0$** : Coefficient d'absorption Doppler.
**$k_0L$** : Epaisseur optique.
**$k_\upsilon$** : Coefficient d'absorption à la fréquence υ.
**L** : Longueur.
**$M_{A/q}$** : Masse réduite des espèces A et q.
**N** : Nombre quantique de rotation (sans couplage spin/orbite).
**N"** : Niveau rotationnel inférieur.
**N'** : Niveau rotationnel supérieur.
**$N_i(t)$** : Densité de population du niveau i à l'instant t.
**$N_0$** : Densité de population initiale d'un niveau d'énergie.
**Np** : Densité de population de l'espèce p.
**n** : Nombre quantique électronique de l'atome H.
**P** : Pression.
**q** : Partenaire de collision.
**$Q_{ij}$** : Taux de quenching entre les niveaux d'énergie i et j.
**$Q_{A/q}$** : Taux de quenching relatif entre les espèces A et q.
**$Q_{eff}$** : Taux de transfert effectif.
**R** : Constante des gaz parfaits.
**Ra** : Rayon de la flamme.
**$S_u$** : Coefficient de sensibilité du $1^{er}$ ordre pour l'espèce u.

$S_{J"J'}$ Force de raie rotationnelle.
$T$ : Température.
$T_e$ : Terme d'énergie électronique.
$T_{J"J'}$ : Terme d'interaction rotation/vibration d'une molécule.
$T_{ij}$ : Somme des processus d'émission spontanée et de relaxation collisionnelle.
$T_b$ : Taux de branchement du mécanisme De-NOx-Thermique.
$t$ : Temps.
$U(0)$ : Energie incidente d'un rayonnement.
$U(Ra)$ : Energie laser arrivant au centre du brûleur.
$U_\upsilon$ : Densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence $\upsilon$.
$U^S_\upsilon$ : Energie de saturation.
$v"$ : Niveau vibrationnel inférieur.
$v'$ : Niveau vibrationnel supérieur.
$v_i$ : Vitesse de la réaction élémentaire i.
$v_{A/q}$ : Vitesse relative entre l'espèce A et le partenaire de collision q.
$V$ : Volume.
$V_{eq}$ : Volume équivalent.
$V(\xi,a)$ : Fonction de Voigt.
$W(J"J')$ : Aire intégrée de la raie correspondant à la transition $J" \leftrightarrow J'$.
$W_{J"J'}$ : Probabilité d'absorption simultanée de deux photons.
$W_{J'J"}$ : Probabilité d'émission spontanée d'un photon.
$W_{J'i}$ : Probabilité de photoionisation par absorption d'un photon supplémentaire.
$W_p$ : Probabilité de photodissociation de l'espèce p.
$X$ : Niveau électronique fondamental d'une molécule.
$X_u$ : Fraction molaire de l'espèce u.
$Z$ : Fonction de partition.

## SYMBOLES GRECS

$\alpha_{J"J'}$ : Section efficace d'absorption simultanée de deux photons.
$\alpha_{J'i}$ : Section efficace de photoionisation.
$\alpha_e$ : Constante moléculaire électronique.
$\beta_e$ : Constante moléculaire électronique.
$\Delta\upsilon$ : Largeur spectrale.
$\Delta\upsilon_D$ : Largeur à mi-hauteur d'une raie purement Doppler.
$\gamma_e$ : Constante moléculaire électronique.
$\Psi$ : Fonction d'onde.
$\varphi(t)$ : Flux de photons.
$\phi$ : Diamètre.
$\Phi$ : Richesse.
$\lambda$ : Longueur d'onde.
$\upsilon$ : Fréquence.
$\Omega$ : Angle Solide.
$\sigma_{A/q}$ : Section efficace de collision entre les espèces A et q.
$\tau_p$ : Temps de pompage.
$\omega$ : Nombre d'onde.

$\omega_e$ : Fréquence de vibration moléculaire.
$\omega_e x_e$ : Constante moléculaire d'anharmonicité.
$\omega_e y_e$ : Constante moléculaire d'anharmonicité.
$\xi$ : Fréquence normalisée.

## VECTEURS

$\vec{L}$ : Moment angulaire orbital.
$\vec{\Lambda}$ : Projection du moment angulaire orbital sur l'axe inter-nucléaire.
$\vec{S}$ : Moment angulaire de spin.
$\vec{\Sigma}$ : Projection du moment angulaire de spin sur l'axe inter-nucléaire.
$\vec{R}$ : Moment angulaire de rotation.
$\vec{J}$ : Moment angulaire total.
$\vec{\Omega}$ : $\vec{\Lambda}+\vec{\Sigma}$.

## ABREVIATIONS

**BCRM** : Balanced Cross Rate Model.
**CPG** : Chromatographie en Phase Gazeuse.
**FID** : Système de Détection des espèces par Ionisation de Flamme.
**FIL** : Fluorescence Induite par Laser.
**IR** : Infra-Rouge.
**MIX** : Cristal mélangeur de fréquence.
**PB** : Prisme Pellin Broca.
**PC** : Micro-vanne pour le réglage des Pertes de Charge.
**PICLS** : Photoioisation Controlled Loss Spectroscopy.
**PM** : Photomultiplicateur.
**RET** : Transfert d'Energie Rotationnelle.
**TCD** : Système de Détection des espèces par Conductivité Thermique.
**UV** : Ultra Violet.
**VET** : Transfert d'Energie Vibrationnelle.
**X2** : Cristal doubleur en fréquence.

## INDICES/EXPOSANTS

" : Niveau inférieur.
' : Niveau supérieur.
**e** : Electronique.
**v** : Vibrationnel.
**r** : Rotationnel.
**i, j** : Indices se réferrant à un niveau d'énergie ou à un numéro de réaction.

# *Introduction*

Les processus de pollution, quels qu'ils soient, ainsi que leurs impacts sur notre environnement et notre santé, sont de nos jours un phénomène de société concernant aussi bien l'industriel que l'homme de la rue. Les diverses réglementations mises en place imposent des normes d'émissions dans l'atmosphère de plus en plus sévères, pouvant nous donner l'espoir de pouvoir respirer un jour un air plus propre. Les contraintes réglementaires doivent cependant établir un compromis entre les coûts d'investissement élevés et leur efficacité. Parmi les espèces particulièrement importantes jouant un rôle dans les principaux problèmes de pollution, on peut citer notamment le dioxyde de soufre $SO_2$ dont les effets se traduisent par des atteintes à l'environnement telles que les pluies acides. Le monoxyde de carbone CO dont la présence est le signe d'un processus de combustion imparfait, qui présente, en plus de ses effets sur l'environnement, des risques d'intoxication pour l'être humain. Et enfin les oxydes d'azote, et plus particulièrement le monoxyde d'azote NO, qui agissent sur notre environnement à différents niveaux comme nous le verrons par la suite.

C'est en 1952 que pour la première fois les oxydes d'azote, et plus particulièrement le dioxyde d'azote $NO_2$, sont mis en cause et jugés responsables de nuisances: l'origine et les mécanismes de formation des brouillards oxydants perturbant l'activité de grandes villes industrielles telles que Los-Angeles ou Tokyo, résultent de la réaction atmosphérique entre des hydrocarbures imbrûlés et $NO_2$, en présence de rayonnement ultraviolet (*HAAGEN-SMIT (1952)*). Cette découverte entraîne alors les premières réglementations concernant la protection de l'environnement, car les moteurs à combustion interne des véhicules sont tout de suite rendus responsables des émissions des précurseurs de ce processus photochimique.

Aujourd'hui, on sait pertinemment que les composés chimiques regroupées sous le terme d'oxydes d'azote ($N_2O$, $NO_2$, NO) sont directement impliqués dans les principaux problèmes liés à notre environnement, problèmes faisant régulièrement l'actualité en cette fin de $XX^e$ siècle. On peut notamment mentionner :

➢ Les pluies acides : outre le dioxyde de soufre, on estime aujourd'hui que les $NO_x$ sont responsables à 25-30% des formations de pluies acides.

➢ Les brouillards photochimiques communément appelés "*SMOG*" : en réagissant avec des fragments hydrocarbonés, les oxydes d'azote génèrent des espèces azotées stables, qui sont par la suite disséminées sur de longues distances avant de se retrouver piégées dans les sols et l'eau.

➢ L'effet de serre : lorsque $N_2O$ se retrouve dans la troposphère (première couche de l'atmosphère, d'une épaisseur d'environ 12 kilomètres), il absorbe les rayonnements infrarouges et contribue ainsi à l'effet de serre.

➢ Destruction de la couche d'ozone : $N_2O$ est une espèce stable qui se caractérise par une durée de vie de l'ordre de 100 à 200 ans. Dans la stratosphère (couche de la haute atmosphère où la température est relativement constante et d'une épaisseur de l'ordre d'une trentaine de kilomètres), $N_2O$ participe au processus réactionnel régissant la quantité d'ozone.

De même, les $NO_x$, et plus particulièrement NO, émis par les avions volant à haute altitude, interviennent également dans ce mécanisme chimique.

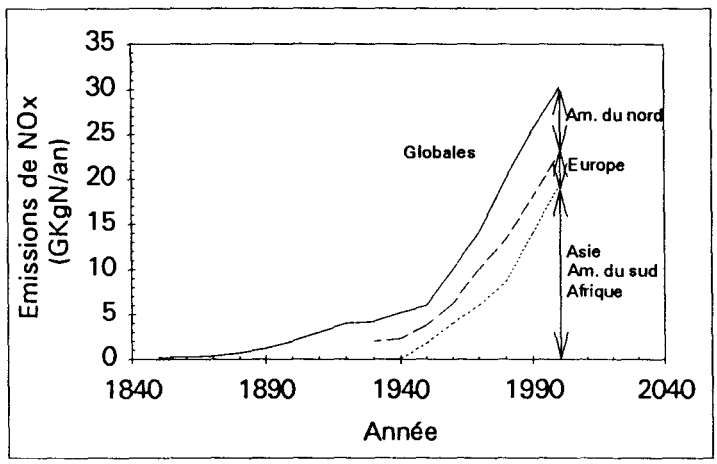



*Figure -I- : Tendance des émissions annuelles de $NO_x$ liées aux processus de combustion. (DIGNON et HAMEED (1989)).*

Depuis 150 ans, les émissions de $NO_X$ augmentent régulièrement dans les pays industrialisés, mais également, comme le montre la *Figure I,* dans les pays en voie de développement. En effet, depuis le début des années cinquante, les pays d'Asie, d'Amérique du sud ainsi que les pays Africains, contribuent pour une part non négligeable à l'émission globale des $NO_X$ dans l'atmosphère.

Les sources d'émissions de $NO_X$ sont diverses, et sont liées aussi bien à l'activité humaine qu'à des processus naturels. Le *Tableau -II-* donne un aperçu global de l'origine de ces composés azotés. Ce qui ressort principalement de ce tableau, c'est que la source majeure de $NO_X$ est directement liée à l'activité humaine, puisque 33% des émissions totales ont pour origine les processus de combustion des fuels fossiles et de la biomasse. Contrairement à cette situation, la production de $N_2O$ est elle directement liée à des processus naturels tels que ceux de nitrification et de dénitrification des sols et de l'eau par action bactérienne.

| **SOURCES** | **$NO_X$ ($10^9$kgN/an)** | **%** | **$N_2O$ ($10^9$kgN/an)** | **%** |
|---|---|---|---|---|
| *humaines :* | | | | |
| combustion fuel fossile | 21 | 39 | 0.35 | 3 |
| combustion biomasse | 12 | 22 | <1 | <8 |
| agriculture | 5 | 9 | <1 | <8 |
| **sous-total** | 38 | 70 | 2.3 | 19 |
| *naturelles :* | | | | |
| sols | 8 | 15 | 5 | 41 |
| océans | <1 | - | 2 | 16 |
| foudre | 8 | 15 | - | - |
| sous-total | 17 | 30 | 10 | 81 |
| **TOTAL** | 55 | 100 | 12.3 | 100 |

*Tableau -II- : Estimation des sources globales de $NO_X$ et de $N_2O$.*
*(BOWMAN (1992)).*

En intervenant sur les processus de combustion liés à l'activité humaine, il apparaît donc possible de limiter les taux d'émission des $NO_X$, et par là même, d'en limiter les effets sur notre environnement et notre santé.

La mise en place de réglementations rigoureuses, ainsi que de techniques de contrôle efficaces dans le but de limiter ces émissions, nécessite une parfaite

connaissance des mécanismes de formation et de consommation des oxydes d'azote. Les différents processus de combustion impliqués, que ce soient dans les turbines à gaz, les moteurs à combustion interne, les centrales thermiques, dans la combustion du gaz naturel à usage domestique, ou encore dans la combustion de propulseurs solides pour fusées et autres matériaux énergétiques, mettent en évidence la multiplicité des paramètres et des espèces chimiques à prendre en compte. Les conditions de combustion telles que la pression, la température, ainsi que l'importance de la turbulence sur la cinétique chimique, agissent différemment selon le processus considéré. On se trouve donc confronté à un mécanisme réactionnel complexe où la chimie de l'azote dans le système C/H/O/N n'est pas toujours maîtrisée.

Dans ce domaine, le mécanisme le plus utilisé est celui développé par *GLARBORG, MILLER et KEE (1986)* puis modifié par *MILLER et BOWMAN (1989)*. Ce mécanisme a été validé dans une large gamme de conditions expérimentales (flammes, réacteurs parfaitement agité, ...) et reproduit de façon satisfaisante les résultats expérimentaux avec lesquels ils ont été confrontés.

Il est évident que l'optimisation du mécanisme est étroitement lié à la qualité et à la précision des données expérimentales. Dans le domaine des flammes, des études cinétiques complètes ont notamment été réalisées dans des flammes ensemencées avec des composés azotés (flammes "dopées") (*PUECHBERTY (1980), HABEEBULLAH et Col. (1990)*). Cependant, l'examen de la littérature présenté dans la *Partie A* de ce mémoire nous révèle certaines lacunes concernant l'étude de flammes du type hydrocarbone/air non dopées et stabilisées à basse pression. Ce type d'études est pourtant très important puisqu'elles permettent d'accéder à la zone réactionnelle, zone particulièrement sensible pour la formation du NO-Précoce. D'autre part, le fait d'étudier une flamme non dopée permet d'aborder l'étude des mécanismes de formation de NO de façon plus réaliste.

Les raisons des lacunes révélées sont probablement liées à la grande sensibilité requise des techniques d'analyse, notamment pour la détection de NO.

L'objectif du travail réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille consiste à remédier partiellement à ces lacunes grâce à l'étude de trois flammes laminaires $CH_4$/air non dopées avec des composés azotés et de richesses différentes. L'étendue des espèces mesurées ainsi que la sensibilité nécessaire à la détection des espèces minoritaires ont été obtenues grâce à la mise au point d'une procédure expérimentale originale au Laboratoire.

La méthode consiste à coupler une technique de prélèvement par microsonde associée à une analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) à une technique de diagnostic optique, la Fluorescence Induite par Laser (FIL) à un et à deux photons. Le couplage de ces deux méthodes d'analyse permet la détection des espèces stables et majoritaires pour la première, et des espèces radicalaires et minoritaires telles que H, O, OH, CH et NO ainsi que de la température pour la seconde. Il permet ainsi d'effectuer une étude expérimentale de structure de flamme complète en minimisant la perturbation du milieu.

La procédure expérimentale utilisée permet de suivre l'évolution des espèces stables et réactives liées au processus de combustion du méthane, ainsi que celle des espèces intervenant directement dans la cinétique de formation des $NO_X$. Les résultats expérimentaux sont ensuite discutés et comparés avec ceux obtenus par simulation à partir des modèles cinétiques les plus récents disponibles dans la littérature.

La *Partie A* nous permet de faire le point sur les mécanismes de formation et de consommation de NO, en nous basant sur des études récentes.

Dans la *Partie B* nous décrivons le dispositif expérimental que nous avons utilisé, ainsi que le principe des méthodes d'analyse expérimentales, c'est à dire la Fluorescence Induite Laser à un photon (OH, NO, et CH) et deux photons (H, O et CO), la spectroscopie d'absorption (OH) ainsi que le principe de la Chromatographie en Phase Gazeuse.

Le principe de la mesure de la température par FIL est décrit dans la *Partie C*. Les difficultés inhérentes à cette méthode sont étudiées en détail, et les mesures obtenues dans les flammes de méthane seront présentées.

Nous consacrons *la Partie D* à une étude complète des effets photochimiques induits lors de la mesure des espèces atomiques O et H par Fluorescence Induite par Laser à deux photons.

La *Partie E* décrit l'application des méthodes expérimentales et de la modélisation. Les profils de fraction molaire des espèces détectées expérimentalement sont présentés et comparés dans les trois flammes étudiées. Nous confrontons ensuite nos résultats expérimentaux à ceux issus de la modélisation.

Enfin, la *Partie F* est consacrée à l'interprétation des mécanismes de formation de NO dans nos conditions expérimentales, et plus particulièrement à l'analyse des différents chemins réactionnels conduisant à la formation de NO.

# PARTIE A :
# *Les mécanismes de formation et de consommation des oxydes d' azote*

# PARTIE A :
## *Les mécanismes de formation et de consommation des oxydes d' azote*

**A-I- LES DIFFERENTS MECANISMES DE FORMATION DU MONOXYDE D'AZOTE** 20

A-I-1- Le mécanisme de ZELDOVICH, dit du NO-Thermique. 20
A-I-2- Le mécanisme de FENIMORE, dit du NO-Précoce. 22
A-I-3- Le mécanisme de l'azote du combustible dit du Fuel-NO. 26
A-I-4- Le mécanisme du $N_2O$-Intermédiaire. 27
A-I-5- Le mécanisme de $NO_2$. 29

**A-II- LES DIFFERENTS MECANISMES DE CONSOMMATION DU MONOXYDE D'AZOTE** 30

A-II-1- Le mécanisme dit de recombustion du NO ("*Reburning*"). 30
A-II-2- Le mécanisme du De-$NO_X$-Thermique. 32
A-II-3- Le mécanisme RAPRENO$_X$. 34

**A-III- CONCLUSIONS** 34

Le monoxyde d'azote NO est le composé azoté toxique et polluant qui est produit en quantité prépondérante au cours des processus de combustion. Les trois mécanismes les plus importants conduisant à la formation de NO sont relativement bien connus. Leur contribution relative à la quantité totale de NO formée est fonction, pour un réactif donné, des principaux paramètres qui gèrent le processus de combustion : la pression, la température ainsi que la richesse du mélange réactif. Un autre paramètre non moins important est la turbulence, dont l'influence est loin d'être complètement maîtrisée. Ces trois mécanismes sont :

- Le mécanisme du NO-Thermique de ZELDOVICH (*Thermal-NO*).
- Le mécanisme du NO-Précoce de FENIMORE (*Prompt-NO*).
- Le mécanisme du NO du combustible (*Fuel-NO*).

A ces trois mécanismes, il convient d'ajouter deux chemins réactionnels complémentaires, intervenant à un degré moindre, mais qui peuvent ne plus être négligeables dans certaines conditions expérimentales. Il s'agit :

- Du mécanisme du $N_2O$-Intermédiaire
- Du mécanisme du $NO_2$

Outre la formation de NO, il est également nécessaire de bien connaître les mécanismes de consommation de cette espèce si on veut pouvoir réduire les émissions de $NO_X$ de manière plus efficace. On peut ainsi considérer trois mécanismes de consommation de NO qui bien qu'imparfaitement compris font l'objet de certaines applications en milieu industriel. Ce sont :

- Le mécanisme de recombustion de NO.
- Le mécanisme du De-$NO_X$-Thermique.
- Le mécanisme RAPRENO$_X$.

Les numéros de chacune des réactions mentionnées dans ce chapitre se réfèrent au mécanisme présenté en *ANNEXE 1*.

## A-I- LES DIFFERENTS MECANISMES DE FORMATION DU MONOXYDE D'AZOTE

### A-I-1- Le mécanisme de ZELDOVICH, dit du NO-Thermique.

Le premier chemin réactionnel rendant compte de la formation du monoxyde d'azote à partir de l'azote moléculaire de l'air, a été proposé par *ZELDOVICH (1946)*. Le mécanisme considéré est le suivant :

$$N_2 + O = NO + N \qquad (-R193)$$
$$N + O_2 = NO + O \qquad (R192)$$

La réaction (R192) constitue la voie principale de formation du NO thermique en milieu pauvre et proche de la stoechiométrie. En milieu riche cette réaction est remplacée par la réaction (R191) (*FENIMORE (1971)*). L'ensemble des réactions (-R193), (R191) et (R192) forment ce qu'on appelle le mécanisme "étendu" de ZELDOVICH.

$$N + OH = NO + H \qquad (R191)$$

L'importance de ce mécanisme sur la formation globale de NO est directement liée à la réaction (-R193). La constante de vitesse de cette réaction d'initiation est relativement bien connue et elle se caractérise par une énergie d'activation élevée ($\approx$76 kcal/mole). Celà se traduit par le fait que le mécanisme du NO-Thermique est fortement influencé par la température du milieu; sa contribution sera prépondérante à température élevée. La zone de validité de ce mécanisme correspond principalement à la zone des gaz brûlés, voire dans certaines conditions à la fin de la zone réactionnelle comme nous le verrons par la suite. Cette sensibilité vis à vis de la température soulève le problème des données cinétiques à haute température, mais également à haute pression. Actuellement de grosses lacunes dans ce domaine limitent le traitement numérique des flammes stabilisées à haute pression et dont la température dans les gaz brûlés dépasse 2200K (*REISEL et LAURENDEAU (1994a)*).

Comme le traduisent les réactions (-R193) et (R191), le mécanisme, et donc la quantité de NO formée, est également directement lié à la présence des espèces radicalaires O et OH dans le milieu. Outre l'influence de la température élevée, le rôle de ce mécanisme peut donc être considérablement amplifié par la présence de ces espèces réactives en quantité anormalement supérieure à leur valeur d'équilibre. Ce

phénomène a déjà été mis en évidence pour OH (*CATTOLICA (1982)*) ainsi que pour O (*DRAKE et BLINT (1991a)*) dans des flammes méthane/air stabilisées à haute pression, mais également au sein de réacteurs parfaitement agités (*MALTE et Col. (1976)*), dans des flammes turbulentes de diffusion (*TAKAGI et OGASAWARA (1974)*), ainsi que dans des turbines à gaz (*NOYCE et Col. (1981)*).

Cette présence en suréquilibre peut s'expliquer facilement dans le sens où les réactions de recombinaison des espèces radicalaires, qui sont pour la plupart des réactions trimoléculaires, sont fortement dépendantes de la pression qui règne au sein du milieu; leurs vitesses de recombinaison augmentent avec la pression. A basse pression, les vitesses de formation de O et de OH sont donc supérieures à celles de leur consommation par recombinaison. De plus ce phénomène de suréquilibre radicalaire peut être amplifié par des effets de diffusion. Lors de leurs travaux sur la formation de NO dans une flamme de prémélange $CH_4$/air stabilisée à haute pression (entre 1 et 10 atm.) *DRAKE et BLINT (1991a)* ont pu estimer la quantité de NO formée par le biais du suréquilibre radicalaire. Il en résulte que cet excès de radicaux peut générer 40% de la quantité totale de NO pour une pression de 0.1 atm. contre seulement 13% à 20 atm. Le mécanisme du NO-Thermique apparaît d'ailleurs aussi sensible à l'excès de radicaux qu'à une augmentation de température puisque, d'après *DRAKE et BLINT (1991a)*, une augmentation de température de 400K permet de doubler la contribution du mécanisme de ZELDOVICH dans la formation globale de NO. Il est également possible d'interpréter le suréquilibre radicalaire en considérant l'oxydation des espèces hydrocarbonées : le radical OH est produit normalement tant que toutes les espèces hydrocarbonées ne sont pas encore oxydées; une fois les espèces hydrocarbonées oxydées, le système $H_2/O_2$ continue à produire les radicaux pour finalement atteindre une valeur supérieure à celle d'équilibre à la fin de la zone réactionnelle (*CATTOLICA (1982)*).

On peut donc logiquement considérer deux variantes au mécanisme du NO-Thermique :

**(1)** O et OH sont à l'équilibre : une chimie détaillée de l'oxydation de l'hydrocarbure n'est pas nécessaire. Le mécanisme intervient alors normalement dans les gaz brûlés où la température devient le facteur déterminant.

**(2)** O et OH sont en suréquilibre : le mécanisme permet alors la formation de NO dans la zone du front de flamme à cause d'une lente recombinaison des radicaux, impliquant un couplage entre la chimie de l'azote et le mécanisme d'oxydation du fuel.

Pour *FENIMORE (1971)*, ce suréquilibre peut être favorisé par de basses températures.

Si on reprend les études numériques réalisées par *DRAKE et BLINT (1991a)*, on s'aperçoit que lorsque le mécanisme du NO-Thermique est prépondérant, il est absolument nécessaire de prendre en compte ces deux "sous-mécanismes". En effet, la formation de NO dans la zone réactionnelle grâce au suréquilibre radicalaire représente 87%, 41%, 22% et 16% de la quantité globale de NO formée par le mécanisme de ZELDOVICH pour des pressions respectives de 0.1 atm, 1 atm, 10 atm et 20 atm.

Le mécanisme "étendu" de ZELDOVICH, qui est relativement simple, a permis d'expliquer la formation du monoxyde d'azote dans les gaz brûlés de flammes étudiées dans différentes conditions expérimentales. Cependant il n'explique pas les quantités importantes de NO qui peuvent être formées dans la zone réactionnelle.

### A-I-2- Le mécanisme de FENIMORE, dit du NO-Précoce.

La formation des oxydes d'azote dans le front de flamme, zone où la température est inférieure à celle des gaz brûlés, est longtemps restée un sujet de controverses. En effet, la rupture de la triple liaison de l'azote moléculaire nécessite un apport d'énergie important difficilement accessible à basse température avec le mécanisme du NO-Thermique. De plus il est souvent difficile de déterminer expérimentalement la quantité de NO formée dans cette zone, notamment à haute pression; le moyen le plus fréquemment utilisé pour l'estimer consiste à extrapoler le profil linéaire de NO des gaz brûlés jusqu'à l'abscisse correspondant à la zone réactive. La quantité de monoxyde d'azote correspondante est alors considérée comme la quantité de NO-Précoce formée dans la flamme (*HEBERLING (1977)*). Un exemple d'une telle mesure par extrapolation est présenté sur la *Figure A-1-* dans le cas d'une flamme $C_2H_4$/Air stabilisée à pression atmosphérique. L'abscisse utilisée correspond au temps de réaction, et peut être reliée à l'abscisse habituelle (exprimée en distance au poreux) à l'aide de la vitesse d'écoulement. L'origine de l'échelle des temps correspond à la fin de la zone réactionnelle.

Le premier à donner une explication à la formation de NO dans le front de flamme est *FENIMORE (1971)* qui met en avant, suite à ses travaux sur des flammes laminaires hydrocarbure/air, CO/air et $H_2$/air, l'attaque de l'azote moléculaire par des

fragments hydrocarbonés présents uniquement dans cette zone . Il propose ainsi le chemin réactionnel suivant :

$$CH + N_2 = HCN + N \qquad (R253)$$
$$C_2 + N_2 = CN + CN \ ^1$$

Ce mécanisme a été complété par *IVERACH et Col. (1973)* avec la réaction :

$$CN + N = C + N_2 \qquad (R227)$$

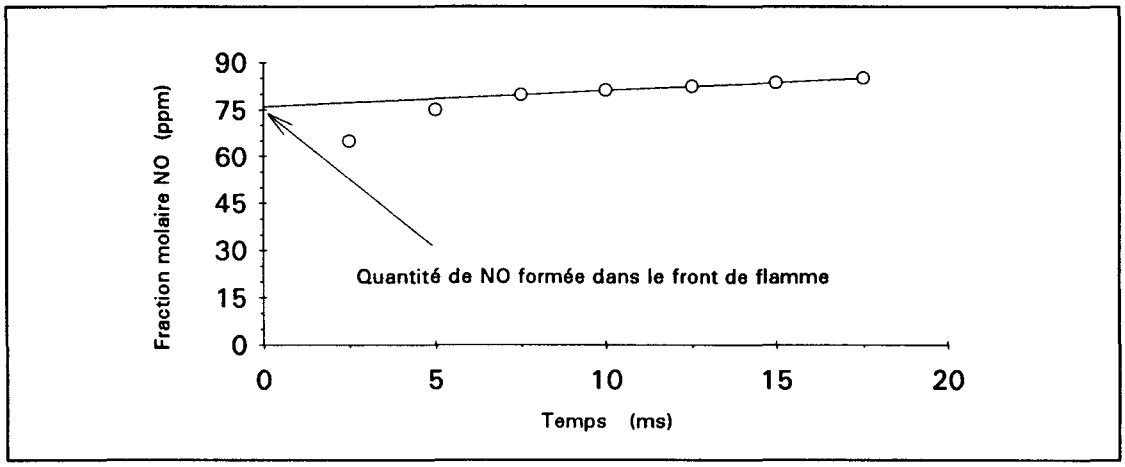



*Figure A-1- : Mesure de la quantité de NO-Précoce dans une flamme $C_2H_4$/Air, P = 1atm., $\Phi$ = 1.2. (HEBERLING (1977)).*

L'hypothèse de *FENIMORE (1971)* a d'abord été contestée, et certains auteurs ont plutôt privilégié l'influence du suréquilibre radicalaire dans le front de flamme pour expliquer la formation importante de NO dans cette zone. C'est notamment le cas de *SAROFIM et POHL (1973)* et de *GAY et Col. (1975)* qui ont travaillé sur des flammes méthane/air stabilisées à pression atmosphérique. L'hypothèse de FENIMORE a finalement été vérifiée par *BLAUWENS et Col., (1976)* qui ont observé dans des flammes $CH_4$/air, $C_2H_6$/air et $C_2H_4$/air que la position des profils de CH et de $CH_2$ était directement liée à la formation de NO dans le front de flamme, et que même en milieu pauvre et à des températures élevées, la contribution du mécanisme de ZELDOVICH reste négligeable. Cette observation a permis d'imposer l'hypothèse de FENIMORE et a également mis en avant l'importance d'une quatrième réaction (R249) dans le mécanisme du NO-Précoce.

$$CH_2 + N_2 = HCN + NH \qquad (R249)$$

[1] Cette réaction n'est pas prise en compte dans le mécanisme chimique utilisé dans notre étude (Annexe1).

Comme l'ont montré *GLARBORG et Col. (1986)*, les deux voies les plus importantes du mécanisme du NO-Précoce sont la réaction (R249) et surtout la réaction (R253).

L'acide cyanhydrique HCN formé par ces deux réactions d'initiation est rapidement oxydé pour former NO selon le processus représenté sur la *Figure A-2-*.

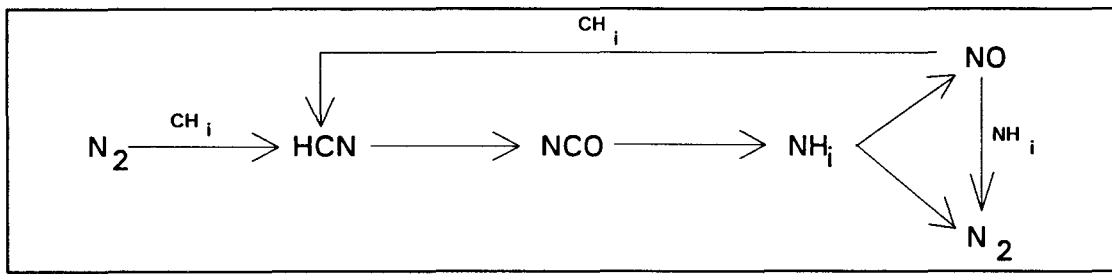



*Figure A-2- : Mécanisme simplifié de FENIMORE.*

Le mécanisme du NO-Précoce s'avère être extrêmement sensible à la richesse du mélange réactif, ainsi qu'à la nature de l'hydrocarbure. En effet, suite à leurs travaux sur une flamme $H_2/O_2/N_2$ dopée avec différents combustibles hydrocarbonés, *HAYHURST et VINCE (1983)* ont observé un comportement linéaire de la quantité de NO formé avec la quantité d'hydrocarbure ajoutée, mais avec une pente différente selon la nature de ce dernier. Il ont finalement mis en évidence le fait que la pente était directement liée au nombre d'atomes de carbone qui composent l'hydrocarbure.

Pour *MILLER et BOWMAN (1989)*, le mécanisme du NO-Précoce devient prépondérant principalement dans le cas de flammes de richesse supérieure à 1.2. Pour des richesses inférieures, le mécanisme s'avère trop lent et le NO ainsi formé a tendance à reformer du HCN sous l'attaque de fragments hydrocarbonés. Cependant, pour des flammes de richesse trop élevée, il peut se produire un phénomène de saturation du NO-Précoce (*REISEL et LAURENDEAU (1994b)*). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'à partir d'un certain seuil, une augmentation de richesse n'amène plus une augmentation de la quantité de HCN formée, limitant ainsi la formation du monoxyde d'azote.

Toujours d'après *MILLER et BOWMAN (1989)*, et contrairement à ce qu'ont observé *REISEL et LAURENDEAU (1994b)* dans une flamme $C_2H_6/O_2/N_2$ stabilisée à des pressions comprises entre 1 et 3 atm., le mécanisme de FENIMORE n'est pas sensible à la pression qui règne dans le milieu réactif. Il reste cependant très sensible à la température (*HEARD et Col. (1992)*) puisque par exemple la quantité de NO

formée peut varier de plus de 25% pour une variation de température de seulement 2,5%. L'influence de ce paramètre s'explique par la dépendance de la vitesse de la réaction d'initiation (R253) avec la température (*DRAKE et Col. (1990)*).

Un autre paramètre important peut intervenir dans le cas de flammes de diffusion ou turbulentes : l'interaction entre la chimie de NO et la mécanique des fluides. Plusieurs auteurs ont mis en évidence le fait que le mécanisme du NO-Précoce est le mécanisme le plus sensible à ce couplage. *DRAKE et BLINT (1991b)* ont observé cette influence dans le cas d'une flamme $CH_4/O_2/N_2$ de diffusion à contre-courant où la totalité du NO formé provient du chemin réactionnel décrit par *FENIMORE (1971)*. *NISHIOKA et Col. (1994)*, lors de leurs travaux sur une double flamme méthane/air de type "Bec Bunsen", ont clairement mis en évidence par modélisation que la contribution du NO-Précoce a tendance à augmenter avec le gradient de vitesse des gaz, au détriment du mécanisme du NO-Thermique.

L'oxydation de HCN, principal produit de l'interaction $N_2/CH_i$, doit être bien maîtrisée afin de mieux cerner le mécanisme. Le chemin réactionnel impliqué est beaucoup plus complexe que celui qui intervient dans le mécanisme du NO-Thermique, il a été étudié en détail par *MILLER et Col. (1984a)* dans le cas d'une flamme $H_2/O_2$/HCN stabilisée à basse pression. Il résulte de cette étude que contrairement à ce qui a longtemps été considéré, la réaction HCN + O est prépondérante par rapport aux réactions HCN + OH et HCN + H, même dans le cas où l'hydrogène atomique se trouve présent en quantité beaucoup plus importante que l'oxygène atomique. La quantité de NCO ainsi formée est immédiatement transformée en NH sous l'action de H, avant de finalement former du NO. Ce processus est représenté sur la *Figure A-3-*.

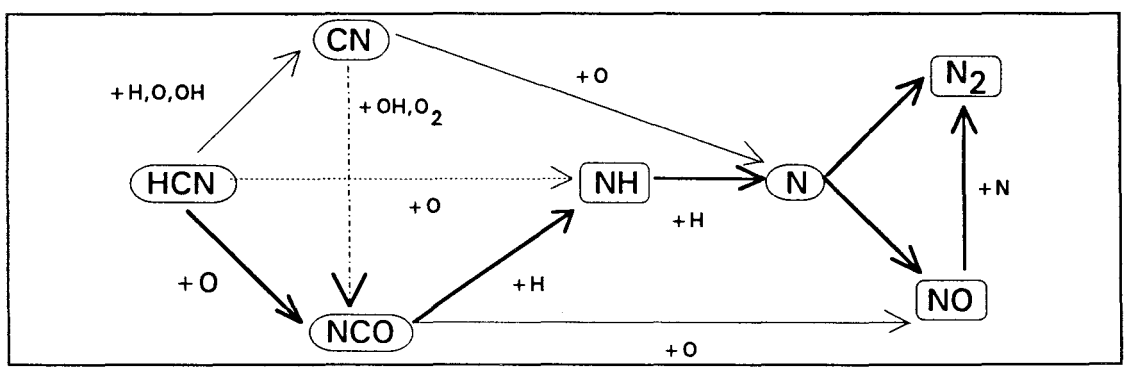



*Figure A-3- : Schéma d'oxydation de HCN. L'épaisseur des traits rend compte de l'importance du chemin réactionnel - (MILLER et Col. (1984a)).*

Même s'il est aujourd'hui bien compris, le mécanisme du NO-Précoce se caractérise par des incertitudes sur les constantes de vitesse des principales réactions. C'est notamment le cas de la réaction d'initiation (R253) et de la réaction (R249), pour lesquelles les constantes de vitesse sont souvent optimisées arbitrairement afin d'obtenir une meilleure concordance entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par calcul. Dans le cas de la réaction d'initiation (R253), la constante de vitesse à 2000K préconisée dans la littérature peut varier de $1.7\ 10^7$ $cm^3$/mol.sec. (*BECKER et Col. (1992)*) à $5\ 10^{10}$ $cm^3$/mol.sec. (*BLAUWENS et Col. (1976)*).

Le fait de changer les paramètres cinétiques de cette réaction modifie principalement les profils de HCN et de CH, plutôt que celui de NO. Afin de vérifier la validité de cette constante de vitesse, il est absolument nécessaire de disposer de données expérimentales concernant ces deux dernières espèces.

### A-I-3- Le mécanisme de l'azote du combustible dit du Fuel-NO.

La combustion de matériaux tels que les fuels fossiles, les charbons, ou les combustibles utilisés pour les propulseurs dans l'aéronautique, génère des oxydes d'azote dus à la présence de composés azotés dans le combustible. La proportion en masse de ces espèces, dans les fuels fossiles ou le charbon, peut varier de 0.5% à 2%. La formation du monoxyde d'azote par ce processus est, d'une manière générale, plus sensible aux conditions d'environnement de la combustion qu'au type même du combustible utilisé (*MILLER et BOWMAN (1989)*).

L'étude de ce mécanisme est très complexe, et sa compréhension reste incomplète malgré les nombreuses études qui ont été menées sur ce sujet. Une approche simplifiée a consisté à étudier les mécanismes de décomposition de $NH_3$ dans des flammes dopées puisque le mécanisme du Fuel-NO conduit à la formation rapide de HCN et de $NH_3$, qui sont ensuite oxydés pour former du monoxyde d'azote (*PUECHBERTY (1980)*). Le schéma d'oxydation de l'ammoniac est représenté sur la *Figure A-4-*.

L'oxydation de HCN se fait selon le même processus que dans le cas du NO-Précoce représenté sur la *Figure I-3-*, et le rapport $NO/N_2$ reste géré par les réactions suivantes :

$$N + OH = NO + H \qquad (R191)$$
$$N + NO = N_2 + O \qquad (R193)$$

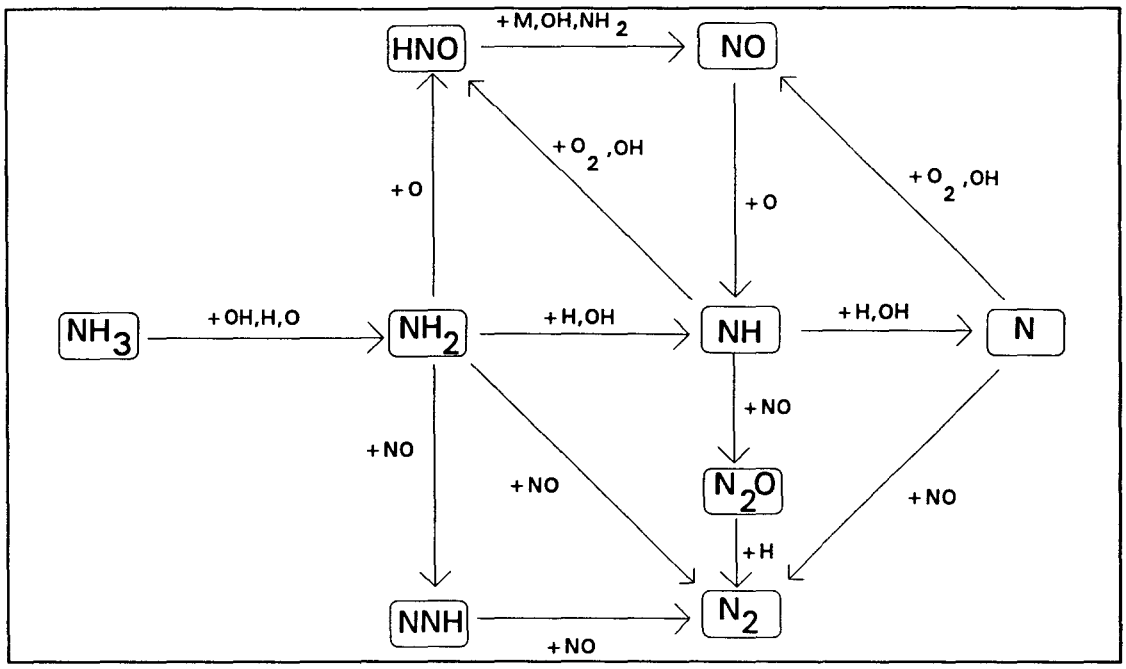



*Figure A-4- : Schéma cinétique d'oxydation de l'ammoniac (MILLER et BOWMAN (1989)).*

Ainsi, la transformation de l'azote du combustible en NO est liée aux trois mécanismes du NO-Thermique, du NO-Précoce, et du Fuel-NO dont l'importance relative dépend des conditions expérimentales.

La compréhension du mécanisme du Fuel-NO réside donc en grande partie dans la compréhension de la combustion de l'ammoniac dont le chemin réactionnel ne semble pas encore parfaitement établi.

## A-I-4- Le mécanisme du $N_2O$-Intermédiaire.

Dans le cas de la combustion d'hydrocarbures ne contenant pas de composés azotés, les trois principaux mécanismes de formation des oxydes d'azote sont les mécanisme du NO-Thermique, du NO-Précoce et le mécanisme dit du $N_2O$-Intermédiaire. Ce dernier, dont la contribution reste souvent limitée notamment dans le cas de flammes $CH_4$/air (*DRAKE et BLINT (1991a)*), a été pour la première fois postulé par *WOLFRUM et Col. (1972)* et par *MALTE et PRATT (1974)*). Il se compose des chemins réactionnels suivants :

$$N_2 + O + M = N_2O + M \qquad \text{(-R210)}$$
$$H + N_2O = NO + NH \qquad \text{(-R190)}$$
$$H + N_2O = N_2 + OH \qquad \text{(R211)}$$
$$O + N_2O = NO + NO \qquad \text{(R212)}$$
$$O + N_2O = N_2 + O_2 \qquad \text{(R213)}$$

La réaction d'initiation (-R210) de ce processus est une réaction trimoléculaire très sensible à la pression. De plus l'importance prise par ce mécanisme dans la formation globale de NO est directement fonction de la quantité d'oxygène atomique présent dans le milieu, et est donc sensible à un suréquilibre de O. De ce fait le mécanisme du $N_2O$-Intermédiaire peut contribuer à la formation de NO dans la zone réactionnelle de la flamme au même titre que les mécanismes du NO-Précoce et du NO-Thermique.

Le protoxyde d'azote est un intermédiaire se trouvant en quantité non négligeable dans les flammes pauvres où il peut alors constituer une source importante de NO. La constante de vitesse de la réaction d'initiation (-R210) se caractérise par une énergie d'activation extrêmement faible, ce qui entraîne une cinétique lente jouant un rôle principalement à basse température et dans les flammes pauvres.

Même si les mécanismes de formation de $N_2O$ sont aujourd'hui relativement bien compris, il existe toujours une incertitude importante en ce qui concerne les mécanismes de consommation de cette espèce, ce qui limite considérablement l'évaluation de l'importance de ce chemin dans la formation globale de NO. Le mécanisme du $N_2O$-Intermédiaire doit cependant être connu avec précision, et ceci d'autant plus que la combustion pauvre est appelée à devenir une technique aisée à appliquer et efficace pour limiter le taux d'émission de $NO_x$ dans les turbines à gaz et engins à combustion interne (*GLARBORG et Col. (1994a)*). Ces lacunes ont motivé plusieurs études, notamment celle de *ZABARNICK (1992)* qui a travaillé sur des flammes $CH_4/NO/O_2$ et $CH_4/N_2O$ stabilisées à 63 Torr afin de mieux cerner les processus de consommation de $NO_2$, NO et $N_2O$. Ses travaux ont mis en évidence le rôle prépondérant de la réaction (R210) du fait du désaccord important obtenu entre l'expérience et la modélisation sur le profil de NH. Dans la même flamme, *HABEEBULLAH et Col. (1990)* notent une similitude entre la consommation rapide de $N_2O$ et une formation rapide de $N_2$, accentuant le rôle de cette réaction. L'importance de la réaction (R210) apparaît d'autant plus probable que sa constante de vitesse est encore mal connue. *WILLIAMS et FLEMING (1994)* arrivent à la même conclusion en étudiant des flammes $CH_4/O_2/Ar$ dopées avec une quantité connue de $N_2O$. Une analyse de sensibilité a montré de plus que cette réaction constitue le chemin principal de formation de NH.

## A-I-5- Le mécanisme de $NO_2$.

Le dioxyde d'azote joue, au même titre que NO, un rôle important dans les processus de combustion, même s'il est produit en quantités moins significatives. Il représente cependant une grande part des $NO_x$ formés dans les turbines à gaz et surtout lors de la combustion de propulseurs solides et autres matériaux énergétiques. Au niveau réactionnel il est principalement formé par le biais de la réaction (R202).

$$HO_2 + NO = NO_2 + OH \qquad (R202)$$

Le peroxyde d'hydrogène $HO_2$ est un composé intermédiaire que l'on trouve essentiellement dans la zone du gradient de température. Il réagit avec le monoxyde d'azote qui a diffusé vers l'amont pour finalement former $NO_2$. Ce phénomène de diffusion du monoxyde d'azote a déjà été mis en évidence dans des flammes $CH_4$/air stabilisées à basse pression (*HEARD et Col. (1992)*). La formation de $HO_2$ est principalement gérée par la réaction (R33) dans laquelle l'hydrogène atomique a également diffusé vers le brûleur.

$$H + O_2 + M = HO_2 + M \qquad (R33)$$

La conversion de $NO_2$ en NO est rapide et est facilitée par la présence en grande quantité des espèces atomiques O et H. Le chemin réactionnel est le suivant (*NISHIOKA et Col. (1994)*) :

$$NO_2 + M = NO + O + M \qquad (R203)$$
$$NO_2 + H = NO + OH \qquad (R204)$$
$$NO_2 + O = NO + O_2 \qquad (R205)$$

La validité du mécanisme de $NO_2$ est directement liée à la connaissance des constantes de vitesse des réactions (R202) et (R33) (*MILLER et BOWMAN (1989)*), ainsi qu'aux données de transport concernant H et NO.

Cependant, la chimie de consommation de $NO_2$, tout comme celle de $N_2O$, nécessite la connaissance de paramètres cinétiques aux températures de flammes, ce qui n'est pas toujours le cas.

## A-II- LES DIFFERENTS MECANISMES DE CONSOMMATION DU MONOXYDE D'AZOTE

La connaissance ainsi que la maîtrise des mécanismes de consommation du monoxyde d'azote, présentent un intérêt industriel certain pouvant contribuer à une diminution conséquente du taux d'émission de $NO_x$ dans l'atmosphère. Dans ce chapitre, nous citons quelques techniques utilisant ces mécanismes et ayant déjà trouvé une application en milieu industriel.

### A-II-1- Le mécanisme dit de recombustion du NO ("*Reburning*").

Tout comme l'azote réagit avec des fragments hydrocarbonés $CH_i$ pour former HCN dans le cas du mécanisme du NO-Précoce, le monoxyde d'azote peut également réagir avec les mêmes composés pour reformer HCN. Ce processus est alors interprété comme une recombustion du NO se comportant comme combustible, et constitue un mécanisme indépendant de celui de l'oxydation de l'hydrocarbure (*MILLER et BOWMAN (1989)*). La consommation de NO par recombustion a déjà été mise en évidence expérimentalement dans le cas de flammes dopées, mais n'a jamais été parfaitement reproduite par modélisation ($CH_4/NO/O_2$ : *ZABARNICK (1992)*; *ETZKORN et Col. (1992)*, $H_2/O_2/Ar/NO$ : *CATTOLICA et Col. (1988)*). D'autres auteurs n'ont pas mis en évidence de consommation de NO dans des flammes dopées avec une quantité connue de NO. C'est notament le cas de *REISEL et Col., (1993a)* dans des flammes éthane/air.

Lors de ses travaux sur des flammes du type $CH_4/NO/O_2$ et $CH_4/N_2O$ stabilisées à basse pression, *ZABARNICK (1992)* a mis en évidence le fait que la consommation de NO est étroitement liée à la température du milieu, une augmentation de celle-ci conduisant à une accentuation du processus de recombustion. La modélisation ne rendant pas compte de la consommation, il a supposé qu'une clé possible du problème pouvait résider dans le comportement mal défini de la réaction (R238) à haute température .

$$NCO + NO = N_2O + CO \qquad (R238)$$

Sur une flamme différente, *THORNE et Col. (1986)* se sont plus particulièrement intéressés à l'interaction entre fragments hydrocarbonés $CH_i$ et NO, et donc à la formation de l'espèce HCN. En dopant une flamme $H_2/O_2/Ar$ avec un mélange ($C_2H_2$ + HCN) ou ($C_2H_2$ + NO), ils ont pu différencier l'oxydation de

l'hydrocarbure de l'interaction $CH_i$/NO/HCN. Le schéma de la consommation de NO qui résulte de cette étude est représenté sur la *Figure A-5-*.

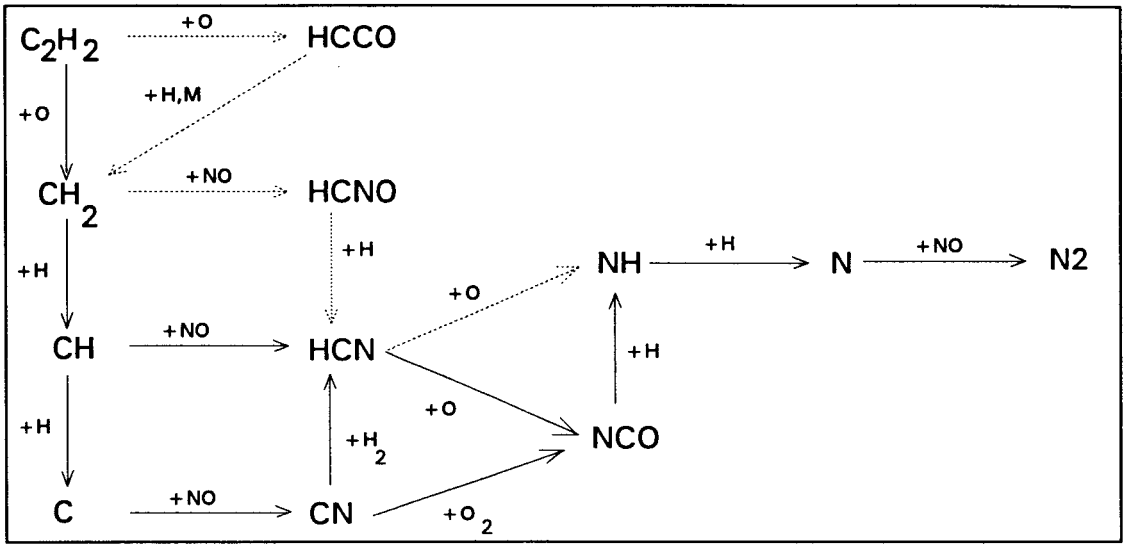



*Figure A-5- : Schéma illustrant la conversion NO → HCN → $N_2$ dans une flamme $H_2/O_2/Ar$ dopée avec un mélange ($C_2H_2$ + NO) - le style de trait traduit l'importance du chemin. (THORNE et Col. (1986))*

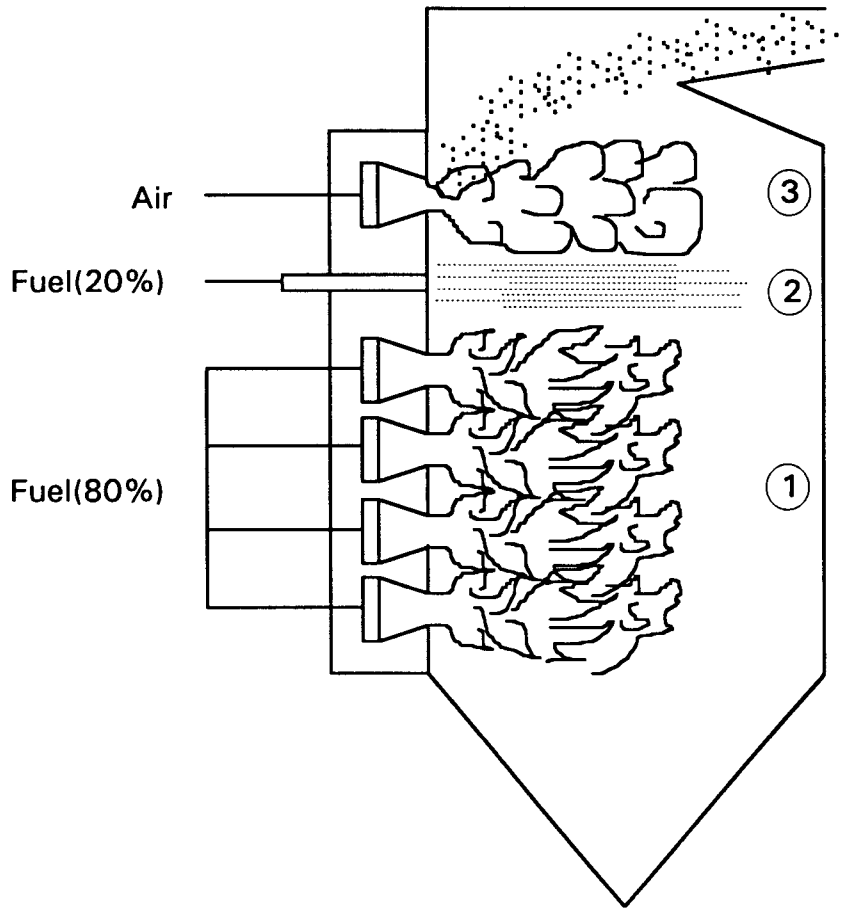
Ce mécanisme de reconversion du NO en azote moléculaire repose sur deux réactions importantes :

$$CH + NO = HCN + O \qquad (R254)$$

et plus particulièrement : $$C + NO = CN + O \qquad (R255)$$

Cette dernière réaction (R255) correspond à la plus importante réaction de disparition de NO, ainsi qu'à la réaction prépondérante de formation de CN. Il résulte de ces travaux que la chimie de $CH_i$ (i=2, 1, 0) peut considérablement influencer la chimie de l'azote. Dans le cas présent le carbone atomique C est le fragment hydrocarboné le plus influent. Ce n'est cependant pas le cas dans une flamme $CH_4/O_2/Ar$ dopée avec 1% de NO en fraction molaire, où l'action de CH prédomine par rapport à celle de $CH_2$ et à celle de C (*WILLIAMS et FLEMING (1994)*).

Cette méthode efficace de recombustion du NO est utilisée dans les brûleurs industriels à combustion stratifiée (*Figure A-6-*), et permet des réductions d'émission de $NO_x$ de l'ordre de 55 à 65% dans le cas de combustibles pétroliers (*MARTIN (1993)*).




① - Zone de combustion primaire en excès d'air : 80% du fuel est consommé dans des conditions de combustion pauvre.

② - Zone de "reburning" ou de recombustion : le reste du fuel est injecté dans les fumées créant une zone riche à haute température où le NO est transformé en $N_2$ sous l'action des radicaux hydrocarbonés.

③ - Zone de combustion des imbrûlés : ajout d'air de postcombustion.

*Figure A-6- : Représentation schématique d'une chaudière à combustion étagée.*

## A-II-2- Le mécanisme du De-$NO_x$-Thermique.

En injectant de l'ammoniac dans les gaz d'échappement de fours industriels, il est possible de transformer le monoxyde d'azote en azote moléculaire, et donc de réduire le taux d'émission du milieu réactif. Le principe de ce processus, représenté sur la *Figure A-7-*, fait intervenir les principales réactions du mécanisme du Fuel-NO. La transformation du NO peut être favorisée selon les conditions de travail.

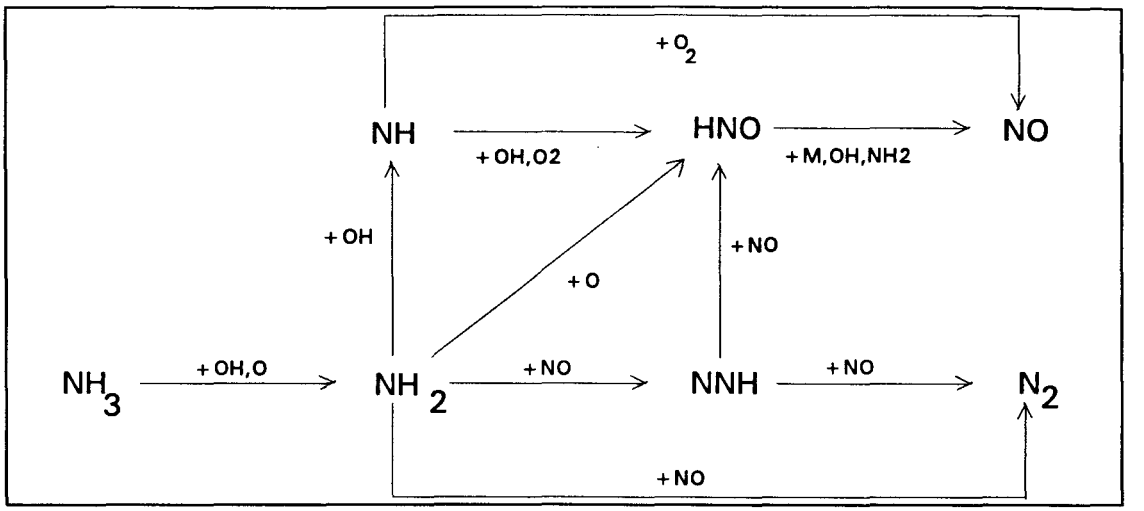



*Figure A-7- : Schéma réactionnel du mécanisme "Thermal De-$NO_x$" (MILLER et BOWMAN (1989)).*

L'efficacité du processus dépend de différentes conditions expérimentales :

➢ L'intervalle de température : il est particulièrement étroit puisque la température doit être comprise entre 1100K et 1400K pour obtenir un rendement optimal. Il est cependant possible de modifier cet intervalle avec un apport d'hydrogène moléculaire. Cet ajout permet de décaler l'intervalle vers des températures plus basses.

➢ La quantité de $O_2$ : en travaillant avec un excès d'oxygène, en milieu pauvre, le rendement du mécanisme est amélioré.

➢ La présence d'eau : le processus peut être inhibé en présence d'eau, car la température alors nécessaire sera supérieure à celle des fumées.

Depuis la découverte de ce processus (*LYON (1975)*), de gros efforts ont été entrepris pour développer le mécanisme réactionnel correspondant. Il est notamment intéressant d'estimer le rapport de branchement $T_b$ entre les réactions :

$$NH_2 + NO = N_2 + H_2O \qquad (R183)$$
$$NH_2 + NO = NNH + OH \qquad (R184)$$

La première de ces deux réactions produit des radicaux et permet ainsi la poursuite du processus, alors que la seconde correspond à la fin du mécanisme. Le rapport de branchement $T_b$ est directement fonction de la température selon la relation : $T_b = 2.2\ 10^{-3}\ T^{0.70}$.

Il est également nécessaire de prendre en compte les réactions aux parois ainsi que les phénomènes de transport (*GLARBORG et Col. (1994b)*) intervenant au niveau de la cheminée.

### A-II-3- Le mécanisme RAPRENO$_X$.

Ce processus consiste à injecter de l'acide cyanurique $(HOCN)_3$ dans les gaz d'échappement ou fumées dont la température est inférieure à 1200K. Le $(HOCN)_3$ se décompose alors thermiquement en acide isocyanique HNCO qui initient ensuite la décomposition de monoxyde d'azote en phase gazeuse sur les parois, entraînant ainsi la formation de $CO_2$ et $N_2O$ (*MILLER et BOWMAN (1989)*). Lorsque les températures des fumées sont supérieures à 1200K, le rendement de la décomposition hétérogène de NO diminue. Ce mécanisme est mieux maîtrisé au niveau industriel pour limiter le taux d'émissions de $NO_X$ que celui du De-$NO_X$-Thermique.

## A-III- CONCLUSIONS

La compréhension des différents processus conduisant à la formation et à la consommation des oxydes d'azote nécessite de nombreuses études expérimentales. Les premières études ont été principalement menées sur des flammes d'hydrocarbures stabilisées à pression atmosphérique ou supérieure en utilisant des méthodes de prélèvement par sonde et de détection par dosage chimique (*FENIMORE (1971)*) ou chimiluminescence. Le fait de travailler à haute pression permet alors d'obtenir des densités de NO suffisamment importantes pour pouvoir être détectées. Le principal inconvénient de travailler dans cette gamme de pression est de ne pas accéder à la zone réactionnelle de la flamme et donc de ne pas pouvoir étudier en détail la formation de NO dans cette zone. Cet handicap a pu être limité en utilisant une méthode d'extrapolation (*HEBERLING (1977)*). Même si ces études ne permettaient la mesure que de quelques espèces, elles ont permis de postuler les premiers mécanismes de formation de NO dans les gaz brûlés et également dans le front de flamme.

Le développement de la spectrométrie de masse couplée à un faisceau moléculaire a ensuite conduit à la mesure d'un plus grand nombre d'espèces réactives, permettant une étude complète de structure de flammes. Cette évolution dans les méthodes d'analyse a également permis pour la première fois l'étude de flammes basse pression non dopées (*BLAUWENS et Col. (1976)*) et donc de s'intéresser aux mécanismes de formation de NO dans la zone du front de flamme.

Les méthodes de diagnostics optiques ont permis depuis une quinzaine d'années d'accéder à une large gamme d'espèces stables ou réactives, ainsi qu'à la température avec une très bonne résolution spatiale. Dès 1978 ces méthodes, et plus particulièrement la diffusion Raman, ont été employées pour la mesure des espèces stables, en vue de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation de l'ammoniac conduisant à la formation du monoxyde d'azote (*SETCHELL et MILLER (1978)*). La sensibilité de la Fluorescence Induite par Laser (FIL) a permis d'accéder aux espèces réactives. Ainsi, depuis le début des années 80, de nombreuses études expérimentales de structures de flammes ont été réalisées par FIL uniquement ou en couplant des techniques de prélèvement par sonde à des méthodes d'analyse optique.

Aujourd'hui, les principaux mécanismes régissant la formation de NO lors des processus de combustion sont relativement bien cernés et ont donné lieu à la mise au point de modèles cinétiques performants (*GLARBORG et Col. (1986), MILLER et BOWMAN (1989)*). Les principales lacunes concernent le mécanisme du Fuel-NO beaucoup plus complexe et également les mécanismes de consommation de NO, $N_2O$ et $NO_2$ qui suscitent encore beaucoup d'intérêt.

La grande majorité des travaux réalisés ces cinq dernières années concernent principalement la formation de NO à haute pression (de 1 à 20 atm.) et l'influence de la richesse dans cette gamme de pression (*REISEL et Col. (1993a), REISEL et Col. (1994)b*). Leurs résultats expérimentaux ont d'ailleurs été reproduits de façon satisfaisante au moyen du modèle développé par *DRAKE et BLINT (1991a)* qui correspond à une adaptation à haute pression du mécanisme postulé par *GLARBORG, MILLER et KEE (1986)*. De plus, il semble qu'à haute pression, le mécanisme impliqué dans la formation de NO soit très sensible à la nature du combustible (*HAYHURST et VINCE (1983)*).

En ce qui concerne le mécanisme de FENIMORE, le chemin réactionnel est bien compris. Cependant certaines constantes de vitesses déterminantes (réaction d'initiation (R253) par exemple) sont connues avec une très mauvaise précision. Le manque de données expérimentales fiables permettant la validation de ces constantes constitue une lacune importante. En effet, les validations dans des flammes stabilisées à basse pression, permettant l'obtention de données expérimentales précises sur un maximum d'espèces et sur le profil de température, notamment dans la zone réactionnelle, sont peu nombreux. A notre connaissance seules deux études

expérimentales ont été menées sur la formation de NO dans des flammes de prémélange méthane/air basse pression et non dopées avec des composés azotés.

*BLAUWENS et Col. (1976)* ont établi les profils d'un maximum d'espèces dans différentes flammes d'hydrocarbures basse pression en utilisant la Spectrométrie de Masse couplée à un Faisceau Moléculaire. Il n'ont cependant pas pu mesurer NO dans la zone réactionnelle à cause de l'interférence en masse provoquée par la présence en grande quantité de $CH_2O$.

*HEARD et Col. (1992)* ont étudié la formation des $NO_x$ dans des flammes méthane/air légèrement riches et stabilisées à basse pression en mesurant les principales espèces réactives par FIL (OH, CH et NO). Ils ont privilégié une étude avec la pression ($30<P<120$ Torr) plutôt qu'une étude en fonction de la richesse. Les résultats expérimentaux ont été bien reproduits par modélisation (mécanisme de *MILLER et BOWMAN (1989)*), et l'analyse de sensibilité a mis en évidence l'importance du mécanisme du NO-Précoce dans ce type de flamme.

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est notamment d'étendre le domaine de validité du mécanisme du NO-Précoce à d'autres conditions expérimentales telles que des flammes stabilisées à basse pression et non dopées par une espèce azotée. Nous avons donc entrepris une étude de trois flammes $CH_4/O_2/N_2$ de différentes richesses stabilisées à 40Torr afin d'obtenir des données expérimentales précises pouvant servir de base à la validation de mécanismes chimiques. L'étude de flammes de méthane est une première étape vers celle plus complexe et envisagée du gaz naturel. Pour réaliser cet objectif nous avons opté pour la démarche expérimentale qui consiste à coupler la FIL à une technique de prélèvement par micro-sonde et d'analyse par CPG. Les profils expérimentaux d'un maximum d'espèces ainsi que de la température ont ainsi pu être mesurés et comparés à ceux obtenus par modélisation à partir d'un mécanisme chimique préconisé dans la littérature.

# PARTIE B :
## *Méthodes d'analyse*

# PARTIE B :
## *Méthodes d'analyse*

**B-I- DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL** 39

B-I-1- Le dispositif d'alimentation du brûleur. 39

B-I-2- Le brûleur et son enceinte. 41

B-I-3- Le système de prélèvement des échantillons gazeux. 41

B-I-4- Montages optiques. 42

*B-I-4-1- Les accès optiques.* 42

*B-I-4-2- Dispositif général.* 43

*B-I-4-3- Source laser.* 43

*B-I-4-4- Détection du signal et traitement.* 45

*B-I-4-5- Caractéristiques propres à chaque mesure.* 48

**B-II- ANALYSE DES ESPECES MOLECULAIRES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)** 48

B-II-1- Prélèvement et injection des échantillons. 48

B-II-2- Dispositif d'analyse chromatographique. 50

*B-II-2-1- Procédure expérimentale.* 50

*B-II-2-2 Acquisition des données chromatographiques.* 52

*B-II-2-3 Espèces moléculaires détectées dans les flammes.* 52

**B-III- ANALYSE DES ESPECES MINORITAIRES ET RADICALAIRES PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER (FIL)** 52

B-III-1- Fluorescence induite par laser à un photon. 53

*B-III-1-1- Schéma à deux niveaux.* 54

*B-III-1-2- Régimes d'utilisation de la FIL à un photon.* 56

*B-III-1-3- Flux de photons de fluorescence.* 63

*B-III-1-4- Estimation du taux de quenching Q.* 64

B-III-2- Fluorescence induite par laser à deux photons. 65

*B-III-2-1- Représentation schématique.* 66

*B-III-2-2- Descriptif des différents processus.* 67

*B-III-2-3- Régime d'utilisation de la FIL à deux photons.* 71

**B-IV- MESURE DE LA CONCENTRATION ABSOLUE DU RADICAL OH PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION** 72

B-IV-1- Aire intégrée W(J"J'). 73

B-IV-2- Coefficient d'absorption $k_{\upsilon}$. 74

B-IV-3- Courbes de croissance. 74

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental et le principe général des différentes méthodes de mesure utilisées. Le dispositif détaillé de la technique de mesure de la température a fait l'objet de la *Partie C*. Les difficultés inhérentes aux méthodes optiques dans nos conditions de travail, font l'objet de la *Partie D*.

## B-I- DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé pour de l'étude de la formation de NO dans des flammes de prémélange méthane/air stabilisées à basse pression, par couplage de la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) et de la Fluorescence Induite par Laser (FIL), est représenté sur la *Figure B-1-*.

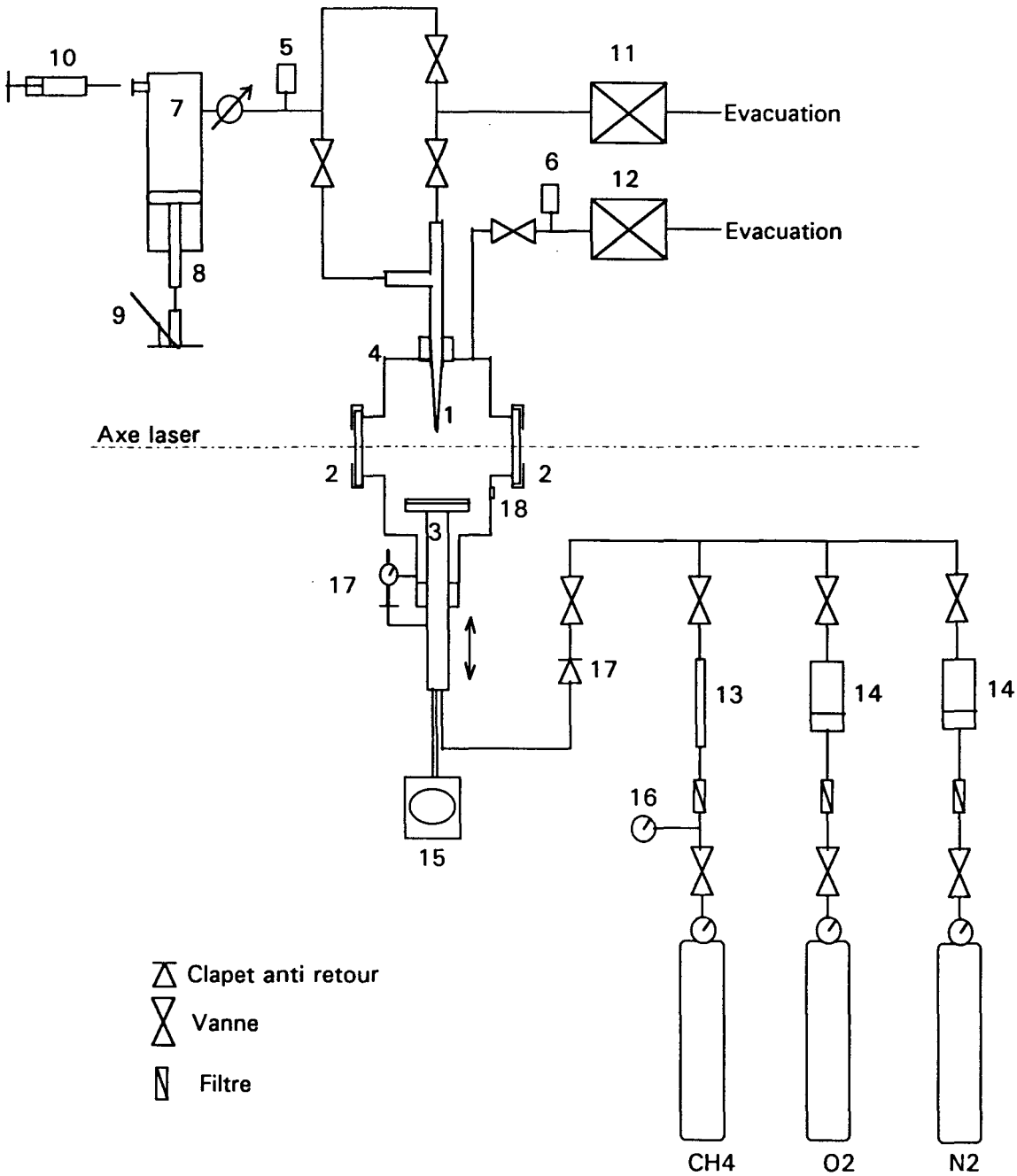
Il se compose de cinq parties principales :

- Le dispositif d'alimentation du brûleur.
- Le brûleur et son enceinte.
- Le système de prélèvement par sonde pour la CPG.
- Les accès optiques pour l'utilisation de la FIL.

### B-I-1- Le dispositif d'alimentation du brûleur.

Le brûleur (3) est alimenté en gaz réactifs par l'intermédiaire d'un mélangeur relié a des régulateurs de débit. Deux types de débitmètres sont utilisés. Dans le cas de l'oxygène et de l'azote moléculaires nous avons utilisé des régulateurs de débit massique de marque Tylan type FC260. Pour le méthane, nous avons utilisé un col sonique dont le débit est directement proportionnel à la pression en amont.

Le mélange méthane/oxygène/azote désiré est ensuite conduit vers le brûleur à flamme plate grâce à un mélangeur de téflon.




1 : Microsonde en quartz.
2 : Hublots en quartz.
3 : Tête du brûleur.
4 : Enceinte étanche.
5 : Jauge de pression capacitive (0-10 Torr).
6 : Jauge de pression capacitive(0-100 Torr).
7 : Enceinte de prélèvement des gaz.
8 : Piston.
9 : Vérin à main.
10 : Seringue de prélèvement.
11 : Pompe à palettes.
12 : Pompe à palettes.
13 : Col sonique.
14 : Régulateurs de débit massique.
15 : Bain thermostaté.
16 : Manomètre.
17 : Repère micrométrique.
18. Orifice d'allumage.

*Figure B-1-: Schéma général du dispositif expérimental.*

### B-I-2- Le brûleur et son enceinte.

Le brûleur, sur lequel sont stabilisées les flammes plates laminaires de prémélange méthane/air, est constitué d'un disque en laiton de diamètre (75 mm) percé de plusieurs centaines de trous ($\varnothing \approx 800\mu m$) sur un diamètre de 65 mm. Un système de circulation d'eau thermostatée à 50°C à débit constant permet de refroidir le brûleur (15). Celui-ci se trouve placé au centre d'une enceinte étanche (14 cm de diamètre et 25 cm de hauteur), également refroidie, mais par un circuit d'eau ouvert. L'enceinte dispose également de quatre fenêtres pour accès optiques.

Les flammes sont stabilisées à 40 Torr. La pression de l'enceinte est obtenue à l'aide d'une pompe à palettes Leybold SV25 (12). Une vanne permet de régler la pression et de la maintenir constante. La lecture de la pression se fait à l'aide d'une jauge de pression capacitive Tylan 0-100 Torr.

Le brûleur est mobile en translation selon un axe vertical. Sa position par rapport à la sonde de prélèvement et à l'axe laser (qui restent fixes) est facilement ajustable. Son déplacement est contrôlé à l'aide d'un repère micrométrique (17) d'une précision de 100µm. Les accès optiques (2) permettent de vérifier les positions du brûleur et de l'extrémité de la sonde à l'aide d'une lunette de visée.

Un orifice étanche (18) de l'enceinte permet l'allumage de la flamme par décharge électrique. L'orifice peut également être utilisé lors de la mesure de la température au niveau du brûleur au moyen d'un thermocouple.

Trois flammes $CH_4$/Air de richesses différentes ont été étudiées. La gamme d'étude n'a pu être étendue à des richesses inférieures à 0,80 et supérieures à 1,20 pour des questions de stabilité de flamme. Le rapport $N_2/O_2$ a été conservé constant et représentatif du taux de dilution de l'air. Les caractéristiques de nos trois flammes sont regroupées dans le *Tableau B-2-*.

### B-I-3- Le système de prélèvement des échantillons gazeux.

Le prélèvement des échantillons de la flamme lors des mesures par Chromatographie en Phase Gazeuse, s'effectue au moyen d'une microsonde de prélèvement en quartz ce qui limite les risques éventuels de perturbation du milieu. Le caractère non perturbateur de la microsonde a fait l'objet d'une vérification expérimentale présentée dans le *Partie E-I-1-*.

| | Flammes $CH_4/O_2/N_2$ - P=40Torr | | |
|---|---|---|---|
| | **Φ=0.80** | **Φ=1.00** | **Φ=1.20** |
| **% $CH_4$** | *7,86* | *9,53* | *11,27* |
| **% $O_2$** | *19,59* | *19,24* | *18,87* |
| **% $N_2$** | *72,55* | *71,23* | *69,86* |
| **Vitesse d'écoulement (cm/s)** | *47,57* | *50,86* | *50,86* |
| **Débit total (l/h)** | *290* | *310* | *310* |

*Tableau B-2- : Caractéristiques des flammes étudiées*

La microsonde utilisée est constituée d'un premier tube en quartz (∅ = 10mm, longueur = 100mm) prolongé par un second tube de diamètre inférieur (∅ = 6mm, longueur =100mm) dont l'extrémité effilée présente un orifice de l'ordre de 150 µm. Elle permet le prélèvement des échantillons gazeux qui sont ensuite analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) couplée à une détection par conductivité thermique (TCD) et ionisation de flamme (FID)

## B-I-4- Montages optiques.

### *B-I-4-1- Les accès optiques.*

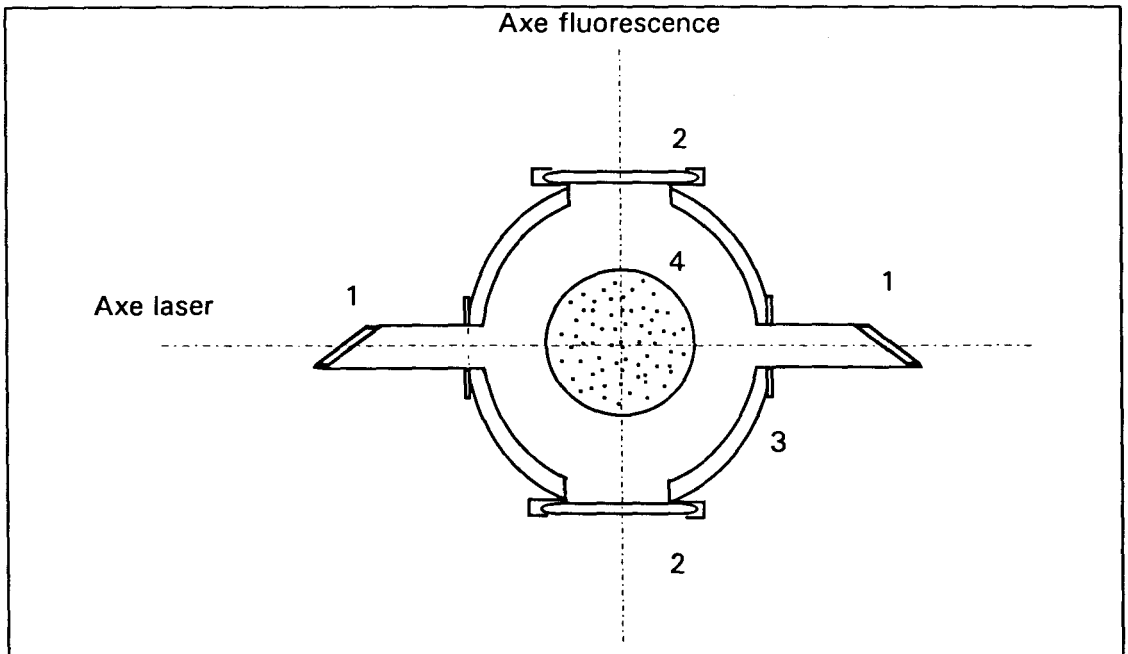



*Figure B-3- : Accès optique de l'enceinte contenant le brûleur.*

Les différents accès optiques nécessaires à l'utilisation des méthodes d'analyse optiques sont représentés sur la *Figure B-3-* selon une coupe transversale. Le dispositif est constitué de quatre hublots (1 et 2) en suprasil facilement accessibles et refroidis par une circulation d'eau.

La translation du poreux est réglée de façon à ce que l'axe laser puisse sonder la flamme sur une hauteur de 25mm à partir du brûleur. L'analyse du signal de fluorescence est cependant gênée pour des distances inférieures à 4.5mm à cause d'une diminution de l'angle solide de collection.

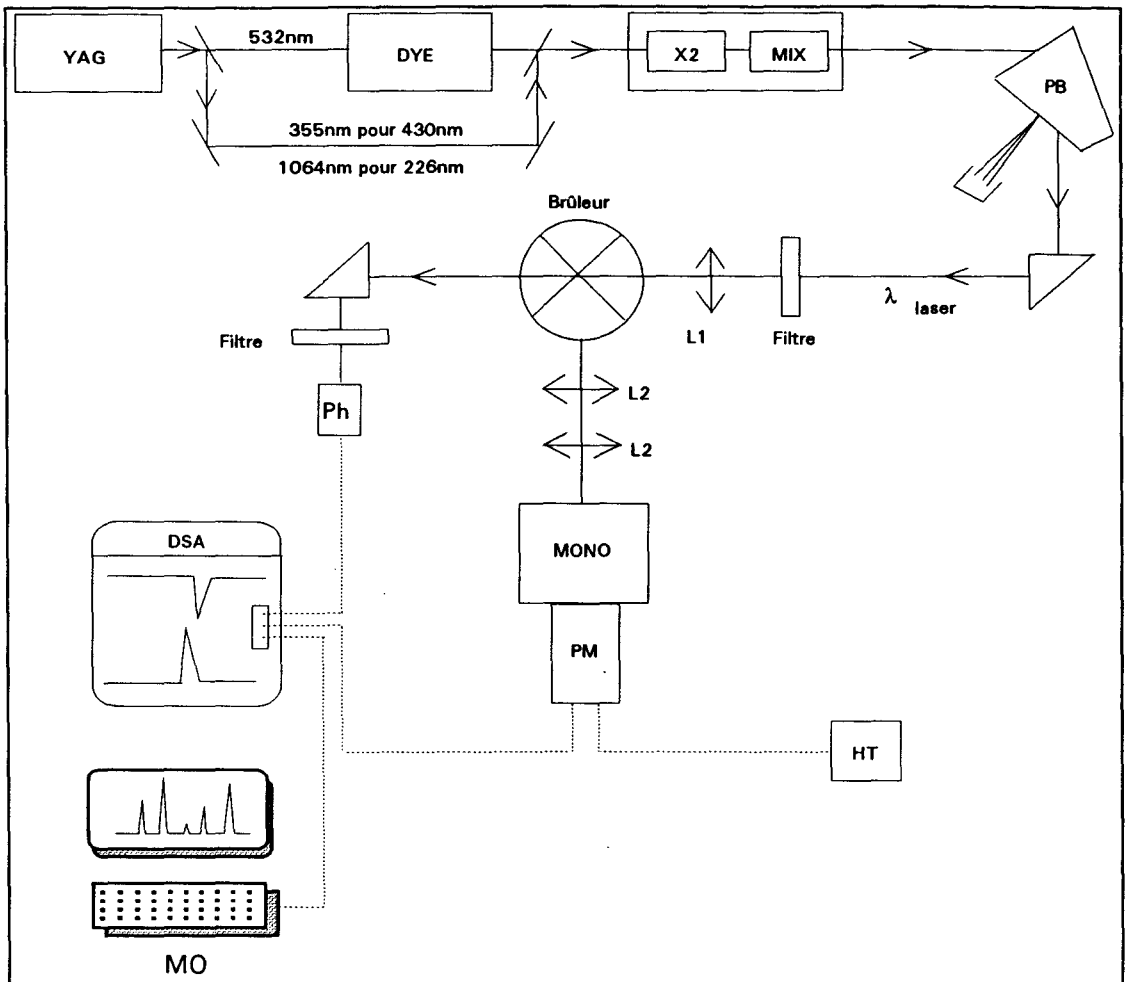
### *B-I-4-2- Dispositif général.*

Le schéma général du dispositif optique que nous avons utilisé pour la réalisation de l'étude est représenté sur la *Figure B-4-*. Les caractéristiques propres aux techniques de fluorescence à un et deux photons, de spectroscopie d'absorption et de la mesure de température sont répertoriées en fin de chapitre.

### *B-I-4-3- Source laser.*

La longueur d'onde d'excitation $\lambda_{laser}$ est obtenue grâce à un laser à colorant accordable pompé par un laser YAG à impulsions (10 Hz). Le laser YAG (Quantel YG 781 C10) émet un faisceau dans l'infrarouge (1064nm) et est équipé d'une option de doublage et de mixage de fréquence permettant de générer du vert à 532nm (~ 550 mJ) ou de l'UV à 355nm (~ 230 mJ). Les deux cristaux de doublage et de mixage sont thermostatés à l'aide de résistances électriques afin de limiter les fluctuations d'énergie dues aux variations éventuelles de la température. Un système mécanique de "phase matching" automatique permet d'optimiser leur position.

Le laser à colorant (Quantel TDL 50) peut être pompé par le vert ou par l'UV issus du YAG. La cavité oscillatrice permet de rejeter la fluorescence parasite limitant ainsi le problème de fluorescence stimulée amplifiée (ASE) en sortie de colorant. La longueur d'onde est sélectionnée précisément par simple rotation du réseau intra-cavité. Cette sélection peut s'effectuer manuellement ou automatiquement. Le mode automatique permet un balayage précis et continu en longueur d'onde afin d'acquérir les spectres d'excitation nécessaires à la mesure de température par FIL et à la spectroscopie d'absorption. Le faisceau laser est ensuite amplifié dans le pré-amplificateur et dans l'amplificateur d'énergie.




YAG : Laser YAG Quantel YG 781 C10.
DYE : Laser à colorant Quantel TDL 50.
X2 : cristal KDP doubleur de fréquence.
MIX : Cristal mixeur de fréquence.
PB : Prisme Pellin-Broca.
HT : Alimentation haute tension.
MO : Micro-ordinateur Kenitec 386SX33.

L1 : Lentille de focalisation (focale=500mm).
L2 : Lentilles de détection (focale=200mm).
Ph : Photodiode UV HAMAMATZU.
MONO : Monochromateur Jobin Yvon H25.
PM : Photomultiplicateur UV ou IR .Philips
HT : générateur haute tension.
DSA : analyseur numérique de signaux Tektronix DSA 602A.

*Figure B-4- : Représentation schématique du dispositif optique.*

Le faisceau UV est obtenu à l'aide d'options de doublage (X2 : cristal type KDP) et/ou de mixage (MIX : cristal type KDP ou BBO) de fréquence. La position des cristaux est optimisée en temps réel en fonction de la longueur d'onde incidente grâce à un système de positionnement automatique ("Auto-tracking"). Le principe en est relativement simple : une partie du faisceau UV est prélevée à la sortie du cristal et analysée par une bi-photodiode. Lorsque la répartition de l'énergie dans la tache laser n'est pas homogène, les signaux mesurés par les deux détecteurs ne sont pas identiques. Le système corrige alors la position du cristal jusqu'à l'obtention d'un

signal identique sur les deux photodiodes. Ce mécanisme permet d'effectuer des balayages en longueur d'onde du laser sans se préoccuper de la position du cristal. Il permet également de s'affranchir des problèmes de dérive thermique de celui-ci.

En sortie de colorant la longueur d'onde d'excitation désirée $\lambda_{laser}$ est séparée des autres à l'aide d'un prisme Pellin-Broca (PB). Cependant, dans le cas d'un balayage en longueur d'onde, par exemple lors de l'acquisition d'un spectre d'excitation pour les mesures de température, le prisme Pellin-Broca n'assure pas une déviation constante du faisceau. Il a donc été nécessaire de le remplacer par un prisme à reflexion totale ou une lame séparatrice.

Le faisceau est ensuite atténué si nécessaire (filtres) et focalisé (lentille L1) au centre de l'enceinte dans laquelle est stabilisée la flamme d'étude. Les accès optiques (*Figure B-2-*) permettent au faisceau de ressortir de l'enceinte pour être détecté par une photodiode (Ph) située en amont ou en aval du brûleur selon le type de mesure effectué. Elle permet le contrôle de l'énergie du faisceau laser, joue le rôle de voie de référence, et permet le déclenchement de l'acquisition du signal de fluorescence par l'analyseur (DSA).

### *B-I-4-4- Détection du signal et traitement.*

Le signal de fluorescence est collecté à 90° par rapport à l'axe laser, et est focalisé (lentilles L2) sur la fente d'entrée d'un monochromateur de 25 cm de focale (Jobin Yvon H25) et de résolution spectrale 0.3nm. Celui-ci est disposé de manière à ce que la largeur de la fente d'entrée soit parallèle à l'axe laser, permettant ainsi de jouer sur la résolution spatiale de la mesure. Les profils relatifs de toutes les espèces ont été établis avec une largeur de la fente d'entrée de 0.4mm et une hauteur de 2mm. La largeur de la fente de sortie peut être modifiée afin de faire varier la bande passante du système de détection pour l'adapter à la mesure. L'utilisation d'un monochromateur est préférable à celle d'un filtre interférentiel, car même si ce dernier possède un meilleur rendement de transmission du signal (*Figure B-5-*), il ne permet pas l'analyse spectrale de la fluorescence. Le monochromateur est équipé d'un moteur permettant la rotation du réseau à différentes vitesses. Ce système permet l'acquisition de spectres de fluorescence où la longueur d'onde du laser est fixe et le monochromateur balaie spectralement le signal de fluorescence.

A la sortie du monochromateur, un photomultiplicateur (PM) alimenté par un générateur haute tension détecte le signal et l'amplifie. Deux types de

photomultiplicateur sont utilisés selon que la gamme spectrale du signal mesuré se situe dans l'UV (Philips XP2020Q) ou dans l'IR (Philips XP2237). Leur temps de montée est de 1 ns, et leur réponse spectrale est représentée sur la *Figure -B-6-*.

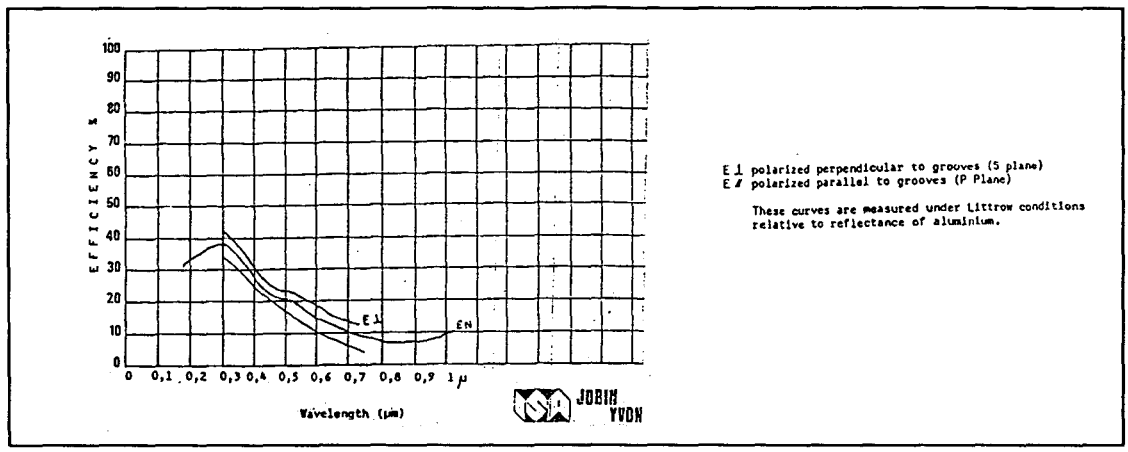



*Figure B-5- : Taux de transmission du monochromateur en fonction de la longueur d'onde.*

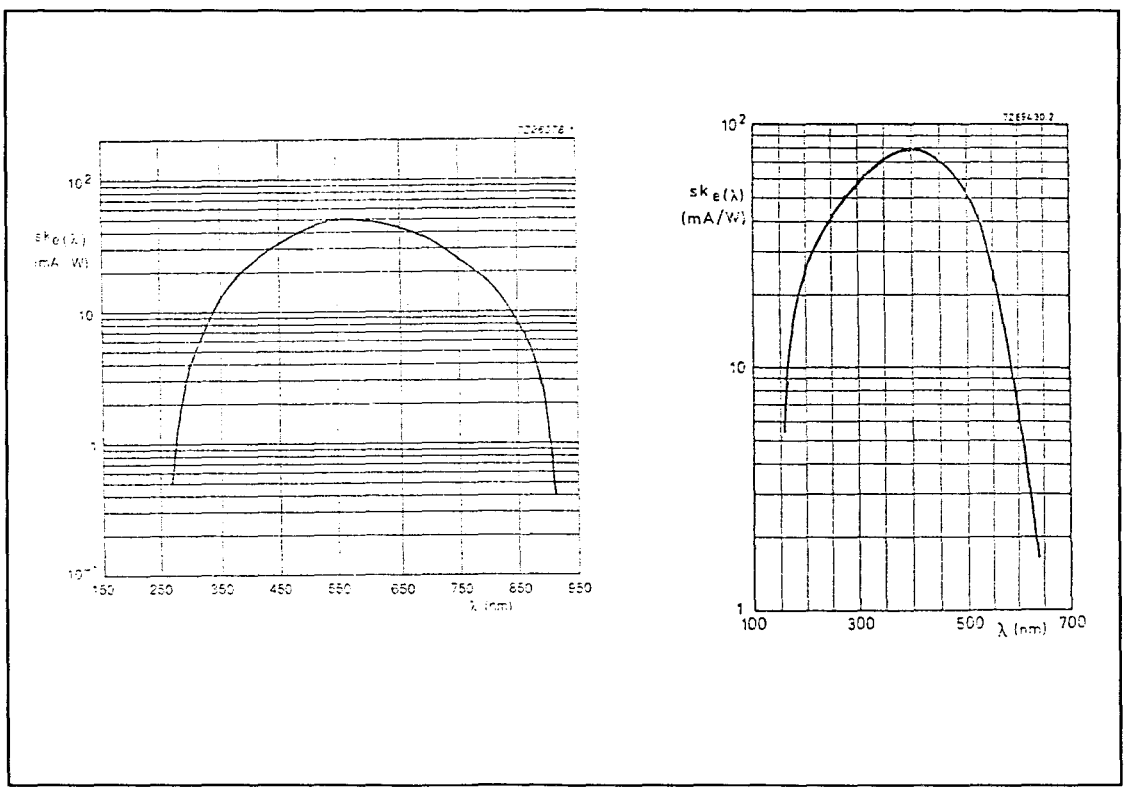



*Figure F-6- : Réponse spectrale des photomultiplicateurs Philips IR (XP2237, à gauche) et UV (XP2020Q, à droite).*

Le signal de fluorescence amplifié est détecté par un oscilloscope numérique (Tektronix DSA 602A) de bande passante analogique 1GHz et de vitesse d'échantillonnage 2GHz. L'acquisition est déclenchée par le signal issu de la photodiode (Ph). Le DSA permet l'acquisition en temps réel (un ou deux points par nano-seconde selon le mode d'échantillonnage) du signal de fluorescence ainsi que celui de la voie de référence. Il offre de nombreuses possibilités aussi bien dans le mode d'acquisition (moyenne arithmétique ou coulissante sur N tirs) que dans le mode d'analyse des signaux (mesure de l'intensité, de l'aire, traitement du signal). Le DSA peut également être piloté par un micro-ordinateur (MO) ce qui permet de réaliser l'acquisition en temps réel de spectres d'excitation.

Un logiciel a été mis au point afin de piloter le DSA lors de l'acquisition des spectres. Dans un premier temps il donne l'ordre au DSA d'effectuer la moyenne des deux signaux (fluorescence et photodiode) sur N tirs. Puis après avoir vérifié la fin de la moyenne, il demande au DSA de lui communiquer la valeur de l'intensité des deux signaux au pic temporel et normalise l'intensité de fluorescence par l'intensité de la voie de référence. Cette valeur est associée avec le temps t correspondant au repère temporel de l'acquisition (t=0 correspond au début du balayage en longueur d'onde du laser), et le couple est ensuite stocké dans un fichier avant de relancer une nouvelle moyenne. Cette procédure se poursuit jusqu'à ce que l'opérateur stoppe l'acquisition. Le fichier est alors sauvegardé et contient les informations suivantes : longueur d'onde laser de départ et de fin d'acquisition, durée d'acquisition, nombre de points, valeur de chacune des intensités laser normalisées par la voie de référence. L'acquisition d'un point demande deux secondes pour une moyenne des deux signaux effectuée sur 10 tirs laser, ce qui permet d'avoir un point tous les $4\ 10^{-4}$ nm. Un second logiciel lit les fichiers d'acquisition, et permet l'analyse de la raie d'absorption (intégration de la raie) et des raies de fluorescence pour la mesure de la température.

### *B-I-4-5- Caractéristiques propres à chaque mesure.*

Dans le *Tableau B-7-*, sont regroupées les valeurs des différents paramètres utilisés lors des mesures.

| Grandeur Mesurée | Excitation | | | | | | Détection | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | λ (nm) | E (mJ) | Colorant | X2 | MI X | Δυ (cm-1) | Zone spectrale | BP (nm) | PM |
| OH | 315 | $10^{-2}$ | Rhod640 | * | | <0.1 | AX(0,0) | 10 | UV |
| | 288 | $10^{-2}$ | Rhod590 | * | | <0.1 | AX(1,1)+(0,0) | 20 | UV |
| NO | 226 | 0.8 | Rhod590 | * | * | ≈1 | AX(0,n) | 5 | UV |
| CH | 430 | 0.2 | Stylbène | | | <0.1 | Bande AX Q | 1 | UV |
| O | 226 | 1 | Rhod590 | * | * | ≈1 | 845nm | 5 | IR |
| H | 205 | 0.2 | Rhod640 | * | * | ≈1 | 656nm | 5 | IR |
| CO | 230 | 1 | Rhod590 | * | * | ≈1 | BA(0,1) | 10 | UV |
| Temp. | 315 | $10^{-3}$ | Rhod640 | * | | <0.1 | AX(0,0) | 10 | UV |
| | 288 | $10^{-3}$ | Rhod590 | * | | <0.1 | AX(1,1)+(0,0) | 20 | UV |
| Abs. OH | 315 | $10^{-2}$ | Rhod640 | * | | <0.1 | 315 | / | UV |

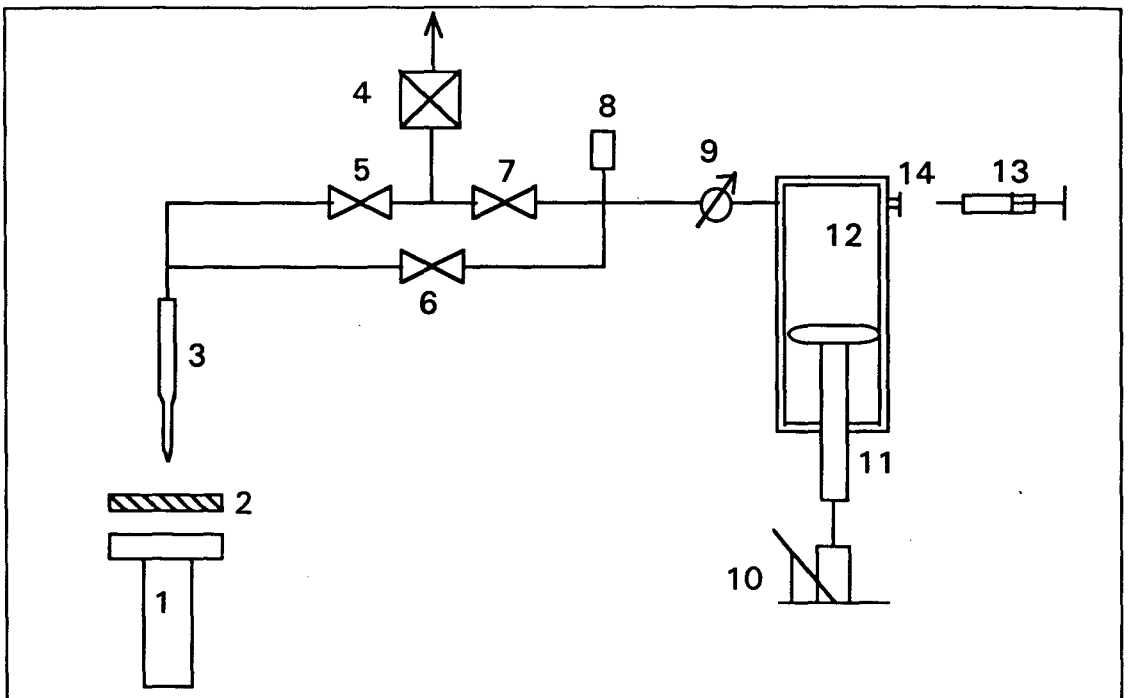
*Tableau B-7- : Paramètres expérimentaux pour les différentes mesures laser.*

## B-II- ANALYSE DES ESPECES MOLECULAIRES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

### B-II-1- Prélèvement et injection des échantillons.

Le schéma détaillé du dispositif de prélèvement des échantillons gazeux est représenté sur la *Figure B-8-*.

L'enceinte de prélèvement (12) est en acier inoxydable (diamètre intérieur = 100mm). Son volume utile est de l'ordre de 700 $cm^3$. Elle est munie à chacune de ses extrémités d'une flasque amovible entre lesquelles se déplace un piston en téflon (11). Le mouvement de translation du piston est contrôlé grâce à un vérin hydraulique (10). L'étanchéité du piston lors du déplacement est assurée par des joints toriques en viton. La flasque supérieure possède un volume d'échantillonnage d'environ 3 $cm^3$ constitué d'un tube en acier inoxydable, dont l'extrémité comporte un septum (14). La compression du mélange permet de concentrer les gaz prélevés dans ce volume. L'ensemble du système est thermostaté et maintenu à une température de 120°C afin d'éviter tout problème de condensation.




1 : Brûleur.
2 : Front de flamme.
3 : Microsonde de prélèvement.
4 : Pompe à palettes.
5 : Vanne papillon.
6 : Vanne papillon.
7 : Vanne papillon.
8 : Jauge capacitive de pression (0-10 Torr).
9 : Vanne à aiguille.
10 : Vérin à main.
11 : Piston.
12 : Enceinte du piston.
13 : Seringue de prélèvement.
14 : Septum de prélèvement.

*Figure B-8- : Schéma détaillé du dispositif de prélèvement des échantillons gazeux.*

Lorsque le dispositif ne se trouve pas en condition de prélèvement, la vanne à boisseau sphérique (6) est fermée alors que les vannes (5) et (7) ainsi que la vanne à aiguille (9) sont ouvertes, ce qui permet un pompage continu dans la sonde ainsi que dans l'enceinte du piston.

Lors du prélèvement, on isole le montage du groupe de pompage (4) en fermant les vannes (5) et (7). La pression dans la sonde augmente alors progressivement et remplit l'enceinte de prélèvement (12). Lorsqu'une pression de 10 Torr (8) est atteinte dans l'enceinte, on ferme la vanne à aiguille (9). L'échantillon gazeux ainsi prélevé est alors comprimé par le piston (11) à l'aide du vérin hydraulique (10). Un échantillon est alors prélevé grâce à une seringue à gaz et injecté dans le système d'analyse chromatographique.

Le choix d'une seringue à gaz comme système de prélèvement et d'injection permet de rendre indépendant le système d'analyse du dispositif de prélèvement, et d'améliorer la séparation des produits par une injection rapide. Les problèmes de condensation dans la seringue sont évités grâce à un cordon chauffant, qui permet de maintenir la seringue à une température constante de l'ordre de 50°C. Différents tests ont permis de vérifier la bonne reproductibilité des injections (*SURDYK (1994)*).

## B-II-2- Dispositif d'analyse chromatographique.

### *B-II-2-1- Procédure expérimentale.*

Les profils de fraction molaire des espèces moléculaires ont été déterminés par Chromatographie en Phase Gazeuse. Le dispositif d'analyse chromatographique est schématisé sur la *Figure B-9-*. Il comprend deux chromatographes disposés en série : un chromatographe Shimatzu GC-9A équipé d'une colonne remplie type Porapak Q (PQ), 1/4 de pouce, 3.6 m, Gaz porteur He ou Ar 72 $cm^3$/min), et un chromatographe Girdel 30 équipé d'une colonne remplie de tamis moléculaire ((TM), Molecular Sieve 5A, 5A°, 1/4 de pouce, 4 m, Gaz porteur : He ou Ar 72 $cm^3$/min).

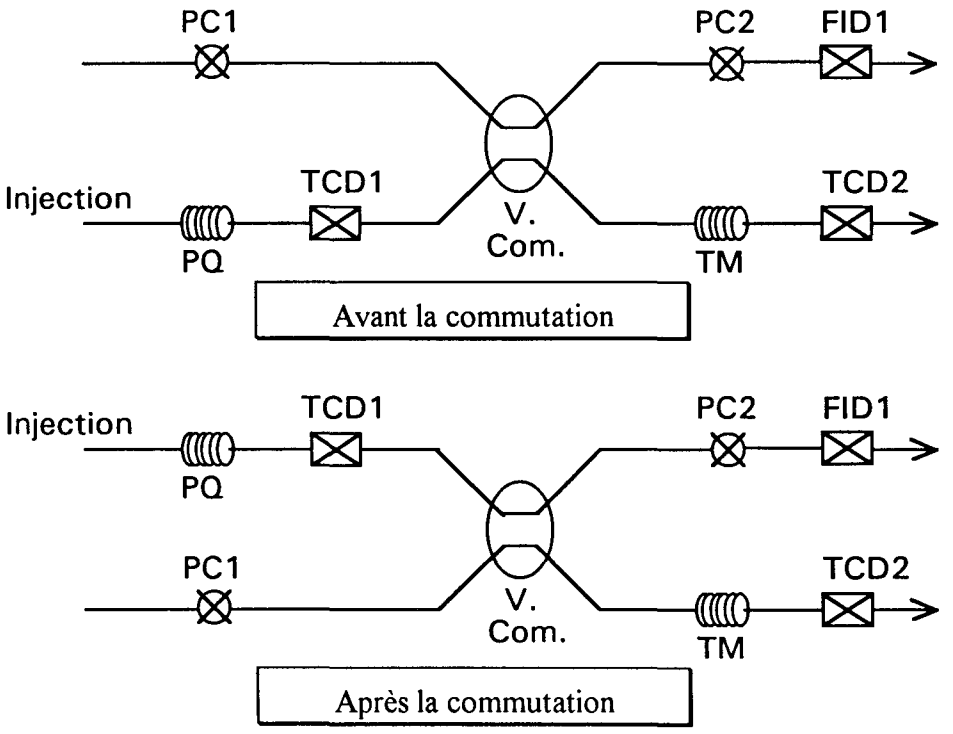



*Figure B-9- : Schéma du dispositif d'analyse chromatographique.*

*L'indice 1 se réfère au GC-9A et L'indice 2 se réfère au Girdel 30.*

Le GC-9A est muni d'un détecteur catharomètre TCD1 et d'un détecteur à ionisation de flamme FID1 (flamme d'hydrogène). Le Girdel 30 est également muni d'un détecteur catharomètre TCD2.

Le choix du gaz vecteur est fonction des espèces étudiées. Pour la majorité des espèces détectées, le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Cependant, la conductibilité thermique de l'hydrogène moléculaire étant trop proche de celle de l'hélium, l'argon a été utilisé lors de la mesure de $H_2$. Le choix de l'argon comme gaz vecteur implique une modification complète des conditions expérimentales, et notamment des températures de consigne des deux TCD ainsi que des courants de filament. Le *Tableau B-10-* récapitule les valeurs des différents paramètres en fonction du gaz vecteur utilisé. La température du four contenant la colonne PQ est également modifiée selon le gaz vecteur. Dans le cas de l'hélium la température du four est maintenue constante à 105°C. Avec l'utilisation de l'hélium, la température du four reste constante à 105°C jusqu'à commutation de la vanne (V. Com.), puis une programmation de température de 15°C par minute est effectuée jusqu'à un palier de température de 180°C. La température du chromatographe Girdel 30 est maintenue à 70°C quel que soit le gaz vecteur utilisé.

| | TCD1 Shimatzu | | TCD2 Girdel | |
|---|---|---|---|---|
| **Gaz vecteur** | **T (°C)** | **I (mA)** | **T (°C)** | **I (mA)** |
| **He** | *130* | *150* | *150* | *250* |
| **Ar** | *100* | *80* | *100* | *90* |

*Tableau B-10-* : Paramètres expérimentaux des détecteurs

L'utilisation de deux chromatographes placés en série permet, en une seule injection, la séparation d'un maximum d'espèces dans la flamme. Une vanne de commutation V.Com. (Valco type T) est placée entre les deux chromatographes afin d 'éviter la pollution du tamis moléculaire par le dioxyde de carbone et l'eau. Le temps de commutation de la vanne, fonction du débit du gaz vecteur utilisé, est réglé de manière à ne séparer sur le tamis moléculaire que les espèces $H_2$, $O_2$, $N_2$, $CH_4$ et CO, non séparés sur la Porapak Q. Les pertes de charges PC1 et PC2, respectivement équivalentes à PQ et TM, sont réglées à l'aide de micro-vannes de façon à rendre négligeables les perturbations de débit lors de la commutation.

### *B-II-2-2 Acquisition des données chromatographiques.*

Le système d'acquisition des données chromatographiques est constitué de deux intégrateurs Shimatzu :

**(1)** Un intégrateur bi-canal CR4A est relié aux détecteurs TCD1 et FID1 du chromatographe GC-9A.

**(2)** Un intégrateur mono-canal CR3A recueille les signaux issus du détecteur TCD2 du chromatographe Girdel 30.

### *B-II-2-3 Espèces moléculaires détectées dans les flammes.*

Dans le cadre de l'étude de flammes de méthane/air de richesses différentes, les espèces détectées lors de l'utilisation de l'hélium ou de l'argon comme gaz vecteur sont les suivantes :

- Sur le TCD1 (Shimatzu) : $CO/N_2/O_2$, $CO_2$, $H_2O$
- Sur le TCD2 (Girdel) : $H_2$, $O_2$, $N_2$, $CH_4$, CO
- Sur le FID1 (Shimatzu) : $C_2H_4$, $C_2H_6$, $C_3H_6$, $C_3H_8$

## B-III- ANALYSE DES ESPECES MINORITAIRES ET RADICALAIRES PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER (FIL)

Le développement récent des sources laser ouvre au monde scientifique de nouvelles perspectives. Depuis une quinzaine d'années, on note un intérêt croissant pour cet outil d'analyse impliquant sans cesse de nouvelles améliorations. Il est aujourd'hui possible de travailler avec des sources laser à impulsions de l'ordre de la nano-seconde, pico-seconde, voire de la femto-seconde. Parallèlement, les seuils d'énergie et la gamme de longueurs d'onde accessibles se sont considérablement développées entraînant un élargissement conséquent des domaines d'application.

Le secteur de la combustion a bénéficié de ces développements par le biais des diagnostics optiques rendant possible la détection non intrusive d'espèces minoritaires et majoritaires ainsi que la mesure de la température. Sans rentrer dans les détails, on peut mentionner l'essor des techniques de diffusion Rayleigh et Raman, des spectroscopies Infrarouge et d'Absorption ainsi que de la Fluorescence Induite par Laser. La diffusion Raman a connu un important développement notamment grâce à la possibilité qu'elle offre de pouvoir mesurer les espèces majoritaires en milieu réactif

turbulent. Les domaines d'application de la FIL se sont également considérablement élargis (*Tableau B-11-*) grâce à la gamme de longueur d'onde et d'énergie qu'offrent les lasers à colorant.

| ESPECE | λ exc. (nm) | FLAMME | ESPECE | λ exc. (nm) | FLAMME |
|---|---|---|---|---|---|
| H | 205 | ✧ | $CH_2O$ | 320 | ✧ |
| N | 211 | ✧ | $CS_2$ | 320 | |
| $C_2H_2$ | 220 | ✧ | SH | 324 | ✧ |
| O | 226 | ✧ | NCN | 329 | |
| NO | 226 | ✧ | $S_2O$ | 340 | |
| CO | 230 | ✧ | CN | 388 | ✧ |
| NS | 231 | ✧ | $C_3$ | 405 | |
| $O_2$ | 248 | ✧ | CH | 430 | ✧ |
| CS | 258 | | NCO | 440 | ✧ |
| SO | 267 | ✧ | CCN | 470 | |
| $N_3$ | 272 | | $C_2$ | 516 | ✧ |
| C | 280 | | $NH_2$ | 560-600 | ✧ |
| Mn | 280 | ✧ | $NO_3$ | 570 | ✧ |
| $S_2$ | 308 | ✧ | HSO | 585 | |
| NH | 300-340 | ✧ | Na | 589 | ✧ |
| HCCO | 310 | | $NO_2$ | 590 | ✧ |
| S | 311 | | HCO | 615 | ✧ |
| OH | 312 | ✧ | HNO | 640 | ✧ |
| $SO_2$ | 320 | ✧ | $C_2O$ | 665 | |

*Tableau B-11- : espèces détectables par FIL classées selon la longueur d'onde d'excitation. Les croix signalent les espèces qui ont été détectées dans une flamme.*

## B-III-1- Fluorescence induite par laser à un photon.

La fluorescence Induite par Laser est une méthode de mesure locale et non intrusive permettant d'une part la détection d'espèces radicalaires et minoritaires à faible durée de vie, et d'autre part la mesure de la température dans des milieux stationnaires. Cette technique est parfaitement adaptée à l'étude de flammes laminaires basse pression du fait de sa très bonne résolution spatiale, de son caractère de sélectivité, ainsi que de sa très grande sensibilité.

minoritaires en milieu réactif turbulent. Les domaines de la FIL se sont également considérablement élargis grâce à la gamme de longueurs d'ondes et d'énergie qu'offrent les lasers à colorant.(tableau B-11)

## 1- FIL : PRINDIPE ET APPAREIL

### 1/ Principe simplifié

La fluorescence induite par laser est une méthode de mesure locale et non intrusive permettant d'une part la détection d'espèces radicalaires et minoritaires à faible durée de vie, et d'autre part la mesure de la température dans les milieux stationnaires. Cette technique est parfaitement adaptée à l'étude de flammes laminaires basse pression du fait de sa très bonne résolution spatiale, de son caractère de sélectivité, ainsi que de sa très grande sensibilité.

| ESPECE | λ exc. (nm) | FLAMME | ESPECE | λ exc. (nm) | FLAMME |
|---|---|---|---|---|---|
| H | 205 | ✧ | $CH_2O$ | 320 | ✧ |
| N | 211 | ✧ | $CS_2$ | 320 | |
| $C_2H_2$ | 220 | ✧ | SH | 324 | ✧ |
| O | 226 | ✧ | NCN | 329 | |
| NO | 226 | ✧ | $S_2O$ | 340 | |
| CO | 230 | ✧ | CN | 388 | ✧ |
| NS | 231 | ✧ | $C_3$ | 405 | |
| $O_2$ | 248 | ✧ | CH | 430 | ✧ |
| CS | 258 | | NCO | 440 | ✧ |
| SO | 267 | ✧ | CCN | 470 | |
| $N_3$ | 272 | | $C_2$ | 516 | ✧ |
| C | 280 | | $NH_2$ | 560-600 | ✧ |
| Mn | 280 | ✧ | $NO_3$ | 570 | ✧ |
| $S_2$ | 308 | ✧ | HSO | 585 | |
| NH | 300-340 | ✧ | Na | 589 | ✧ |
| HCCO | 310 | | $NO_2$ | 590 | ✧ |
| S | 311 | | HCO | 615 | ✧ |

Comme tout diagnostic optique, la Fluorescence Induite par Laser est directement basée sur l'interaction rayonnement/matière. La méthode consiste dans un premier temps à exciter l'espèce choisie sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser. La fréquence de ce rayonnement est accordée sur celle d'une transition rovibronique propre du radical, permettant ainsi le critère de sélectivité de la méthode. Le signal de fluorescence est le rayonnement qu'émet spontanément l'espèce excitée au cours de sa relaxation vers les états d'énergie inférieure.

La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent d'exprimer la densité de population du niveau d'énergie rovibronique excité et donc la concentration de l'espèce considérée. Il est possible dans un premier temps de décrire l'interaction résonnante entre matière et rayonnement par un schéma simplifié à deux niveaux.

### *B-III-1-1- Schéma à deux niveaux.*

Les concepts de base gouvernant le principe de la FIL par excitation à un ou deux photons peuvent être bien compris en considérant un modèle simple à deux niveaux (*Figure B-12-*) dans lequel les niveaux 1 et 2 représentent deux états rovibroniques appartenant respectivement à l'état électronique fondamental et à un état électronique excité.

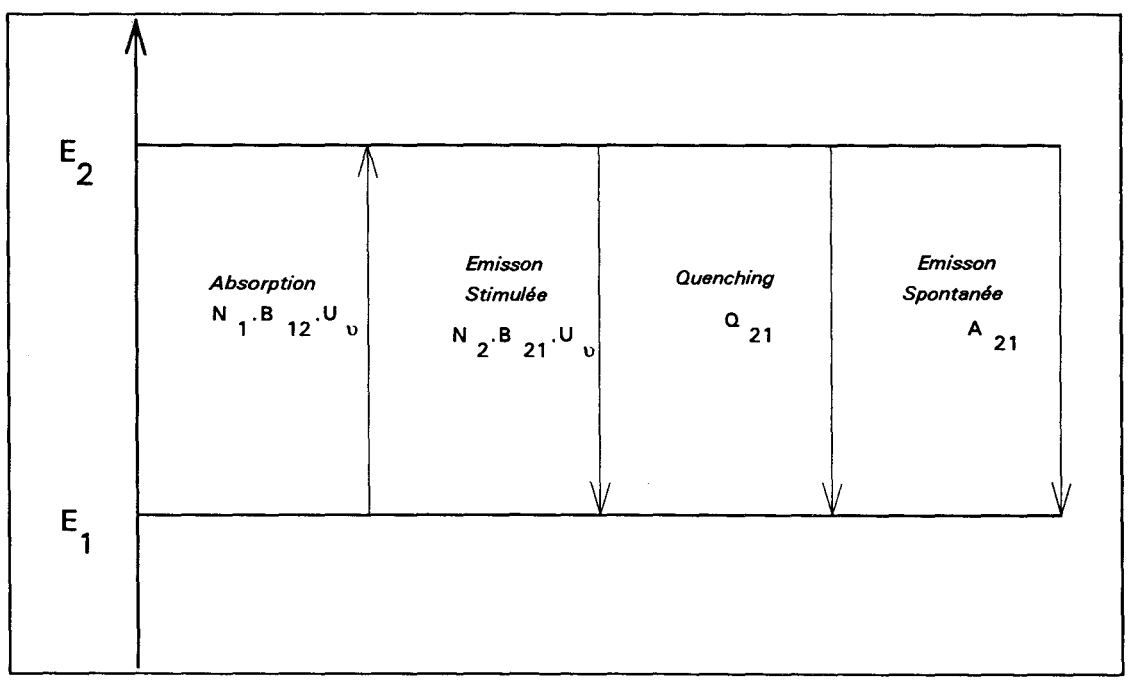



*Figure B-12- : Hypothèse simplifiée d'un schéma à deux niveaux.*

On considère qu'à tout instant t, la molécule ne peut occuper que les deux niveaux rovibroniques d'énergie $E_1$ et $E_2$. Ceci implique que les phénomènes de transfert radiatifs et collisionnels qui ont lieu durant et après l'impulsion laser, ne s'effectuent qu'entre ces deux niveaux particuliers. Si on considère $N_0$, $N_1(t)$ et $N_2(t)$ comme étant respectivement la population totale de l'espèce, et les populations des niveaux $E_1$ et $E_2$ à tout instant t, l'hypothèse du schéma à deux niveaux s'exprime par la relation :

$$N_0 = N_1(t) + N_2(t) \qquad (1)$$

Ce modèle idéal est une approximation raisonnable dans le cas de transferts collisionnels relativement lents que l'on retrouve dans les flammes stabilisées à basse pression.

La variation de la population du niveau excité $E_2$, lors de l'impulsion laser, s'exprime selon la loi suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} U_\upsilon - N_2 B_{21} U_\upsilon - N_2 A_{21} - N_2 Q_{21} \qquad (2)$$

Relation (2) dans laquelle :

➢ Le premier terme décrit l'absorption des photons incidents de fréquence $\upsilon$ permettant le peuplement du niveau excité $E_2$. La fréquence $\upsilon$ du rayonnement est définie par la relation $(E_2-E_1)=h\upsilon$. L'absorption s'effectue avec une probabilité décrite par le coefficient d'Einstein d'absorption $B_{12}$ et le terme $U_\upsilon$ correspond à la densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence d'excitation $\upsilon$.

➢ Le second terme rend compte du dépeuplement du niveau supérieur E2 par émission stimulée de photons de fréquence $\upsilon$. L'émission se produit simultanément, dans la même direction et avec la même phase que le rayonnement incident. Ce processus intervient avec le coefficient de probabilité $B_{21}$, coefficient d'Einstein d'émission stimulée.

➢ Le troisième terme décrit l'émission spontanée du niveau excité vers le niveau fondamental, émission qui correspond au rayonnement de fluorescence. La probabilité d'émission d'un photon de fréquence $\upsilon$ par l'espèce est exprimée à l'aide du coefficient d'Einstein $A_{21}$.

➢ Enfin, le dernier terme rend compte de la relaxation collisionnelle (ou quenching) vers le niveau fondamental, qui s'effectue avec un taux $Q_{21}$. Contrairement aux deux termes précédents, ce processus n'est pas radiatif. Cette relaxation collisionnelle est souvent un facteur qui limite l'utilisation de la FIL car elle est difficile à estimer. La valeur du taux de quenching est directement fonction de l'environnement de l'espèce étudiée : pression, température, espèces présentes ...

En supposant que l'origine des temps $t_0$ correspond au début de l'impulsion laser , et qu'à l'instant $t_0$ seul le niveau fondamental est peuplé ($N_1(t = t_0) = N_0$), la résolution de l'équation (2) conduit à la solution suivante :

$$N_2(t) = \frac{N_0 B_{12} U_\upsilon}{(B_{12} + B_{21})U_\upsilon + A_{21} + Q_{21}}(1 - \exp(-((B_{12} + B_{21})U_\upsilon + A_{21} + Q_{21})t) \quad (3)$$

Le premier terme de cette relation (3) correspond à la densité de population maximale du niveau $E_2$ pouvant être atteinte. La seconde partie de la relation décrit la cinétique de pompage du schéma à deux niveaux.

### *B-III-1-2- Régimes d'utilisation de la FIL à un photon.*

Si on reprend la loi (3) exprimant l'évolution de la densité de population du niveau d'énergie $E_2$, on distingue deux régimes d'utilisation :

➢ Un régime linéaire en temps.
➢ Un régime stationnaire.

*-(a)- Régime linéaire en temps*

Pour décrire la cinétique de pompage du schéma à deux niveaux, on définit le temps de pompage $\tau_p$ par la relation :

$$\tau_p = \frac{1}{(B_{12} + B_{21})U_\upsilon + A_{21} + Q_{21}} \quad (4)$$

L'expression (3) devient alors :

$$N_2(t) = N_0 B_{12} U_\upsilon \tau_p (1 - \exp(-\frac{t}{\tau_p})) \quad (5)$$

Le temps de pompage est un paramètre important de la cinétique, car il sert de référence pour délimiter les deux régimes d'utilisation de la FIL. Dans le cas où la durée de l'impulsion laser est inférieure au temps de pompage, c'est à dire quand $t<<\tau_p$ (*Figure B-13-*), la relation (5) se simplifie en remplaçant l'exponentielle par son développement limité au premier ordre.

$$N_2(t) = N_0 B_{12} U_\upsilon t \qquad (6)$$

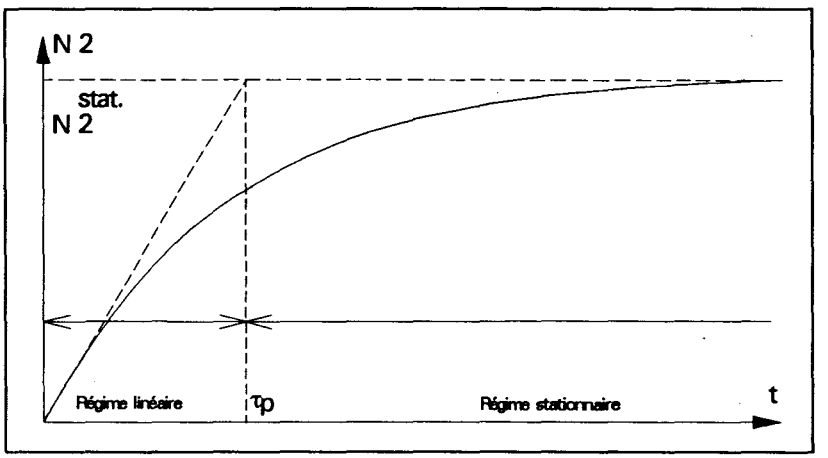



*Figure B-13- : Evolution de la population $N_2$ en fonction de la durée de l'impulsion laser*

Dans ce cas, la densité de population $N_2$ varie linéairement avec le temps. D'après les relations (4) et (5), la condition $t<<\tau_p$ est vérifiée lorsque la densité spectrale d'énergie $U_\upsilon$ et le taux de désexcitation collisionnelle $Q_{21}$ sont faibles. Le principal intérêt de ce régime d'utilisation est d'être indépendant du taux de quenching $Q_{21}$, ce qui permet de s'affranchir des variations du quenching dans la flamme. Ce régime est notamment bien adapté pour les études de transfert rotationnel (*STEPOWSKI et COTTEREAU (1981)*. Le régime linéaire en temps impose de travailler avec de très basses énergies laser ainsi qu'à très basse pression afin de limiter le taux de relaxation collisionnelle, ce qui limite considérablement son champs d'application. Pour cette raison, on lui préfère le régime stationnaire.

*-(b)- Régime stationnaire*

Dans le cas où la durée de l'impulsion laser est supérieure à $\tau_p$ ($t>>\tau_p$), la population du niveau $E_2$ devient alors indépendante du temps et atteint une valeur stationnaire (*Figure B-13-*). Ce régime est facilement obtenu à 40 Torr avec des impulsions d'une dizaine de nano-secondes de l'ordre de 100μJ.

L'expression de la population $N_2(t)$ devient :

$$N_2(t) = N_2^{stat} = N_0 B_{12} U_\upsilon \tau_p \qquad (7)$$

Pour prendre en compte la dépendance de la population $N_2(t)$ en fonction de l'énergie de l'impulsion laser, on fait intervenir le terme d'énergie de saturation $U_\upsilon^s$ défini par la relation :

$$U_\upsilon^s = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \qquad (8)$$

L'expression de la population stationnaire $N_2^{stat}$ devient alors :

$$N_2^{stat.} = N_0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \frac{1}{(1 + \frac{U_\upsilon^s}{U_\upsilon})} \qquad (9)$$

On peut ainsi établir l'évolution de $N_2^{stat}$ en fonction du rapport $\frac{U_\upsilon}{U_\upsilon^s}$ (*Figure B-14-*). Cette évolution met à nouveau en évidence deux régimes d'utilisation :

- Un régime linéaire en énergie.
- Un régime de saturation.

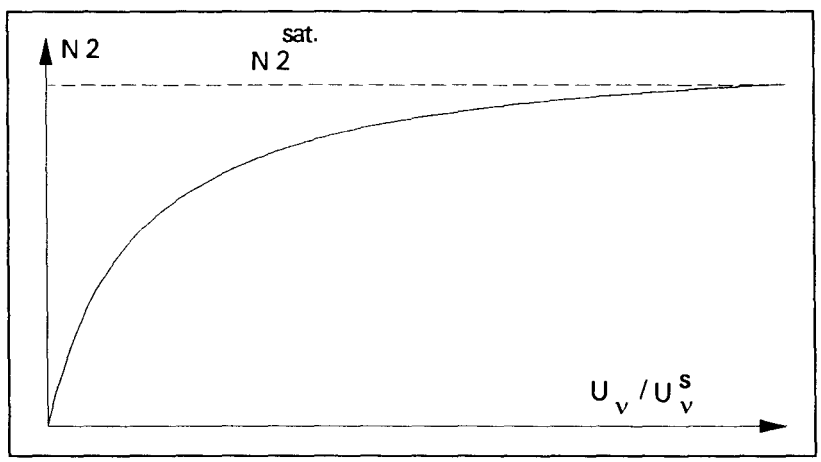



*Figure B-14- : Evolution de $N_2^{stat}$ en fonction du rapport $\frac{U_\upsilon}{U_\upsilon^s}$.*

*-(c)- Régime linéaire en énergie*

Le régime linéaire en énergie est obtenu lorsque $U_\upsilon << U_\upsilon^S$ et se caractérise par une augmentation linéaire de la population excitée $N_2$ avec l'intensité laser. L'expression de l'évolution de la population $N_2$ est alors :

$$N_2^{Lin} = N_0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \frac{U_\upsilon}{U_\upsilon^S} = N_0 \frac{B_{12} U_\upsilon}{A_{21} + Q_{21}} \qquad (10)$$

La LIF linéaire bien que dépendante du taux de quenching est couramment utilisée comme méthode de détection dans des flammes stabilisées à basse pression où les variations du processus collisionnel peuvent être prises en compte. C'est notamment le cas pour la mesure du radical OH (*KOHSE-HOINGHAUS et Col. (1988)*), du monoxyde d'azote (*CATTOLICA et Col. (1988)*) et du radical CH (*HEARD et Col. (1992)*).

*-(d)- Régime saturé*

Le régime de saturation correspond à la zone d'évolution de $N_2^{sat}$ où $U_\upsilon >> U_\upsilon^S$. Dans ce cas là, l'émission stimulée compense exactement le processus d'absorption. Le mode saturé est un régime idéal car la relation donnant la population $N_2$ est alors indépendante de $U_\upsilon^S$, et donc de $Q_{21}$, mais également indépendante de la densité spectrale d'énergie du laser :

$$N_2^{sat} = N_0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \qquad (11)$$

Cependant, la relation (11) repose sur l'hypothèse simplificatrice d'un schéma à deux niveaux qui ne tient compte ni des redistributions de population par collision, ni des effets de bords induits par la répartition spatiale non homogène de l'énergie de l'impulsion laser.

Le schéma à deux niveaux n'est plus réaliste lorsque les relaxations collisionnelles sont importantes du fait d'une pression élevée (P>1 bar par exemple). Dans ce cas on doit tenir compte des couplages qui ont lieu entre les deux niveaux concernés par l'excitation laser et leurs niveaux rotationnels et vibrationnels voisins. Cela se traduit par des Transferts d'Energie Rotationnelle (RET) et des Transferts d'Energie Vibrationnelle (VET), qui correspondent à des redistributions de la population excitée.

Ces différents couplages mettent en jeu un grand nombre de niveaux d'énergie. Cependant, un modèle simplifié comprenant quatre niveaux (*Figure B-15-*) permet de rendre compte dans bien des cas de l'expression du signal de fluorescence (*LUCHT et Col., (1980)*).

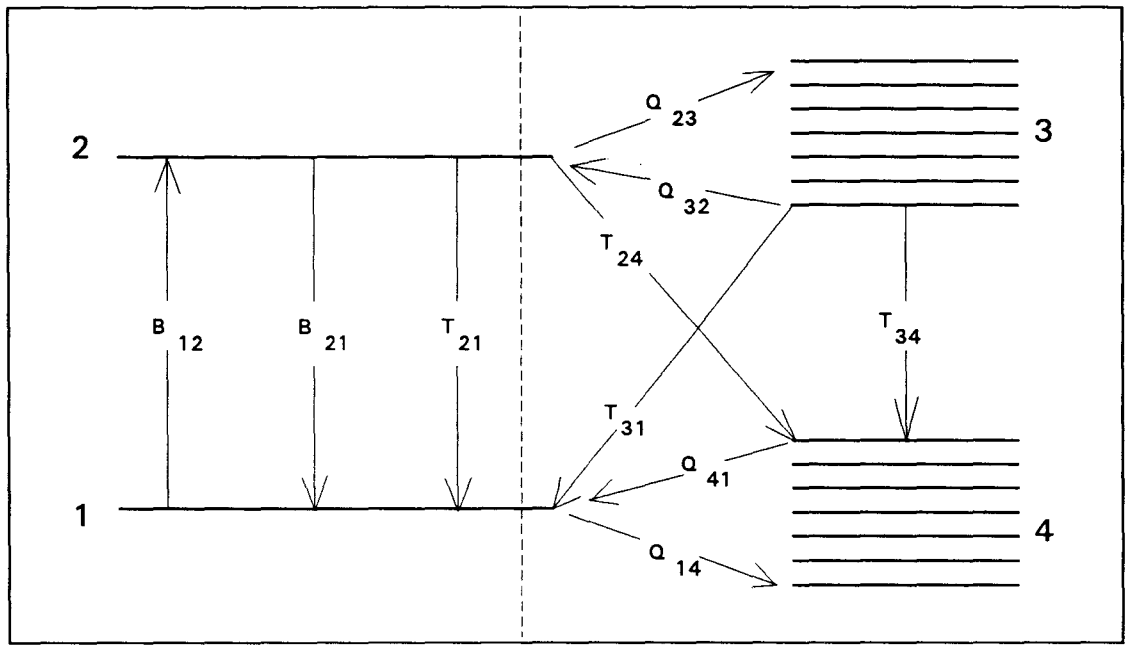



*Figure B-15- : Modèle moléculaire à 4 niveaux.*

*Les tirets permettent d'isoler le schéma à 2 niveaux de celui à 4 niveaux..*

Dans ce modèle, les niveaux $E_1$ et $E_2$ représentent les niveaux rovibroniques directement couplés par l'impulsion laser, et les niveaux $E_3$ et $E_4$ correspondent à l'ensemble des niveaux voisins peuplés par VET et RET. Les $Q_{ij}$ correspondent aux transferts collisionnels des niveaux i vers les niveaux j, les $T_{ij}$ correspondent à la somme des processus d'émission spontanée et du taux de quenching électronique.

La prise en compte de la cinétique des quatre niveaux est relativement complexe. De plus la relation couplant la population $N_2$ mesurée par fluorescence et la population totale $N_1(t=t_0)$ de l'espèce n'est pas aussi simple que dans le cas d'un schéma à deux niveaux. La cinétique des niveaux $E_1$ et $E_2$ reste principalement régie par les processus rapides d'absorption et d'émission stimulée, rendant possible l'établissement du régime stationnaire à condition de travailler avec une énergie laser suffisamment intense. L'état stationnaire des niveaux $E_3$ et $E_4$ ne peut être atteint qu'à la suite d'une succession de transferts rotationnels, processus relativement lents.

L'hypothèse du "*Balanced Cross-Rate Model*" développée par *LUCHT et Col. (1980)* suppose que les transferts de population des niveaux $E_1$ et $E_2$ vers les niveaux $E_3$ et $E_4$ sont approximativement compensés par les transferts de population des niveaux $E_3$ et $E_4$ vers les niveaux $E_1$ et $E_2$ :

$$N_3(Q_{32} + T_{31}) + N_4Q_{41} \cong N_1Q_{14} + N_2(T_{24} + Q_{23}) \qquad (12)$$

Cette approche consiste à considérer que la somme de la population des deux niveaux rovibroniques $E_1$ et $E_2$ directement couplés par l'impulsion laser reste constante, ce qui nous rapproche de l'hypothèse du schéma à deux niveaux. La validité de l'hypothèse du "*Balanced Cross-Rate Model*" (BCRM) dépend du rapport des RET dans l'état électronique excité sur les RET dans l'état électronique fondamental. Lorsque ce rapport est proche de un, la population totale $N_0$ reste sur les deux niveaux couplés par le laser, et le modèle BCRM constitue alors une très bonne approximation.

Dans cette hypothèse, on montre que l'expression donnant l'évolution de la population $N_2$ peut se mettre sous la forme :

$$N_2 = N_0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{(1 + \frac{U_\upsilon^s}{U_\upsilon})} \qquad (13)$$

Où $U_\upsilon^s$ représente l'énergie de saturation :

$$U_\upsilon^s = \frac{Q_{eff.}}{B_{12} + B_{21}} \qquad (14)$$

Et $Q_{eff.}$ correspond au taux de transfert effectif :

$$Q_{eff.} = T_{21} + T_{24} + Q_{23} - (\frac{N_3}{N_2})Q_{32} \qquad (15)$$

Ainsi dans l'hypothèse du "*Balanced Cross-Rate Model*", tout se passe comme dans un schéma à deux niveaux à condition de prendre en compte le taux de transfert effectif $Q_{eff}$ à la place du taux de quenching $Q_{21}$. Le modèle permet alors de relier facilement la population excitée $N_2$ à la population initiale $N_0$ que l'on souhaite mesurer.

La saturation est en principe obtenue pour $U_\upsilon \rangle\rangle U_\upsilon^s$ et la relation (13) est alors indépendante du taux de transfert effectif. Cependant son établissement est plus difficile que dans le cas du schéma à deux niveaux étant donnée la valeur plus importante de l'énergie de saturation $U_\upsilon^s$.

D'autre part, une seconde difficulté rend délicate l'obtention du régime de saturation. En effet, la non uniformité de la répartition spatiale de l'énergie laser ne permet pas une saturation complète du volume collecté (*DAILY (1978)*). Dans la partie intense de l'impulsion, la saturation est rapidement atteinte. Au contraire dans les ailes du faisceau où l'énergie est plus faible, le signal de fluorescence continue de croître avec l'énergie laser, c'est ce qu'on appelle les effets de bord.

La relation (13) donnant la population $N_2$ doit alors être intégrée sur tout le volume de mesure, ce qui revient à déterminer le volume équivalent $V_{eq}$ :

$$V_{eq} = \iiint_V \frac{dV}{1 + \frac{U_\upsilon^s}{U_\upsilon}} \tag{16}$$

En supposant le volume collecté V homogène sur la longueur L de l'axe laser :

$$V_{eq} = \iiint_V \frac{dV}{1 + \frac{U_\upsilon^s}{U_\upsilon}} = L \iint_S \frac{dxdy}{1 + \frac{U_\upsilon^s(x,y)}{U_\upsilon(x,y)}} \tag{17}$$

L'expression de $N_2$ est alors directement liée à la connaissance du taux de transfert effectif $Q_{eff}(x,y)$ et de la répartition spatiale de l'énergie de l'impulsion laser $U_\upsilon(x,y)$.

Plusieurs méthodes directes ou indirectes permettent de prendre en compte ce volume effectif. *KOHSE-HOINGHAUS et Col. (1983)* déterminent $V_{eq}$ par mesure préalable de la répartition spatiale $U_\upsilon(x,y)$ à l'aide d'une barrette de photodiodes et de $Q_{eff}$ au point de mesure. La précision de la méthode est directement liée à la précision de la mesure dans les ailes du faisceau, zone où la densité d'énergie est la plus faible.

La méthode utilisée par *SALMON et LAURENDEAU (1985)* est légèrement différente et permet de s'affranchir du calcul direct de $Q_{eff}$. Les auteurs montrent que la population totale de l'espèce peut être relié au terme $1 + \frac{U_\upsilon^s(0,0)}{U_\upsilon(0,0)}$ caractéristique

du centre de l'impulsion laser, sous réserve que l'état stationnaire et l'hypothèse du BCRM puissent s'appliquer à ce point précis. Ce terme est alors déterminé à partir du profil latéral du signal de fluorescence et le signal de diffusion Rayleigh au centre de l'impulsion permet de calibrer le signal de fluorescence en absolu.

Enfin *COTTEREAU (1986)* a montré que la collection simultanée de deux signaux de fluorescence partiellement saturés, issus de deux volumes choisis pour la contribution différente de leurs effets de bord permettait de s'affranchir de la connaissance du terme $\frac{U_\upsilon}{U_\upsilon^s}$. Cette dernière méthode est particulièrement intéressante à haute pression où la détermination expérimentale du taux de quenching est très difficile. Elle permet une mesure absolue et a été appliquée avec succès jusqu'à 9 bar *(DESGROUX et Col. (1992))*.

Malgré sa complexité, la sensibilité de la Fluorescence Saturée (LSF) lui confère un intérêt certain pour la détection d'espèces minoritaires dans les milieux haute-pression où règne un environnement collsionnel très important qui limite l'usage de la FIL linéaire. *REISEL et Col. (1993b)* ont ainsi obtenu des mesures quantitatives de NO dans des flammes $C_2H_6/O_2/N_2$ stabilisées à pression atmosphérique.

Cependant, l'étude de flammes de prémélange stabilisées à basse pression se fait généralement par fluorescence linéaire car la variation du taux de quenching peut être facilement prise en compte à partir de la décroissance du signal de fluorescence. Dans la suite de cette étude, nous nous placerons donc dans ce mode d'excitation.

### *B-III-1-3- Flux de photons de fluorescence.*

Le flux instantané de photons de fluorescence collecté sur la transition $2 \leftrightarrow 1$, issu du volume de mesure V, et collecté dans un angle solide $\Omega$ avec un gain lié au dispositif optique G, est donné par la relation :

$$\varphi(t) = G\iiint_V N_2(t)\frac{A_{21}\Omega}{4\Pi}dv \qquad (18)$$

En assimilant l'impulsion laser à un créneau de densité d'énergie $U\upsilon$ et en considérant le caractère isotrope du volume V :

$$\varphi(t) = GN_2(t)\frac{A_{21}\Omega}{4\Pi}V \qquad (19)$$

En reprenant l'expression de la densité de population $N_2(t)$ en régime linéaire en énergie (10), la valeur du flux de photons de fluorescence collecté devient :

$$\varphi = G\frac{\Omega V}{4\Pi}N_0 B_{12} U_\upsilon \frac{A_{21}}{A_{21}+Q_{21}} \qquad (20)$$

La valeur du signal de fluorescence mesuré est directement proportionnelle à la densité de population $N_0$ de l'espèce se trouvant dans l'état $E_1$ avant l'impulsion laser. Le terme $\frac{A_{21}}{A_{21}+Q_{21}}$ correspond au "*Quantum Yield*", ou rendement quantique de fluorescence, et est directement dépendant du taux de quenching. Le signal de fluorescence corrigé des fluctuations éventuelles de $U_\upsilon$ et du "*Quantum Yield*" est donc une mesure directe de la population $N_0$. La population totale de l'espèce peut ensuite être déduite de $N_0$ à partir de la loi d'équilibre de Boltzmann.

### *B-III-1-4- Estimation du taux de quenching Q.*

Il est possible de déterminer $Q_{21}$ de deux façons. La première consiste à effectuer un calcul théorique et nécessite la connaissance de paramètres qui sont souvent mal définis notamment aux température de flammes. La relation permettant l'estimation du taux de quenching entre l'espèce A et les partenaires de collision q $Q_{A/q}$ est :

$$Q_{A/q} = \sum_q N_q \sigma_{A/p}(T) v_{A/q}(T) \qquad (21)$$

Où $N_q$ représente la densité de population du partenaire de collision q ($m^{-3}$), $\sigma_{A/q}$ est section efficace de collision entre l'espèce étudiée A et le partenaire q ($m^{-2}$) à la température T, et $v_{A/q}$ correspond à la vitesse relative entre les deux espèces (m/s) toujours à la température T. $v_{A/q}$ peut se calculer à partir de la relation :

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

avec $M_{A/q}$ masse réduite : $$M_{A/q} = \frac{m_A m_q}{m_A + m_q}$$

L'étude de la relaxation du niveau excité $E_2$ en régime linéaire donne la possibilité de déterminer expérimentalement la valeur globale du taux de quenching $Q_A$ électronique de l'espèce A. En effet, si on se place à la fin de l'impulsion laser, la décroissance du signal de fluorescence s'exprime par la relation :

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2(A_{21} + Q_{21})$$

$$\Rightarrow \quad Ln(N_2) = -(A_{21} + Q_{21})t + Cte \qquad (22)$$

$A_{21}$ (de l'ordre de 5 $10^5$ $sec^{-1}$ pour OH dans le système électronique A $^2\Sigma^+$-X $^2\Pi$; (*GOLDMAN et GILLIS (1981)*) étant le plus souvent négligeable devant $Q_{21}$ (de l'ordre de 4 $10^7$ $sec^{-1}$ dans nos flammes $CH_4/O_2/N_2$ stabilisées à 40 Torr), il est donc possible d'estimer expérimentalement la valeur de $Q_{21}$ à partir de la décroissance du signal de fluorescence. On peut également en déduire la section efficace de collision $\sigma_q$. Cependant, cette mesure est réalisable dans l'hypothèse où $\frac{1}{Q_{21}}$, c'est à dire la durée de décroissance, est grande devant la durée de l'impulsion laser. De telles mesures de quenching s'avèrent par conséquent plus délicates lorsque l'on travaille à haute pression, ou lorsque l'espèce considérée subit des taux de quenching très élevés comme nous le verrons par la suite. Il est cependant possible de remédier à ce problème en travaillant avec des sources laser pico-seconde (*KÖLLNER et Col. (1990)*).

## B-III-2- Fluorescence induite par laser à deux photons.

La détection d'espèces réactives atomiques telles que O et H s'avère être d'un grand intérêt du fait du rôle important que jouent ces espèces aussi bien dans les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures que dans les mécanismes de formation des oxydes d'azote. La sensibilité de la Fluorescence Induite par Laser en fait une technique parfaitement adaptée à l'analyse de tels composés. Cependant les différences d'énergie électroniques caractéristiques des atomes sont de l'ordre de 10 eV, ce qui nécessiterait des longueurs d'onde appartenant à l'Ultra-violet lointain dans le cas de l'utilisation de la FIL classique. Or ces longueurs d'onde sont d'une part difficiles à générer, et d'autre par d'utilisation peu aisée (VUV spectroscopie). De plus c'est une gamme de longueur d'onde qui est fortement absorbée par la flamme. Une alternative à cette difficulté expérimentale consiste à considérer l'absorption simultanée de deux photons d'énergie avoisinant les 5 eV, correspondant à une gamme de longueurs d'onde (200nm - 230nm) plus facilement accessible avec les sources laser actuelles.

### *B-III-2-1- Représentation schématique.*

Les concepts fondamentaux gouvernant la Fluorescence Induite par Laser avec excitation par absorption simultanée de deux photons ainsi que les processus impliqués, sont similaires à ceux de la FIL à 1 photon (*GOLDSMITH et LAURENDEAU (1986)*). Cependant, dans le cas des atomes, les niveaux d'énergie considérés sont des niveaux électroniques et non plus des niveaux rovibroniques.

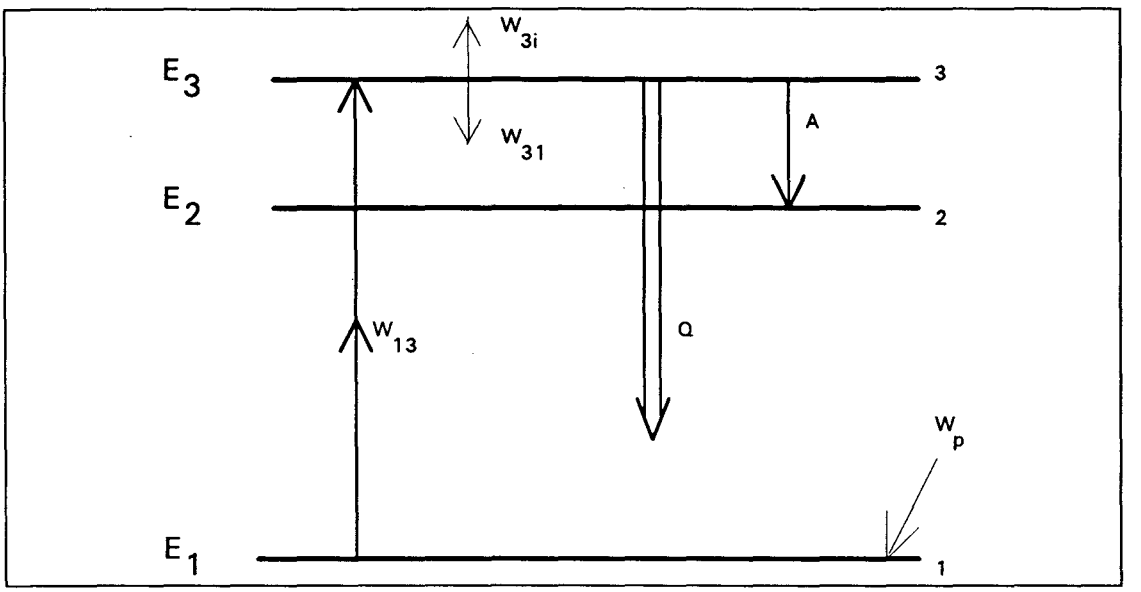



*Figure B-16- : Représentation schématique de l'excitation d'un atome par absorption de 2 photons.*

Sur la *Figure B-16-* nous avons représenté le schéma typique d'excitation d'un atome par absorption simultanée de deux photons. Les niveaux $E_1$, $E_2$ et $E_3$ représentent respectivement le niveau électronique fondamental, le niveau de relaxation de fluorescence et le niveau électronique excité. Leur espacement énergétique ainsi que l'absence d'importantes fines structures limitent les risques de transferts d'énergie. Les termes $W_{13}$, $W_{31}$, $W_{3i}$ et $W_p$ correspondent respectivement aux probabilités d'absorption simultanée de deux photons, d'émission stimulée, du dépeuplement du niveau 3 par photoionisation, et de production d'atomes dans le niveau électronique fondamental par photolyse ou photodissociation de l'espèce p. Les termes A et Q rendent compte des processus d'émission spontanée et de relaxation collisionnelle.

L'évolution de la population excitée $N_3$ s'exprime par la relation :

$$\frac{dN_3}{dt} = N_1W_{13} - N_3(W_{3i} + W_{31} + A + Q) \qquad (23)$$

La résolution de cette équation nécessite des hypothèses simplificatrices qui consistent à étudier l'importance relative des différents processus impliqués. Nous verrons que dans certains cas, le système obéit à un schéma à deux niveaux.

### *B-III-2-2- Descriptif des différents processus.*

Le terme de relaxation collisionnelle Q :

La détermination du quenching électronique dans les flammes à partir de la décroissance du signal de fluorescence est très délicate par FIL à deux photons, du fait de la rapidité du processus. A titre d'exemple, dans le cas d'une flamme méthane/air stabilisée à une pression de 40 Torr les taux de quenching pour OH et H sont respectivement $Q \approx 5.10^7$ $s^{-1}$ et $Q \approx 1.10^9$ $s^{-1}$. Cela se traduit par une durée de décroissance du signal de fluorescence relativement courte par rapport aux durées d'impulsions laser utilisées (*Figure B-17-*). Dans ce cas, la détermination de Q nécessite de déconvoluer le signal temporel de fluorescence enregistré. Cette déconvolution doit prendre en compte la forme temporelle de l'impulsion laser et la fonction d'appareil de la chaîne de détection, correspondant à la réponse à une impulsion de très courte durée.

En pratique il est très difficile de déterminer avec une précision satisfaisante les différentes fonctions temporelles impliquées. On a donc généralement recours à une extrapolation aux conditions de flammes des mesures de section efficaces réalisées dans des tubes à décharge et à des températures n'excédant pas 700K (*MEIER et KOHSE-HOINGHAUS (1986); BITTNER et Col. (1988a)*).

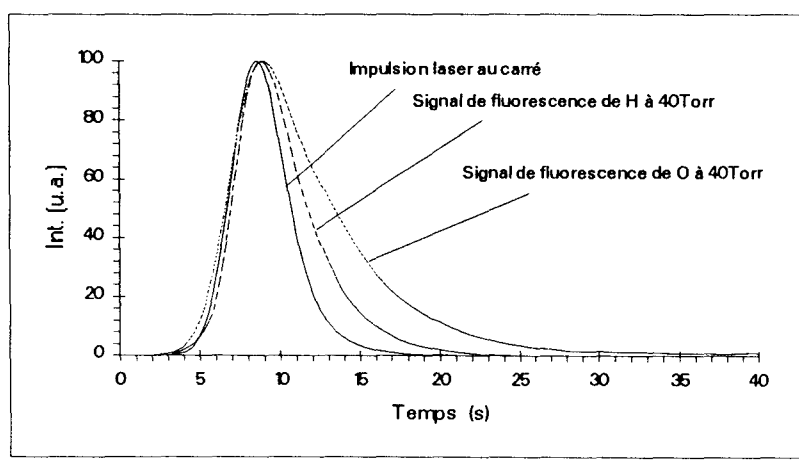



*Figure B-17- :Comparaison temporelle du signal de fluorescence de O à 845nm et de H à 656nm par rapport à l'impulsion laser au carré dans une flamme $CH_4$/air stabilisée à 40Torr.*

Probabilité d'absorption simultanée de deux photons $W_{13}$ :

Le terme $W_{13}$ correspond à la probabilité d'absorption simultanée de deux photons de même longueur d'onde par l'espèce considérée et s'exprime selon la relation :

$$W_{13} = \frac{\alpha_{13}(I_{laser})^2}{hc\omega_{laser}} \qquad (24)$$

$\alpha_{13}$ ($cm^2$) représente la section efficace d'absorption simultanée de deux photons par l'espèce considérée, $I_{laser}$ ($W.cm^{-2}$) la densité d'énergie du faisceau laser, h la constante de Planck (J.s), c la vitesse de la lumière ($cm\ sec^{-1}$) et $\omega_{laser}$ ($cm^{-1}$) le nombre d'onde de la radiation excitatrice.

La section efficace d'absorption simultanée de deux photons de 226nm de l'oxygène atomique dans son état électronique fondamental est $\alpha_{13}=5.43\ 10^{-28}$ $cm^4W^{-1}$ (*SAXON et EICHLER (1986)*). Cette valeur a été obtenue par calcul en utilisant la théorie des perturbations et en considérant que l'on est loin de la saturation de la transition. Si on applique cette valeur à la relation (27) et en considérant une densité d'énergie de $5\ 10^7$ $W.cm^{-2}$ (densité d'énergie qui correspond dans nos conditions expérimentales à une impulsion laser de 7 nsec, à une énergie de 0,2 mJ et à un diamètre de la tache laser focalisée de 250 µm), on obtient une probabilité d'absorption $W_{13}\approx 3\ 10^6 s^{-1}$.

Pour H la section efficace à 205nm a été déterminée expérimentalement dans un tube à décharge : $\alpha_{13}=5\ 10^{-28}$ $cm^4W^{-1}$ (*BISCHEL et Col. (1982)*). En considérant les mêmes caractéristiques laser que pour l'oxygène atomique, la probabilité d'absorption $W_{13}$ est du même ordre de grandeur que dans le cas de l'hydrogène atomique.

La section efficace d'absorption simultanée de deux photons pour H et O est beaucoup plus faible que celle d'absorption d'un photon unique. Pour palier à ce problème, et donc pour obtenir un signal de fluorescence suffisamment intense, il est nécessaire de jouer sur le terme $(I_{laser})^2$ et donc de travailler avec des densités d'énergie laser suffisamment importantes. Cependant, l'utilisation de faibles longueurs d'onde combinée à des énergies laser intenses ne fait qu'amplifier le risque d'effets photochimiques, et donc le risque du caractère intrusif de la Fluorescence Induite par Laser. Une attention toute particulière sera donc portée à ce problème, et une étude

détaillée des effets photochimiques et interférences sera effectuée lors des mesures expérimentales.

Le terme d'émission stimulée $W_{31}$ :

Ce terme est en général négligé bien qu'il ait été mis en évidence pour O et H par *ALDEN et Col. (1989)* et *GOLDSMITH et Col. (1989a)* dans des flammes d'hydrogène stabilisées à basse pression et avec une énergie laser inférieur au mJ. L'influence de ce processus sur la mesure du signal de fluorescence dans le cas de l'excitation multiphotonique d'atomes est encore très mal définie. L'utilisation possible de l'émission stimulée comme méthode de mesure des espèces atomiques est envisageable, mais reste cependant délicate du fait notamment du comportement non linéaire du signal avec la population se trouvant sur l'état excité $E_3$.

Le terme de production photolytique d'atomes dans l'état fondamental $W_p$ :

L'utilisation de longueurs d'onde appartenant à l'UV lointain, ainsi que d'énergies laser intenses peut entraîner une production d'atomes dans son état électronique fondamental avec une probabilité $W_p$. Nous avons pris en compte ce terme dans l'écriture des différentes équations bilans qui régissent la cinétique des densités de population $N_1$, $N_2$ et $N_3$, afin de bien montrer que ce processus photochimique peut fortement perturber la mesure de la population de l'espèce. Lors des mesures expérimentales, il convient donc de s'assurer que ce terme est négligeable, voire inexistant.

Le terme de photoionisation $W_{3i}$ :

Le terme de probabilité de photoionisation $W_{3i}$ rend compte de l'ionisation possible de l'espèce excitée sur l'état 2 par absorption simultanée d'un photon de fréquence $\omega_i$. Il s'exprime selon une relation similaire à celle de $W_{13}$ (24) :

$$W_{3i} = \frac{\alpha_{3i} I_{laser}}{hc\omega_i} \qquad (25)$$

$\alpha_{3i}$ ($cm^2$) représente la section efficace de photoionisation de l'espèce.

Le schéma le plus direct d'excitation de H consiste à peupler le niveau n=3 par absorption simultanée de deux photons à 205nm. A partir de la formule de Kramer

(26) (*LUCHT et Col. (1983)*), on peut estimer la section efficace de photoionisation $\alpha_{3i}$ de l'hydrogène.

$$\alpha_{3i} = \frac{10^{-2}}{\omega_i^3 n^5} \qquad (26)$$

Dans la relation (25), $I_{laser}$ (W.cm$^{-2}$) correspond à la densité d'énergie du faisceau laser, h à la constante de Planck (J.s), c à la vitesse de la lumière (cm sec$^{-1}$), n au nombre quantique principal du niveau électronique considéré et $\omega_i$ (cm$^{-1}$) au nombre d'onde de la radiation.

Ainsi dans nos conditions : $\alpha_{3i}$=3.5 10$^{-19}$cm$^2$. Si on reporte cette valeur dans la relation (25), et en considérant une densité d'énergie laser de 5 10$^7$W/cm$^2$, on obtient un taux de photoionisation $W_{3i}$=2 10$^7$ s$^{-1}$. L'estimation de l'influence du processus de photoionisation revient à évaluer le rapport $W_{3i}/Q$. Ainsi, dans les conditions de flamme, $W_{3i}$ pourra être négligé devant Q ($Q_H \approx 10^9$ s$^{-1}$).

Dans le cas de l'oxygène atomique la section efficace donnée dans la littérature (*BAMFORD et Col. (1986)*) est relativement proche de celle de H : $\alpha_{3i}$=5.3 ± 2.0 10$^{-19}$ cm$^2$. En se plaçant dans les mêmes conditions que pour H, on obtient : $W_{3i}$=3 10$^7$ s$^{-1}$. Dans les conditions de flamme, le terme de photoionisation pourra également être négligé devant Q ($Q_O \approx 2\ 10^8$ s$^{-1}$).

Le processus de photoionisation peut permettre dans certaines conditions de s'affranchir des variations de Q dans la flamme. La technique de "*Photoionisation Controlled-Loss Spectroscopy*" (PICLS) développée par SALMON (*SALMON et LAURENDEAU (1987)*) est basée sur ce concept. Dans cette méthode, l'ionisation de l'atome après excitation bi-photonique est favorisée par l'absorption d'une seconde impulsion laser de très forte énergie issue du fondamental du laser à colorant. Les auteurs montrent que le terme $W_{3i}$ devient prépondérant par rapport au processus de relaxation collisionnel. Ainsi le signal de fluorescence collecté lors de la relaxation de l'atome vers le niveau $E_2$ se trouve très peu affecté par les variations éventuelles de Q dans le milieu. Cependant cette particularité intéressante de la PICLS se fait au détriment du signal collecté.

### *B-III-2-3- Régime d'utilisation de la FIL à deux photons.*

D'après ce qui précède, le terme Q reste prépondérant par rapport aux processus impliqués. Dans ces conditions tout se passe comme si l'excitation de l'atome obéissait à un schéma à deux niveaux, et la cinétique de pompage se simplifie :

$$\frac{dN_3}{dt} = N_0 W_{13} - N_3(A+Q) \qquad (27)$$

Avec : $N_0 = N_1 + N_2 + N_3 \approx N_1(t=0)$

Pour une intensité laser de $10^8$ W/cm$^2$, la section efficace d'absorption simultanée de deux photons étant très faible, le taux $\frac{N_3}{N1}$ reste très faible et est de l'ordre de $10^{-4}$-$10^{-5}$ (*ECKBRETH, (1988)*), ce qui signifie qu'à tout instant t :

$$N_1(t) = N_1(t=0) = N_0 \text{ et donc } N_1(t) \rangle\rangle N_2(t) + N_3(t)$$

La solution de l'équation (27) est similaire à la relation (5) :

$$N_3 = \frac{N_0 W_{13}}{A+Q}(1 - \exp^{-(A+Q)t}) \qquad (28)$$

Compte-tenu de la valeur élevée de Q, le régime stationnaire est atteint très rapidement lors de l'excitation avec des lasers de quelques ns. L'expression de la population $N_3$ se met alors sous la forme :

$$N_3 = \frac{N_0 W_{13}}{A+Q} \qquad (29)$$

La valeur du flux de fluorescence collecté est alors une nouvelle fois directement proportionnelle à la population totale de l'espèce étudiée $N_0$ :

$$\varphi = G\frac{A\Omega}{4\Pi}V\frac{N_0 W_{13}}{A+Q} \qquad (30)$$

Comme dans le cas de la FIL à un photon, la mesure du signal de fluorescence corrigé par le quenching et normalisé par l'intensité laser donne accès au profil relatif de l'espèce.

Dans le cas d'un schéma d'excitation par absorption de deux photons, la saturation du niveau excité $E_3$ est difficile à atteindre du fait de la faible section efficace d'absorption. Cependant, une saturation partielle de la transition a déjà été observée à très haute énergie (*GOLDSMITH et LAURENDEAU (1990)*). Le régime de saturation est beaucoup plus facile à obtenir en excitant l'atome par deux étapes successives : absorption simultanée de deux photons $\lambda_1$ suivi de l'absorption d'un troisième photon $\lambda_2$ permettant la saturation de la transition (*GOLDSMITH (1988)*). Cette méthode permet de s'affranchir de la prise en compte du quenching mais nécessite généralement l'utilisation de deux sources laser.

## B-IV- MESURE DE LA CONCENTRATION ABSOLUE DU RADICAL OH PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

La spectroscopie d'absorption se présente comme un méthode absolue de détermination de la concentration de molécules afin de calibrer les profils relatifs d'espèces obtenus par FIL. Elle nécessite de travailler dans un milieu homogène et offre une résolution spatiale moyenne. Elle est donc utilisée de préférence dans les flammes plates et/ou dans les zones de faible gradient de concentration.

Lorsque l'intensité d'une radiation absorbée ou émise, correspondant à une transition entre deux niveaux d'énergie J" et J' ($E_{J'} > E_{J"}$) est analysée en fonction de sa fréquence, on obtient une raie d'une certaine largeur spectrale. Cette largeur spectrale est principalement due à quatre facteurs qui sont : l'élargissement collisionnel, l'élargissement Doppler provoqué par les variations de la fréquence en fonction de la vitesse de déplacement de la molécule, l'élargissement naturel dû au principe d'incertitude d'Heisenberg, et enfin une déformation possible de la raie liée à la fonction d'appareil du monochromateur. En prenant en compte ces effets, et si la population se trouvant sur le niveau inférieur J" est suffisamment importante pour absorber le rayonnement, l'intégration spectrale de la raie peut être directement reliée à la densité de population $N_{J"}$ du niveau inférieur J" pompé.

Dans le domaine de la combustion cette méthode a principalement été développée sur le radical OH (*CATTOLICA (1982)*) mais peut être appliquée à d'autres espèces toutes aussi importantes en combustion telles que CN, NH (*ZABARNICK (1992)*). Dans le cas où la molécule mesurée n'est pas présente en quantité suffisante dans le milieu, l'absorption du rayonnement sera trop faible pour pouvoir estimer $N_{J"}$. Une méthode d'absorption multi-passages a été développée pour

remédier à ce problème, notamment pour la mesure du radical CH (*ABDULGHANI (1987)*).

Traditionnellement, la technique d'absorption consiste à éclairer le milieu d'étude avec un rayonnement couvrant un large domaine spectral et comprenant la transition que l'on veut étudier. La raie d'absorption est alors décrite au moyen du balayage d'un monochromateur haute résolution (*LUCHT et Col. (1978)*). Dans notre étude nous avons utilisé l'absorption laser qui consiste à balayer la raie d'absorption au moyen d'un déplacement très fin de la longueur d'onde d'émission du laser à colorant ($\Delta\sigma \approx 0.1$ $cm^{-1}$). Pour chaque longueur d'onde d'excitation, l'intensité laser est contrôlée à la sortie du milieu réactif, mesurant ainsi l'absorption de l'espèce. Les aspects théoriques de cette technique sont décrits en détails par *CATTOLICA, (1979).*

## B-IV-1- Aire intégrée W(J"J').

Sur la *Figure B-18-* nous avons représenté une raie d'absorption correspondant à la transition Q1(6) du système électronique $A^2\Sigma$-$X^2\Pi$ (0,0) du radical OH. Les termes $\upsilon_1$ et $\upsilon_2$ correspondent aux limites en fréquence de la raie d'absorption et $\upsilon_0$ correspond à la fréquence d'absorption maximale.

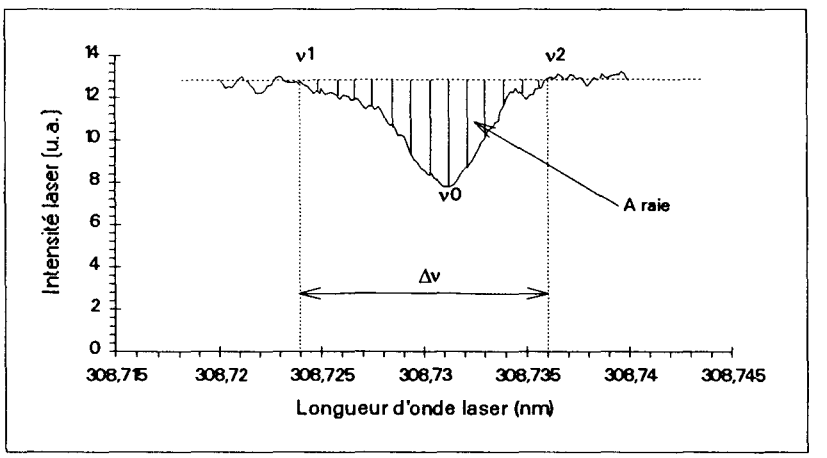



*Figure B-18- : Raie d'absorption laser de la transition rovibronique Q1(6) du système $A^2\Sigma$-$X^2\Pi$ du radical OH obtenue dans les gaz brûlés de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ $\Phi$=1.0 p=40 torr.*

Expérimentalement, on détermine l'aire intégrée W(J"J') :

$$W(J"J') = \frac{\text{Aire absorbée}}{\text{Aire totale}} \Delta\upsilon$$

On peut montrer que cette expression se réduit à :

$$W(J"J') = \int_{\Delta\upsilon \text{ laser}} (1 - \exp(-k_\upsilon L))d\upsilon \qquad (31)$$

W(J"J') est alors fonction du coefficient d'absorption $k_\upsilon$ de l'espèce à la fréquence $\upsilon$ et est indépendante de la forme de la raie laser. Cette expression est applicable dans le cas où la largeur de la raie laser est du même ordre de grandeur que celle de la raie d'absorption de la transition J"↔J' de la molécule, ce qui est généralement le cas. L correspond à la longueur du milieu réactif traversé par le rayonnement.

### B-IV-2- Coefficient d'absorption $k_\upsilon$.

Le coefficient d'absorption $k_\upsilon$ de l'espèce considérée à la fréquence $\upsilon$ s'exprime en fonction du coefficient d'absorption $k_0$ défini au centre d'une raie purement Doppler et de la fonction de Voigt $V(\xi,a)$ qui correspond à la forme de raie résultant de la convolution d'une Gaussienne (élargissement Doppler) et d'une Lorentzienne (élargissement collisionnel) :

$$k_\upsilon = k_0 V(\xi,a) \qquad (32)$$

Le terme $\xi$ correspond à la fréquence normalisée et a est un paramètre d'élargissement collisionnel fonction de la pression P et de la température T du milieu ainsi que d'une constante C propre à la molécule et déterminée expérimentalement :

$$a = C\frac{P}{T} \qquad (33)$$

### B-IV-3- Courbes de croissance.

Le coefficient d'absorption Doppler $k_0$ s'exprime en fonction de la population $N_{J"}$ du niveau pompé $E_{J"}$ lors de l'impulsion laser selon la relation :

$$k_0 = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0}\sqrt{\frac{Ln2}{\pi}}\frac{1}{\Delta\upsilon_{Doppler}}\frac{\pi e^2}{m_e c^2}N_{J"}f_{J"J'} \qquad (34)$$

Avec : e : charge de l'électron.

$m_e$ : masse de l'électron.

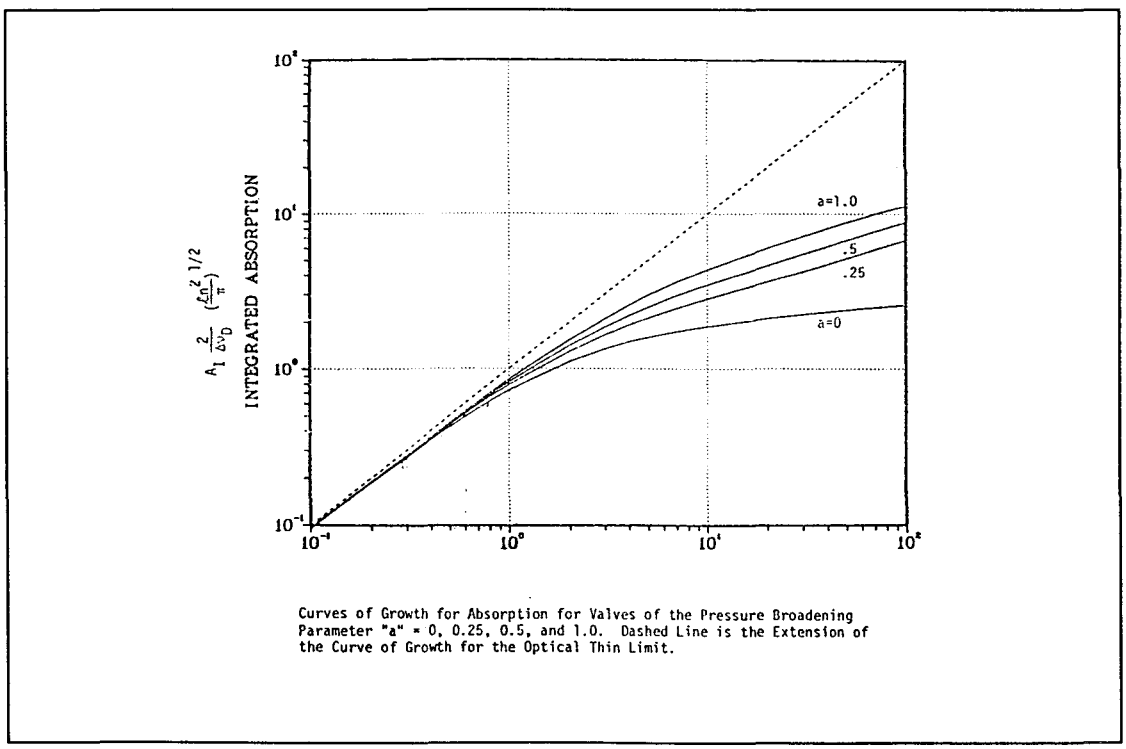
$\Delta\upsilon_{Doppler}$ : largeur à mi-hauteur d'une raie Doppler.
$f_{J"J'}$ : force d'oscillateur de la transition J"↔J'.
$\varepsilon_0$ : permitivité du vide.

La force d'oscillateur $f_{J"J'}$ est définie à partir de la force de raie rotationnelle $S_{J"J'}$, la force d'oscillateur de la bande vibrationnelle concernée $f_{V"V'}$, la dégénérescence (2J"+1) du niveau rotationnel pompé, et un terme d'interaction $T_{J"J'}$ entre la rotation et la vibration de la molécule :

$$f_{J"J'} = f_{V"V'} \frac{S_{J"J'} T_{J"J'}}{2J"+1} \qquad (35)$$

Les relations (31), (32) et (34) permettent de relier directement l'aire intégrée $W_{J"J'}$ mesurée expérimentalement, à la densité de population $N_{J"}$ absorbant le rayonnement incident et que l'on cherche à déterminer. W(J"J') est alors directement fonction de $k_0L$, épaisseur optique, et de la fonction de Voigt $V(\xi,a)$.

Cette dépendance est résolue numériquement pour une gamme de paramètre d'élargissement $0 \leq a \leq 1$ et d'épaisseur optique $0.01 \leq k_0L \leq 10$ et est représentée graphiquement par les courbes de croissance (*Figure B-15-*).




Curves of Growth for Absorption for Valves of the Pressure Broadening Parameter "a" = 0, 0.25, 0.5, and 1.0. Dashed Line is the Extension of the Curve of Growth for the Optical Thin Limit.

*Figure B-19-: Courbes de croissance (CATTOLICA (1979))*

Dans le cas d'un milieu optiquement mince (ce qui est le cas de OH dans nos flammes $CH_4$/air stabilisées à basse pression) où l'absorption est faible, c'est à dire pour $k_0L<1$, W(J"J') varie linéairement avec $k_0L$ (pointillé sur la *Figure B-19-)* et est indépendante du paramètre d'élargissement a :

$$W(J"J') = \frac{\Delta\upsilon_{Doppler}}{2}\sqrt{\frac{\pi}{Ln2}}k_0L \qquad (36)$$

# PARTIE C :
## *Détermination de la température par FIL*

# PARTIE C :
## *Détermination de la température par FIL*

**C-I- PRINCIPE DE LA MESURE** 80

**C-II- PROCEDURE EXPERIMENTALE** 81

**C-III- PROBLEMES LIES A LA MESURE DE TEMPERATURE PAR FIL** 82

**C-IV- METHODE DE CORRECTION DES PROCESSUS DE "TRAPPING" ET D'ABSORPTION LASER** 84

**C-V- ETUDE DES DEUX SCHEMAS D'EXCITATION DE OH** 85

C-V-1- Excitation de la bande vibrationnelle (0,0). 86

*C-V-1-1- Sélection des transitions.* 86

*C-V-1-2- Dépendance du quenching avec le niveau excité.* 87

C-V-2- Excitation de la bande vibrationnelle (1,0). 88

*C-V-2-1- Sélection des transitions.* 88

*C-V-2-2- Choix de la bande collectée.* 88

*C-V-2-3- Problèmes liés aux VET.* 91

*C-V-2-4- Dépendance du quenching avec le niveau excité.* 93

C-V-3- Comparaison des températures obtenues avec les deux schémas d'excitation. 94

**C-VI- PROFILS DE TEMPERATURE DES FLAMMES DE METHANE** 96

La température est une grandeur indispensable à la compréhension des mécanismes de structure de flammes. C'est d'abord un paramètre qui intervient au niveau du calibrage en absolu du profil de certaines espèces et notamment du radical OH. La spectroscopie d'absorption nécessite une mesure précise de la température du milieu afin de pouvoir relier la population mesurée $N_{J''}$ à la population totale de l'espèce. C'est également un paramètre important lors du calibrage des profils de NO par référence à un mélange gazeux à température ambiante, ainsi que des espèces atomiques O et H par pseudo-équilibre dans les gaz brûlés. Enfin, la température permet de relier la densité d'une espèce à sa fraction molaire, grandeur généralement utilisée pour décrire une flamme.

Au niveau de la structure de la flamme, le profil de température est représentatif des principaux mécanismes intervenant dans les processus d'oxydation du combustible hydrocarboné et dans ceux de formation des polluants. L'influence de la température est d'autant plus importante que son effet sur les processus chimiques est souvent non linéaire. Lors de la comparaison résultats expérimentaux/modélisation, le profil de température joue également un rôle prépondérant puisqu'il constitue une des variables d'entrée les plus importantes du modèle. La marge d'erreur sur la mesure expérimentale ainsi que la précision au niveau de la résolution spatiale doivent donc être optimales afin de se placer dans les meilleures conditions de calcul.

Plusieurs méthodes expérimentales ont déjà été utilisées pour mesurer la température en milieu réactif. La plus courante est une technique intrusive basée sur l'utilisation d'un thermocouple (généralement du type Pt/Pt-Rh). Les effets catalytiques peuvent être réduits après traitement de la jonction mais c'est une technique qui demeure délicate en présence de milieux corrosifs (*SURDYK (1994)*). D'autre part, les mesures doivent être corrigées des pertes par radiation et par conduction, corrections pouvant atteindre 25% de la température totale. Enfin, la résolution spatiale qui dépend de la taille de la jonction, peut considérablement nuire à la mesure et surtout à la résolution du gradient de température correspondant à la zone réactionnelle de la flamme.

Les diagnostics optiques, méthode de mesure in-situ, ne perturbant pas le milieu et bénéficiant d'une excellente résolution spatiale, permettent des mesures précises de la température dans le milieu réactif. La méthode que nous avons retenue est basée sur la loi de Boltzmann. Elle consiste à exciter par FIL plusieurs niveaux rovibroniques d'une espèce, et à mesurer la population relative de chacun de ces niveaux. La présence d'un équilibre thermodynamique permet de relier directement ce rapport de populations à la température du milieu (*RENSBERGER et Col. (1989)*). Cette méthode nécessite cependant de travailler en milieu stationnaire. Elle est donc tout à fait adaptée à l'étude de flammes laminaires de prémélange stabilisées à basse pression. Quelques mesures instantanées ont cependant été réalisées avec l'excitation simultanée et monocoup de deux transitions de OH en milieu turbulent (*SEITZMAN et HANSON (1993)*).

## C-I- PRINCIPE DE LA MESURE

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

$$N_{J''} = \frac{N_{totale}}{Z_{totale}} g_{J''} \exp(-\frac{E_{J''}}{kT}) \qquad (37)$$

Avec : $N_{J''}$ = population du niveau inférieur pompé par le laser.
$N_{totale}$ = population totale de l'espèce .
$Z_{totale}$ = fonction de partition totale.
$E_{J''}$ = énergie du niveau pompé.
k = constante de Boltzmann.
T = température du milieu.

Ainsi en excitant au moins deux transitions rovibroniques d'une même espèce, et en collectant le signal de fluorescence $\varphi$ correspondant (et donc en mesurant $N_{J''}$), on peut déterminer la température du milieu.

Généralement les mesures de température sont effectuées sur le radical OH, qui est présent en quantité suffisante dans toute la flamme, et dont la spectroscopie est parfaitement connue.

## C-II- PROCEDURE EXPERIMENTALE

Typiquement, l'excitation d'une transition conduit à trois raies de fluorescence ($\Delta J"=0\pm1$). La bande passante spectrale de la détection doit donc être adaptée quel que soit le niveau rotationnel excité. En collectant le signal de fluorescence sur tout le spectre (collection en large bande), on prend en compte les redistributions rotationnelles.

Typiquement, dans le domaine linéaire en énergie, le flux de photons recueillis s'exprime sous la forme :

$$\varphi = G\frac{\Omega}{4\pi}VN_0B_{J"J'}U_\upsilon\frac{\Sigma A_{J'J"}}{\Sigma A_{J'J"}+Q} \qquad (38)$$

Où $\Sigma A_{J'J"}$ prend en compte l'émission des trois raies de fluorescence.

L'excitation des transitons rovibroniques de l'espèce est effectuée par l'acquisition d'un spectre d'excitation en régime de fluorescence linéaire en énergie. Cette procédure consiste à réaliser un balayage en longueur d'onde du laser sur la région spectrale contenant les transitions sélectionnées. Le signal de fluorescence est collecté et normalisé par l'intensité laser en temps réel afin de prendre en compte les variations éventuelles de cette dernière. Le spectre ainsi obtenu est ensuite stocké dans un fichier, puis analysé afin de relever les intensités correspondant à chacune des transitions excitées. A partir de l'expression du flux de fluorescence large bande (38) et de la relation de Boltzmann (37), on peut relier la température T du milieu au signal de fluorescence mesuré pour chacune des transitions rovibroniques :

$$\mathrm{Ln}\left(\varphi\frac{\Sigma A_{J'J"}+Q_{J'J"}}{B_{J"J'}g_{J"}\Sigma A_{J'J"}}\right) = K-\frac{E_{J"}}{kT} \qquad (39)$$

Si on trace pour chacune des transitions excitées le logarithme népérien du signal de fluorescence corrigé par le rapport $\left(\frac{\Sigma A_{J'J"}+Q_{J'J"}}{B_{J"J'}g_{J"}\Sigma A_{J'J"}}\right)$ en fonction de l'énergie $E_{J"}$ du niveau rovibronique pompé, on obtient une droite dite droite de Boltzmann (*Figure C-1-*) dont la pente $\left(-\frac{1}{kT}\right)$ permet de déterminer la température rotationnelle et donc la température du milieu. Il est important de noter qu'une nouvelle fois, la mesure expérimentale sera fortement dépendante du comportement du taux de quenching $Q_{J'J"}$.

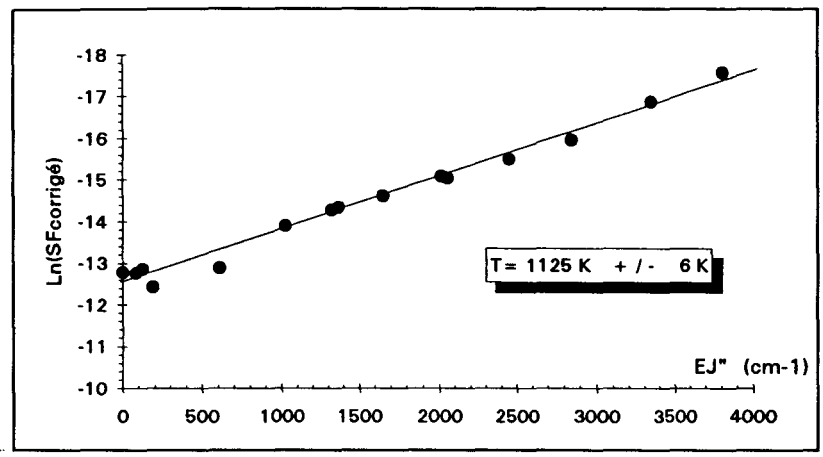



*Figure C-1- : Exemple de droite de BOLTZMANN obtenue dans la flamme pauvre de méthane à partir d'un spectre d'excitation du radical OH.*

Une deuxième exploitation du spectre d'excitation, consiste à le comparer à un spectre théorique calculé pour une certaine température T. En faisant varier la température du spectre théorique et en le comparant au spectre expérimental, on détermine la température du milieu pour laquelle le résiduel entre les deux spectres est minimum. Cette seconde approche permet de donner le même poids statistique à tous les niveaux $E_{J''}$ excités (*HEARD et Col. (1992); RENSBERGER et Col. (1989)*).

Dans le cas de flammes stabilisées à basse pression, HEARD a montré que les deux méthodes conduisaient à la même précision. Pour notre étude, nous avons donc opté pour la première méthode de détermination de la température, qui est moins complexe.

## C-III- PROBLEMES LIES A LA MESURE DE TEMPERATURE PAR FIL

Dans un article consacré aux mesures de température par FIL en régime linéaire dans des flammes stabilisées à basse pression, *RENSBERGER et Col. (1989)* ont détaillé les difficultés inhérentes à cette technique. Nous rappelons ici les principales conclusions et recommandations issues de ce travail :

*-(a)- Influence des redistributions collisionnelles sur la mesure*

Outre les processus de quenching, des redistributions collisionnelles de population peuvent se produire à partir du niveau $E_{J'}$ excité par le laser. Ces transferts rotationnels (RET) ou vibrationnels (VET) de population peuvent sérieusement

perturber la mesure de la température. La bande passante doit donc être ajustée de façon à minimiser ces perturbations.

Les auteurs recommandent de mesurer le signal de fluorescence rapidement après l'impulsion laser et sur un $\Delta t$ étroit afin de minimiser l'influence des RET et des VET. Dans des flammes hydrocarbonées stabilisées entre 5Torr et 15Torr, le temps d'action des RET dans le cas du radical OH est estimé à 30 ns.

La bande passante utilisée doit prendre en compte la globalité du signal de fluorescence afin de ne pas compromettre la mesure. Le fait de ne pas prendre en compte une zone spectrale du spectre de fluorescence revient à minimiser ou à majorer les populations des niveaux pompés lors de l'impulsion laser. Ainsi *RENSBERGER et Col. (1989)* ont montré qu'en décalant la bande passante de quelques nanomètres vers le visible, la mesure de température sur OH peut être faussée de près de 60% tout en obtenant une droite de BOLTZMANN parfaite.

*-(b)- Influence de la relaxation collisionnelle sur la mesure*

Le taux de quenching ayant tendance à augmenter lorsque $E_{J'}$ diminue, la population des niveaux $E_{J''}$ de faible énergie peut être sous-estimée si la fluorescence est intégrée temporellement. Il s'ensuit une surestimation de la température.

Là encore, une mesure du signal effectuée sitôt après l'impulsion laser et sur un $\Delta t$ très court permet de limiter les effets induits par le quenching.

*-(c)- Influence du chemin optique sur la mesure*

Lorsque le volume de mesure est situé au centre du brûleur, d'une part le faisceau laser parcourt un demi-diamètre de la flamme avant d'atteindre le point de mesure, et d'autre part la fluorescence traverse également la flamme avant d'être détectée. Ainsi les mesures de l'énergie laser et du signal de fluorescence peuvent être faussées par l'absorption par le milieu de ces deux radiations (absorption laser et "Trapping"). Dans le cas du radical OH, ce sont les faibles niveaux $E_{J''}$ qui sont les plus peuplés aux températures de flamme. Ainsi la température est majorée si la mesure est affectée par ces deux processus radiatifs.

*-(d)- Conclusions*

Pour éviter les perturbations de la mesure dues aux RET et à la variation du taux de quenching avec $E_{J'}$, l'auteur préconise la mesure du signal de fluorescence au pic temporel.

En ce qui concerne l'influence du chemin optique, deux alternatives nous sont offertes. L'excitation de la bande $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (0,0) du radical OH peut s'avérer extrêmement délicate du fait du "Trapping" et de l'absorption laser. Ces processus peuvent malgré tout être pris en compte par l'introduction d'un facteur correctif dans la relation (39). Cet aspect a été développé pour la première fois dans le cadre de notre étude, et est présenté dans le chapitre suivant. Ils peuvent également être pris en compte en positionnant judicieusement le volume de mesure près du bord de la flamme, permettant ainsi une compensation partielle entre "Trapping" et absorption laser (*KOHSE-HOINGHAUS et Col. (1988)*).

L'autre alternative consiste à exciter la bande $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (1,0) du radical OH. Dans ce schéma d'excitation, la fluorescence est généralement collectée sur les bandes vibrationnelles (0,0) et (1,1). La bande (1,1) est évidement peu sujette au processus de "Trapping", contrairement à la bande (0,0) dont l'origine est due au peuplement du niveau $A^2\Sigma^+$ (v'=0) par VET.

Après une présentation de la méthode de correction de température des effets de "Trapping" et d'absorption laser, nous présentons les caractéristiques des deux schémas d'excitation.

## C-IV- METHODE DE CORRECTION DES PROCESSUS DE "TRAPPING" ET D'ABSORPTION LASER

La méthode suppose que l'intensité du laser et des raies de fluorescence sont atténuées selon la loi de Beer-Lambert. Pour une énergie laser incidente U(0), l'énergie au centre du brûleur est donc :

$$U(Ra)=U(0)\exp(-k_{J''J'}Ra) \qquad (40)$$

$k_{J''J'}$ représente le coefficient d'absorption de la transition J"↔J' excitée, et Ra correspond au rayon de la flamme. Le signal de fluorescence collecté est :

$$\varphi_{collecté} = G\frac{\Omega V}{4\pi}\frac{\Sigma A_{iJ'}\exp(-k_{iJ'}Ra)}{\Sigma A_{iJ'}+Q}B_{J"J'}N_{J"}U(Ra) \quad (41)$$

Les indices (i, J') spécifient la transition de fluorescence collectée. Le signal de fluorescence effectivement disponible dans le volume de mesure est :

$$\varphi_{disponible} = G\frac{\Omega V}{4\pi}\frac{\Sigma A_{iJ'}}{\Sigma A_{iJ'}+Q}B_{J"J'}N_{J"}U(Ra) \quad (42)$$

L'atténuation du signal normalisé $\frac{\varphi_{collecté}}{U(0)}$ sera prise en compte en lui appliquant le facteur correctif suivant :

$$Corr_{J"J'} = \frac{\frac{\varphi_{disponible}}{U(Ra)}}{\frac{\varphi_{collecté}}{U(0)}} = \frac{\Sigma A_{iJ'}}{\Sigma A_{iJ'}\exp(-k_{iJ'}Ra)}\frac{U(0)}{U(Ra)} \quad (43)$$

Le facteur correctif a été évalué pour chaque transition excitée au moyen d'un programme itératif (*DESGROUX et Col. (1995)*). Les données d'entrée sont constituées d'une température estimée, des constantes spectroscopiques du radical OH, et de la population absolue du niveau rotationnel J" déduite des mesures d'absorption. Les coefficients d'absorption sont alors calculés et introduits dans le facteur correctif défini en (43). Une nouvelle température est alors calculée, et le programme converge après quelques itérations.

La difficulté de cette méthode réside dans le choix des transitions iJ' à prendre en compte. Dans le cas de l'excitation de la bande vibrationnelle (0,0), ces transitions sont déduites des règles de sélection spectroscopiques. Par contre dans le cas de la (1,0), il faut tenir compte des transferts vibrationnels. Afin de tester la méthode et d'étudier l'influence des transferts collisionnels, nous l'avons appliquée aux deux schémas d'excitation du radical OH pour lesquels nous reportons des résultats détaillés concernant le quenching et les VET.

## C-V- ETUDE DES DEUX SCHEMAS D'EXCITATION DE OH

Pour des raisons de chronologie, cette étude a été réalisée dans une flamme $CH_3OH/O_2/N_2$ stoechiométrique et stabilisée à 40Torr.

Pour les deux schémas d'excitation du radical OH, les diverses données spectroscopiques nécessaires sont tirées des références suivantes (*Annexe 2*):

*(1) LUCHT et Col. (1978)* *(2) CHIDSEY et CROSLEY (1980)*
*(3) GOLDMAN et GILLIS (1981)* (4) *DIEKE et CROSSWHITE, (1962)*

## C-V-1- Excitation de la bande vibrationnelle (0,0).

### *C-V-1-1- Sélection des transitions.*

| Raie | N" | J" | $E_{J"}(cm^{-1})$ | N' | J' | λ(nm) | $B_{J"J'}$ | $\sum A_{ij}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R_1(4)$ | 4 | 4.5 | 355.10 | 5 | 5.5 | 306.82 | 586 | 1570 |
| $R_2(4)$ | 4 | 3.5 | 429.46 | 5 | 4.5 | 307.43 | 668 | 1559 |
| $R_1(5)$ | 5 | 5.5 | 543.57 | 6 | 6.5 | 306.59 | 626 | 1565 |
| $R_2(5)$ | 5 | 4.5 | 608.188 | 6 | 5.5 | 307.22 | 691 | 1567 |
| $R_1(6)$ | 6 | 6.5 | 767.46 | 7 | 7.5 | 306.49 | 652 | 1553 |
| $R_2(7)$ | 7 | 6.5 | 1077.85 | 8 | 7.5 | 306.92 | 714 | 1550 |
| $R_1(9)$ | 9 | 9.5 | 1650.79 | 10 | 10.5 | 306.35 | 679 | 1490 |
| $R_2(9)$ | 9 | 8.5 | 1693.29 | 10 | 9.5 | 306.78 | 716 | 1510 |
| $R_2(10)$ | 10 | 9.5 | 2054.35 | 11 | 10.5 | 306.77 | 711 | 1482 |
| $R_1(13)$ | 13 | 13.5 | 3311.98 | 14 | 14.5 | 306.63 | 653 | 1353 |
| $R_2(13)$ | 13 | 12.5 | 3344.52 | 14 | 13.5 | 306.97 | 683 | 1386 |
| $R_2(14)$ | 14 | 13.5 | 3841.67 | 15 | 14.5 | 307.11 | 669 | 1346 |

*Tableau C-2- : Données spectroscopiques des transitions sélectionnées pour la mesure de la température à partir de l'excitation de la bande $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (0,0) du radical OH.*

Le choix des raies rovibroniques à exciter pour la mesure de la température, repose principalement sur quatre critères :

- Elles doivent être résolues.
- Les niveaux pompés $E_{J"}$ doivent couvrir une large gamme d'énergie afin d'obtenir une mesure la plus précise possible.
- Les niveaux pompés $E_{J"}$ doivent être peuplés dans la gamme de température de la flamme.
- Il est préférable qu'elles soient regroupées sur une gamme spectrale étroite afin de faciliter l'acquisition du spectre d'excitation.

En nous basant sur ces différents critères, nous avons sélectionner douze raies résolues couvrant un domaine énergétique compris entre 355 $cm^{-1}$ et 3841 $cm^{-1}$. Les données spectroscopiques nécessaires sont répertoriées dans le *Tableau C-2-* et le spectre d'excitation correspondant est représenté sur la *Figure C-3-*.

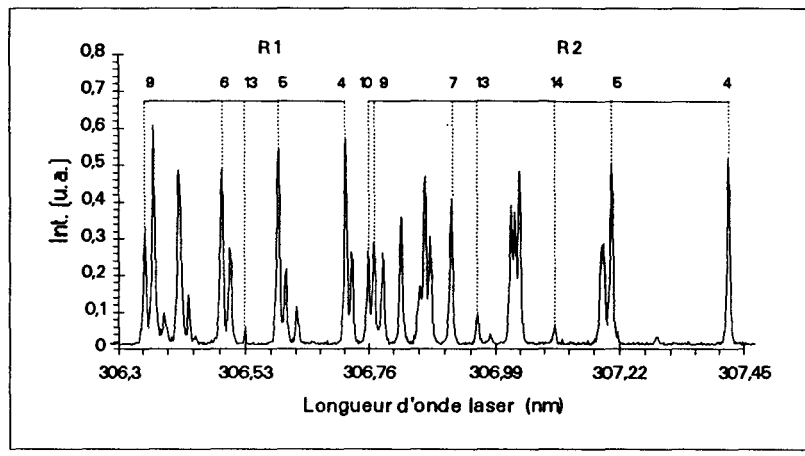



*Figure C-3- : Spectre d'excitation de la bande $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (0,0) du radical OH. Les raies indiquées sont celles utilisées pour les mesures de température.*

### *C-V-1-2- Dépendance du quenching avec le niveau excité.*

L'expression qui lie le signal de fluorescence à la température du milieu (39) est étroitement liée au taux de quenching électronique Q. Cette dépendance implique une correction de la mesure de la température si le processus collisionnel varie avec le niveau $E_{J'}$ peuplé lors de l'impulsion laser. De nombreux travaux ont mis en évidence cette dépendance du taux de quenching de OH dans son état électronique A $^2\Sigma^+$ avec le niveau rotationnel $E_{J'}$ (*JEFFRIES et Col. (1988)*; *CATTOLICA et MATAGA (1991)*).

Lors de l'acquisition des spectres d'excitation, le signal de fluorescence est mesuré au pic temporel, ce qui limite considérablement l'influence des processus collisionnels. Nous avons cependant mesuré le taux de quenching dans nos conditions expérimentales pour cinq transitions du radical OH à partir de la décroissance du signal de fluorescence. Les signaux ont été moyennés sur 1000 tirs puis stockés sous forme de fichiers sur le DSA avant d'être analysés. L'interprétation de la décroissance est effectuée à l'aide d'un logiciel qui sélectionne la zone temporelle comprise entre 10% et 90% de l'intensité maximale du signal, puis effectue une régression linéaire à partir de la relation (22).

L'évolution de Q avec $E_{J'}$ ainsi obtenue est représentée sur la *Figure C-4-*, et ne met pas en évidence une variation importante du taux de quenching électronique (6% de variation dans la gamme d'énergie $E_{J'}$ d'étude).

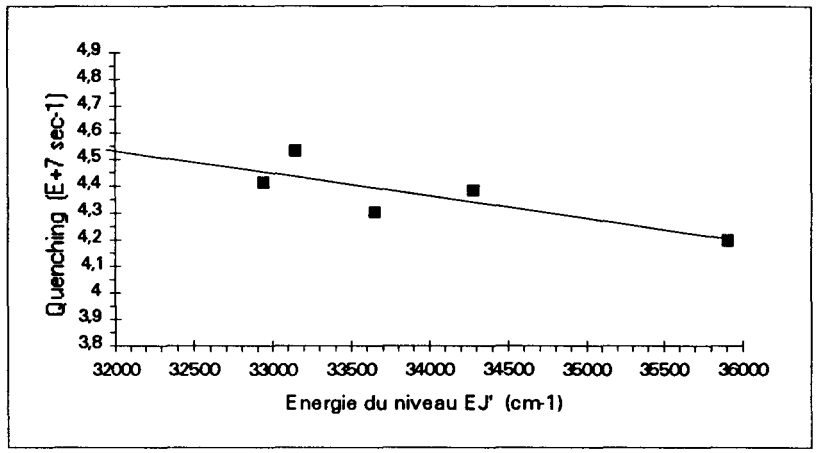



*Figure C-4- : Evolution du quenching de OH $A^2\Sigma^+$ (v'=0) en fonction de l'énergie du niveau $E_{J'}$ excité dans une flamme méthanol/air stoechiométrique stabilisée à 40 Torr.*

## C-V-2- Excitation de la bande vibrationnelle (1,0).

### *C-V-2-1- Sélection des transitions.*

Les critères justifiant le choix des transitions à exciter sont les mêmes que dans le cas de la (0,0). Les raies sélectionnées ainsi que leurs caractéristiques spectroscopiques sont répertoriées dans le *Tableau C-5-*. Le spectre d'excitation correspondant est représenté sur la *Figure C-6-*.

### *C-V-2-2- Choix de la bande collectée.*

Lors de l'excitation de la (1,0) des Transferts d'Energie Vibrationnelle (VET) peuplent le niveau v'=0. Ce transfert de population correspond à un processus collisionnel similaire aux Transferts d'Energie Rotationnelle (RET). Ces VET conduisent à la présence de deux bandes vibrationnelles sur le spectre de fluorescence : la (0,0) et la (1,1) (*Figure C-7-*). Un choix doit donc être fait sur le mode d'analyse du signal de fluorescence à adopter : soit on mesure séparément le signal issu de la (0,0) et de la (1,1), soit on collecte l'ensemble de ces deux bandes.

| Raie | N'' | J'' | $E_{J''}(cm^{-1})$ | N' | J' | λ(nm) | $B_{J''J'}$ | $\sum A_{ij}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_1(1)$ | 1 | 1.5 | 0 | 0 | 0.5 | 282.17 | 251 | 965 |
| $P_1(2)$ | 2 | 2.5 | 83.72 | 1 | 1.5 | 282.58 | 225 | 960 |
| $R_2(1)$ | 1 | 0.5 | 126.45 | 2 | 1.5 | 282.49 | 144 | 963 |
| $R_2(2)$ | 2 | 1.5 | 187.75 | 3 | 2.5 | 282.13 | 153 | 955 |
| $R_2(5)$ | 5 | 4.5 | 608.19 | 6 | 5.5 | 281.65 | 183 | 924 |
| $R_1(7)$ | 7 | 7.5 | 1026.73 | 8 | 8.5 | 281.18 | 186 | 876 |
| $R_2(8)$ | 8 | 7.5 | 1367.62 | 9 | 8.5 | 281.64 | 199 | 873 |
| $R_1(8)$ | 8 | 8.5 | 1321.25 | 9 | 9.5 | 281.26 | 192 | 853 |
| $R_1(9)$ | 9 | 9.5 | 1650.80 | 10 | 10.5 | 281.38 | 197 | 830 |
| $R_2(10)$ | 10 | 9.5 | 2054.35 | 11 | 10.5 | 281.87 | 206 | 820 |
| $R_1(10)$ | 10 | 10.5 | 2015.04 | 11 | 11.5 | 281.53 | 201 | 799 |
| $R_2(11)$ | 11 | 10.5 | 2450.28 | 12 | 11.5 | 282.05 | 208 | 804 |
| $R_1(12)$ | 12 | 12.5 | 2846.09 | 13 | 13.5 | 281.98 | 207 | 750 |
| $R_2(13)$ | 13 | 12.5 | 3344.52 | 14 | 13.5 | 282.55 | 212 | 749 |
| $R_1(14)$ | 14 | 14.5 | 3810.76 | 15 | 15.5 | 282.61 | 211 | 687 |

*Tableau C-5- : Données spectroscopiques des transitions sélectionnées pour la mesure de la température à partir de l'excitation de la bande $A\,^2\Sigma^+ - X\,^2\Pi$ (1,0) du radical OH.*

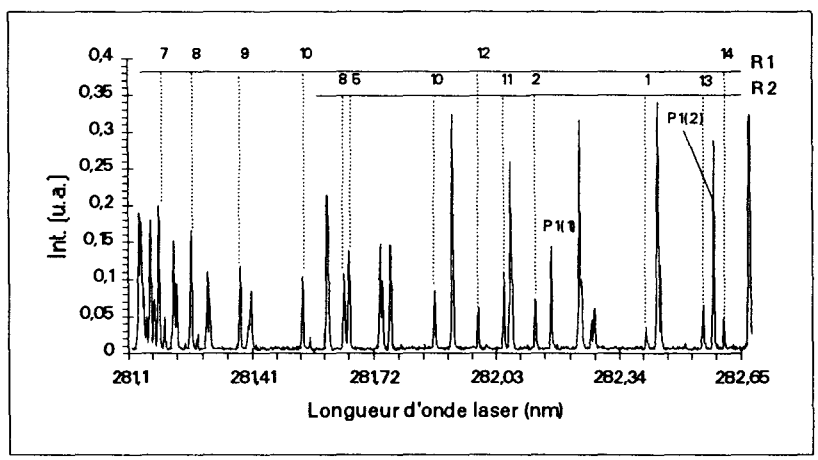



*Figure C-6- : Spectre d'excitation de la bande $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (1,0) du radical OH. Les raies indiquées sont celles utilisées pour les mesures de température*

*-(a)- Collection de la (1,1) :*

Cette option peut être envisagée si on travaille dans des conditions telles que les VET sont constants pour les différentes transitions sélectionnées pour la mesure de la température. Cependant, comme nous le verrons par la suite, ce processus collisionnel est fortement dépendant de l'énergie du niveau excité $E_{J'}$, même en

mesurant le signal de fluorescence au pic temporel. En effet, l'efficacité des VET diminue lorsque l'énergie du niveau excité augmente. Il serait donc possible de remédier au problème en excitant uniquement des niveaux rotationnels élevés. Cependant, de telles mesures nuiraient considérablement à la validité ainsi qu'à la sensibilité de la méthode. De plus, la bande passante doit être finement ajustée pour prendre en compte les ailes de la (1,1) tout en limitant l'influence de la (0,0).

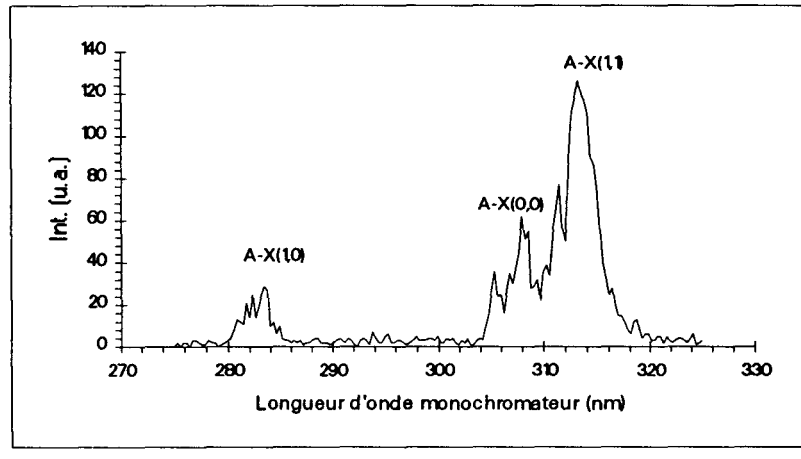



*Figure C-7- : Spectre de fluorescence suite à l'excitation de la bande $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$(1,0) de OH. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40 Torr.*

Malgré ces problèmes, des mesures de température entre 300K et 800K ont été réalisées en ne collectant que la bande vibrationnelle (1,1) dans un jet supersonique d'hydrogène (*MATAGA et CATTOLICA (1991)*). Le bon accord obtenu entre les valeurs expérimentales et les calculs numériques tente à prouver que cette procédure est fiable dans cette gamme de température.

*-(b)- Collection de la (0,0)+(1,1) :*

La collection large bande (0,0)+(1,1) implique la prise en compte de la bande vibrationnelle (0,0) dans le terme $\sum A_{J'J''}$. Or il est difficile d'effectuer cette prise en compte puisque d'une part la proportion de la population du niveau v'=1 qui subit les VET doit être estimée pour chacune des transitions excitées, et que d'autre part le niveau rotationnel J'(v'=0) peuplé par VET doit être déterminé par une analyse fine du spectre de fluorescence.

Il semble que la plupart des auteurs travaillant sur cette bande de collection, considérent implicitement l'influence des VET négligeable en ne prenant en compte que la somme des $A_{J''J'}$ correspondant à la bande vibrationnelle (1,1). Une étude

détaillée des VET et des collisions électroniques dans nos conditions expérimentales nous a permis d'examiner la validité de cette hypothèse.

### *C-V-2-3- Problèmes liés aux VET.*

Les sections efficaces de VET ont été déterminées pour différents partenaires de collision et différents $E_{J'}$ (v'=1) de OH peuplés par le laser dans une cellule à décharge à température ambiante (*COPELAND et Col. (1988)*). Les principales conclusions qui ressortent de ces travaux sont :

➢ Les partenaires de collision peuvent être classés en trois catégories distinctes : la première comprend les espèces polaires telles que l'eau, qui sont efficaces pour le quenching électronique mais quasi-inexistantes pour les VET. La seconde catégorie regroupe les espèces dont la section efficace de collision est similaire pour les processus de quenching et de VET ($CO_2$ et $CH_4$ par exemple). Enfin le troisième groupe correspond aux composés qui sont de très mauvais partenaires au niveau du quenching, mais très efficaces pour les VET ($N_2$).

➢ La principale similarité entre la relaxation collisionnelle et les VET est qu'ils sont tous deux dépendants du niveau $E_{J'}$ peuplé lors de l'impulsion laser. Plus l'énergie du niveau excité $E_{J'}$ est élevée, moins les collisions seront efficaces. Cependant, il s'avère que dans le cas des VET cette tendance dépend également du type de partenaire de collision.

➢ La troisième remarque que l'on peut faire concerne la redistribution rotationnelle de la population sur le niveau peuplé par VET. Même si aucune règle précise n'est établie, il ressort des différents travaux qui ont été effectués que cette redistribution correspond à une distribution thermique de la population, indépendante du niveau J'(v'=1) initialement peuplé, et correspondant à une température supérieure à celle du milieu. Notons cependant que ces constations sont certainement affectées par les RET se produisant sur le niveau v'=0.

Nous avons voulu estimer l'importance des VET se produisant dans la flamme de méthanol suite à l'excitation d'une transition rovibronique de la bande vibrationnelle (1,0) du radical OH dans la flamme de méthanol. Les conclusions de cette étude pourront être extrapolées aux flammes de méthane dont l'environnement chimique est similaire. Pour chaque mesure, nous avons intégré spectralement les bandes de

fluorescence (0,0) et (1,1). La population des niveaux v'=1 et v'=0 a été déduite de ces mesures en considérant un coefficient d'émission moyen pour chaque bande.

Deux séries d'acquisitions différentes ont été effectuées dans la flamme de méthanol. Dans la première, le signal de fluorescence a été mesuré au pic temporel afin de limiter l'effet des VET. Dans la seconde, la mesure a consisté à intégrer temporellement le signal de fluorescence permettant la prise en compte des VET. Les résultats obtenus pour plusieurs des transitions répertoriées dans le *Tableau C-5-* sont représentés sur la *Figure C-8-*. Cette figure fait ressortir l'évolution du processus collisionnel attendu, c'est à dire une augmentation des VET lorsque l'énergie du niveau J' diminue. On peut faire une seconde remarque concernant le comportement des deux séries de mesures avec le niveau excité $E_{J'}$ : même si la deuxième série de mesure génère des VET plus conséquents, il est intéressant de noter que même en mesurant le signal de fluorescence au pic temporel, les VET ont le temps d'agir et de peupler le niveau vibrationnel v'=0 de façon significative (10% à 15% de la population se trouvant sur le niveau v'=1 est transférée sur le niveau v'=0).

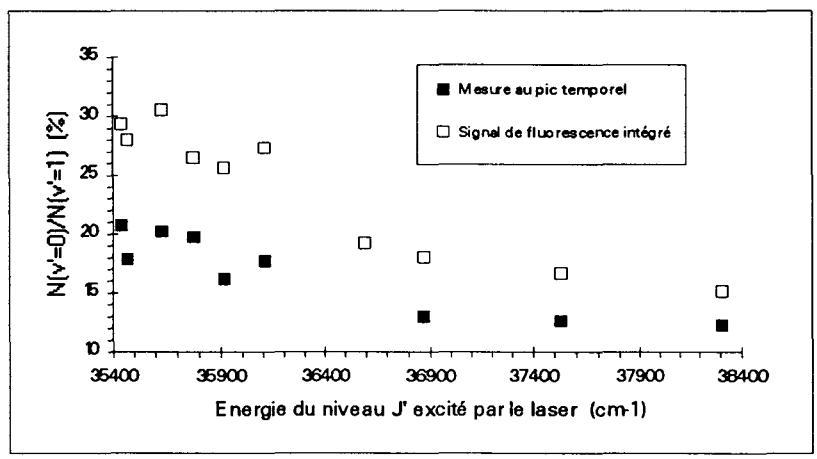



*Figure C-8- : Importance des VET en fonction du niveau excité et du type de mesure. Flamme $CH_3OH/O_2/N_2$ - p=40 Torr - Φ=1.0 - Gaz brûlés.*

*SMITH et CROSLEY (1983)* ont effectué des mesures similaires dans une flamme méthane/air stabilisée à pression atmosphérique. Dans leurs conditions expérimentales, les VET sont loin d'être négligeables, puisqu'ils ont mesuré des rapports de population $N_0/N_1$ proches de 70%, contre un maximum de seulement 20% dans nos conditions expérimentales. Comme tout processus collisionnel, les VET, mais également les RET, deviennent conséquents lorsque l'on travaille à haute pression.

### *C-V-2-4- Dépendance du quenching avec le niveau excité.*

La dépendance du taux de quenching Q avec le niveau $E_{J'}$ peuplé lors de l'impulsion laser semble être beaucoup plus marquée pour le niveau vibrationnel v'=1 que pour le niveau v'=0 (*KÖLLNER et Col. (1990)*). Cependant certains auteurs travaillant sur la (1,0), n'ont pas corrigé leurs mesures de température estimant que ces variations restaient malgré tout négligeables (*LAWITZKI et Col. (1989)*).

Comme lors de l'excitation de la bande (0,0), nous avons étudié l'importance des variations de Q avec $E_{J'}$ dans notre flamme de référence méthanol/air stabilisée à 40 Torr. Selon la procédure décrite précédemment, nous avons excité différentes transitions du radical OH et mesuré le taux de quenching correspondant à partir de la décroissance du signal de fluorescence. Ces mesures ont été réalisées à deux positions différentes dans la flamme, et donc pour deux températures différentes. Les résultats que nous avons obtenus en collectant le signal de fluorescence en large bande sont regroupés sur la *Figure C-9-*.

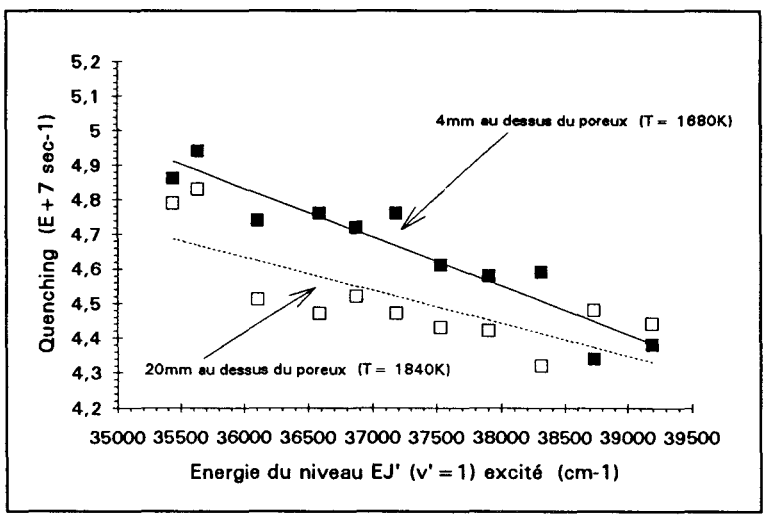



*Figure C-9- : Evolution du quenching de OH A $^2\Sigma^+$ (v'=1) en fonction de l'énergie du niveau $E_{J'}$ excité et de la température dans la flamme $CH_3OH/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40Torr.*

Pour les deux températures, on observe une dépendance du quenching global de OH $A^2\Sigma^+$ avec l'énergie $E_{J'}$ du niveau excité. Lorsque N' varie de 0 (J'=0.5) à 15 (J'=15.5), le taux de quenching à 1840K diminue de 7.5% contre 10.8% à 1680K. A titre de comparaison, *JEFFRIES et Col. (1988)* ont observé dans plusieurs flamme d'hydrogène stabilisées à 7 Torr une diminution du quenching de 13% à 1910K et de 13.7% à 1670K entre les niveaux rotationnels N'=3 et N'=16.

Dans une flamme d'hydrogène stabilisée à 38 Torr, *CATTOLICA et MATAGA (1991)* observent une diminution de près de 22% à 1075K entre les niveaux N'=4 et N'=11. Dans une cellule à température ambiante, *CLEVELAND et WIESENFELD (1988)* ont mis en évidence une forte diminution du taux de quenching de OH A $^2\Sigma^+$ (v'=1) avec $H_20$ comme unique partenaire, atteignant 32% pour 0<N'<12.

D'une manière générale, nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature. Le fait que notre évolution avec $E_{J'}$ soit moins marquée que celles que l'on trouve dans la littérature peut s'expliquer simplement par un environnement chimique du radical OH différent. Les trois articles que nous avons cités privilégient l'eau comme principal partenaire de collision, alors que dans nos conditions expérimentales cette espèce ne représente pas plus de 20% en fraction molaire.

### C-V-3- Comparaison des températures obtenues avec les deux schémas d'excitation.

Compte-tenu des analyses précédentes, les mesures de température ont été réalisées en adoptant les conditions suivantes :

➢ Dans le cas de l'excitation de la bande $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (1,0) du radical OH, la fluorescence est collectée sur les bandes (1,1) et (0,0). Dans nos conditions de flamme, la proportion de la population transférée par VET du niveau vibrationnel v'=1 vers le niveau v'=0 a été estimée à 15%. Compte-tenu des incertitudes liées à la détermination des VET pour chacune des transitions excitées, et de la faible (mais non négligeable) population transférée, nous n'avons considéré que l'émission de fluorescence en provenance de v'=1 pour le calcul des $\Sigma A_{J''J'}$. En ce qui concerne la correction de température, nous avons également négligé le processus de "Trapping" affectant la bande (0,0). Par contre, la correction due à l'absorption laser a été prise en compte et atteint +10 K dans les gaz brûlés de la flamme de méthanol.

➢ Dans le cas de l'excitation de la bande $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (0,0) du radical OH, la correction due au "Trapping" et à l'absorption laser a été calculée. Elle atteint -40K dans les gaz brûlés de la flamme de méthanol.

➢ Dans les deux cas, les mesures du signal de fluorescence ont été effectuées au maximum du signal de temporel pour limiter la dépendance du quenching et des VET avec le niveau rotationnel excité sur la mesure de la température.

➢ L'énergie du laser a été mesurée après la traversée du faisceau dans la flamme. Cette caractéristique expérimentale limite considérablement la correction de température à apporter du fait d'une compensation partielle entre les processus de "Trapping" et d'absorption laser.

La comparaison des profils de température corrigés obtenus selon les deux schémas d'excitation du radical OH est représentée sur la *Figure C-10-*.

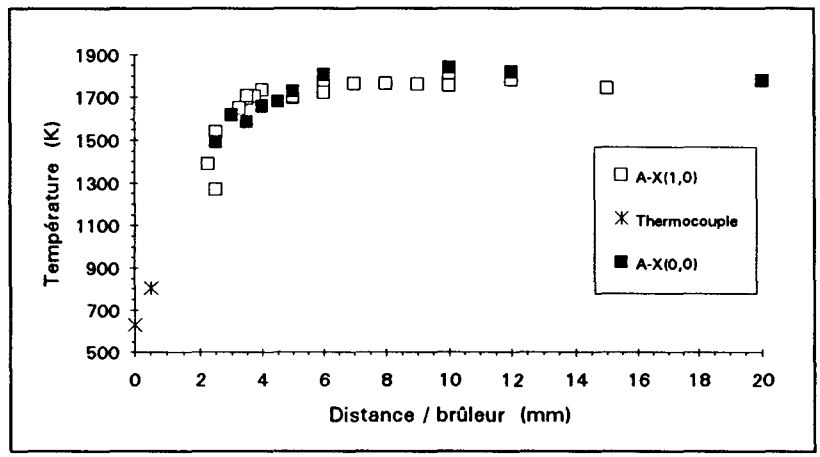



*Figure C-10- : Comparaison des température obtenus par excitation des bandes (1,0) et (0,0). Les températures correspondant à la (0,0) sont corrigés du "trapping". Flamme $CH_3OH/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40 Torr.*

Etant donné le bon accord des températures obtenu avec les deux schémas d'excitation du radical OH, on peut considérer que les hypothèses formulées ainsi que la méthode de correction sont validées. Cette dernière est relativement peu importante dans nos conditions de flamme car la concentration du radical OH est faible.

Dans des conditions de pression plus élevérs, ces corrections peuvent être beaucoup plus importantes. Ainsi, nous avons simulé les corrections de température sur une gamme étendue de concentrations de OH et de températures, en considérant une flamme de 6cm de diamètre (*DESGROUX et Col. (1995)*). Pour les deux types d'excitation, les corrections à apporter sont représentées sur la *Figure C-11-*. Typiquement, dans les flammes atmosphériques, les corrections de température peuvent atteindre plus de 100K lorsque l'on travaille sur la bande (0,0).

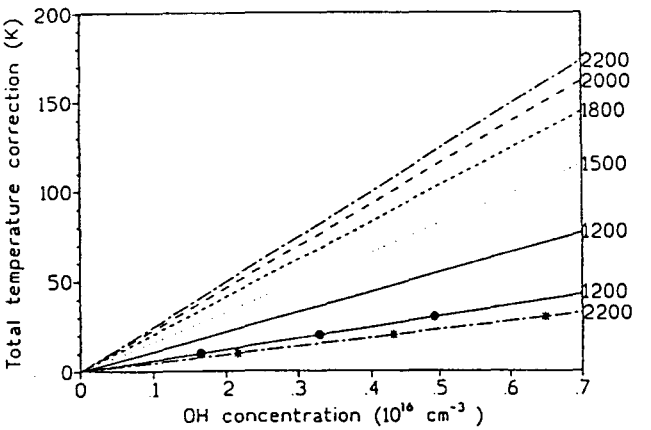



*Figure C-11- : Correction à apporter aux mesures de température pour tenir compte des processus de trapping et d'absorption laser pour les deux schémas d'excitation de OH en fonction de la concentration de OH et pour un diamètre de brûleur de 6cm (DESGROUX et Col. (1995)).*

## C-VI- PROFILS DE TEMPERATURE DES FLAMMES DE METHANE

Dans notre étude, nous avons opté pour l'excitation du système $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (1,0) du radical OH. Des mesures fiables ont pu être réalisées à basse température, et jusqu'à 600K dans le cas de la flamme pauvre où le gradient de température, moins accentué, est mieux résolu (*Figure C-12-*). Cette flamme présente également un important décollement du front de flamme qui traduit un problème d'instabilité. La reproductibilité des points expérimentaux est excellente pour les trois flammes. De plus, les mesures effectuées à l'aide d'un thermocouple Chromel/Alumel permettent de faire le lien entre le poreux et les mesures par FIL. Les profils expérimentaux de température des flammes $CH_4/O_2/N_2$ stabilisées à 40 Torr et de richesses $\Phi$=0.80, $\Phi$ =0.99 et $\Phi$=1.19 sont représentés respectivement sur les *Figure C-12-*, *Figure C-13-* et *Figure C-14-*. Les profils lissés établis à partir des points expérimentaux seront utilisés comme variable d'entrée lors des calculs de modélisation.

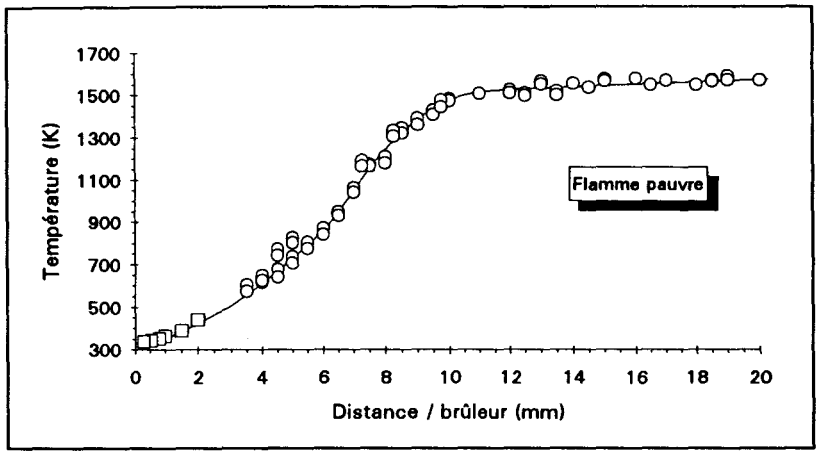



*Figure C-12- : Profil de température expérimental de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P=40 Torr. Les symboles représentent les mesures expérimentales par FIL (ronds) et par thermocouple (carrés). Le trait plein correspond au profil lissé.*

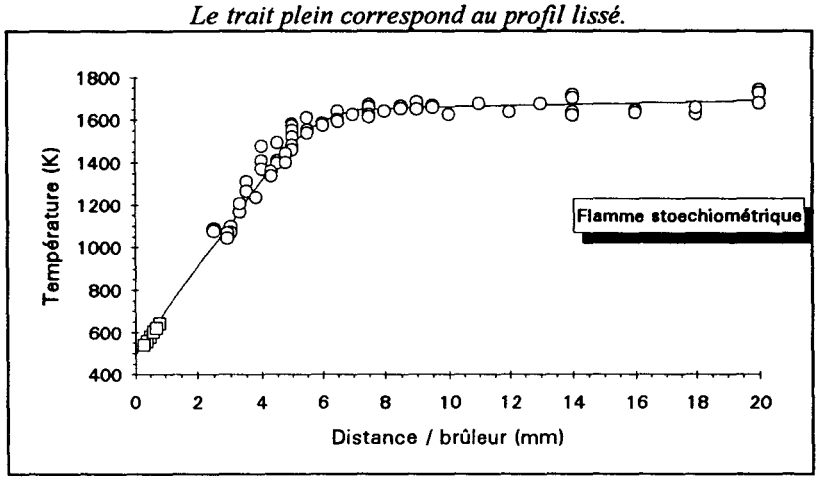



*Figure C-13- : Profil de température expérimental de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40 Torr. Les symboles représentent les mesures expérimentales par FIL (ronds) et par thermocouple (carrés). Le trait plein correspond au profil lissé.*

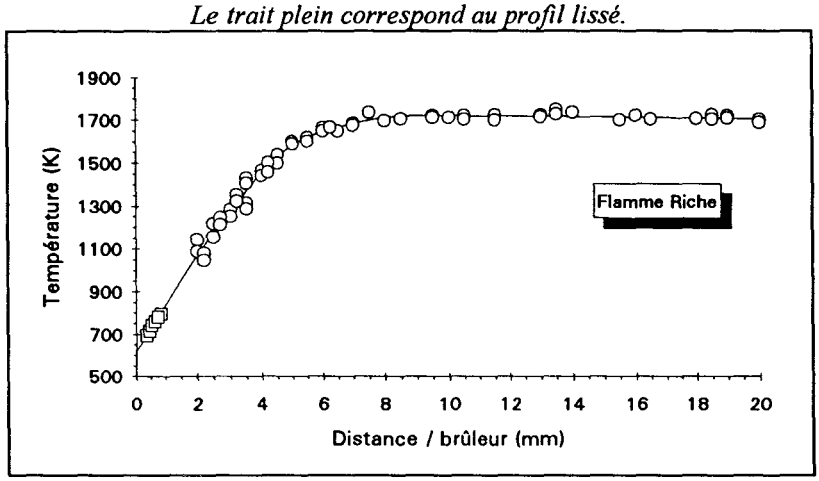



*Figure C-14- : Profil de température expérimental de la flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.2 - P=40 Torr. Les symboles représentent les mesures expérimentales par FIL (ronds) et par thermocouple (carrés). Le trait plein correspond au profil lissé utilisé.*

# PARTIE D :
# *Effets photochimiques induits lors des mesures par FIL à 2 photons*

# PARTIE D :
## *Effets photochimiques induits lors des mesures par FIL à 2 photons*

**D-I- EFFETS PHOTOCHIMIQUES ET INTERFERENCES OBSERVES DANS LA LITTERATURE** 101

**D-II- MISES EN EVIDENCE DE CES EFFETS PERTURBATEURS** 103

D-II-1- Vérification de l'ordre n du processus. 103
D-II-2- Analyse de spectres de fluorescence. 105
D-II-3- Analyse de spectres d'excitation. 105

**D-III- EFFETS PHOTOCHIMIQUES ET INTERFERENCES LORS DE LA MESURE DE H** 105

D-III-1- Schéma d'excitation de H. 105
D-III-2- Vérification de l'ordre n du processus laser. 107
D-III-3- Profils de H avec différentes énergies laser. 110
D-III-4- Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence. 112
*D-III-4-1- Interférence avec $O_2$.* 113
*D-III-4-2- Origine des bandes de CH.* 113
*D-III-4-3- Interférence avec la transition Balmer Hβ de H.* 117

**D-IV- EFFETS PHOTOCHIMIQUES ET INTERFERENCES LORS DE LA MESURE DE O** 118

D-IV-1- Schéma d'excitation de O. 118
D-IV-2- Vérification de l'ordre n du processus laser. 118
D-IV-3- Comparaison des profils de O obtenus par excitation de chacune des trois composantes de la transition. 120
D-IV-4- Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence. 121
*D-IV-4-1- Origine des raies de $O_2$.* 123
*D-IV-4-2- Interférences avec NO.* 127
*D-IV-4-3- Effet RAMAN.* 127

**D-V-CONCLUSIONS** 129

BU LILLE

L'utilisation de longueurs d'onde appartenant à l'UV lointain pour la détection des espèces O, H, CO et NO par FIL, ainsi que l'utilisation d'énergies laser particulièrement intenses pour la FIL à deux photons, demande une grande prudence lors des mesures expérimentales. Afin de conserver l'aspect non intrusif de la méthode d'analyse mais également sa très grande sensibilité, il est nécessaire d'établir un compromis dans le choix des différents paramètres expérimentaux.

## D-I- EFFETS PHOTOCHIMIQUES ET INTERFERENCES OBSERVES DANS LA LITTERATURE

Avant l'utilisation de longueurs d'onde appartenant à l'UV lointain pour la détection des espèces atomiques en combustion, très peu d'articles ont été consacrés aux effets photochimiques induits par l'utilisation d'impulsions lasers très énergétiques. ALDEN est le premier à avoir dénoncé les risques de perturbation liés à l'utilisation de hautes énergies laser (*ALDEN et Col. (1982)*). En mettant au point une méthode de mesure simultanée de OH et de $C_2$ par FIL dans une flamme $C_2H_2/O_2$, il a mis en évidence une production de $C_2$ à partir de la photolyse de $C_2H_2$ induite par un faisceau laser à 282nm de 20mJ.

C'est toujours ALDEN qui en 1984 a une nouvelle fois mis en évidence la production photolytique de $C_2$ dans des conditions différentes (*ALDEN et Col. (1984a)*). Lors de l'excitation de CO dans une cellule par absorption simultanée de deux photons à 230nm, le spectre de fluorescence comportait des raies appartenant à la bande de Swan de $C_2$ entre 400 nm et 700 nm. L'utilisation de quelques mJ a suffi pour créer artificiellement du $C_2$.

L'important développement de la technique de la FIL à deux photons a incité les auteurs depuis une dizaine d'années à se pencher sur les effets éventuels liés à l'utilisation de basses longueurs d'onde et d'importantes énergies laser. Dans le

*Tableau D-1-*, nous avons répertorié les principaux problèmes rencontrés lors de la mesure des espèces atomiques O et H par FIL à deux photons dans la littérature.

| Espèce | Phénomène observé | Mise en évidence | Milieu d'étude | Référence |
|---|---|---|---|---|
| **H** | Pré-dissociation $H_2O$ monophotonique | ordre du processus n>2 Production de OH | $H_2/O_2/Ar$ P atm. | [1] |
| **H** | Excitation + rapide pré-dissociation de $O_2$ | Fluorescence de $O_2$ | $H_2/O_2/Ar$ P atm. | [1] |
| **H** | Transferts d'énergie H/OH et H/$H_2O$ | Emission de OH excité | $H_2/O_2/Ar$ 35 Torr | [2] |
| **H** | Emission stimulée | Visualisation du 656nm dans l'axe laser | $H_2/O_2/Ar$ 72 Torr | [3] |
| **O** | Transfert d'énergie O/OH | Emission de OH excité | $H_2/O_2/N_2$ P atm. | [4] |
| **O** | Transfert d'énergie O/H | Emission de H excité | $CH_4/N_2O/N_2$ P atm. | [5] |
| **O** | Photodissociation de $O_2$ | ordre du processus n>2 | $H_2/O_2/Ar$ 72 Torr | [6] |
| **O** | Effet Raman | Visualisation raies Raman de majoritaires | $C_2H_6/O_2/N_2$ P atm. | [7] |
| **O** | Interférences $O/O_2/NO$ | Visualisation fluorescence $O_2$ et NO | $H_2/O_2/N_2$ P atm. | [4] |
| **O** | Emission stimulée | Visualisation du 845nm et du 777nm dans l'axe laser | $H_2/O_2$ 15 Torr | [8] |

*Tableau D-1- : Effets photochimiques et interférences mis en évidence dans le littérature*

[1] : *GOLDSMITH (1986)*
[2] : *GOLDSMITH (1990)*
[3] : *GOLDSMITH (1989a)*
[4] : *WYSONG et Col. (1989)*
[5] : *MIZIOLECK et DEWILDE (1984)*
[6] : *GOLDSMITH (1987)*
[7] : *REISEL et Col. (1993b)*
[8] : *ALDEN et Col (1989)*

La présence d'effets photochimiques ou d'interférence lors de la détection d'espèces réactives est gênante puisqu'ils perturbent nécessairement le milieu d'étude, et par conséquent la mesure expérimentale. Les effets photochimiques tels que la pré-dissociation de l'eau ou la photodissociation de l'oxygène moléculaire, s'accompagnent par une création artificielle d'atomes O et de radicaux OH augmentant artificiellement la quantité réelle de ces espèces dans la flamme.

D'autres interférences telles que l'excitation simultanée de plusieurs espèces, ou encore la présence d'effets Raman, se traduisent expérimentalement par une perte d'intensité laser dans le volume de mesure, et donc par une diminution du signal de fluorescence collecté. De même, les nombreux transferts d'énergie entre atomes excités et espèces stables ou radicalaires, entraînent systématiquement un dépeuplement du niveau excité et donc une sous-estimation de la quantité réelle de l'atome présente dans le milieu.

## D-II- MISES EN EVIDENCE DE CES EFFETS PERTURBATEURS

La présence d'effets photochimiques et d'interférences peuvent être mis en évidence, voire identifiés, par différents moyens :

- Vérification de l'ordre n du processus correspondant au nombre de photons impliqués.
- Acquisition et analyse de spectres de fluorescence.
- Acquisition et analyse de spectres d'excitation.

### D-II-1- Vérification de l'ordre n du processus.

Le flux de fluorescence collecté $\varphi$ dans le cas de la FIL à deux photons (30), est directement proportionnel à la population totale $N_0$ de l'espèce étudiée, ainsi qu'à la probabilité d'absorption simultanée de deux photons $W_{13}$ par cette même espèce. Or $W_{13}$ est directement proportionnelle à l'intensité laser au carré (24), on a donc :

$$\varphi \propto N_0 \frac{W_{13}}{K} \propto N_0 \frac{(I_{laser})^2}{K} \qquad (44)$$

Avec : $K=(A+Q+W_{3i})\approx Q$

L'évolution quadratique du flux de fluorescence en fonction de l'énergie laser se traduit par l'obtention d'une droite $Log(\varphi)=f(Log(I_{laser}))$ de pente 2, ceci en dehors de tout processus parasite photochimique (Cf relation 46).

Considérons maintenant que le niveau inférieur $E_1$ de l'espèce est fortement peuplé par la photodissociation d'une seconde espèce P durant l'impulsion laser. C'est le cas par exemple de la photodissociation de l'eau qui produit de l'hydrogène atomique (*GOLDSMITH (1986)*). La production photolytique de l'espèce $N_1$ est déduite de :

$$\frac{dN_1}{dt} = N_P W_P \qquad (45)$$

Où $W_p$ est le taux de photodissociation de l'espèce p.

L'augmentation artificielle de $N_1$ qui en résulte se traduit par une population excitée anormalement élevée. En considérant Wp proportionnel à $I_{laser}$ (processus mono-photonique) et en supposant la population Np constante durant l'impulsion laser, on en déduit une variation de φ proportionnelle au cube de l'intensité laser, soit :

$$\varphi \propto N_0 \frac{(I_{laser})^3}{K} \qquad (46)$$

Dans ce cas, l'ordre n du processus sera égal à trois, mettant ainsi en évidence la production photolytique de l'espèce atomique.

Un raisonnement similaire peut être adopté pour interpréter le processus de photoionisation. Dans le cas d'une photoionisation importante de l'espèce atomique, le terme $W_{3i}$ devient prépondérant dans l'expression de K : $K=(A+Q+W_{3i})\approx W_{3i}$. L'expression de $W_{3i}$ est directement proportionnelle à $I_{laser}$ (25), et la relation (46) peut se mettre sous la forme (47), mettant en évidence un ordre n égal à 1 :

$$\varphi \propto N_0 \frac{W_{13}}{W_{3i}} \propto N_0 (I_{laser}) \qquad (47)$$

Les relations (46) et (47) sont bien sûr des cas limites appliqués à l'expression (44). L'établissement de cette relation supposait certaines hypothèses qui ne sont plus valables en toute rigueur dans les cas considérés.

Dans la réalité, la détermination expérimentale de l'ordre du processus peut donc conduire à trois possibilités :

➢ n<2 : Le signal de fluorescence est sous-estimé, ce qui signifie qu'on est en présence d'un processus de photoionisation, de saturation partielle de la transition excitée, voire d'émission stimulée.

➢ n=2 : Le processus est d'ordre deux, ce qui signifie, à priori, que l'impulsion laser n'induit pas d'effets photochimiques perturbant la mesure.

➢ n>2 : Dans le cas où l'ordre n est supérieur à deux, la quantité d'atomes mesurée est majorée par un processus parallèle à celui de l'excitation par absorption à deux photons. Cet effet perturbateur peut être une production artificielle de l'atome dans son état électronique fondamental par photolyse suite à l'absorption de un voire deux photons d'une autre espèce présente dans le milieu, ou un transfert d'énergie entre une espèce excitée et l'atome mesuré.

Cependant, des phénomènes de compensation sont possibles, conduisant à un ordre 2 alors qu'il se produit simultanément photoionisation et production artificielle de l'atome par exemple.

La vérification de l'ordre n du processus laser constitue un test nécessaire pour s'assurer de l'absence d'effets photolytiques, mais est insuffisant comme nous le montrerons par la suite.

### D-II-2- Analyse de spectres de fluorescence.

Effectuer l'acquisition d'un spectre de fluorescence consiste à conserver la longueur d'onde du laser fixe, et à analyser la répartition spectrale du signal de fluorescence. Il est ainsi possible de mettre en évidence la présence de signaux parasites ou de raies appartenant à une espèce autre que celle étudiée et permettre ainsi l'identification d'éventuels processus photolytiques.

### D-II-3- Analyse de spectres d'excitation.

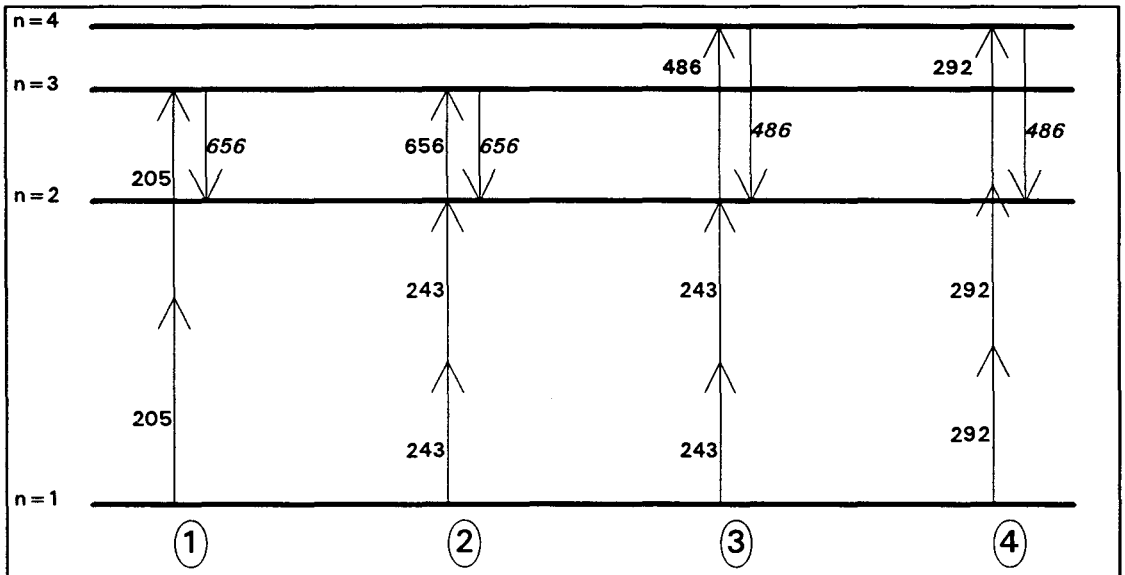
L'analyse d'un spectre d'excitation permet de vérifier si un processus est résonnant avec la longueur d'onde d'excitation de l'atome. On peut également ainsi visualiser la présence de transitions appartenant à d'autres espèces que celle mesurée dans la même gamme spectrale d'excitation.

## D-III- EFFETS PHOTOCHIMIQUES ET INTERFERENCES LORS DE LA MESURE DE H

### D-III-1- Schéma d'excitation de H.

Sur la *Figure D-2-*, nous avons représenté les principaux schémas d'excitation de H utilisés dans la littérature. Notre choix s'est porté sur l'excitation de la transition

n=1 → n=3 par absorption simultanée de deux photons à 205nm. Le signal de fluorescence est alors collecté à 656nm. Ce schéma direct a l'avantage de ne nécessiter qu'une source laser et de générer un signal de fluorescence plus intense que dans le cas d'un schéma à trois photons dans lesquels le terme $W_{13}$ est forcément beaucoup plus faible. Cependant la faible longueur d'onde utilisée peut laisser présager des interférences et effets photochimiques (*GOLDSMITH (1986)*). A noter que les schémas utilisant la longueur d'onde d'excitation de 243nm induisent également des perturbations photochimiques (*GOLDSMITH (1989a)*).




1) Excitation de la transition n=1→n=3 par absorption simultanée de deux photons à 205nm. Collection du signal de fluorescence issu de la transition n=3→n=2 Balmer Hα à 656nm (*LUCHT et Col, (1983)*; *MEIER et Col. (1990)*).

2) Excitation de la transition n=1→n=3 à deux étapes : absorption simultanée de deux photons à 243nm (transition n=1→n=2 : Lyman α) suivi de l'absorption d'un photon à 656nm. Collection du signal de fluorescence issu de la transition Balmer Hα (*GOLDSMITH (1989b)*).

3) Excitation de la transition n=1→n=4 à deux étapes : absorption simultanée de deux photons à 243nm suivi de l'absorption d'un photon à 486nm (transition n=2→n=4 Balmer β). Collection du signal de fluorescence issu de la transition Balmer β (*GOLDSMITH et LAURENDEAU (1990)*).

4) Excitation de la transition n=1→n=4 par absorption simultanée de trois photons à 292nm. Collection du signal de fluorescence issu de la transition Balmer β (*ALDEN et Col. (1984b)*; *GOLDSMITH (1988)*).

*Figure D-2- : Principaux schémas d'excitation multiphotonique de l'hydrogène atomique.*

Dans un premier temps les mesures de H ont été réalisées avec une énergie laser de 1 mJ (soit une densité d'énergie proche de $10^9$ W/cm$^2$) afin de d'améliorer la sensibilité de la méthode de détection de H, particulièrement dans la flamme pauvre.

## D-III-2- Vérification de l'ordre n du processus laser.

En utilisant la procédure décrite précédemment, nous avons déterminé le profil de l'ordre n du processus laser dans nos trois flammes. Un exemple de détermination d'ordre est représenté sur la *Figure D-3-*.

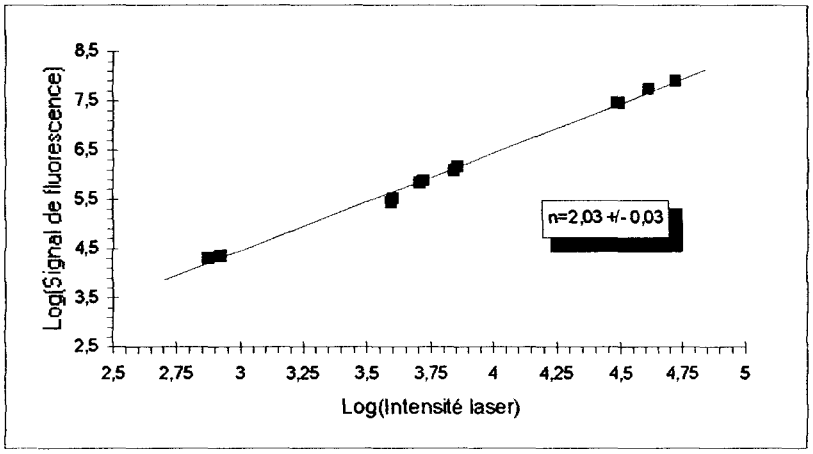



*Figure D-3- : Mesure de l'ordre du processus photonique dans les gaz brûlés de la flamme.*
*$CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$= 1.0 - P=40 Torr.*

La détermination de n a été effectuée en travaillant avec des énergies comprises entre 80 µJ et 1 mJ, soit un facteur d'atténuation de l'ordre de 12. Le signal de fluorescence a été moyenné sur 1000 tirs. L'énergie laser a été atténuée par interposition de densités optiques possédant un taux de transmission à 205nm de 80%, 50% et 10%.

Notre estimation expérimentale de n a été répétée pour différentes positions et pour chacune des trois flammes étudiées. Les mesures ont été limitées aux zones où l'hydrogène atomique est présent en quantité suffisamment importante pour pouvoir être détecté, notamment à basse énergie. Les profils de n ainsi obtenus sont représentés sur les *Figure D-4-*, *Figure D-5-* et *Figure D-6-*. Les flammes sont séparées en trois zones distinctes : les gaz frais (GF), la zone réactionnelle ou front de flamme (FF), et les gaz brûlés (GB).

D'une manière générale, la valeur de n est très proche de l'ordre 2 attendu dans la zone des gaz brûlés de chaque flamme, alors qu'elle est systématiquement supérieure à la valeur espérée dans le front de flamme et les gaz frais.

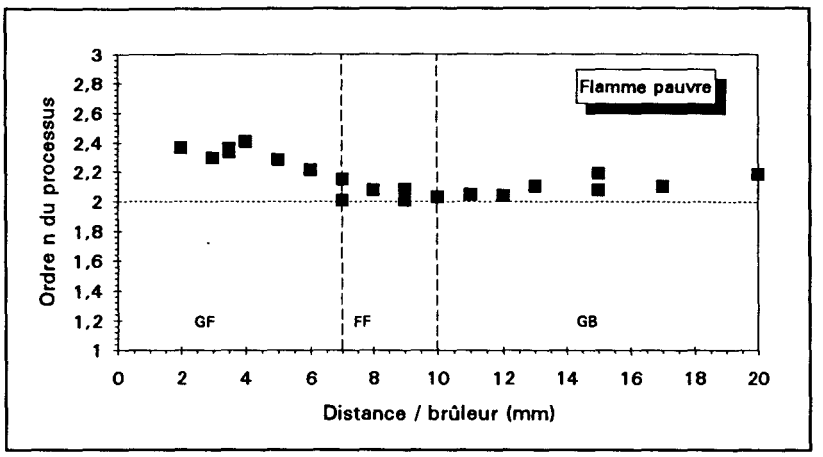



*Figure D-4- : Evolution de l'ordre du processus photonique en fonction de la distance au poreux.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P= 40 Torr.*

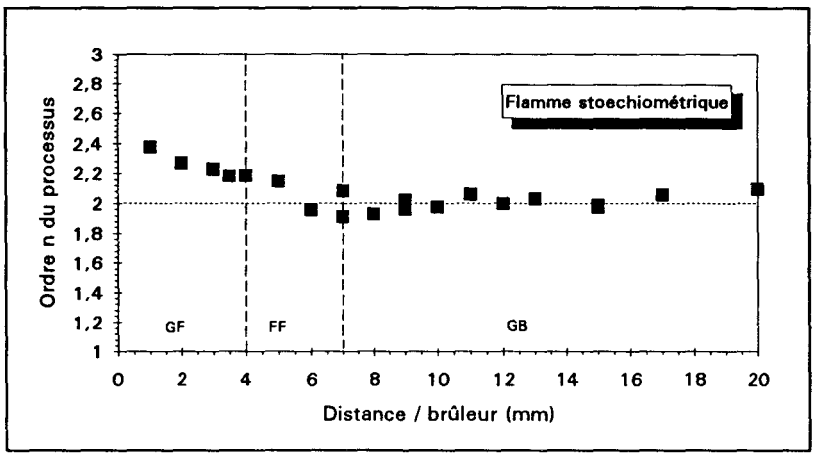



*Figure D-5- : Evolution de l'ordre du processus photonique en fonction de la distance au poreux.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P= 40 Torr.*

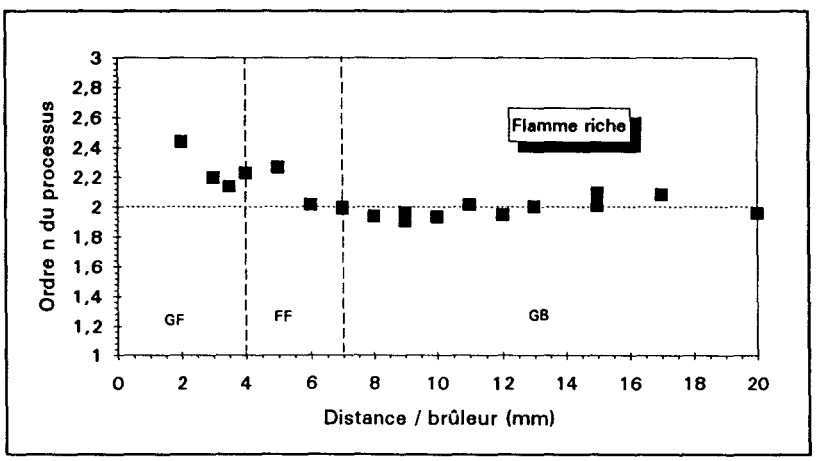



*Figure D-6- : Evolution de l'ordre du processus photonique en fonction de la distance au poreux.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.2 - P= 40 Torr.*

Nous avons estimé la précision des mesures de l'ordre de ± 3% dans les gaz brûlés et de ± 9% dans la zone des gaz frais en raison de la différence de concentration de l'espèce dans les différentes zones de la flamme. Ces incertitudes pourraient suffire à expliquer les légers écarts observés de n par rapport à 2. Cependant le comportement systématique de n>2 dans les gaz frais semble indiquer une légère production photolytique de H.

D'après les travaux de *GOLDSMITH (1986)*, $H_2O$ pourrait être le précurseur de ce processus. Son étude a porté sur des flammes $H_2/O_2$ de différentes richesses. La photolyse de l'eau autour de 205nm s'effectue selon le processus :

$$H_2O \rightarrow H + OH$$

Elle a été confirmée par la détection de OH par FIL. $H_2O$ se trouve vibrationnellement excitée aux températures de flamme, et absorbe la longueur d'onde d'excitation de H. La section efficace d'absorption de ces niveaux vibrationnels est 500 fois supérieure à celle de l'état fondamental (*ANDRESEN et Col. (1985)*). Cet effet photolytique est d'autant plus perturbateur que l'eau est en large excès par rapport à l'hydrogène atomique. Ainsi dans des conditions de flamme pauvre, *GOLDSMITH (1986)* a estimé l'ordre du processus multi-photonique à 2.8±0.2, alors qu'en condition de flamme riche l'ordre n'était pas affecté par la faible perturbation photochimique.

Pour *BITTNER et Col. (1988b)*, ce processus de photodissociation de l'eau conduisant à la formation d'atomes d'hydrogène doit être pris en compte dans les mesures lorsque n≥2.2. La quantité de H présente dans le milieu peut alors être due pour plus de 50% à la photodissociation de l'eau.

La production photolytique d'atomes d'hydrogène a également été mise en évidence à 243nm (*GOLDSMITH (1989b)*)

En mesurant H dans des flammes du type $C_2H_4/O_2/AR$ de différentes richesse et stabilisées à 72 Torr, *SALMON et LAURENDEAU (1988)* ont déterminé une valeur de n indépendante de $\Phi$ de l'ordre de 1.5. Une telle mesure signifie qu'on est en présence d'une saturation partielle de la transition ou que la photoionisation de l'état excité n'est plus négligeable. Cependant, en utilisant les mêmes caractéristiques d'impulsion laser dans une flamme d'hydrogène, les auteurs ont vérifié l'ordre quadratique. Pour expliquer la faible valeur de n obtenue dans la flamme d'hydrocarbure, *SALMON et LAURENDEAU (1988)* avancent l'hypothèse d'une

absorption possible du 205 nm par des espèces hydrocarbonées se trouvant dans la flamme.

### D-III-3- Profils de H avec différentes énergies laser.

L'analyse précédente n'a pas permis de mettre clairement en évidence la présence de mécanismes photochimiques perturbant nos mesures de H par FIL. Un autre test consiste à vérifier la concordance des profils de H obtenus avec différentes énergies laser. Les mesures ont été réalisées pour des énergies laser comprises entre 60µJ et 1.5mJ. Les profils après normalisation dans les gaz brûlés sont représentés sur la *Figure -D-7-*, *Figure D-8-* et *Figure D-9-*.

Deux critères doivent être considérés en vue d'évaluer d'éventuelles perturbations photochimiques au sein du milieu. Le premier concerne la forme et la position du gradient en fonction de l'énergie laser utilisée. Pour les trois richesses étudiées, on observe un décalage du gradient vers le poreux pour la densité d'énergie supérieure à $10^9$ $Wcm^{-2}$. De plus le gradient apparaît plus raide que lors de l'utilisation d'énergies plus basses. Ce phénomène peut s'expliquer par une production photochimique d'atomes dont le précurseur impose le gradient de son profil à celui de H. Cette constatation est en accord avec la tendance observée de l'ordre n, puisque pour les trois flammes, on avait mis en évidence une valeur de l'ordre systématiquement supérieure à deux, voire proche de 2.5. L'origine la plus probable de cet effet est la photolyse de molécules d'eau par absorption d'un photon à 205 nm.

Le second aspect concerne l'évolution du profil de H dans les gaz brûlés. Les profils attendus de H peuvent décroître dans cette zone jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Si le processus de photolyse est significatif, la forme des profils de l'espèce atomique devrait être similaire à celui de l'eau, c'est à dire relativement constant dans les gaz brûlés. Cette constatation n'apparaît pas évidente dans nos conditions de travail sauf peut être dans le cas de la flamme stoechiométrique (*Figure D-8-*). D'autre part, le comportement du signal de fluorescence de H avec $I_{laser}$ dans cette zone est strictement quadratique (*Figure D-4-, Figure D-5- et Figure D-6-*).

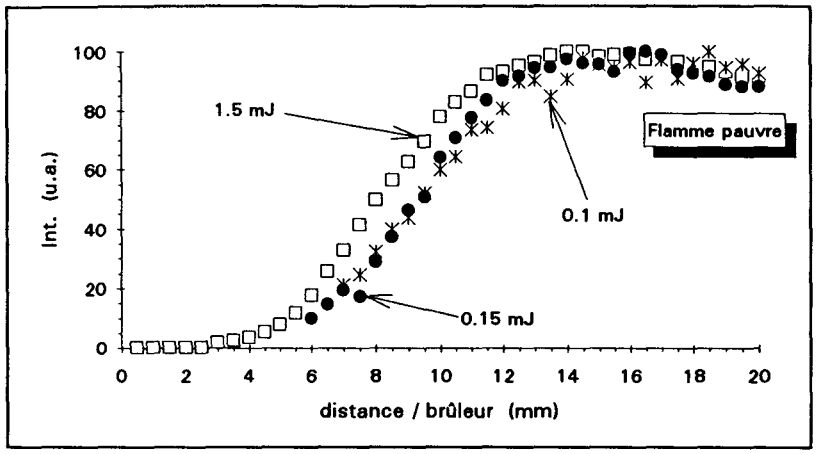



*Figure D-7- : Profils de l'hydrogène atomique pour différentes densités énergies laser.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P= 40 Torr.*

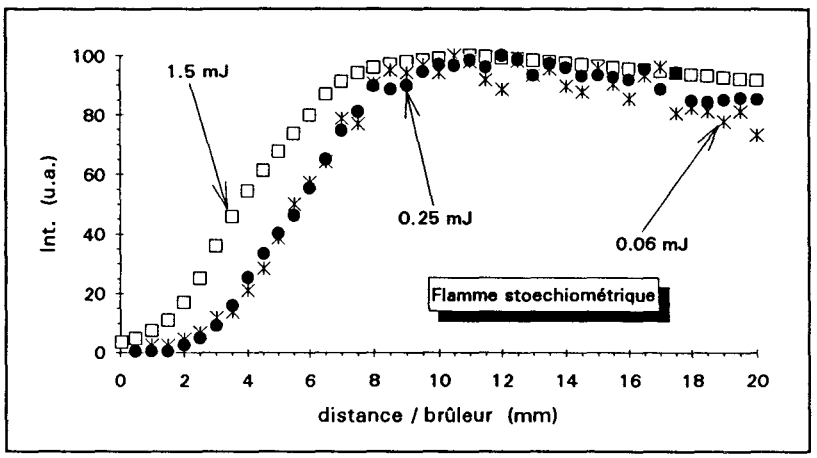



*Figure D-8- : Profils de l'hydrogène atomique pour différentes densités énergies laser.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P= 40 Torr.*

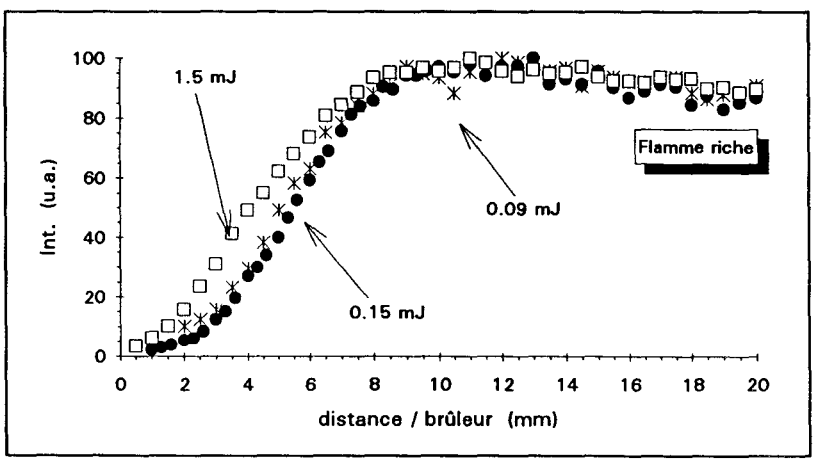



*Figure D-9- : Profils de l'hydrogène atomique pour différentes densités énergies laser.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.2 - P= 40 Torr.*

Ne disposant pas d'un second laser à colorant pour exciter OH, nous n'avons malheureusement pas pu effectuer les mêmes travaux que *GOLDSMITH (1986)* pour vérifier notre hypothèse de photolyse de l'eau dans le gradient du profil de H. Cependant cette supposition reste la plus probable.

Il est intéressant de noter que pour les trois flammes, les deux profils correspondant aux énergies les plus faibles se superposent parfaitement, ce qui signifie que dans cette gamme d'énergie (50 μJ<$I_{laser}$<250 μJ) la probable photolyse de l'eau devient insignifiante. Cette constatation nous permet de pouvoir définir l'énergie laser optimale à utiliser afin d'obtenir les profils de H naturellement présent dans la flamme.

## D-III-4- Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence.

Afin d'étudier plus en détail la modification du profil de l'hydrogène atomique dans la zone des gaz frais et du front de flamme, nous avons effectué un spectre de fluorescence (*Figure D-10-*) en calant la longueur d'onde du laser sur la transition n=1 →n=3 de H à 205nm.

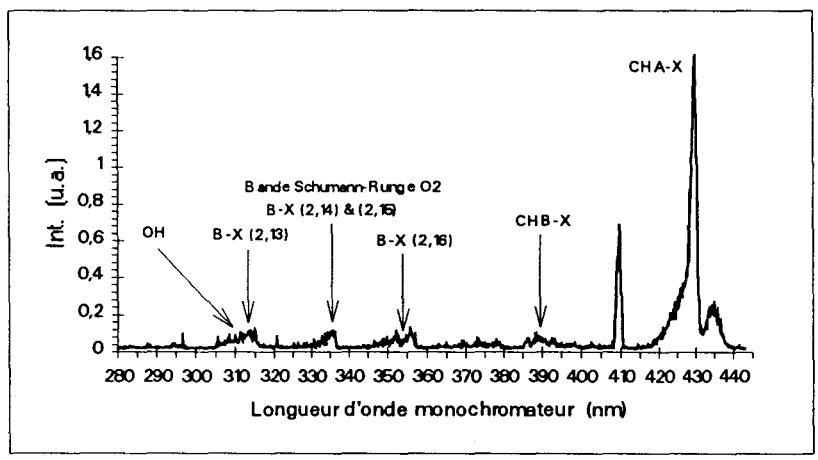



*Figure D-10- : Spectre de fluorescence en résonance avec H.*
*$CH_4/O_2/N_2$ - P=40 Torr - Φ=1.0 h=+5mm.*

Outre l'émission propre de OH à 315nm, et le second ordre du réseau du monochromateur à 410nm qui correspond à la longueur d'onde laser, on constate que le spectre est composé d'un certain nombre de raies inattendues. Elles ont été identifiées et leur influence sur le mesure de H a été étudiée dans ce qui suit.

### *D-III-4-1- Interférence avec $O_2$.*

Les raies à 313nm, 335nm et 355nm appartiennent à l'oxygène moléculaire et plus particulièrement à la bande de Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$. Les niveaux vibrationnels v">0 de l'état électronique fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de $O_2$ sont peuplés aux températures de flammes et peuvent être excités aux alentours de 205 nm comme a pu le mettre en évidence *GOLDSMITH (1986)* dans une flamme $H_2/O_2$ stabilisée à pression atmosphérique. Nous avons identifié les trois raies présentes sur le spectre comme appartenant respectivement aux bandes vibrationnelles B - X (2, 13), (2, 14) + (2, 15) et (2, 16) (*WYSONG et Col. (1989)*).

Le fait que l'oxygène moléculaire absorbe à la longueur d'onde d'excitation de l'hydrogène atomique laisse supposer une possible dissociation de cette molécule, conduisant à la formation de deux atomes O pouvant perturber la chimie locale de la flamme. Cependant, les réactions générées par cet excès d'oxygène atomique et pouvant induire une modification de la concentration des atomes d'hydrogène dans la flamme, sont trop lentes pour avoir une quelconque influence au moment de la mesure. Cette excitation simultanée de H et de $O_2$ ne peut donc être à l'origine d'une surproduction ou d'une consommation de H.

### *D-III-4-2- Origine des bandes de CH.*

Les raies observées à 390nm et 430nm sont caractéristiques des transitions électroniques $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$ et $A^2\Delta - X^2\Pi$ du radical CH. Elles sont non résonnantes avec l'excitation de H, présentes dans la gamme de longueur d'onde laser $202.6nm<\lambda<208.3nm$ (gamme spectrale accessible avec le cristal BBO) et pour les énergies utilisées comprises entre 60µJ et 1.5mJ. Aucun mécanisme spectroscopique d'excitation directe de CH à 205nm ne permet d'expliquer la présence de ces raies. Il est donc probable que le CH excité $A^2\Delta$ responsable de l'intense signal mesuré à 430nm provienne de la photodissociation d'une espèce hydrocarbonnée relativement abondante dans la flamme.

Dans la littérature, peu d'études ont été consacrées à la photolyse d'espèces hydrocarbonées. *ALDEN et Col. (1982)* en focalisant une énergie laser de 20 mJ à 282nm dans une flamme $C_2H_2/O_2$ ont observé la photodissociation de $C_2H_2$ menant à la formation de $C_2$. *MIZIOLECK et DEWILDE (1984)* ont observé la photodissociation du méthane dans un mélange réactif $CH_4/N_2O/O_2$ à température ambiante à 226nm.

L'origine du CH ($A^2\Delta$) électroniquement excité à 205nm a été étudiée en comparant son profil dans les différentes flammes avec celui du radical CH ($X^2\Pi$) dans son état fondamental obtenu par FIL à 430nm, ainsi que des espèces hydrocarbonnées $CH_3$, $CH_2$ et CH ($X^2\Pi$) obtenus par modélisation (modèle GRI-Mech1.2 présenté dans le *Partie E*). Tous les profils sont normalisés à leur maximum, et les résultats sont présentés sur les *Figure D-11-*, *Figure D-12-* et *Figure D-13-* pour les richesses respectives $\Phi$=0.8, $\Phi$=1.0 et $\Phi$=1.2.

On constate que les espèces hydrocarbonnées représentées présentes toutes un profil similaire. On remarquera le très bon accord entre le CH ($X^2\Pi$) modélisé et celui mesuré expérimentalement par FIL. Il est évident que le CH ($A^2\Delta$) induit à 205nm n'est pas issu du CH ($X^2\Pi$) présent naturellement dans la flamme. L'espèce qui apparaît être le précurseur le plus probable du fait de sa position et de la forme de son profil est $CH_3$. Le décalage observé dans le cas de la flamme pauvre (*Figure D-11-*) est lié à un problème de reproductibilité et de stabilité de la flamme entre les différentes phases de l'étude. L'hypothèse du précurseur $CH_3$ se trouve renforcée par le fait que c'est l'espèce hydrocarbonée qui est présente en plus grande quantité, ce qui pourrait expliquer l'intensité du signal issu de CH ($A^2\Delta$) mesuré en présence du 205nm.

Dans le *Tableau D-14-* nous avons comparé les intensités relatives au maximum des profils des cinq espèces représentées sur les *Figure D-11-*, *Figure D-12-* et *Figure D-13-*. Il ressort de cette analyse en fonction de la richesse que l'évolution de la quantité du CH mesuré à 205nm est relativement comparable à celle de $CH_3$ obtenue par calcul. Ceci renforce l'hypothèse d'une photodissociation du radical méthyle suite à son excitation par le faisceau à 205nm. Cette longueur d'onde appartient en effet à la bande d'absorption intense B $^2A'_1$-X $^2A''_2$ du radical méthyle. Le radical ainsi excité subit alors une forte prédissociation (*DANON et Col. (1982)*) le conduisant vers une cascade probable $CH_2 \rightarrow CH$.

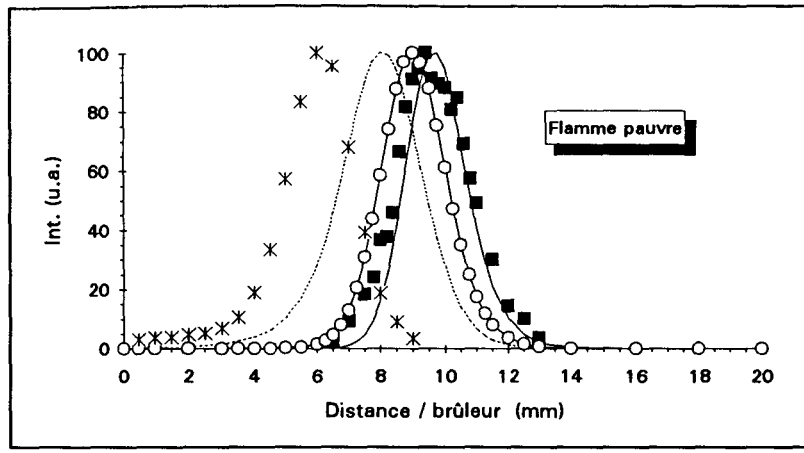



*Figure D-11- : Comparaison des profils de CH $A^2\Delta$ mesuré à 205nm (étoiles), $CH_3$ (pointillé), $CH_2$ (ronds) et CH (trait plein) modélisés, et de CH $X^2\Pi$ mesuré par FIL (carrés pleins).*

*$CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P=40 Torr.*

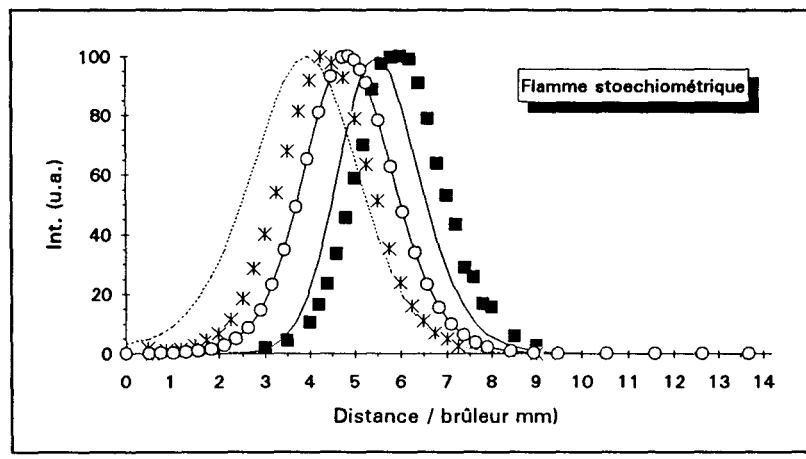



*Figure D-12- : Comparaison des profils de CH $A^2\Delta$ mesuré à 205nm (étoiles), $CH_3$ (pointillé), $CH_2$ (ronds) et CH (trait plein) modélisés, et de CH $X^2\Pi$ mesuré par FIL (carrés pleins).*

*$CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40 Torr.*

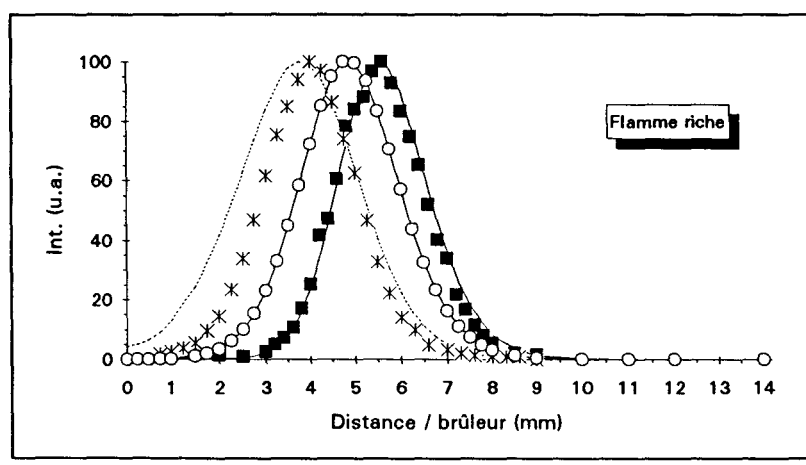



*Figure D-13- : Comparaison des profils de CH $A^2\Delta$ mesuré à 205nm (étoiles), $CH_3$ (pointillé), $CH_2$ (ronds) et CH (trait plein) modélisés, et de CH $X^2\Pi$ mesuré par FIL (carrés pleins).*

*$CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.2 - P=40 Torr.*

| | Φ=0.8 | | Φ=1.0 | | Φ=1.2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fraction molaire | | Fraction molaire | | Fraction molaire | |
| | (%) | normalisée | (%) | normalisée | (%) | normalisée |
| CH FIL | **18.95** | | **52.99** | | **100** | |
| CH modèle | 1.76 10-6 | **16.6** | 5.31 10-6 | **50.1** | 1.06 10-5 | **100** |
| $CH_2$ modèle | 2.15 10-5 | **39.4** | 3.61 10-5 | **66.2** | 5.45 10-5 | **100** |
| $CH_3$ modèle | 1.46 10-3 | **41.4** | 2.19 10-3 | **60.8** | 3.60 10-3 | **100** |
| CH 205nm | **33.2** | | **60.0** | | **100** | |

*Tableau D-14- : Comparaison de l'évolution de la concentration de $CH_3$ (calc.), $CH_2$ (calc.), CH (calc.), CH $X^2\Pi$ (FIL) et CH $A^2\Delta$ (205nm) en fonction de la richesse de la flamme de méthane.*

Afin de consolider notre hypothèse, nous avons comparé les profils de $CH_3$ obtenus par Impact Electroniqe (IE) avec celui de CH ($A^2\Delta$) mesuré à 205nm. L'étude a été réalisée dans une flamme similaire stabilisée sur un second poreux couplé à une technique de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse (*CRUNELLE (1995)*). L'enceinte est équipée d'accès optiques permettant la focalisation du faisceau laser à 205nm dans la flamme et la détection de la fluorescence. La perturbation introduite par la présence de la sonde de prélèvement a été prise en compte selon la procédure décrite par *DESGROUX et Col. (1994)*. Cette technique consiste à faire coïncider le volume effectivement prélevé par la sonde avec le volume de mesure laser en comparant les profils d'espèces détectées selon les deux techniques (FIL et spectroscopie de masse). La coïncidence est supposée obtenue lorsque, par ajustements successifs de la distance entre l'orifice de la sonde et le volume laser focalisé, on observe une superposition des profils. L'espèce choisie pour l'ajustement a été l'atome d'hydrogène excité à 205nm. L'observation du CH ($A^2\Delta$) mesuré à 205nm a donc été réalisée sans aucune modification de l'optique de focalisation.

Un exemple de comparaison est représenté sur la *Figure D-15-*. Les profils ont été normalisés au pic. L'excellent accord entre les profils de $CH_3$ et de CH ($A^2\Delta$) confirme l'existence d'un mécanisme de photodissociation du radical methyle conduisant à la formation de CH dans son premier état excité. Le mécanisme spectroscopique impliqué n'a pas encore été défini.

La mesure de $CH_3$ déduite de la détection de CH ($A^2\Delta$) semble quantitative en valeur relative aux différentes richesses étudiées. L'effet photochimique observé à 205nm pourrait donc constituer la base d'une méthode de détection optique de $CH_3$

tout à fait originale et intéressante puisque ce radical est affecté d'un fort taux de prédissociation et n'est pas détectable par FIL (*DESGROUX et Col. article en préparation*).

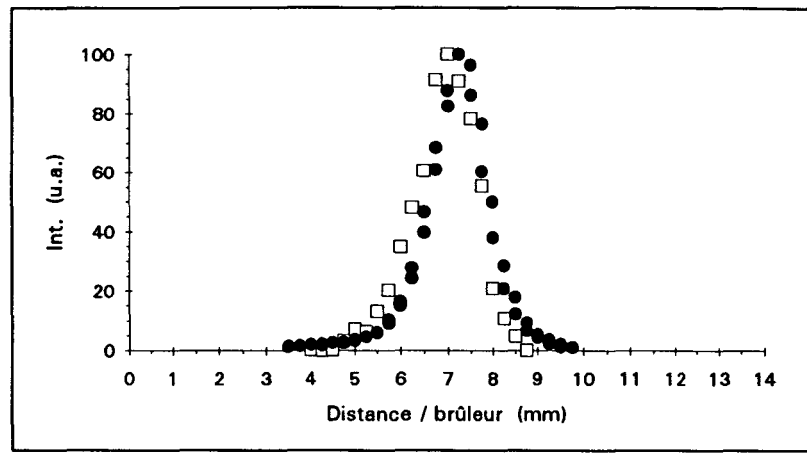



*Figure D-15- : Profils de $CH_3$ mesuré par Impact Electronique (trait plein) et de CH ($A^2\Delta$) mesuré à 205nm (ronds) obtenus dans la flamme de méthane riche stabilisée à 40Torr.*

### *D-III-4-3- Interférence avec la transition Balmer Hβ de H.*

L'excitation de la transition n=1 → n=3 de H à 205 nm donne accès à un signal de fluorescence unique à 656 nm. Or, si on effectue un spectre de fluorescence aux alentours de 500 nm, on peut mettre en évidence une raie à 486 nm, faible en intensité, mais résonnante avec l'excitation de H. Cette raie correspond à la transition n=4 → n=2 Balmer Hβ de l'hydrogène atomique. Les niveaux électroniques n=3, peuplé lors de l'impulsion laser à 205nm, et n=4 sont séparés par une énergie de 5343 $cm^{-1}$. Le processus conduisant au peuplement du niveau n=4 n'est pas éclairci, mais n'est pas trop surprenant si on considère l'observation faite par *MIZIOLECK et DEWILDE (1984)*, qui ont mis en évidence un transfert d'énergie entre le niveau électronique $^3P$ de l'oxygène atomique excité par absorption de deux photons de 226nm, et l'état électronique n=3 de H 8861 $cm^{-1}$ plus haut en énergie.

Nous avons comparé les profils de H mesurés dans la flamme riche en collectant le signal de fluorescence à 656 nm et à 486 nm, et obtenu un accord parfait entre les deux. L'intensité de la raie à 486 nm est à peu près 45 fois plus faible que celle à 656 nm, et n'est plus détectable avec une énergie laser inférieure à 0.8 mJ.

## D-IV- EFFETS PHOTOCHIMIQUES ET INTERFERENCES LORS DE LA MESURE DE O

### D-IV-1- Schéma d'excitation de O.

Le choix du schéma d'excitation pour la détection de l'oxygène atomique par FIL est beaucoup plus restreint que dans le cas de l'hydrogène atomique. L'excitation directe de O par absorption simultanée de deux photons est représentée sur la *Figure D-16-*.

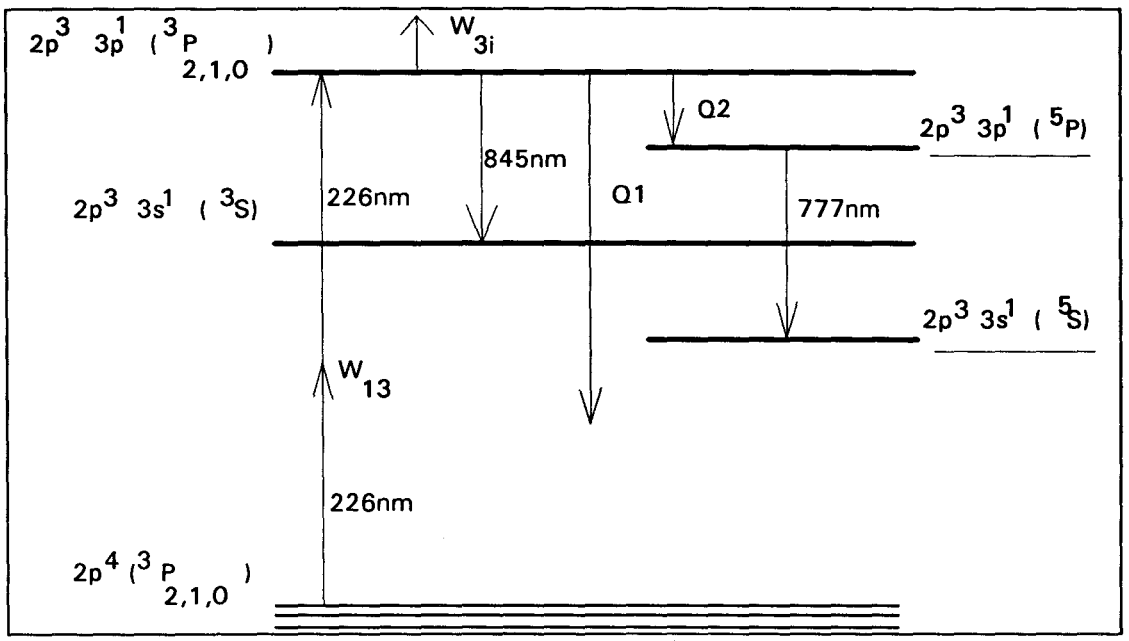



*Figure D-16- : Schéma direct d'excitation de O par absorption simultanée de deux photons.*

La transition $2p^4\ ^3P_{2,1,0} \rightarrow 2p^3\ 3p^1\ ^3P_{2,1,0}$ de l'oxygène atomique est excitée par absorption simultanée de deux photons à 226nm. La fine structure du niveau électronique fondamental (J"=2, J"=1 et J"=0) est résolue permettant l'excitation des trois composantes. Le signal de fluorescence peut être détecté soit directement à 845nm, soit à 777nm suite au peuplement collisionnel du niveau $2p^3\ 3p^1\ ^5P$.

### D-IV-2- Vérification de l'ordre n du processus laser.

La même procédure que dans le cas de l'hydrogène atomique a été utilisée. La gamme d'énergie disponible pour la détermination de n est ici comprise entre 80 µJ et 1.5mJ, soit un facteur d'atténuation proche de 20.

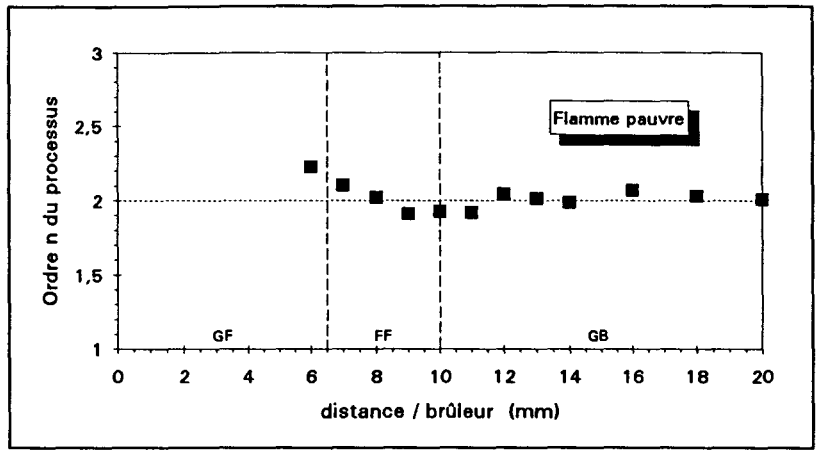



*Figure D-17- : Evolution de l'ordre du processus photonique en fonction de la distance au poreux..*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P= 40 Torr.*

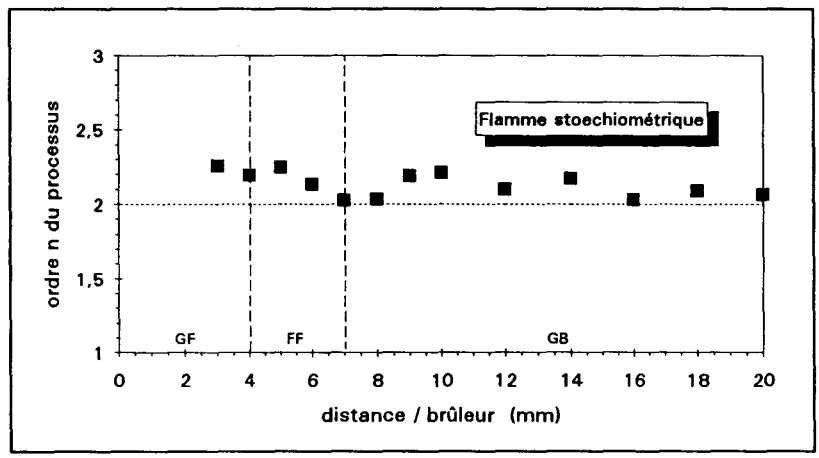



*Figure D-18- : Evolution de l'ordre du processus photonique en fonction de la distance au poreux..*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P= 40 Torr.*

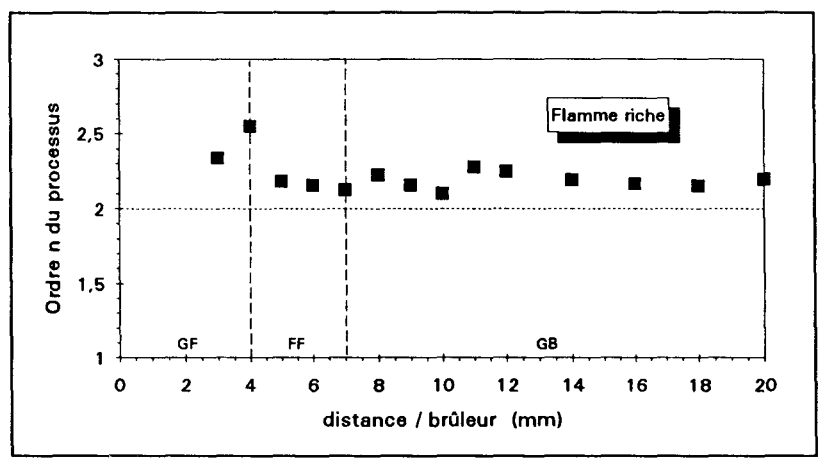



*Figure D-19- : Evolution de l'ordre du processus photonique en fonction de la distance au poreux..*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.2 - P= 40 Torr.*

Les profils de l'ordre n du processus laser impliqué lors de la mesure de O par excitation du niveau inférieur J"=2 sont représentés pour les trois flammes de méthane sur les *Figure D-17-*, *Figure D-18-* et *Figure D-19-*.

Même si la tendance générale de n est d'être légèrement supérieure à la valeur 2 escomptée, on n'observe pas de valeur aberrante remettant en cause le comportement quadratique du signal de fluorescence avec l'énergie laser. On peut différencier la flamme pauvre des deux autres flammes en constatant que c'est pour cette richesse que l'accord est le plus satisfaisant. De plus n a tendance à augmenter avec la richesse dans les gaz brûlés : $n \approx 2.03$ pour la flamme pauvre, $n \approx 2.08$ pour la flamme stoechiométrique et $n \approx 2.17$ pour la flamme riche. Si on considère que le processus photolytique le plus probable pouvant perturber nos mesure est une rapide pré-dissociation de $O_2$ (*GOLDSMITH (1987)*) suite à l'excitation de la bande de Schumann-Runge, cette constatation apparaît logique dans le sens où c'est dans cette flamme que le rapport $\frac{O}{O_2}$ est le plus faible. *GOLDSMITH (1987)* suggère même que la mesure d'un ordre égal à 2.5 peut être suffisant pour identifier ce processus perturbateur du fait d'une probable saturation partielle de la transition de O dans la gamme d'énergie utilisée.

Les mesures de n que nous avons effectuées semblent indiquer l'absence d'effets photochimiques perturbant la mesure. Cependant il convient de rester prudent sur la conclusion à apporter à cette étude et ceci d'autant plus que dans le cas de H nous avons pu vérifier que ce test ne pouvait être considéré comme un test absolu.

### D-IV-3- Comparaison des profils de O obtenus par excitation de chacune des trois composantes de la transition.

Comme le suggèrent *GOLDSMITH (1987)* et *VAN OSTENDORP et Col. (1990)*, la mesure de O sera perturbée différemment selon que l'on excite telle ou telle composante de la transition bi-photonique de l'oxygène atomique. Ces deux auteurs ont par ailleurs montré que l'excitation du sous-niveau J"=1 minimisait considérablement le problème de photodissociation de $O_2$. *WYSONG et Col. (1989)* font remarquer que si d'un côté l'excitation de J"=1 minimise l'interaction avec $O_2$, de l'autre côté il accentue l'interférence avec NO dont le système électronique $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ se situe dans la gamme spectrale d'excitation de l'oxygène atomique.

En nous basant sur ces constations expérimentales, nous avons mesuré les profils de O pour nos trois flammes de méthane en excitant successivement chacune des trois composantes de la transition électronique $2p^4\ ^3P_{2,1,0} \rightarrow 2p^3\ 3p^1\ ^3P_{2,1,0}$. Dans le *Tableau D-20-* nous avons répertorié les longueurs d'onde d'excitation de ces trois composantes. L'élargissement Doppler ne permet pas la résolution de la fine structure du niveau excité J'. Il est possible de s'affranchir de cet élargissement en travaillant avec deux faisceaux laser dans le même axe mais avec une direction opposée (*DYER et CROSLEY (1989)*).

| **J"** | **2** | | | **1** | | | **0** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **J'** | *0* | *2* | *1* | *0* | *2* | *1* | *0* | *2* | *1* |
| **λ(nm)** | *225.6539* | *225.6543* | *225.6547* | *226.0576* | *226.0580* | *226.0594* | *226.2333* | *226.2337* | *226.2351* |

*Tableau D-20- : Longueurs d'onde d'excitation des neufs transitions accessibles dans le système de O $2p^3\ 3p^1\ ^3P_{2,1,0} \rightarrow 2p^4\ ^3P_{2,1,0}$ - (PINDZOLA (1978)).*

Les différents profils ainsi obtenus sont représentés sur les *Figure D-21-*, *Figure D-22-* et *Figure D-23-* respectivement pour les richesses Φ=0.8, Φ=1.0 et Φ =1.2. Pour chacune de ces flammes, l'accord entre les trois profils est très satisfaisant. Cette constatation laisse à penser que l'oxygène atomique présent naturellement dans la flamme n'est pas perturbé par les éventuelles interférences photochimiques ayant lieu durant l'excitation laser. L'accord satisfaisant entre les profils mesurés en excitant les trois composantes de la transition électronique de l'atome constitue un excellent test pour s'assurer de l'aspect non intrusif de la mesure par FIL.

## D-IV-4- Analyse des spectres d'excitation et de fluorescence.

Nous avons voulu vérifier les interférences avec $O_2$ et NO lors de la mesure de l'oxygène atomique par FIL. Pour cela, nous avons fait l'acquisition de spectres de fluorescence dans les gaz brûlés de la flamme stoechiométrique méthane/air en excitant les composantes J"=2 (*Figure D-24-*), J"=1 (*Figure D-25-*) et J"=0 avec une énergie laser de 1mJ. Les spectres ont été acquis en continu et sont représentés avec la même échelle en intensité afin de pouvoir effectuer une comparaison relative. L'excitation de la composante J"=0 présente les mêmes caractéristiques que la transition J"=2 et le spectre n'est donc pas représenté ici.

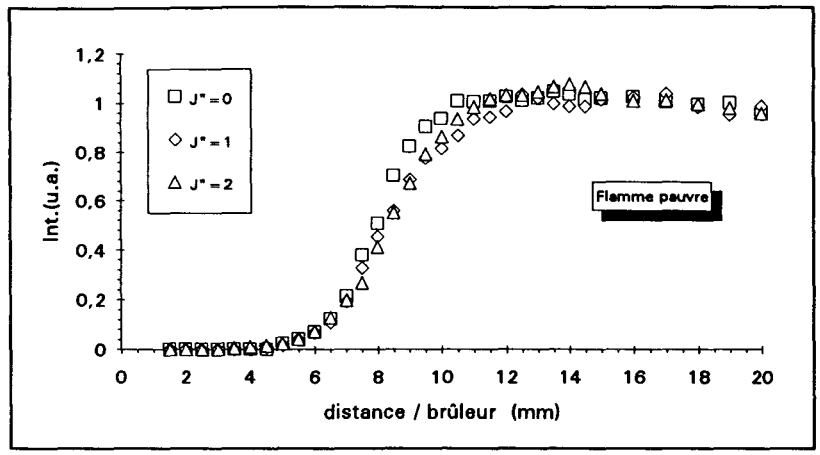



*Figure D-21- : Comparaison des profils de O en excitant la fine structure du niveau fondamental.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P= 40 Torr.*

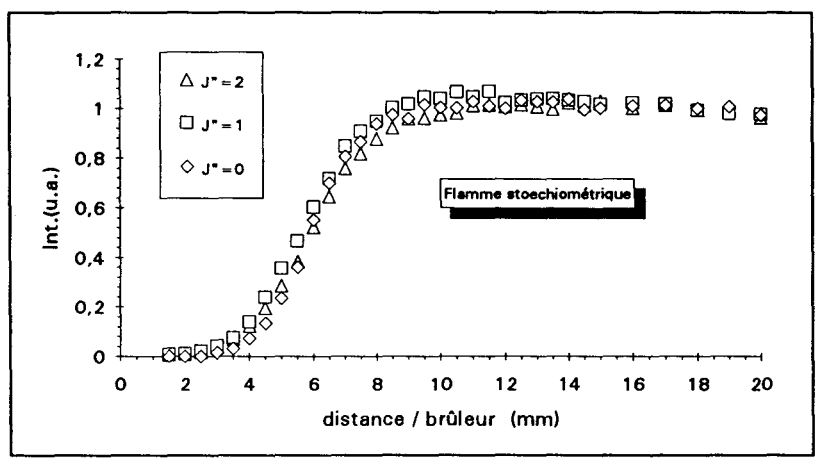



*Figure D-22- : Comparaison des profils de O en excitant la fine structure du niveau fondamental.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P= 40 Torr.*

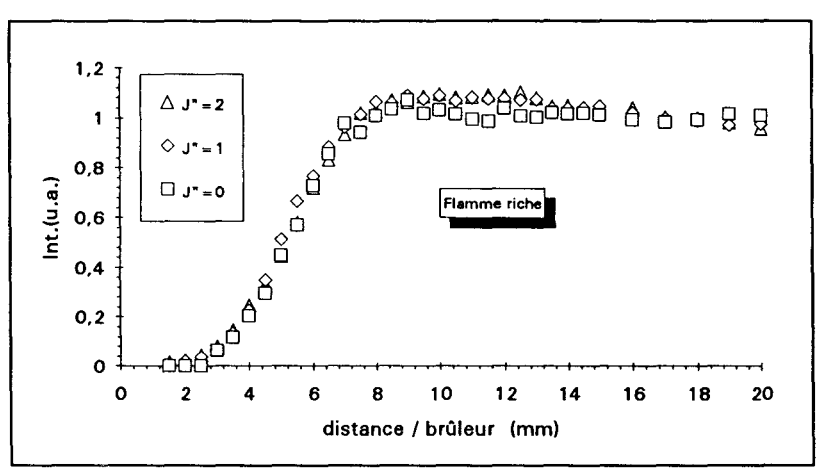



*Figure D-23- : Comparaison des profils de O en excitant la fine structure du niveau fondamental.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.2 - P= 40 Torr.*

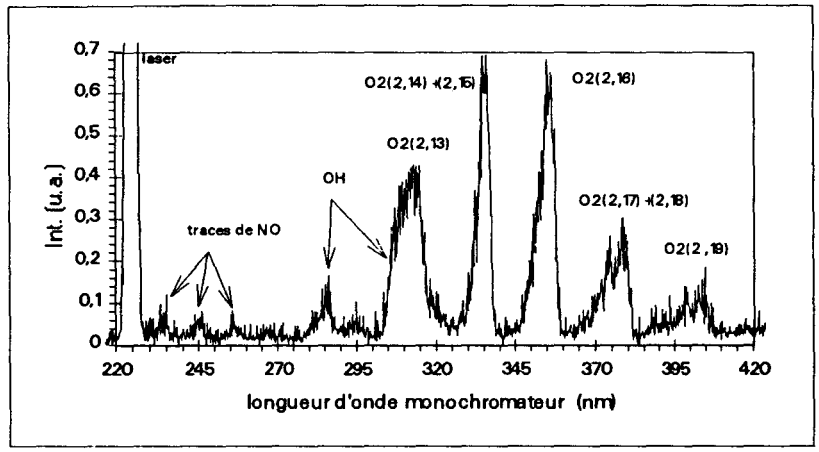



*Figure D-24- : Interférences avec O2 et NO lors de l'excitation de la composante J"=2 de O. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P= 40 Torr Gaz brûlés.*

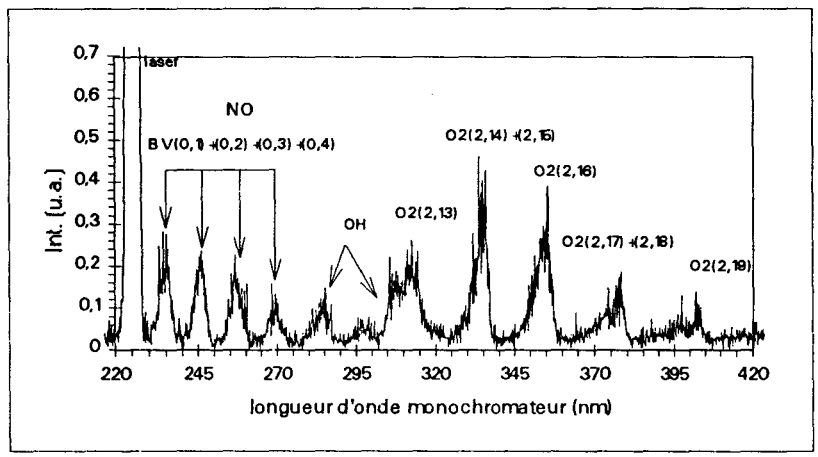



*Figure D-25- : Interférences avec O2 et NO lors de l'excitation de la composante J"=1 de O. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P= 40 Torr Gaz brûlés.*

### *D-IV-4-1- Origine des raies de $O_2$.*

La bande de SCHUMANN-RUNGE, et plus particulièrement les niveaux vibrationnels thermiquement excités v"=3 et v"=4 de l'oxygène moléculaire absorbent sur une large gamme spectrale comprise entre 200nm et 250nm. Cette excitation simultanée de $O_2$ peut perturber la mesure de H par FIL à deux photons de 205nm (Voir chapitre précédent), mais également la mesure de O par FIL à deux photons de 226nm (*Figure D-24-* et *Figure D-25-*). Si dans le cas de H cette perturbation s'est avérée négligeable et sans conséquence sur la mesure, la détection de O peut être fortement altérée par un processus monophotonique de photo-dissociation de $O_2$ conduisant à la formation artificielle de deux atomes d'oxygène et donc à une modification du profil de cette espèce (*GOLDSMITH (1987)*) notamment dans les gaz

brûlés. Cependant les risques de perturbations liés à ce processus parasite deviennent importants à haute température (t≥2500K) (*DYER et Col. (1990)*).

Les raies appartenant à $O_2$ observées sur les *Figure D-24-* et *Figure D-25-* peuvent avoir trois origines :

(1) Excitation simultanée de O et $O_2$ due à la largeur spectrale du laser.
(2) Transfert d'énergie entre l'atome d'oxygène excité et $O_2$ X(v"=3, v"=4).
(3) Transfert d'énergie entre l'atome d'oxygène excité et une espèce autre que $O_2$ qui fluoresce dans la même gamme spectrale mesurée.

| Transition | Longueur d'onde d'excitation (nm) |
|---|---|
| $O_2$ B-X(2,4) P(21) | *225.630* |
| O J"=2 | *225.655* |
| NO A-X(0,0) $Q_2$(25.5) | *225.660* |
| $O_2$ B-X(0,3) R(31) | *226.050* |
| NO A-X(0,0) $R_1$(7.5) | *226.056* |
| NO A-X(0,0) $P_2$(27.5) | *226.056* |
| O J"=1 | *226.060* |
| NO A-X(0,0) $Q_1$(13.5) | *226.065* |
| NO A-X(0,0) $R_2$(14.5) | *226.067* |
| NO A-X(0,0) $Q_2$(17.5) | *226.226* |
| $O_2$ B-X(2,4) P(25) | *226.227* |
| NO A-X(0,0) $Q_1$(6.5) | *226.232* |
| O J"=0 | *226.233* |

*Tableau -D-26- : Transitions appartenant à O2 et NO interférant avec les trois composantes de O. (WYSONG et Col. (1989)).*

Dans le *Tableau D-26-*, nous avons regroupé les transitions du système $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ de $O_2$ et du système $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de NO pouvant interférer avec O. La longueur d'onde d'excitation de la composante J"=2 est relativement proche de la raie B-X(2,4) P(21) de $O_2$, avec un écart énergétique de l'ordre de 4.9 $cm^{-1}$. C'est également une transition appartenant à la bande vibrationnelle (2,4) de $O_2$, en l'occurrence la P(25), qui est la plus proche de la composante J"=0 avec un écart de seulement 1.2 $cm^{-1}$. Quant à la composante J"=1, elle interfère avec une transition de la bande vibrationnelle (0,3) de $O_2$ dont l'écart énergétique est seulement 2 $cm^{-1}$. Cet écart est plus faible que dans le cas de la composante J"=2, mais pourtant si on regarde les *Figure D-24-* et *Figure D-25-*, on s'aperçoit que l'interférence avec $O_2$ est

moins intense. Ceci s'explique par les valeurs du facteur de FRANCK-CONDON extrêmement différentes entre les deux bandes vibrationnelles, puisqu'il est 200 fois plus important dans le cas de la (2,4) ($2\ 10^{-3}$ contre $1\ 10^{-5}$ pour la (0,3)). Cette caractéristique combinée au facteur de BOLTZMANN aux températures de flammes pour les niveaux v"=3 et v"=4 fait que la probabilité d'absorption du photon par la bande (0,3) est 80 fois moindre que par la bande (2,4) (*WYSONG et Col. (1989)*), expliquant ainsi la différence d'intensité d'interférence $O/O_2$ entre les deux composantes excitées.

En effectuant un spectre d'excitation sur la gamme spectrale contenant les trois composantes de O, et en collectant le signal de fluorescence appartenant à $O_2$ (325nm-365nm), nous avons pu visualiser les transitions appartenant à $O_2$ et se trouvant à proximité des longueurs d'onde d'excitation de O. Cette acquisition a été effectuée dans les trois flammes. Les résultats obtenus sont similaires quelle que soit la richesse d'étude. Nous présentons ici les spectres obtenus dans les gaz brûlés (*Figure D-27-*) et au début de la zone réactionnelle (*Figure D-28-*) de la flamme pauvre.

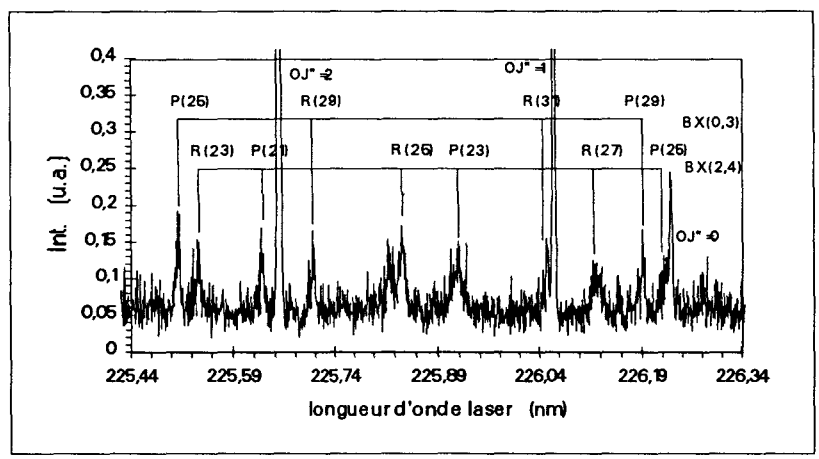



*Figure D-27- : Spectre d'excitation sur la gamme spectrale contenant les 3 composantes de O. Collection du signal de fluorescence de $O_2$ - BP=40nm centrés sur 345nm. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P= 40 Torr - Gaz brûlés.*

Outre les raies appartenant à la bande de SCHUMANN-RUNGE, ces deux spectres font apparaître trois pics, n'appartenant pas à l'oxygène moléculaire, et résonnants avec les longueurs d'onde d'excitation des trois composantes de la transition de O. Le processus impliqué est limité par la quantité de O présente au point de mesure, car l'intensité des pics est plus intense dans les gaz brûlés (*Figure D-27-*) qu'à la limite entre les gaz frais et la zone réactionnelle (*Figure -D-28-*). Ce

phénomène résonnant a déjà été visualisé par WYSONG, mais uniquement pour la composante de O J"=2 (*WYSONG et Col. (1989)*).

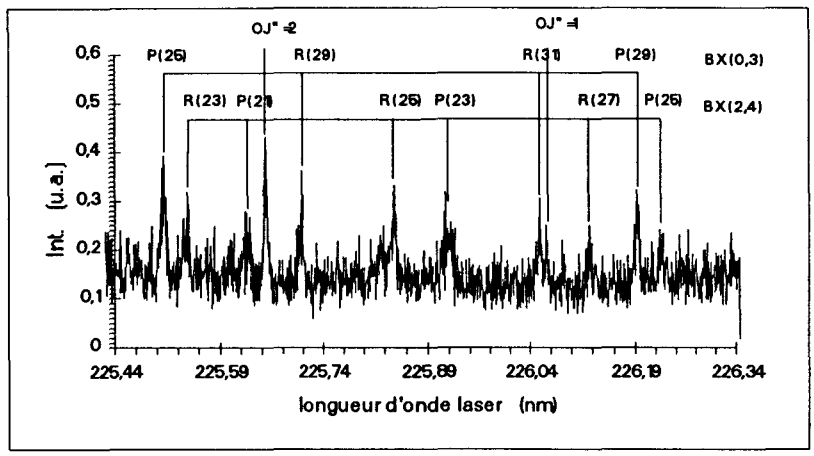



*Figure D-28- : Spectre d'excitation sur la gamme spectrale contenant les 3 composantes de O. Collection du signal de fluorescence de $O_2$ - BP=40nm centrés sur 345nm. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P= 40 Torr - Début du front de flamme.*

*WYSONG et Col. (1989)* suggèrent un transfert d'énergie entre O et $N_2$. Une seconde explication possible à ce processus particulièrement intense consiste à considérer un transfert d'énergie par collisions entre l'atome d'oxygène excité et l'oxygène moléculaire vibrationnellement excité, conduisant à une production de $O_2$ dans son état électronique B $^3\Sigma_u^-$.

Ce type de processus collisionnel est relativement fréquent lors de l'étude de flammes. Par exemple l'excitation laser de OH dans son premier état électronique produit une émission provenant du premier état électronique de NH (*JEFFRIES et Col. (1986)*). Des transferts d'énergie se produisent également lors de la mesure de O par FIL. Ainsi *MIZIOLECK et DEWILDE (1984)* ont mis en évidence un transfert entre O excité et H en observant l'émission Balmer Hα à 656nm lors de l'excitation de O par FIL. L'excitation de O par FIL peut également conduire à la production du radical OH dans son premier état électronique excité (*WYSONG et Col. (1989)*).

Cependant, l'influence de ces effets parait réduite dans nos flammes d'après les tests réalisés précédemment.

### *D-IV-4-2- Interférences avec NO.*

Le système électronique $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (0,0) de NO se situe dans la gamme spectrale d'excitation de O, conduisant à une excitation simultanée de ces deux espèces comme on peut le constater sur les *Figure D-24-* et *Figure D-25-*. Même si cette interférence est plus intense lors de l'excitation de la composante J"=1 de O du fait d'un facteur de BOLTZMANN plus favorable aux températures de flamme, elle se produit pour chaque composante. Le principal inconvénient lié à l'excitation simultanée de deux espèces est un risque de perte d'énergie laser dans le volume de mesure pour la détection de O, entraînant une sous-estimation de la quantité de l'espèce dans la flamme. Cependant, dans nos conditions expérimentales, aucune perturbations importante n'est induite car le monoxyde d'azote est présent en très faible quantité dans nos trois flammes de méthane (une quinzaine de ppm en fraction molaire pour la flamme riche).

Il est intéressant de noter la présence visible de quatre bandes vibrationnelles appartenant à NO sur les *Figure D-24-* et *Figure D-25-*. Ceci s'explique par la valeur importante des facteurs de FRANCK-CONDON pour les bandes (0,i) du système $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ comme le montre le *Tableau D-29-*.

| **Bande vib. (0,i)** | **(0,0)** | **(0,1)** | **(0,2)** | **(0,3)** | **(0,4)** | **(0,5)** | **(0,6)** | **(0,7)** | **(0,8)** | **(0,9)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Facteurs Franck-Condon** | *0.135* | *0.242* | *0.238* | *0.173* | *0.104* | *0.057* | *0.028* | *0.016* | *0.005* | *0.001* |

*Tableau D-29-* : Facteurs de Franck-Condon pour le système $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ de NO.
(*Mc GEE et Col. (1983)*).

### *D-IV-4-3- Effet RAMAN*

Si on analyse de plus près le spectre de fluorescence acquis dans les gaz brûlés de la flamme de méthane stoechiométrique avec une énergie laser du 226nm de 2mJ (*Figure D-30-*), on note la présence de trois pics à 230-233nm, 239-241nm et 248-250nm, peu intenses, et dont l'identification est délicate. En mesurant NO par FIL dans une flamme $C_2H_6/O_2/N_2$ stabilisée à pression atmosphérique, *REISEL et Col. (1993b)* ont également mis en évidence la présence de signaux parasites sur un spectre de fluorescence à 239nm, 234nm et 241nm. Les auteurs les ont identifiés comme étant des signaux de diffusion RAMAN Stokes des espèces majoritaires $N_2$, $O_2$ et $CO_2$. Si on compare la position spectrale de nos pics inconnus avec la position théorique des signaux de diffusion RAMAN des espèces majoritaires se trouvant dans notre flamme

avec une excitation laser à 226nm (*Tableau D-31-*), on peut identifier nos trois raies comme appartenant respectivement à $CO_2$, $N_2$ et $H_2$. La présence de ces signaux dans nos conditions expérimentales est plus surprenante que dans les conditions de REISEL car nous travaillons à basse pression. Il peut être intéressant d'utiliser ces signaux pour mesurer le profil relatif de ces espèces dans nos flammes, ce que nous avons fait pour $H_2$. Cependant le faible signal RAMAN mesuré ne nous a pas permis d'obtenir des profils suffisamment précis pour pouvoir effectuer une comparaison avec les profils obtenus par chromatographie en phase gazeuse. Pour conclure sur cette interférence RAMAN, on peut dire qu'elle est trop faible pour constituer un gêne lors de la mesure de O et de NO

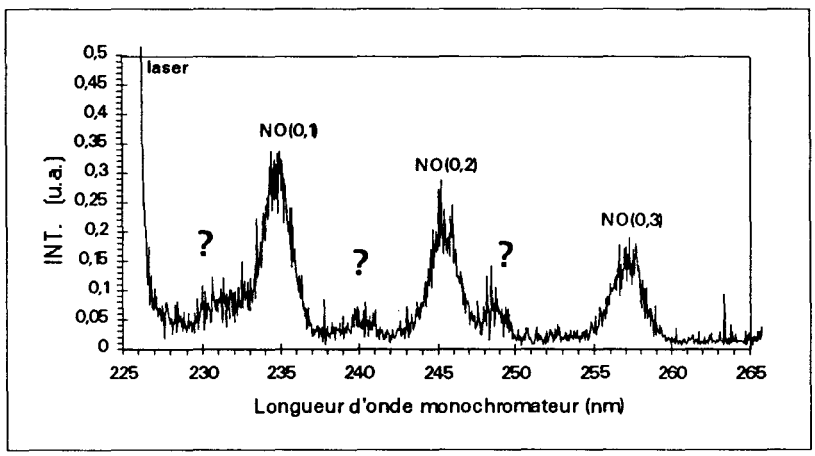



*Figure D-30- : Spectre de fluorescence obtenu à 226nm et avec une énergie laser de 2mJ. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - P= 40 Torr - $\Phi$=1.0 - Gaz brûlés*

| Espèce | Fréquence de vibration ($cm^{-1}$) | Longueur (nm) d'onde du signal RAMAN avec $\lambda_{laser}$=226nm |
|---|---|---|
| $N_2$ | *2330.7* | *238.5* |
| $H_2$ | *4160.2* | *249.5* |
| $O_2$ | *1556* | *234.2* |
| CO | *2145* | *237.5* |
| $CO_2$ | *1388* | *233.3* |
| | *1285* | *232.7* |
| $H_2O$ | *3657* | *246.3* |
| $CH_4$ | *2915* | *241.9* |
| | *3017* | *242.5* |

*Tableau D-31- : Fréquences de vibration RAMAN Stokes des espèces majoritaires. (ECKBRETH (1988))*

## D-V-CONCLUSIONS

L'étude que nous avons menée sur la présence d'effets photochimiques lors des mesures par FIL à 205nm et 226nm dans nos conditions expérimentales, nous a permis de mettre en évidence plusieurs effets risquant de perturber nos mesures.

Certains effets photochimiques, non publiés dans la littérature, peuvent faire l'objet d'une étude plus approfondie. Il s'agit de la photodissociation probable de $CH_3$ à 205nm conduisant à la formation de CH ($A\ ^2\Delta$) et du probable transfert d'énergie entre O et $O_2$ observés dans nos flammes.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes assurés que ces effets ne perturbaient pas la mesure expérimentale des espèces O et H en comparant les profils obtenus à différentes énergies laser pour H, et ceux obtenus par excitation des trois composantes J"=2, J"=1 et J"=0 de O. Ainsi, nous avons déterminé les énergies laser optimales ($E_{205nm}$=0.2mJ et $E_{226nm}$=1mJ) afin d'éviter l'aspect intrusif de la FIL lié à l'utilisation de très basses longueurs d'onde et d'intenses énergies.

# PARTIE E :
## *Résultats expérimentaux - Comparaison avec la modélisation*

# PARTIE E :
## *Résultats expérimentaux - Comparaison avec la modélisation*

**E-I- RESULTATS EXPERIMENTAUX** 133

E-I-1- Couplage FIL/CPG :Procédure expérimentale. 133
E-I-2- Profils de fraction molaire des espèces atomiques O et H par FIL. 135
*E-I-2-1- Obtention des profils.* 135
*E-I-2-2- Evaluation du taux de quenching électronique Q.* 136
*E-I-2-3- Calibrage en valeur absolue des profils relatifs.* 137
E-I-3- Profils de fraction molaire des espèces diatomiques OH, NO, CH et CO par FIL. 141
*E-I-3-1- Mesure du radical OH.* 141
*E-I-3-2- Mesure de NO.* 142
*E-I-2-3- Mesure du radical CH.* 148
*E-I-2-4- Mesure de CO.* 150
E-I-3- Profils de fraction molaire des espèces stables. 152
*E-I-3-1- Etablissement du profil de l'eau.* 152
*E-I-3-2- Correction de l'ensemble des profils.* 153
*E-I-3-3- Précision des profils obtenus par CPG.* 153

**E-II- MODELISATION DES FLAMMES** 154

E-II-1- Code de calcul. 154
*E-II-1-1- Structure de CHEMKIN II.* 154
*E-II-1-2- Bases de données thermodynamiques et de transport.* 155
*E-II-1-3- Le code PREMIX.* 156
E-II-2- Procédure de modélisation des flammes. 157
E-II-3- Mécanismes chimiques postulés. 158
*E-II-3-1 Chimie de la combustion du méthane.* 158
*E-II-3-2 Chimie des oxydes d'azote.* 160

**E-III- COMPARAISON EXPERIENCE/MODELISATION** 160

E-III-1- Test des différents mécanismes. 160
E-III-2- Comparaison expérience/modélisation. 162
E-III-3- Conclusion. 169

Dans le cas de la FIL à deux photons, divers problèmes liés aux méthodes d'analyse peuvent perturber les mesures expérimentales. Il est indispensable d'en tenir compte avant d'établir les profils définitifs de concentration des espèces. Une attention particulière doit être portée au processus de quenching lors des mesures par FIL. Le calibrage en valeur absolue de certaines espèces est également délicat et nécessite une procédure rigoureuse. Lors de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, l'utilisation d'une microsonde en vue de limiter la perturbation de la flamme lors du prélèvement nécessite certaines vérifications.

Dans ce chapitre, nous développons tout d'abord la procédure que nous avons adoptée pour les mesures des espèces par FIL à un et à deux photons et par CPG. Après avoir présenté la procédure de modélisation utilisée, ainsi que les mécanismes chimique choisis, nous comparons les profils de fraction molaire expérimentaux à ceux issus de la modélisation.

## E-I- RESULTATS EXPERIMENTAUX

### E-I-1- Couplage FIL/CPG :Procédure expérimentale.

Notre démarche expérimentale a consisté à coupler deux méthodes de mesure, la FIL pour l'analyse des espèces minoritaires et la CPG pour la détection des espèces stables. A notre connaissance seuls *MILLER et Col. (1990)* ont utilisé le couplage de la FIL et de la CPG (microsonde) pour l'analyse de structure de flamme.

Les espèces stables sont prélevées par l'intermédiaire d'une microsonde en quartz qui peut perturber la flamme. Dans une étude antérieure consacrée à la perturbation induite par une sonde de prélèvement (sonde en quartz de 26mm de long; angle du cône de 40°; orifice de diamètre 0,12mm), nous avons observé un déplacement important des profils du radical OH mesurés par FIL lors de l'introduction de la sonde dans le milieu. Nous avons montré que ce déplacement était parfaitement corrélé au refroidissement thermique induit par le cône de prélèvement (*DESGROUX et Col. (1994)*).

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une microsonde qui est mieux adaptée au prélèvement et à l'analyse des espèces majoritaires. Nous avons contrôlé à plusieurs reprises la perturbation éventuelle induite par la microsonde en comparant les profils des radicaux OH (mesurés par FIL) et CH (A $^2\Delta$) (émission propre) en présence ou non de la microsonde. Aucun décalage n'ayant été observé, nous en concluons que la perturbation thermique induite par la microsonde peut être considérée comme négligeable. Dans la pratique, les mesures par FIL ont donc été réalisées en absence de microsonde.

Le contrôle de la pression dans l'enceinte a été réalisé de manière différente lors des mesures par CPG (Manomètre à aiguille) puis par FIL (Jauge 0-100 Torr et contrôle du zéro à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire). Cette différence de précision a mis en évidence une importante sensibilité de la position de la zone réactionnelle de la flamme pauvre avec la pression. Ceci est illustré par la *Figure E-1-* où sont représentés les profils de CO mesurés par FIL à différentes pressions dans la flamme de richesse $\Phi$=0,8 selon la procédure décrite en *E-I-2-4-*. Cette instabilité est due à un taux de dilution du mélange réactif, identique à celui des deux autres flammes, mais qui ne permet pas une bonne stabilisation de la flamme pauvre. Dans une expérience similaire, dans laquelle le brûleur est constitué d'un poreux et non d'une plaque percée de trous comme dans notre cas, il semble que ces problèmes soient nettement réduits.

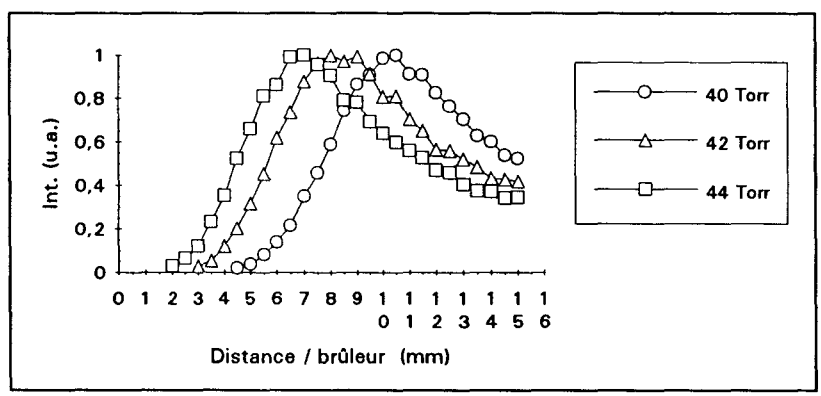



*Figure E-1- : Comparaison des profils de CO mesurés par FIL à différentes pressions dans la flamme méthane/air de richesse $\Phi$=0,8 et normalisés à leur maximum.*

Pour les trois flammes de méthane étudiées, la comparaison des profils relatifs de CO mesurés par CPG et par FIL est représentée sur la *Figure E-2-*. Un accord satisfaisant est obtenu pour les flammes stoechiométrique et riche tant pour la position du maximum que pour la forme du profil. Par contre, un décalage de 3 mm que nous attribuons à une différence de pression de 3 Torr est observé dans le cas de la flamme pauvre. Nous avons donc décalé l'ensemble des profils mesurés par CPG à cette

richesse de 3 mm vers les gaz brûlés. Le contrôle de la position du front de flamme est donc absolument indispensable à basse-pression, et a été réalisé de façon systématique lors des mesures par FIL.

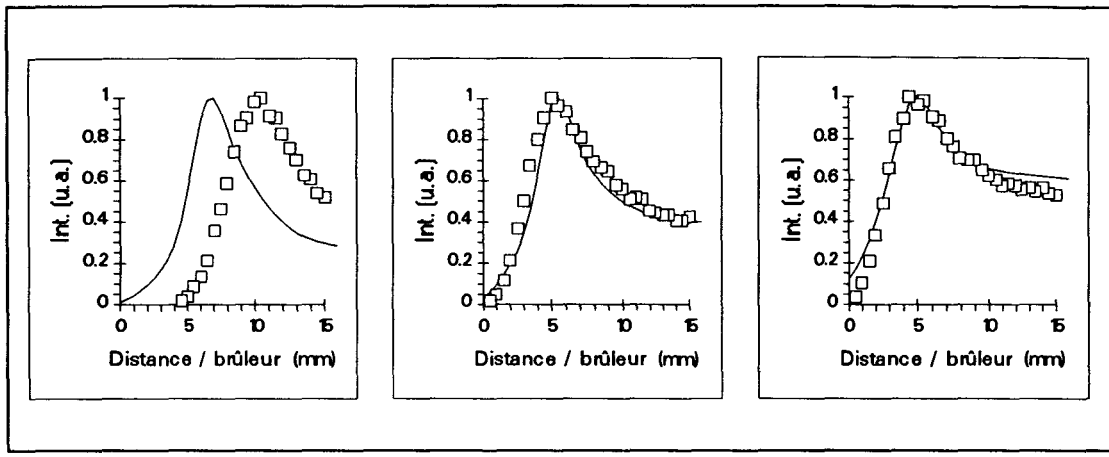



*Figure E-2- : Comparaison des profils relatifs de CO mesurés par CPG (traits pleins) et par FIL (carrés) pour les flammes de méthane, successivement de gauche à droite, $\Phi$=0.8, $\Phi$=1.0 et $\Phi$=1.2.*

## E-I-2- Pofils de fraction molaire des espèces atomiques O et H par FIL.

### *E-I-2-1- Obtention des profils.*

La transition $2p^4\ ^3P_2 \rightarrow 2p^3\ 3p^1\ ^3P_{2,1,0}$ de l'oxygène atomique est excitée par absorption simultanée de deux photons à 226nm. Le signal de fluorescence peut être détecté soit directement à 845nm, soit à 777nm suite au peuplement collisionnel du niveau $2p^3\ 3p^1\ ^5P$. Le signal à 845nm étant plus intense, cette configuration a été retenue pour l'établissement des profils. L'énergie laser de travail est inférieure au mJ afin d'éviter de générer des perturbations photochimiques.

La transition n=1 → n=3 de l'atome d'hydrogène est excitée par absorption simultanée de deux photons à 205nm. Le signal de fluorescence est collecté à 656nm. Comme pour l'atome d'oxygène O, l'énergie laser est limitée à 0.2 mJ afin de supprimer tout risque d'effets photochimiques perturbant la mesure.

Les profils d'évolution de O et H ont été obtenus en moyennant le signal de fluorescence sur 500 tirs lasers. Le signal de la voie de référence est moyenné sur le même nombre de tirs et est utilisé pour éventuellement normaliser le signal de fluorescence afin de prendre en compte les variations de l'énergie laser si celles-ci s'avèrent importantes. Pour les distances inférieures à 4.5mm au dessus du brûleur, un facteur correctif est appliqué pour tenir compte des variations de l'angle solide de

collection. Les quantités relatives de l'espèce dans les gaz brûlés en fonction de la richesse sont définies à partir de l'intensité relative du signal de fluorescence.

### *E-I-2-2- Evaluation du taux de quenching électronique Q.*

L'établissement des profils relatifs des espèces atomiques O et H nécessite l'estimation du taux de quenching Q de leur état électronique excité.

Dans un premier temps, les profils de Q ont été calculés à partir de la relation (21) définie dans le chapitre *B-III-1-4-*, et en utilisant les sections efficaces de quenching préconisées par *BITTNER et Col. (1988)* et déterminées à température ambiante (*Tableau E-3-*). Les calculs ont été réalisés en introduisant la valeur expérimentale de la concentration des différentes espèces majoritaires.

| | | $N_2$ | $H_2$ | $O_2$ | $H_2O$ | CO | $CO_2$ | $CH_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma A/q$ ($A^{o-2}$) | **H (n=3)** | 109±4.3 | 65±10 | 102±3.9 | 428±39 | 117±6.7 | 156±6.0 | 136±8.0 |
| | **O (3p 3P)** | 55±9.5 | 35±1.3 | 82±1.6 | 57±3.5 | 63±1.9 | 90±2.3 | 62±1.7 |

*Tableau E-3- : Partenaires de collisions et sections efficaces pour les atomes O et H.*

Dans un second temps, le quenching a été estimé expérimentalement à partir de la décroissance du signal de fluorescence pour l'atome d'oxygène. Ces mesures nous ont permis d'établir les profils expérimentaux du taux de quenching de O dans nos trois flammes. La rapidité du processus collisionnel affectant H n'a pas permis cette détermination (*Figure B-17-*).

La comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du taux de quenching Q pour O dans le cas de la flamme de méthane stoechiométrique est représentée sur la *Figure E-4-*. Bien qu'aucune déconvolution du signal de fluorescence n'ait été entreprise, les deux profils ont des évolutions relativement similaire à l'exception de la proximité du brûleur. Cet écart peut s'expliquer par les limites de résolution temporelle de la chaîne de détection du signal de fluorescence dans cette zone où le processus collisionnel devient plus rapide. Le profil du quenching calculé pour l'atome d'hydrogène est représenté sur la *Figure E-5-*.

Etant donné que le quenching électronique calculé des espèces atomiques O et H peut varier de 53% dans les flammes de méthane étudiées (O : $\Delta Q \approx 53\%$, H : $\Delta Q \approx$ 26%), nous avons corrigé les profils par l'évolution du quenching calculé dans chacune des flammes. La correction est essentiellement active au démarrage du front

de flamme, zone où la concentration de O est relativement faible. En pratique, la comparaison entre les profils corrigés et non corrigés ne met pas en évidence de modifications dans la forme et la position des profils, ce qui signifie que dans nos conditions expérimentales, la correction n'est pas nécessaire.

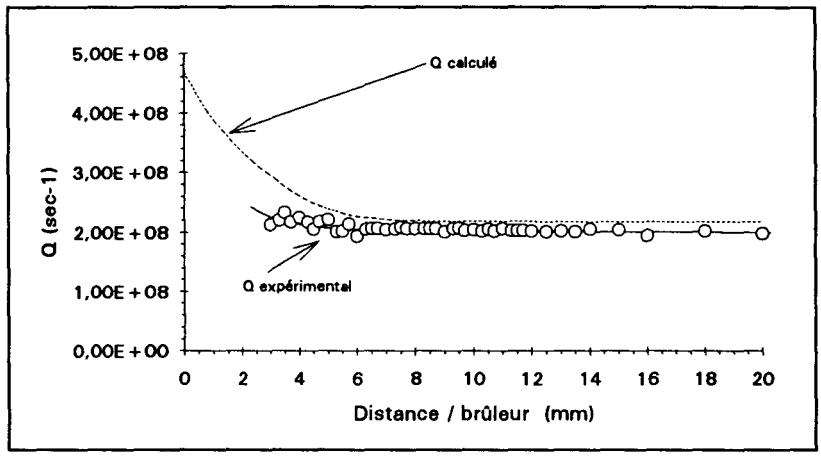



*Figure E-4- : Evolution du quenching expérimental et calculé de O (3p 3P) dans la flamme de méthane stoechiométrique.*

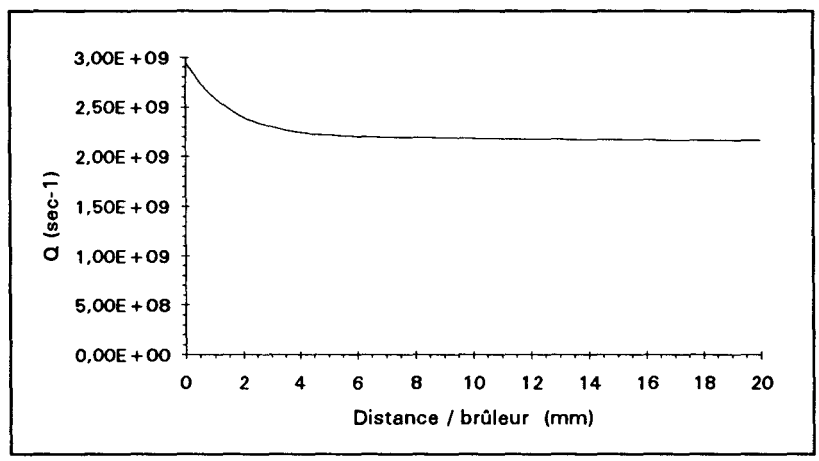



*Figure E-5- : Evolution du quenching calculé de H (n=3) dans la flamme de méthane stoechiométrique.*

### *E-I-2-3- Calibrage en valeur absolue des profils relatifs.*

La calibrage en valeur absolue des profils des espèces détectées par FIL à deux photons constitue une étape difficile. A notre connaissance, il n'existe que deux techniques de calibrage direct développées dans des conditions de flamme.

Celle développée par *BITTNER et Col. (1988)* consiste à comparer le signal de fluorescence de l'espèce atomique mesuré dans la flamme d'étude avec celui obtenu dans un tube à écoulement où la quantité d'atome est connue. Le montage optique

devant rester identique pour les deux mesures, l'enceinte contenant la flamme étudiée doit pouvoir être remplacée en lieu et place par le tube à écoulement. Un facteur correctif doit être apporté lors du calibrage pour prendre en compte la différence de l'environnement chimique et donc du taux de quenching, généralement connu avec peu de précision, entre les deux types de conditions expérimentales.

L'application d'une méthode de spectroscopie d'absorption n'est pas envisageable du fait de la très faible section efficace d'absorption simultanée de deux photons. Cependant, très récemment, la concentration absolue de l'atome d'oxygène a été estimée par une méthode d'absorption intra-cavité (ICLS) sur la transition interdite $^1D$-$^3P$ à 630nm (*CHESKIS et KOVALENKO (1994)*).

Une seconde technique, moins directe, consiste à mesurer le signal de fluorescence de l'atome dans une flamme de référence, généralement d'hydrogène, dont la cinétique chimique est bien connue (*SALMON et LAURENDEAU (1988)*). La quantité d'atomes présente dans les gaz brûlés est obtenue par simulation, et est utilisée pour calibrer la quantité de l'espèce présents dans la flamme étudiée par comparaison avec le signal de fluorescence obtenu. Un facteur correctif doit être apporté pour prendre en compte la différence de quenching entre les deux milieux réactifs. Cependant, si les milieux chimiques sont similaires, la correction n'est pas nécessaire.

La méthode que nous avons utilisée consiste à considérer le pseudo-équilibre du système $O/H/OH/H_2/O_2/H_2O$ dans les gaz brûlés de la flamme de méthane en tenant compte des réactions suivantes :

$$H + O_2 = O + OH \qquad (1) \qquad\qquad OH + H_2 = H + H_2O \qquad (2)$$

La connaissance de la température permet de déterminer les constantes d'équilibre de chacune de ces réactions à partir des données thermodynamiques relatives aux espèces impliquées. Il est alors possible d'exprimer les fraction molaires de H et de O en fonction des fractions molaires connues des espèces OH, $O_2$, $H_2$ et $H_2O$ en utilisant les relations suivantes :

$$\text{Réaction (1)} \quad \Rightarrow (X_O)_{calc.} = K_1 X_{O_2} \left( \frac{X_H}{X_{OH}} \right)$$

$$\text{Réaction (2)} \quad \Rightarrow (X_H)_{calc.} = K_2 \left( \frac{X_{H_2}}{X_{H_2O} X_{OH}} \right)$$

Où : $X_i$ représente la fraction molaire de l'espèce i.
$K_n$ représente la constante d'équilibre de la réaction n.

Les fractions molaires de $H_2$, $O_2$ et $H_2O$ sont déterminées par CPG, alors que celle de OH est obtenue par spectroscopie d'absorption. Cette méthode est applicable si on vérifie que, dans les gaz brûlés, les rapports $\frac{(X_O)(X_{OH})}{(X_H)(X_{O_2})}$ et $\frac{(X_H)(X_{H_2O})}{(X_{OH})(X_{H_2})}$ tendent vers des valeurs stationnaires. Cette méthode est notamment utilisée lors de l'analyse de flammes par Faisceau Moléculaire couplé à une détection par Spectrométrie de Masse (*VANDOOREN et Col. (1986)*) ou par couplage entre Résonance Paramagnétique Electronique.et CPG (*PAUWELS (1990)*)

Le calcul du pseudo équilibre a été appliqué dans les gaz brûlés de la flamme de méthane stoechiométrique à partir de 15mm au dessus du brûleur. Les profils des deux autres flammes sont ensuite calibrés à partir des intensité relatives du signal de fluorescence mesurées dans les gaz brûlés et en se référant à la valeur calculée dans la flamme stoechiométrique.

Sur les *Figures E-6-*, *E-7-* et *E-8-*, nous avons regroupé les profils des atomes O et H obtenus dans les trois flammes de méthane. La dispersion des points expérimentaux pour les profils de l'hydrogène atomique est de l'ordre de 20% contre seulement 8% pour l'oxygène atomique. Cette constatation ne peut pas s'expliquer par la valeur différente de la section efficace d'absorption simultanée de deux photons puisqu'elle est du même ordre de grandeur pour les deux atomes ($\sigma \approx 5\ 10^{-27}$ $cm^4/W$); elle résulte plutôt d'un rapport signal/bruit plus faible lors de la mesure de H dû à l'utilisation d'une énergie laser plus faible afin de limiter tout risque de perturbation photochimique.

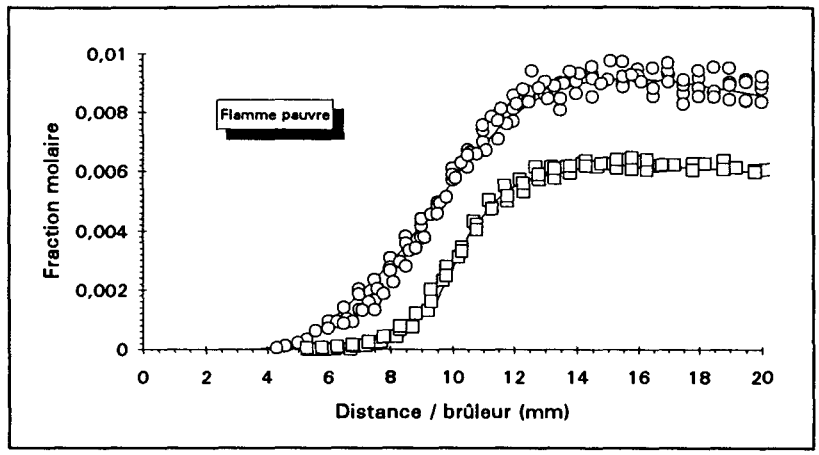



*Figure E-6- : Profils de fraction molaire des atomes O (carrés) et H (ronds).*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$= 0.8 - P=40Torr.*

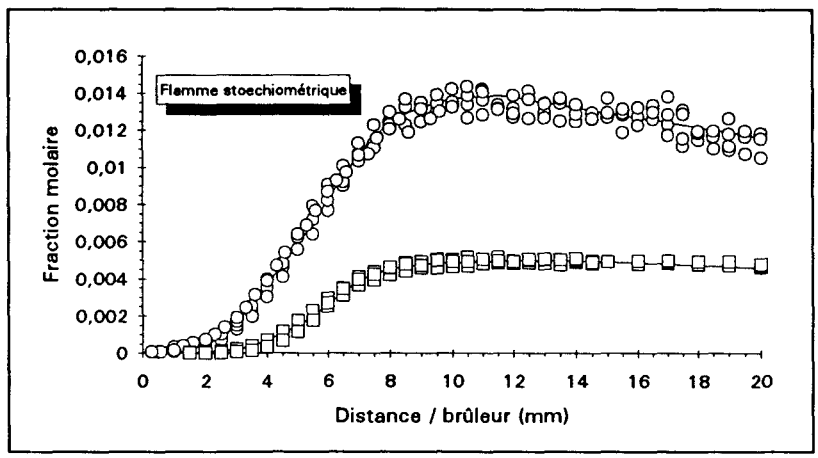



*Figure E-7- : Profils de fraction molaire des atomes O (carrés) et H (ronds).*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$= 1.0 - P=40Torr.*

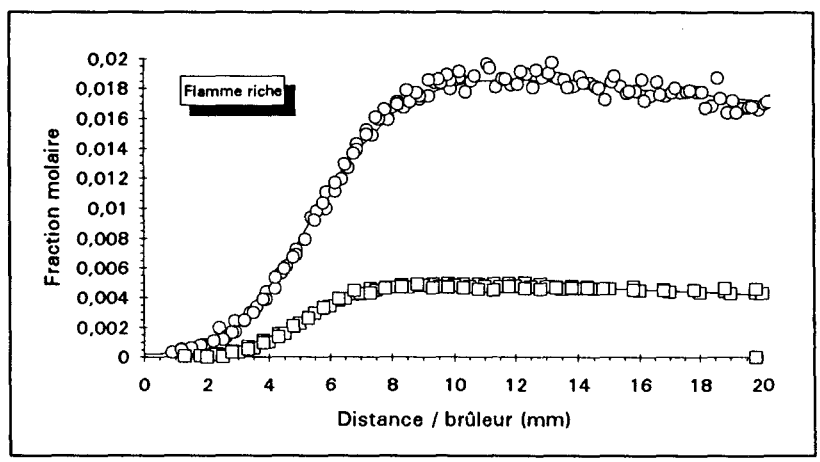



*Figure E-8- : Profils de fraction molaire des atomes O (carrés) et H (ronds).*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$= 1.2 - P=40Torr.*

## E-I-3- Profils de fraction molaire des espèces diatomiques OH, NO, CH et CO par FIL.

### *E-I-3-1- Mesure du radical OH.*

Les profils du radical OH ont été obtenus par excitation de la raie R1(7) appartenant à la bande vibrationnelle (1,0) du système électronique $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$. Le choix de la bande vibrationnelle (1,0) se justifie par l'absence du phénomène de trapping, ainsi que par un rapport signal sur bruit plus satisfaisant, notamment au voisinage du brûleur où la diffusion du faisceau laser est ainsi supprimée. Le niveau pompé (N"=7, J"=7.5) présente également un facteur de BOLTZMANN dont la variation n'excède pas 6% sur la gamme de température de mesure (*Figure E-9-*). Le repérage des raies du radical a été effectué à partir des travaux de *DIEKE et CROSSWHITE (1962).* Le calcul du facteur de BOLTZMANN est réalisé à partir des relations et des données spectroscopiques se trouvant en *Annexe 2,*et issues des références suivantes : *LUCHT et Col. (1978) et HERZBERG (1950)*

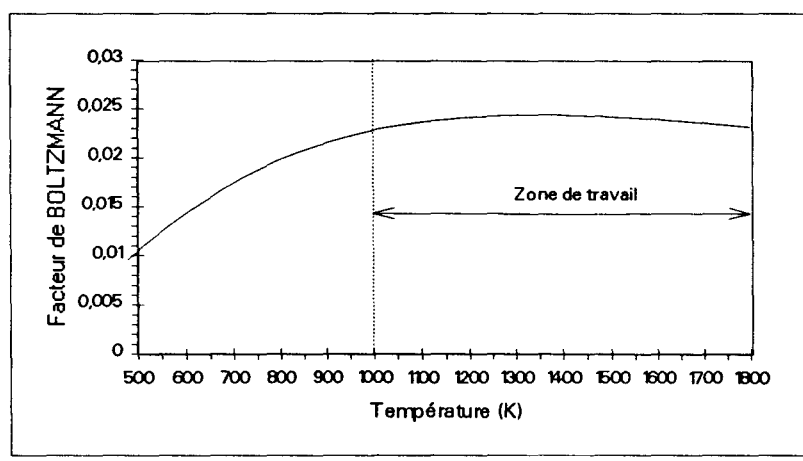



*Figure E-9-: Evolution du facteur de BOLTZMANN pour le niveau N"=7, J"=7.5 de OH X(v"=0) en fonction de la température de travail.*

Les profils ont été obtenus en moyennant le signal de fluorescence sur 500 tirs lasers. Le signal de la voie de référence est moyenné sur le même nombre de tirs et est utilisé pour normaliser le signal de fluorescence. Pour les distances inférieures à 4.5mm au dessus du brûleur, un facteur correctif est appliqué afin de prendre en compte les variations de l'angle solide de collection. Les quantités relatives de l'espèce en fonction de la richesse sont définies dans les gaz brûlés à partir de l'intensité relative du signal de fluorescence.

Les profils sont finalement calibrés en valeur absolue à partir des mesures par spectroscopie d'absorption, et corrigés de la température afin d'établir le profil relatif du radical. La méthode est appliquée à la flamme stoechiométrique, et l'acquisition de la raie d'absorption est effectuée à 15mm au dessus du poreux dans la zone des gaz brûlés où la quantité de OH est suffisamment importante et stable. Le laser effectue alors un balayage sur la transition Q1(6) du système $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (0,0). La population totale du radical OH est ensuite déterminée selon la procédure décrite précédemment (Cf *B-IV-*) ($N_{J''}=4.1\ 10^{13} \pm 0.4\ 10^{13}$ $cm^{-3}$). Les profils des deux autres flammes sont calibrés à partir de cette mesure et des intensités relatives du signal de fluorescence dans les gaz brûlés. Sur la *Figure E-10-* nous avons regroupé les profils expérimentaux calibrés et lissés du radical OH obtenus dans les trois flammes méthane/air.

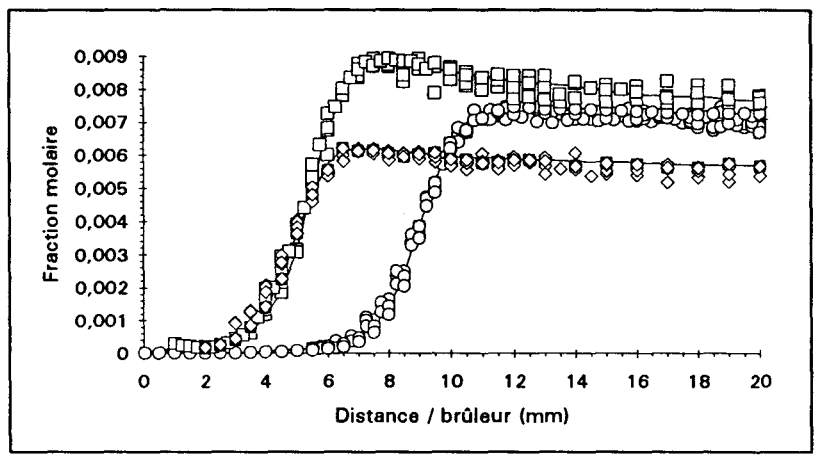



*Figure E-10- : Profils de fraction molaire du radical OH dans les flammes de méthane de richesse Φ=0.80 (ronds) - Φ=0.99 (carrés) - Φ=1.19 (losanges).*

La variation du taux de quenching électronique a été mesurée expérimentalement dans les trois flammes et elle n'excède pas 10%, ce qui permet de nous affranchir de corriger les profils.

### *E-I-3-2- Mesure de NO.*

Le monoxyde d'azote est présent en quantité très faible dans les flammes d'hydrocarbures non dopées et sa détection dans des flammes basse pression reste délicate même avec une technique très sensible comme la FIL (seuil de détection sur la fraction molaire de NO de l'ordre du ppm dans nos conditions expérimentales). La mesure de NO par FIL a longtemps été gênée par le besoin d'une longueur d'onde d'excitation très basse, son système électronique A $^2\Sigma^+$- X $^2\Pi$ étant centré sur 226nm. La spectroscopie de cette espèce est parfaitement connue car elle est similaire

à celle du radical OH. NO se différencie cependant de OH par la valeur importante des facteurs de Franck-Condon pour les bandes vibrationnelles (0,i) avec i=1, 2, 3, 4, ... (*Tableau D-29-*). Cette caractéristique offre la possibilité de collecter le signal de fluorescence à des longueurs d'onde différentes de celle d'excitation (*Figure E-11-*), ce qui supprime la diffusion Rayleigh et permet la mesure avec un excellent rapport signal sur bruit.

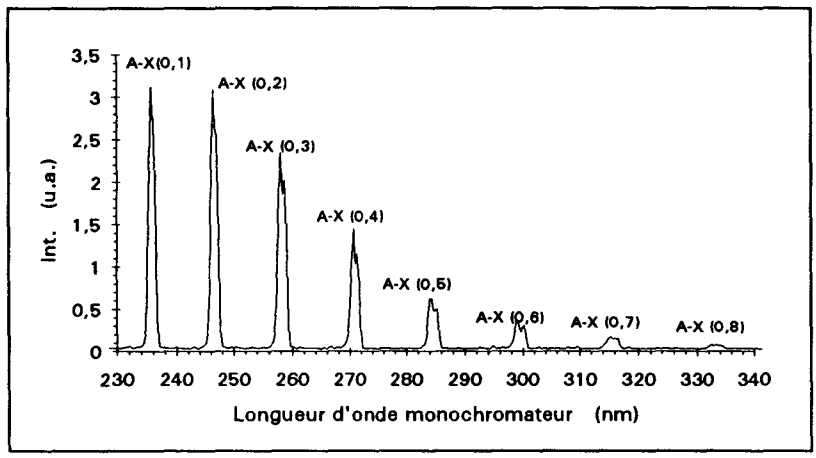



*Figure E-11- : Spectre de fluorescence de NO après l'excitation du système $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$(0,0). Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40Torr.*

NO possède cependant l'inconvénient d'avoir un spectre fort compact rendant difficile l'obtention de raies résolues (*Figure E-12-*). Cette caractéristique constitue avec le facteur de BOLTZMANN un important critère de sélection de la raie à exciter pour la mesure de son profil.

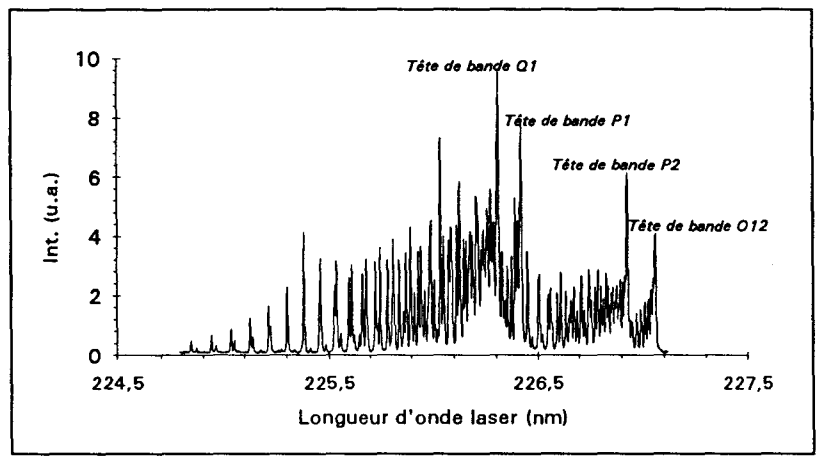



*Figure E-12- : Spectre d'excitation du système $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$(0,0) de NO obtenu dans un mélange étalon $N_2$/NO à température ambiante et en collectant la bande vibrationnelle (0,1).*

L'identification des raies du spectre d'excitation de NO a été effectuée à partir du calcul théorique de leur position spectrale. Cette étude théorique, ainsi que l'estimation du facteur de BOLTZMANN pour différentes transitions, a été réalisée grâce aux données spectroscopiques répertoriées par *DEEZSI (1957)* et *REISEL et Col. (1992)* et par le biais des relations décrites en *Annexe 2.*

*(1) Obtention des profils*

Les profils relatifs de NO ont été mesurés en excitant la transition Q1(26) du système $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ (0,0) de NO à 225.4nm. Cette raie est parfaitement résolue (*Figure E-13-*) et présente un facteur de BOLTZMANN relativement constant dans la gamme de température de nos flammes (*Figure E-14-*).

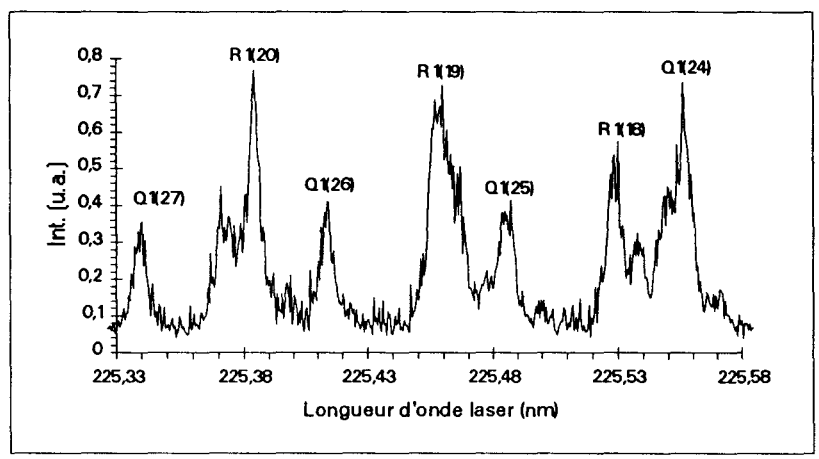



*Figure E-13- : Détail du spectre d'excitation de NO* - Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40Torr.

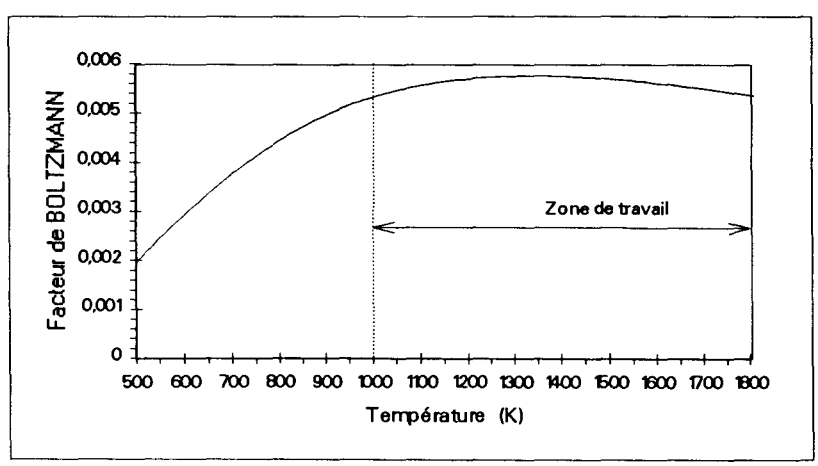



*Figure E-14- : Evolution du facteur de BOLTZMANN pour le niveau rotationnel N"=26, J"=26.5 de NO X(v"=0) en fonction de la température.*

L'énergie laser a été atténuée afin de travailler en régime linéaire en énergie. Le signal de fluorescence collecté sur la bande vibrationnelle (0,1), ainsi que le signal de la voie de référence, ont été moyennés sur 500 tirs lasers. Comme pour le radical OH le signal de fluorescence est normalisé par la voie de référence puis corrigé des variations d'angle solide. Les profils sont ensuite corrigés de la température pour établir les profils relatifs. Les quantités relatives en fonction de la richesse sont déterminées à partir de l'évolution du signal de fluorescence.

*(2) Estimation du taux de quenching*

Les variations du taux de quenching ($\Delta Q \approx 36\%$) dans la flamme, mesuré à partir de la décroissance du signal de fluorescence sont beaucoup plus sensibles à la température que dans le cas du radical OH (*Figure E-15-*). Cependant, le profil de Q calculé à partir des sections efficaces déterminées à haute température ($300K<T<2000K$) et préconisées par *DRAKE et RATCLIFFE (1993)*, montre un désaccord important avec le profil expérimental à proximité du poreux. La dépendance de Q avec T n'est donc pas parfaite dans le calcul. Dans la zone où la température est relativement faible, l'infime quantité de NO présente induit cependant des incertitudes sur la mesure expérimentale du taux de quenching. Un écart systématique entre les valeurs calculées et expérimentales de près de 25% est également observé tout au long du profil, et plus particulièrement dans les gaz brûlés.

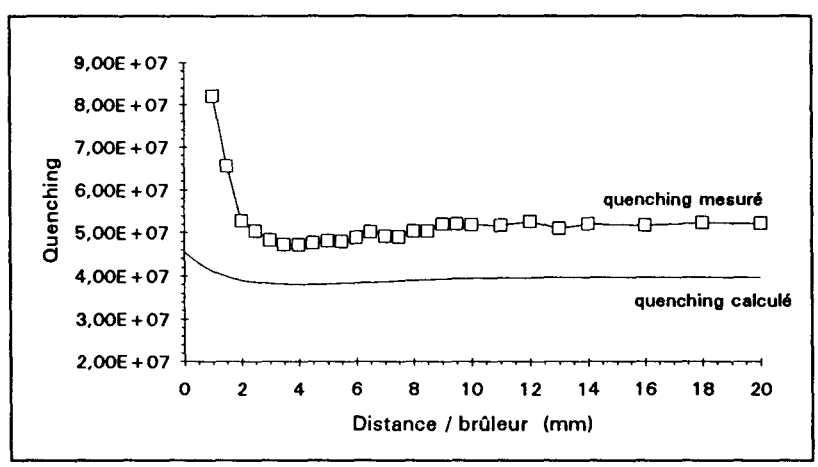



*Figure E-15- : Evolution du quenching de NO mesuré (carrés) à partir de la décroissance du signal de fluorescence et calculé (trait) dans la flamme de méhane $\Phi$=1.0.*

La quantité de NO devient significative dans les flammes étudiées à plus de 2mm du poreux. La comparaison entre les profils corrigés et non corrigés ne met donc pas en évidence de modifications dans la forme et la position des profils.

*(3) Méthode de calibrage*

Plusieurs techniques de calibrage peuvent être utilisées. Elles sont répertoriées dans le *Tableau E-16-*. Leur utilisation est liée au type de flamme étudiée.

| Réf. | Flamme | [NO] | Excitation | Détection | Calibrage | Remarque |
|---|---|---|---|---|---|---|
| [A] | $H_2/O_2$/NO 76Torr | 5 $10^{15}$ $cm^{-3}$ | Q2(26) A-X(1,0) | AX(1,4) | Spectroscopie d'absorption | Pas de consommation sur profil FIL |
| [B] | $C_2H_6/O_2$/N2 P atm. | 1 $10^{14}$ $cm^{-3}$ | Q2(27) AX(0,0) | AX(0,1) | Dopage (<100ppm) de la flamme pauvre | Hypothèse de non consommation de NO vérifiée par modèle |
| [C] | $CH_4/O_2$/NO 10Torr | 5 $10^{14}$ $cm^{-3}$ | Q2(16) AX(0,0) | ? | Absorption multipassages | 90% du NO consommé sur profil FIL |
| [D] | $CH_4/O_2$/Ar dopée 1% NO 10 Torr | 5 $10^{14}$ $cm^{-3}$ | P2(22) AX(0,0) | AX(0,3) | / | Pas de consommation sur profil FIL |
| [E] | $CH_4$/air turbulente | 5 $10^{13}$ $cm^{-3}$ | Q1(26) AX(0,0) | 25nm /240nm | 1) mélange 300K 2) flamme prémélange $CH_4$/air dopée | Accord satisfaisant entre les deux techniques |
| [F] | $CH_4$/air 30Torr<P<120Torr | 8 $10^{11}$ $cm^{-3}$ | Q1(17) AX(0,0) | ? | mélange 300K | Bon accord exp/modèle |
| [G] | $H_2$/air turbulente | 4 $10^{15}$ $cm^{-3}$ | R1(18) AX(0,0) | AX(0,1)+(0,2) +(0,3)+(0,4) | flammes $H_2$/air et $CH_4$/air dopées | 1) Bon accord des 2 flammes 2) Pas de consommation espérée |

[A] CATTOLICA et Col. (1988) [B] REISEL et Col. (1993b) [C] ETZKORN et Col. (1992) [D] WILLIAMS et FLEMING (1994) [E] NAMAZIAN et Col. (1994) [F] HEARD et Col. (1992) [G] BARLOW et CARTER (1994)

*Tableau E-16- : Principaux schémas d'excitation et de calibrage de NO utilisés dans la littérature.*

La première de ces méthodes consiste à utiliser la spectroscopie d'absorption avec un passage unique du faisceau laser (*CATTOLICA et Col. (1988)*) ou en

multipassage (*ETZKORN et Col. (1992)*) selon la quantité de NO présente dans la flamme. C'est une méthode de calibrage absolu non applicable dans nos conditions expérimentales étant donnée la faible quantité de NO présente.

Dans les flammes non dopées où la concentration de NO est très faible (de l'ordre de quelques ppm en fraction molaire), la technique consiste à comparer le signal de fluorescence de la flamme non dopée avec celui mesuré dans un milieu où la quantité de NO est connue. La précision du calibrage est intimement liée à la quantité de NO présente dans la flamme non dopée. Deux variantes sont généralement utilisées :

➢ Comparaison avec un mélange à température ambiante : cette procédure nécessite la prise en compte de l'importante variation du facteur de BOLTZMANN et du taux de quenching entre les deux environnements chimiques (*DRAKE et RATCLIFFE (1993)*). Cet aspect de la technique constitue une source importante d'erreurs et induit des incertitudes de l'ordre de ± 60% (HEARD et Col. (1992)).

➢ Comparaison avec un milieu réactif étalon (flamme plate de prémélange dopée par NO) : le principal obstacle lié à cette méthode concerne la possible consommation de NO dans le milieu sous l'action d'espèces hydrocarbonées. Généralement on suppose que le NO injecté ne réagit pas dans la flamme et on néglige l'éventuelle consommation de l'espèce. Cette hypothèse peut être vérifiée soit par modélisation, soit expérimentalement. Cependant la vérification par modélisation ne peut constituer une preuve du fait des nombreuses incertitudes qui concernent le processus de recombustion du monoxyde d'azote (Cf *A-II-1-*). Les incertitudes de calibrage liées à la dépendance du taux de quenching avec la température et l'environnement chimique sont limitées car la flamme étalon est souvent du même type que celle étudiée. Cette variante est la plus couramment utilisée car elle présente le moins d'incertitude (on estime la précision du calibrage à ± 30-40%).

NAMAZIAN et Col. (1994) ont utilisé ces deux variantes et ont comparé les résultats obtenus. Les profils calibrés par rapport au mélange étalon à température ambiante sont corrigés du quenching et de la température. Les auteurs ont obtenu un très bon accord entre les deux méthodes, sans toutefois indiquer la précision de leurs mesures.

Nous avons calibré les profils de NO en valeur absolue en ajoutant à la flamme de méthane stoechiométrique des quantités connues de NO (Fraction molaire de NO

comprise entre 0,0026 et 0,0123). Les signaux de fluorescence mesurés dans les flammes non dopées et dopée ont été comparés dans la zone des gaz brûlés. Du fait de la faible concentration de l'espèce dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$, le signal mesuré dans la flamme dopée doit être atténué à l'aide de densités optiques (taux de transmission global ≈ 0.007) afin de ne pas saturer le détecteur tout en conservant le même dispositif expérimental. Dans les flammes dopées, nous n'avons pas mis en évidence de consommation de NO supérieure à 15% comme le montre la *Figure E-17-*.

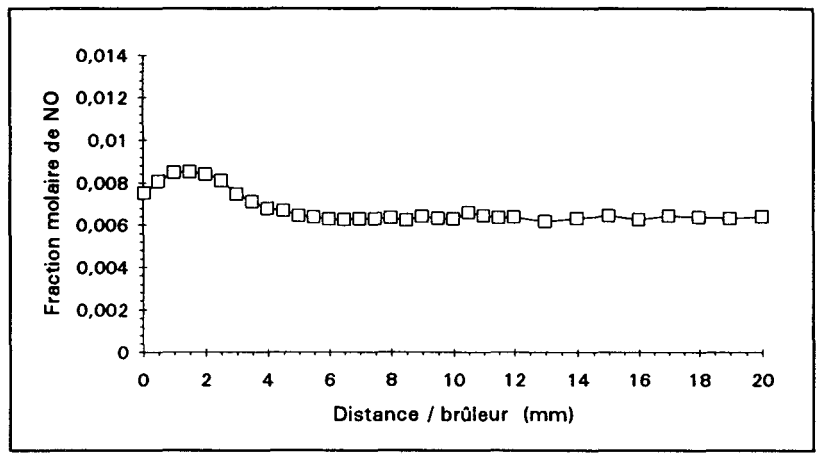



*Figure E-17- : Profil de NO mesuré par FIL dans la flamme de méthane stoechiométrique dopée avec 0,75% de NO. Le profil est corrigé du facteur de BOLTZMANN.*

La concentration de NO a ainsi été estimée à 1.3 ± 0.5 $10^{12}$ $cm^{-3}$, 1.9 ± 0.8 $10^{12}$ $cm^{-3}$ et 3.6 ± 1.4 $10^{12}$ $cm^{-3}$ pour les flammes $CH_4$/air non dopées de richesse respective 0.8, 1.0 et 1.2.

Sur la *Figure E-18-* nous avons regroupé les profils expérimentaux et lissés du monoxyde d'azote obtenus dans les trois flammes de méthane. Malgré la faible quantité de l'espèce dans le milieu, on peut noter une bonne reproductibilité des profils expérimentaux. La quantité de NO formée croit avec la richesse ce qui laisse supposer une prépondérance du mécanisme du NO-Précoce.

### *E-I-2-3- Mesure du radical CH.*

Le radical hydrocarboné CH a été mesuré par FIL suite à l'excitation de son système électronique $A^2\Delta$-$X^2\Pi$ (0,0) centré sur 430nm, schéma d'excitation bien connu (*NORTON et SMYTH (1991)*). Les deux niveaux électroniques concernés se caractérisent par une valeur de leur nombre quantique $\Lambda$ différente de zéro, ce qui se traduit par une dégénérescence des niveaux rotationnels (*Annexe 1*).

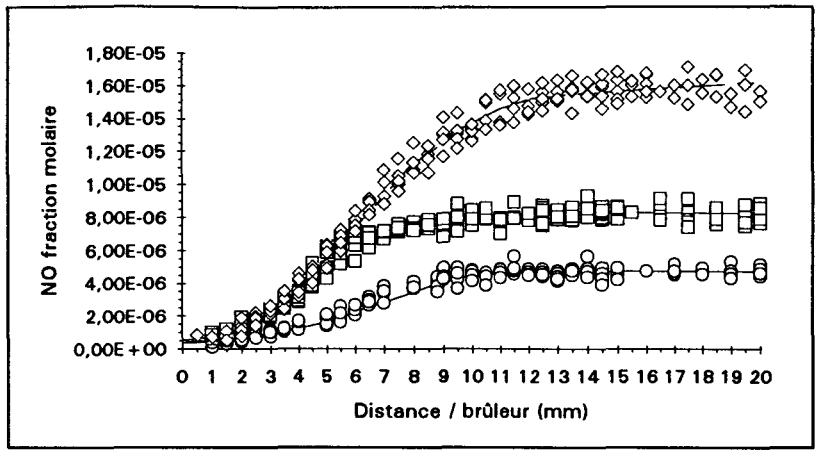



*Figure E-18- : Profils de fraction molaire de NO dans les flammes de méthane. Φ=0.8 (ronds) - Φ=1.0 (carrés) - Φ=1.2 (losanges).*

Les raies du spectre d'excitation du système $A^2\Delta$-$X^2\Pi$ (0,0) du radical CH ont été identifiées à partir des travaux de MOORE et BROIDA (1959). La population du niveau rotationnel N"=9 étant constante dans la gamme de température des flammes, nous avons excité la transition résolue $R1_{de}(9)$ à 425.3nm (*Figure E-19-*).

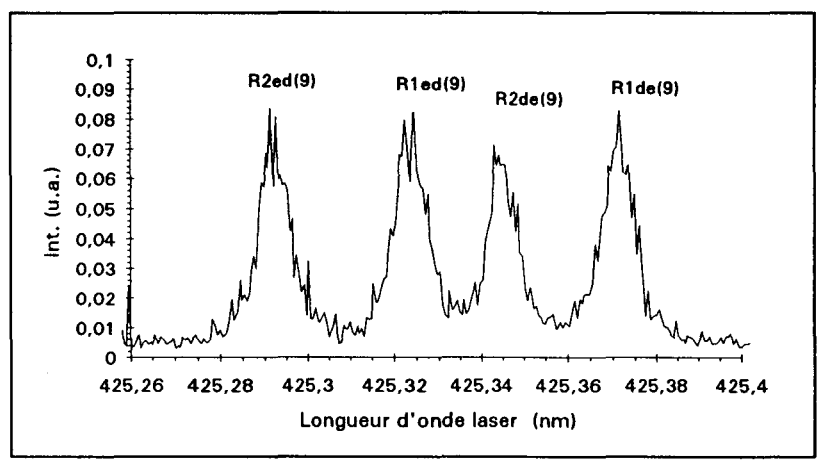



*Figure E-19- : Zone du spectre d'excitation du système $A^2\Delta$-$X^2\Pi$ (0,0) du radical CH contenant la raie excitée pour les mesures par FIL. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ Φ=1.0 P=40Torr.*

Le signal de fluorescence a été collecté sur la bande Q centrée sur 431nm, ce qui permet de limiter la diffusion du rayonnement laser. Les effets de trapping peuvent être négligés du fait de la très faible quantité de CH présente dans les trois flammes. Les profils de CH ont également été obtenus en moyennant le signal de fluorescence sur 500 tirs lasers. Le signal de la voie de référence est également moyenné sur 500 tirs et est utilisé pour normaliser le signal de fluorescence. Pour les distances inférieures à 4.5mm au dessus du brûleur, un facteur correctif est appliqué afin de prendre en compte les variations de l'angle solide de collection.

Nous avons mesuré les profils relatifs de CH dans les trois flammes de méthane (*Figure E-20-*). Les quantités maximales de CH ont été établies à partir de l'intensité du signal de fluorescence au pic du profil. Les profils ne sont pas corrigés du quenching supposé constant dans la région où CH est présent, hypothèse vraisemblable d'après *RENSBERGER et Col. (1988)*. Le calibrage en valeur absolue de cette espèce réactive est délicate car le radical CH se trouve en très faible quantité (fraction molaire de l'ordre de quelques ppm) dans une région très étroite de la flamme. Les profils ont été normalisés par rapport à la modélisation de la flamme stoechiométrique.

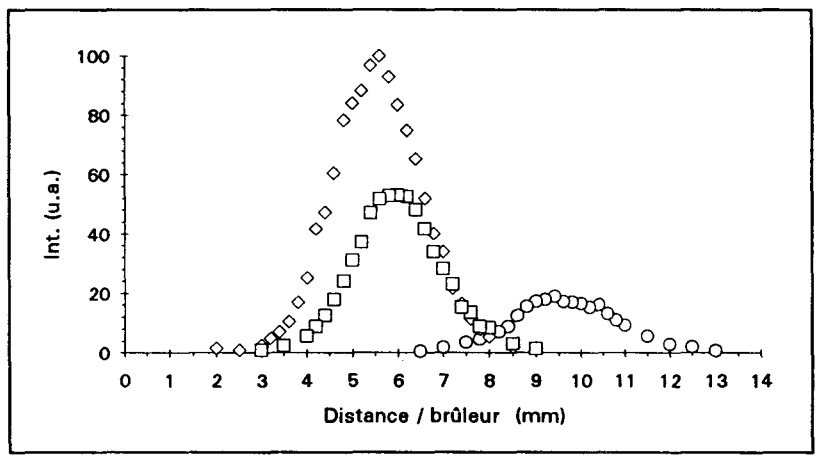



*Figure E-20- : Profils relatifs de CH obtenus par FIL dans les trois flammes de méthane. Φ=0.8 (ronds) - Φ=1.0 (carrés) - Φ=1.2 (losanges).*

### *E-I-2-4- Mesure de CO.*

Les profils du monoxyde de carbone ont été mesurés par FIL à deux photons. Le système HOPFIELD-BIRGE $B^1\Sigma^+$-$X^1\Sigma^+$ (0,0) de CO a été excité par absorption simultanée de deux photons laser de 230nm. La relaxation du second état électronique excité $B^1\Sigma^+$ (v'=0) vers le premier état électronique excité $A^1\Pi$ (v"=i) de CO (système Angström) génère un signal de fluorescence dans la gamme spectrale comprise entre 451nm et 725nm selon le niveau vibrationnel de relaxation v". Sur la *Figure E-21-* on peut ainsi voir ces différentes bandes vibrationnelles, ainsi qu'un signal parasite centré sur 460nm et appartenant à la bande de SWAN de $C_2$ (*ALDEN et Col. (1984)*).

La principale difficulté de l'excitation de CO par ce schéma réside dans la dépendance du signal de fluorescence avec la température en fonction de la longueur d'onde laser (*SEITZMAN et Col. (1987)*). Cette dépendance du signal avec la température et la longueur d'onde d'excitation est illustrée sur la *Figure E-22-* où sont

représentés deux spectres d'excitation de CO obtenus à différentes positions dans la flamme et donc à différentes températures connus. Chaque spectre est corrigé par la quantité de CO présente dans la flamme à l'endroit où il est acquis (à partir du profil de CO obtenu par chromatographie). On note ainsi que les spectres sont très compacts et qu'ils ont une forme différente avec la température pour une longueur d'onde supérieure ou égale 230.04nm. Cette longueur d'onde est donc optimale puisqu'elle correspond au meilleur compromis intensité du signal/dépendance avec la température.

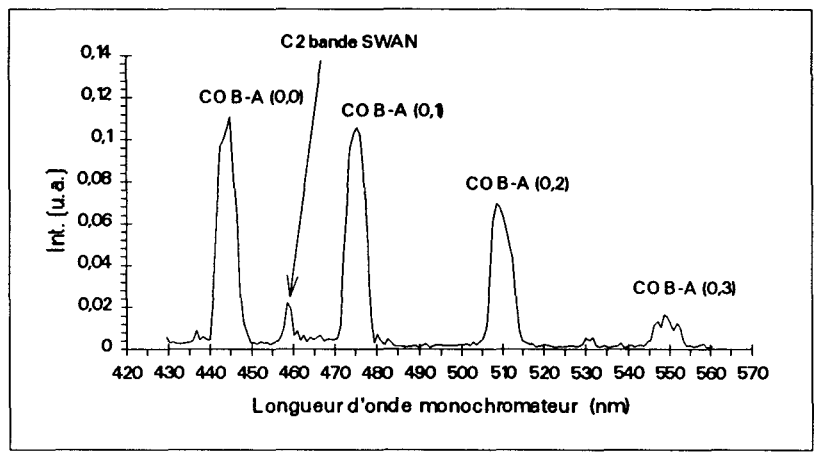



*Figure E-21- : Spectre de fluorescence suite à l'excitation de CO par FIL à 2 photons à 230nm. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40Torr - 6mm au dessus du poreux.*

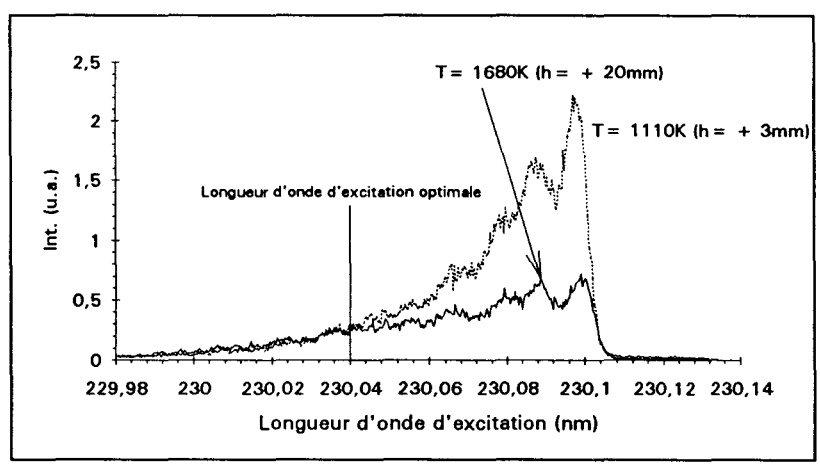



*Figure E-22- : Spectres d'excitation de CO par FIL à 2 photons obtenus à différentes températures. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40Torr.*

Les profils de CO ont été obtenus selon la même procédure que ceux des espèces précédentes. Le signal de fluorescence centré sur 475nm appartenant à la bande $B^1\Sigma^+$ (v'=0) - $A^1\Pi$ (v"=1) a été collecté en réglant la bande passante de façon à ne pas prendre en compte l'émission de la bande de SWAN de $C_2$. Les profils relatifs ainsi obtenus sont représentés sur la *Figure E-23-*. La quantité relative de CO

dans chacune des flammes de méthane a été déterminée à partir de l'intensité du signal de fluorescence mesurée dans les gaz brûlés.

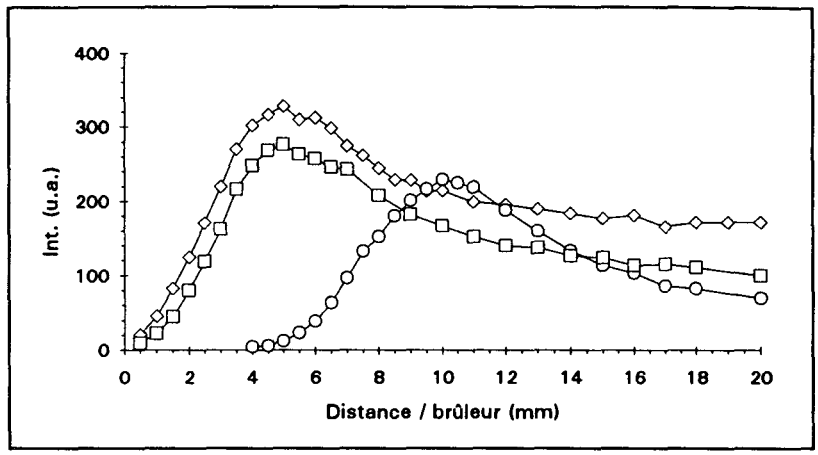



*Figure E-23- : Profils de CO obtenus par FIL à 2 photons pour les flammes de méthane Φ=0.8 (ronds) - Φ=1.0 (carrés) - Φ=1.2 (losanges).*

Les profils de CO n'ont pas été corrigés des variations du taux de quenching et du facteur de BOLTZMANN.

## E-I-3- Profils de fraction molaire des espèces stables.

### *E-I-3-1- Etablissement du profil de l'eau.*

La molécule d'$H_2O$ est une molécule fortement polaire, ce qui se traduit au niveau expérimental par l'adsorption de cette espèce sur les parois du dispositif de prélèvement, et plus particulièrement au niveau du piston. Lorsque l'échantillon gazeux contient de grandes quantités d'eau l'adsorption peut être visualisée par une diminution de la pression dans le piston. Les profils d'$H_2O$ n'ont donc pas pu être réalisés par CPG de façon précise, et ce processus d'adsorption se répercute directement sur la précision des mesures des fractions molaires des autres espèces.

Pour tenir compte de ce problème, nous avons calculé le profil de l'eau dans les trois flammes à partir des bilans matière en éléments carbone, oxygène et hydrogène. On fait en sorte que le rapport de la fraction molaire de l'élément oxygène sur la fraction molaire de l'élément carbone en tout point (x) de la flamme soit égal au rapport dans le mélange initial. De même, on peut faire le même calcul à partir des fraction molaires de H et C :

$$\left(\frac{\sum_u X_u N_u(O)}{\sum_u X_u N_u(C)}\right)_0 = \left(\frac{\sum_u X_u N_u(O)}{\sum_u X_u N_u(C)}\right)_x \quad \text{et} \quad \left(\frac{\sum_u X_u N_u(H)}{\sum_u X_u N_u(C)}\right)_0 = \left(\frac{\sum_u X_u N_u(H)}{\sum_u X_u N_u(C)}\right)_x$$

avec : $X_u$ : fraction molaire de l'espèce u.
$N_u(Y)$ nombre d'atomes Y dans l'espèce u.
indice 0 mélange initial.
indice x composition à x mm au dessus du poreux.

La différence de fraction molaire de l'eau obtenue dans les gaz brûlés en appliquant les bilans $\frac{O}{C}$ ou $\frac{H}{C}$ est inférieure à 5%.

### *E-I-3-2- Correction de l'ensemble des profils.*

Lorsque les profils de toutes les espèces détectées par CPG et par FIL sont établis, il est nécessaire de corriger les fractions molaires brutes de chaque espèce afin de vérifier que la somme des factions molaires soit égale à 1 tout au long de la flamme. Ceci se traduit par la relation :

$$\sum_u \left(\frac{X_u}{N}\right)_x = \sum_u (X'_u)_x = 1 \qquad (50)$$

Avec : N : coefficient correcteur.
$X'_u$ : fraction molaire de l'espèce i corrigée.

### *E-I-3-3- Précision des profils obtenus par CPG.*

Les profils relatifs de chaque espèce, ainsi que les injections des mélanges gazeux lors du calibrage en absolu, ont été faits plusieurs fois afin de vérifier la bonne reproductibilité des résultats. La dispersion des points expérimentaux n'excède pas 10% à 20%, sauf pour l'eau où elle atteint 30%. L'incertitude globale sur la mesure des espèces stables, exceptée l'eau, est estimée à 10%, alors qu'elle est de 20% dans le cas des espèces hydrocarbonées intermédiaires.

## E-II- MODELISATION DES FLAMMES

Les profils en fraction molaire des espèces mesurées à partir des méthodes d'analyse expérimentales décrites précédemment, sont comparés aux profils modélisés à partir de mécanismes chimiques préconisés dans la littérature. Ces mécanismes rendent compte de la chimie d'oxydation du méthane, ainsi que des processus de formation des oxydes d'azote. La confrontation résultats expérimentaux/modélisation a pour but de valider dans nos conditions expérimentales le ou les mécanismes postulés. Les vitesses des différentes réactions chimiques impliquées, ainsi que leur influence sur la formation et/ou la consommation d'une espèce donnée, peuvent alors être utilisées pour analyser les chemins réactionnels principaux, notamment pour expliquer la formation de NO.

Nous avons utilisé les codes de calcul développés à SANDIA (USA) autour du formalisme de CHEMKIN II et du programme de modélisation de flamme de prémélange unidimensionnelle PREMIX. Dans ce chapitre, nous présentons les différents mécanismes chimiques utilisés, puis nous comparons les profils expérimentaux et modélisés.

### E-II-1- Code de calcul.

Les codes de calcul fonctionnent autour de la librairie de sous-programmes du compilateur chimique CHEMKIN II (*KEE et Col. (1989)*), et des bases de données thermodynamiques et de transport de la SANDIA complétées au laboratoire. Les profils de fractions molaires des espèces sont simulés à partir du programme de modélisation de flamme en écoulement unidimensionnel PREMIX (*KEE et Col. (1985)*) et d'un mécanisme chimique postulé. Les vitesses des réactions mises en jeu sont calculées à l'aide du code de calcul CKVIT développé au laboratoire.

#### *E-II-1-1- Structure de CHEMKIN II.*

CHEMKIN II est constitué d'une bibliothèque de sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse et de divers codes de calcul écrits en langage fortran. La structure originale de CHEMKIN II permet à l'utilisateur, à partir de la formulation de n'importe quel problème de cinétique en phase gazeuse décrit par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel, de développer son propre code de calcul en faisant appel aux divers sous-programmes et utilitaires disponibles. Le code est

constitué de quatre parties importantes qui sont l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et la bibliothèque de sous-programmes.

Le rôle de l'interpréteur chimique INTERP consiste à convertir le mécanisme chimique postulé en son équivalent numérique. Les éléments, les espèces et les réactions chimiques suivies des constantes d'Arrhénius sont lus par l'interpréteur. Il extrait de la base de données toutes les propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le mécanisme, et les stocke sous la forme d'un fichier lien binaire utilisable par tous les autres modules. Dans la version CHEMKIN II, il est possible d'exprimer les constantes de vitesse dépendantes de la pression à partir de formalismes de type TROE.

Le code TRANFIT permet d'évaluer les coefficients de transport à partir du fichier lien issu de l'interpréteur, de la base de données de transport et de sous-programmes liés à la bibliothèque de CHEMKIN II. Cette étape permet de compléter les informations stockées par l'interpréteur. TRANFIT crée un fichier lien binaire, qui sera également utilisé par les autres modules de la bibliothèque de sous-programmes.

Les informations contenues dans les fichiers liens et n'importe quel sous-programme de la bibliothèque de CHEMKIN II peuvent être appelées et utilisées par les codes de calcul propres à l'utilisateur tels que PREMIX et CKVIT.

### *E-II-1-2- Bases de données thermodynamiques et de transport.*

CHEMKIN II contient initialement sa propre base de données thermodynamiques. Les données thermodynamiques (chaleur spécifique à pression constante, enthalpie et entropie) des espèces proviennent des tables thermochimiques de *JANAF (1971)* et des compilations de *BURCAT (1984)*. Le formalisme utilisé est celui de la NASA (*GORDON & McBRIDE (1971)*). Cette base de données a été complétée au laboratoire.

Pour chaque réaction du mécanisme, la constante de vitesse inverse est obtenue à partir des paramètres cinétiques. Il est donc important d'avoir une base de données thermodynamiques la plus complète possible.

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion moléculaire et thermique,

spécifiques aux espèces et aux mélanges. Pour chaque espèce, la base de données de transport doit contenir les six paramètres nécessaires pour calculer et définir complètement ses différentes propriétés de transport : géométrie de la molécule (monoatomique, linéaire ou non linéaire), potentiel de Lennard-Jones, diamètre moyen de collision, moment dipolaire, polarisabilité et nombre de collisions.

### *E-II-1-3- Le code PREMIX.*

Les équations de bilan qui décrivent la propagation d'une flamme de prémélange, unidimensionnelle, laminaire et plate, sont décrites sous forme conservatrice pour la masse totale, la fraction massique de chaque espèce chimique et l'enthalpie. Le programme peut tenir compte de la conservation de l'énergie, ce qui conduit au calcul simultané des profils de température et des fractions molaires. Un des inconvénients liés aux flammes stabilisées sur brûleur est l'estimation, dans cette équation, des pertes de chaleur au brûleur. Or la température joue un rôle déterminant dans la chimie des flammes. Pour cette raison, nous imposons dans le calcul le profil de température expérimental qui permet de prendre en compte ces pertes thermiques. Dans ces conditions, l'équation de conservation de l'énergie n'est pas résolue, réduisant ainsi de façon importante le temps de calcul.

La méthode de résolution numérique employée par PREMIX (*KEE et Col. (1985)*) pour résoudre le système d'équations de conservation, consiste d'abord à faire des approximations de différences finies, ce qui permet de réduire le problème de valeurs aux limites à un système d'équations algébriques non linéaires. Les approximations initiales se font habituellement sur un maillage grossier comportant généralement six noeuds. Lorsqu'on a obtenu une solution sur ce maillage, de nouveaux noeuds sont insérés dans les régions de forts gradients. On estime ensuite la nouvelle solution pour ce maillage plus fin en interpolant à partir du résultat précédent. Cette procédure se poursuit tant que les paramètres de convergence fixés par l'utilisateur ne sont pas atteints. Le système d'équations algébriques est résolu par une méthode de NEWTON amortie (*GRCAR et Col. (1986)*). Dans le cas où l'algorithme ne converge pas, les équations sont intégrées dans le temps afin d'obtenir des valeurs initiales plus proches de la solution, ce qui rend la convergence plus aisée. Comme le maillage s'affine de plus en plus, l'estimation interpolée à partir du maillage précédent se rapproche de plus en plus du domaine de convergence de la méthode de NEWTON.

## E-II-2- Procédure de modélisation des flammes.

*Les codes de calcul ont été implantés à l'IDRIS, centre de calcul du CNRS à ORSAY. Les calculs s'effectuent sur le CRAY 98 à partir d'une station de travail connectée au réseau Renater TCP/IP.*

La procédure adoptée pour la modélisation des flammes est schématisée sur la *Figure E-24-*. Elle peut être divisée en trois étapes distinctes.

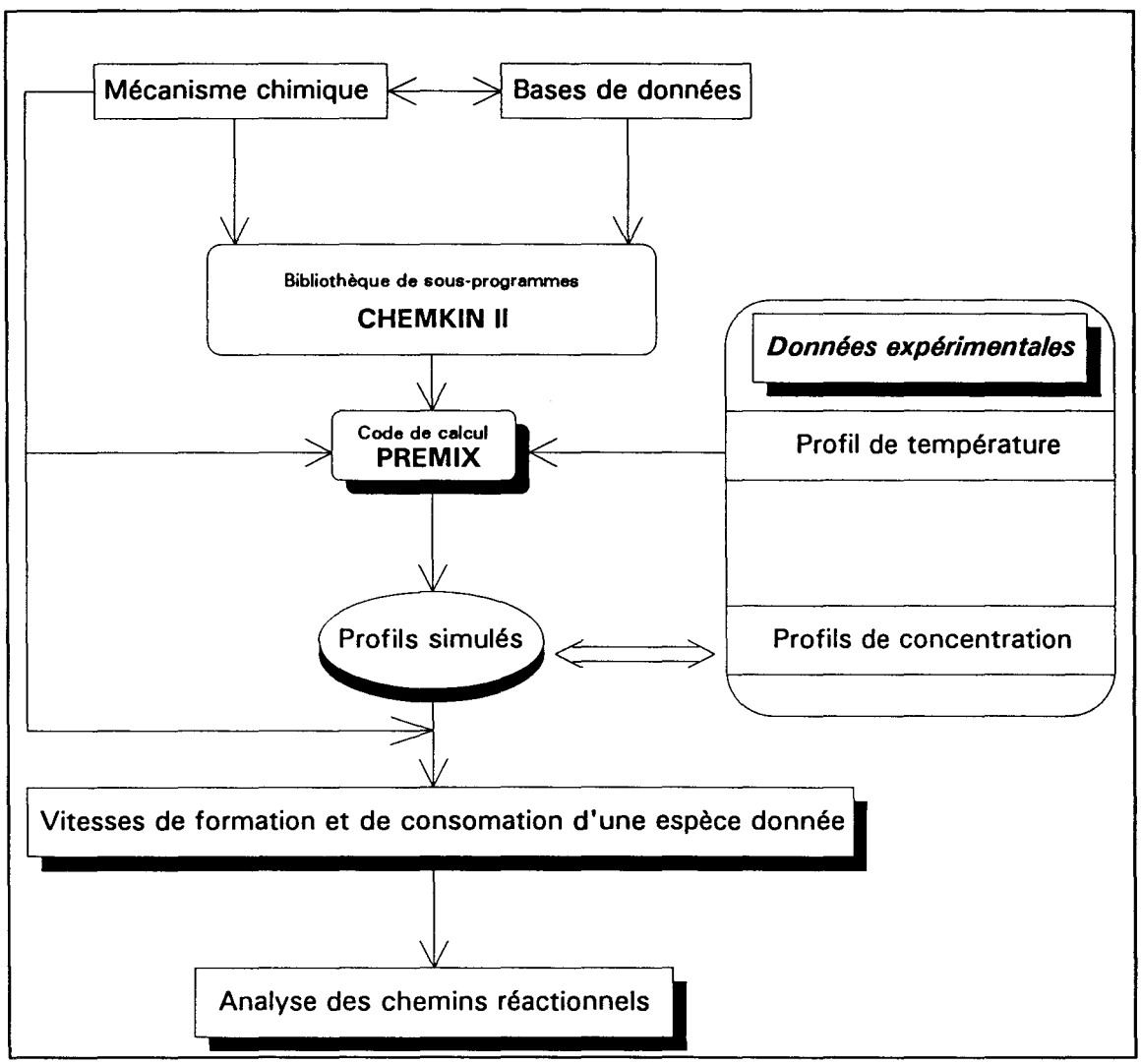



*Figure E-24- : Organigramme de la procédure utilisée pour la modélisation des flammes.*

*Choix d'un mécanisme chimique*

Un mécanisme chimique rendant compte à la fois de l'oxydation du méthane et de la chimie des NO est choisi à partir d'une étude sur les mécanismes chimiques les plus récents existant dans la littérature.

*Comparaison expérience-modification*

La comparaison entre les profils expérimentaux et calculés à partir du modèle cinétique a pour but de valider le mécanisme postulé. Le profil de température expérimental ainsi que les caractéristiques du mélange initial des différentes flammes étudiées constituent les données d'entrée du programme.

*Analyse des chemins réactionnels*

Si un accord satisfaisant entre l'expérience et la modélisation est obtenu, les vitesses globales de formation et de consommation des espèces impliquées dans le mécanisme chimique, ainsi que les vitesses des réactions peuvent être calculées. L'analyse de la contribution des différentes réactions relatives à une espèce donnée permet alors de dégager les principaux chemins réactionnels qui expliquent le comportement de cette espèce. Nous avons ainsi étudié plus particulièrement la chimie du monoxyde d'azote NO.

## E-II-3- Mécanismes chimiques postulés.

### *E-II-3-1- Chimie de la combustion du méthane.*

La combustion du méthane a fait l'objet de nombreuses études, mais des incertitudes demeurent encore en ce qui concerne l'évolution des espèces intermédiaires hydrocarbonées. Cet aspect est d'autant plus important que dans le cas de notre étude certaines de ces espèces peuvent être à l'origine de la formation du monoxyde d'azote. Pour cette raison nous avons tout d'abord testé différents mécanismes récents (1986-1994) proposés dans la littérature pour rendre compte de la combustion du méthane.

*(1) Mécanisme de SURDYK (1994)*

Au sein du laboratoire, SURDYK (1994) a mis récemment au point par comparaison expérience-modélisation un mécanisme capable de rendre compte de la combustion du méthane dans une flamme $CH_4/O_2/N_2$ stabilisée à 80Torr. Les profils expérimentaux des espèces ont été mesurés par Chromatographie en Phase Gazeuse pour les majoritaires, et par Résonance Paramagnétique Electronique pour les espèces réactives. Le modèle proposé est basé sur les schémas postulés par *KARRA et Col. (1988)* et par *TAN et Col. (1994)*. Les travaux de *KARRA et Col. (1988)* ont consisté

à mettre au point un mécanisme permettant de reproduire la combustion à pression atmosphérique d'un mélange riche $CH_4/CH_3Cl/O_2/Ar$. Le mécanisme de *TAN et Col. (1994)* rend compte de l'oxydation des constituants majoritaires du gaz naturel et des principaux intermédiaires d'oxydation (hydrocarbures en $C_2$ et $C_3$) en réacteur parfaitement agité (T≈1000K, P=1atm et P=10 atm). Le mécanisme postulé par SURDYK fait intervenir une chimie détaillée des espèces en $C_3$. Une analyse de sensibilité a permis de réduire le mécanisme à 47 espèces et 155 réactions. Le mécanisme ainsi réduit a été utilisé pour simuler nos trois flammes.

*(2) Mécanisme de MILLER et BOWMAN (1989)*

Nous avons également testé le schéma cinétique d'oxydation du méthane développé par *MILLER et BOWMAN (1989)* à partir des résultats expérimentaux obtenus dans des flammes de méthane et d'acétylène (*MILLER et Col. (1982); (1984b)*). Une attention toute particulière a été portée sur la chimie des espèces en $C_2$, ainsi que sur les réactions de formation et de consommation de CH et de $CH_2$ (*GLARBORG, MILLER et KEE (1986)*). De plus, la distinction entre les deux états spectroscopiques de $CH_2$ a été effectuée. Ainsi l'importance du $CH_2$ singulet ($CH_2(S)$) a été accentuée en introduisant de nouvelles réactions, et en considérant le $CH_2$ singulet ($CH_2(S)$) et le $CH_2$ triplet ($CH_2$) comme deux espèces bien distinctes. Les dépendances avec la pression (paramètres de fall-off) de certaines réactions ont été prises en compte, notamment en ce qui concerne le radical méthyle et les espèces $C_2H_2$ et $C_2H_4$. Enfin le mécanisme a été réactualisé par validation dans des flammes (*THORNE et Col. (1986)*, ...). De plus, le mécanisme a été développé en relation avec des travaux concernant directement les oxydes d'azote (*MILLER et Col. (1984a)*). Il comprend 31 espèces mises en jeu dans 152 réactions réversibles.

*(3) Mécanisme FRENKLACH et Col.(1994)*

Ce mécanisme détaillé a été développé par plusieurs universités américaines (*Pennsylvania State University*, *Stanford University*, *SRI International* et *The University of Texas*) dans le cadre d'une étude dirigée par le *Gas Research Institute* (GRI). Les tests de mise au point et l'optimisation du mécanisme à partir d'analyses de sensibilité ont été réalisés en utilisant une large gamme de résultats expérimentaux obtenus notamment en réacteur parfaitement agité, dans des tubes à choc et dans des flammes laminaires de prémélange méthane/air stabilisées à basse pression. Le mécanisme doit être amélioré, en incluant notamment la chimie de formation des suies, le processus d'oxydation du méthane à basse température ainsi que la chimie de

l'azote. La dernière version que nous avons utilisée comprend 31 espèces impliquées dans 177 réactions.

### *E-II-3-2- Chimie des oxydes d'azote.*

A notre connaissance, il n'existe actuellement qu'un seul mécanisme chimique détaillé capable de rendre compte de la chimie des composés azotés.

Une première version du mécanisme a été proposé par *GLARBORG, MILLER et KEE (1986)* et comprend 17 espèces azotées impliquées dans 82 réactions réversibles. Il a été validé par comparaison avec les résultats expérimentaux de *BARTOK et Col. (1972)* et *DUTERQUE et Col. (1981)* obtenus en réacteur parfaitement agité. Il rend compte de l'interaction entre la chimie des espèces hydrocarbonées et la chimie de l'azote. L'attention particulière portée sur les réactions de formation et de consommation des radicaux CH et $CH_2$ permet de mieux rendre compte de la formation du NO dans la zone réactionnelle lors des processus de combustion. *GLARBORG, MILLER et KEE (1986)* ont également incorporé dans le mécanisme les voies de conversion $NH_i \rightarrow N_2$ et $NH_i \rightarrow NO$, que l'on retrouve dans le processus du De-Nox-Thermique. Enfin, la chimie de HCN a été détaillée en s'inspirant des travaux de *MILLER et Col. (1984a)* effectués sur des flammes d'hydrogène dopées avec du HCN.

En 1989, *MILLER et BOWMAN (1989)* ont apporté quelques modifications et actualisé le mécanisme mis au point initialement par *GLARBORG, MILLER et KEE (1986)*. Il a ensuite été validé dans une plus large gamme de conditions expérimentales (flammes, réacteurs parfaitement agités et réacteurs piston) par comparaison expérience/modélisation. Il fait intervenir 18 espèces azotées impliquées dans 84 réactions. Il a été ajouté aux mécanismes d'oxydation du méthane testés.

## E-III- COMPARAISON EXPERIENCE/MODELISATION

### E-III-1- Test des différents mécanismes.

Les différents mécanismes ont été testés sur les trois flammes de méthane de différentes richesses. Les calculs ont été effectués en **imposant le profil de température établi expérimentalement**. Si des désaccords sont apparus en ce qui concerne les intermédiaires hydrocarbonés, les résultats obtenus pour les autres espèces sont comparables.

Les profils calculés des espèces en $C_2$ diffèrent légèrement d'un mécanisme à l'autre; leurs maximums ont tendance à être plus proches du brûleur que ceux mesurés expérimentalement. C'est notamment le cas du mécanisme de *MILLER et BOWMAN (1989)*, qui prévoit un processus d'oxydation plus rapide. De plus les fractions molaires peuvent varier d'un facteur dix par rapport aux résultats expérimentaux selon le mécanisme utilisé (*Figure E-25-*). Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les paramètres cinétiques choisis sont dans certains cas mal connus ou mal estimés. De plus les espèces en $C_2$ sont des espèces qui restent extrêmement sensibles au gradient du profil de température. Dans le cas des espèces en $C_3$, nous n'avons pu comparer les différents modèles puisque seul celui développé par *SURDYK (1994)* prend en compte le chemin cinétique en $C_3$.

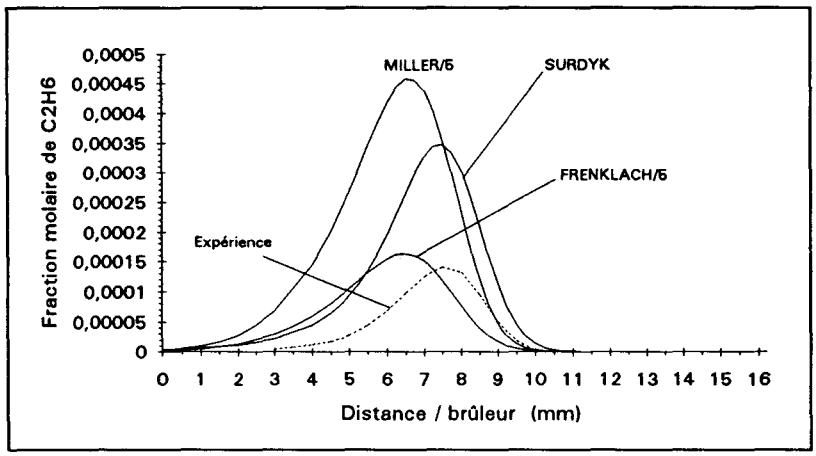



*Figure E-25- : Comparaison des profils de fraction molaire de $C_2H_6$ obtenus avec les différents mécanismes pour la flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P=40Torr.*

Les profils calculés des espèces majoritaires sont très semblables, sauf peut être dans le cas de l'hydrogène moléculaire *(Figure E-26-)*.

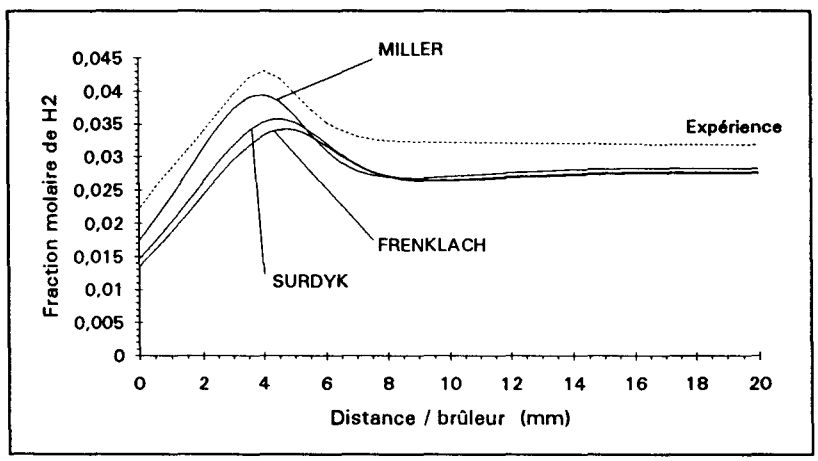



*Figure E-26- : Comparaison des profils de fraction molaire de $H_2$ obtenus avec les différents mécanismes pour la flamme $CH_4/O_2/N_2$ $\Phi$=1.2 P=40Torr.*

Comme nous le verrons par la suite, l'accord modélisation/expérience sur cette espèce est rarement satisfaisant. Ceci est dû à la fois aux incertitudes qui existent sur les paramètres cinétiques et de transport de cette espèce, et surtout au fait que le modèle ne tient pas compte des recombinaisons au brûleur des atomes d'hydrogène qui conduisent à la formation de $H_2$. Cependant ce désaccord paraît s'accentuer avec le mécanisme de *FRENKLACH et Col. (1994)*.

En ce qui concerne les espèces réactives (*Figure E-27-*: cas de l'oxygène atomique), la position et la forme du gradient est généralement bien reproduite par les trois mécanismes testés. Cependant les différences sur sa concentration dans les gaz brûlés peuvent atteindre 30% à 40 %.

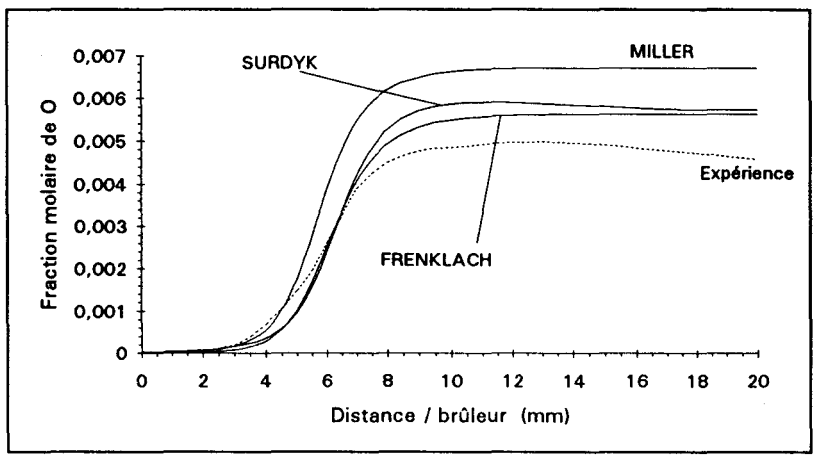



*Figure E-27- : Comparaison des profils de fraction molaire de O obtenus avec les différents mécanismes pour la flamme $CH_4/O_2/N_2$ - P=40Torr - Φ=1.0.*

Nous avons choisi d'utiliser le mécanisme de combustion du méthane développé par *FRENKLACH et Col. (1994)* qui reproduit de façon plus satisfaisante nos résultats expérimentaux. Nous lui avons ajouté la chimie de l'azote du mécanisme de *MILLER et BOWMAN (1989)* (*ANNEXE 1*).

## E-III-2- Comparaison expérience/modélisation.

Les calculs ont été effectués en **imposant** pour chacune des flammes **le profil de température expérimental**. Sur les *Figure -E-28-*, *Figure -E-29-* et *Figure -E-30-*, les prédictions du modèle sont comparées avec nos résultats expérimentaux respectivement pour les flammes de méthane Φ=0.8, Φ=1.0 et Φ1.2.

**Flamme pauvre**

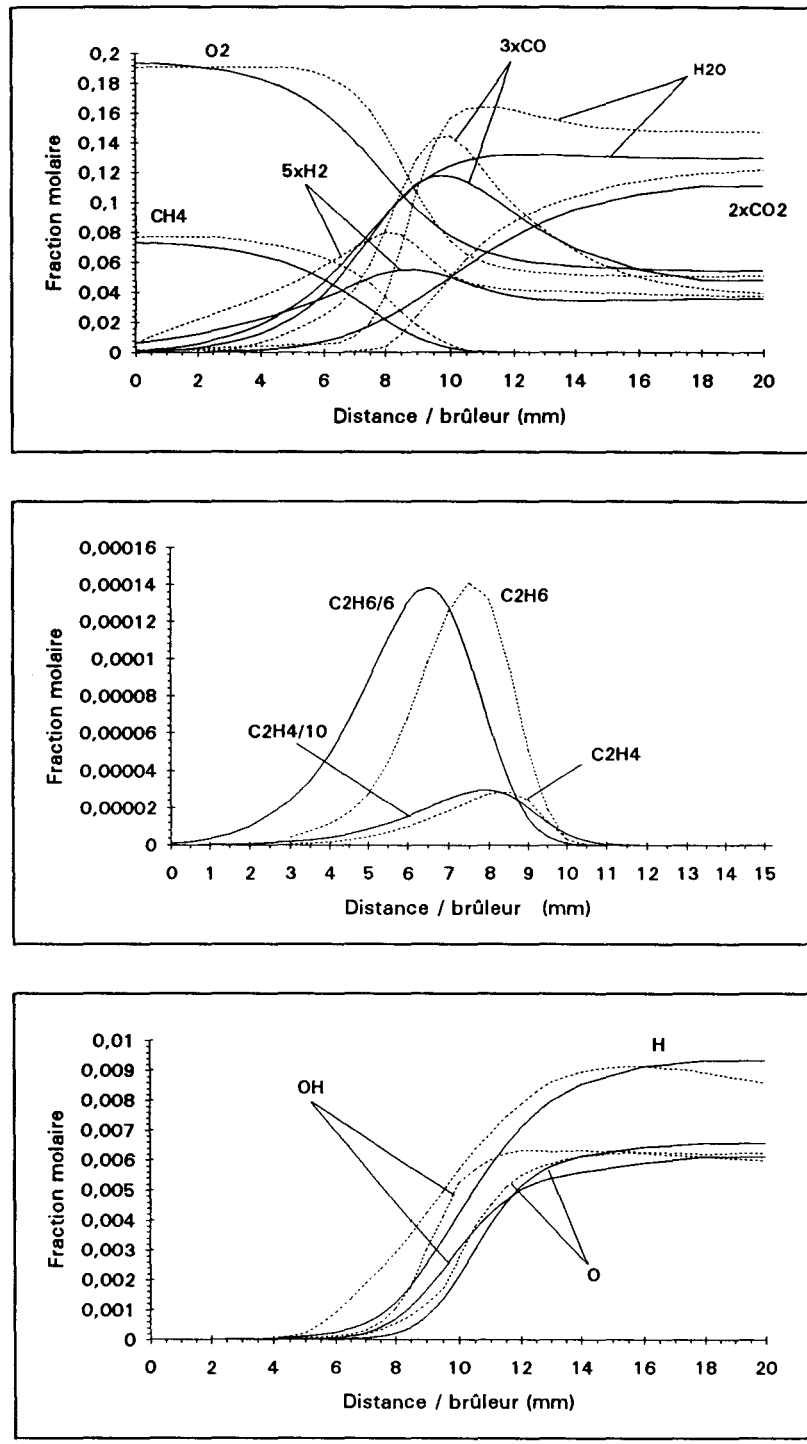



*Figure E-28- : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces $CH_4$, $O_2$, $H_2$, CO, $CO_2$, $C_2H_4$, $C_2H_6$, O, H et OH. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8 - P=40Torr.*

**Flamme stoechiométrique**

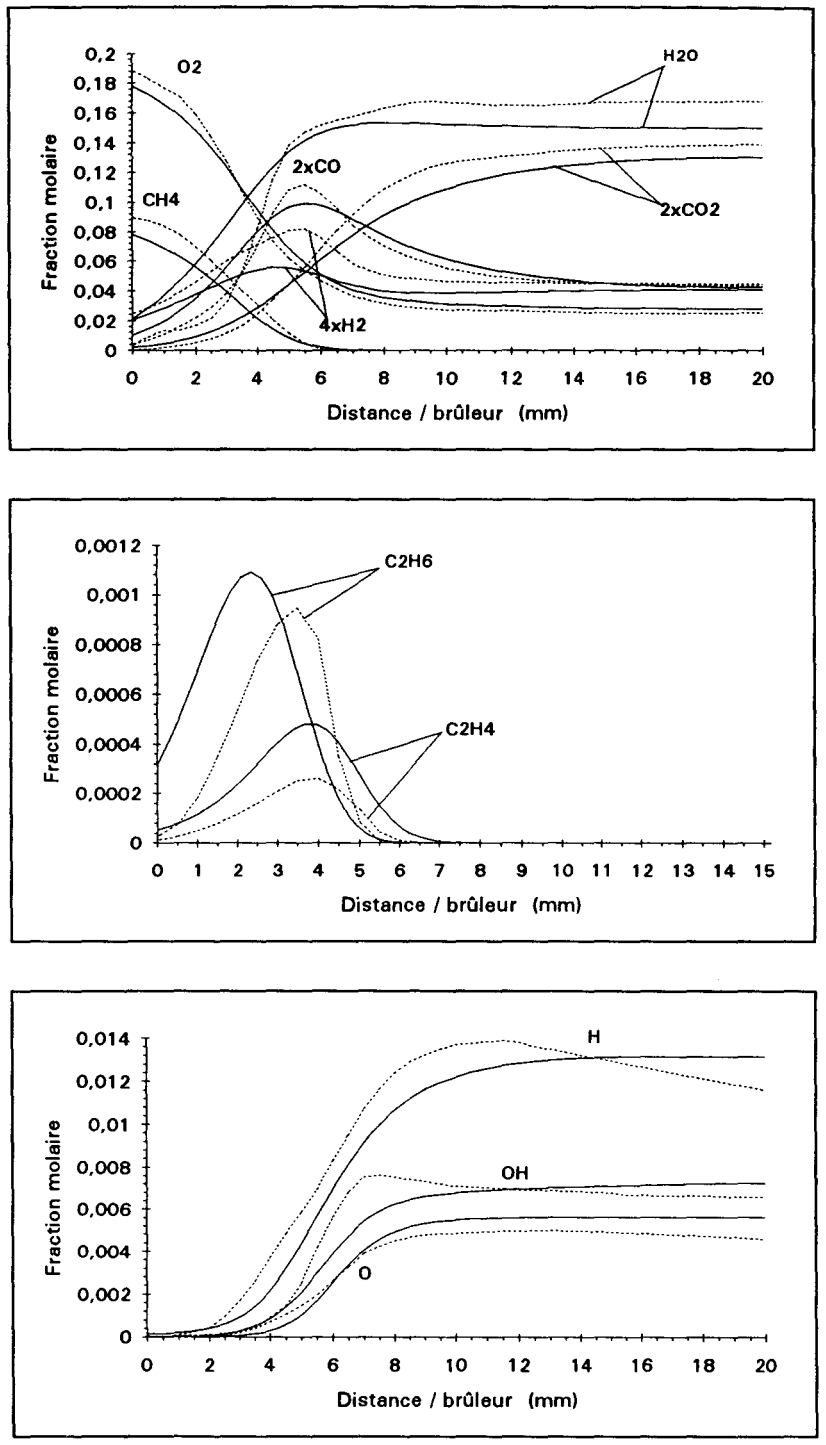
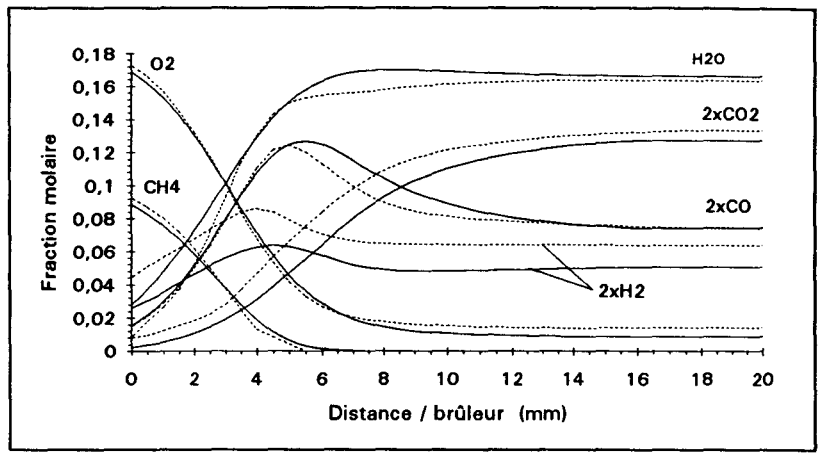
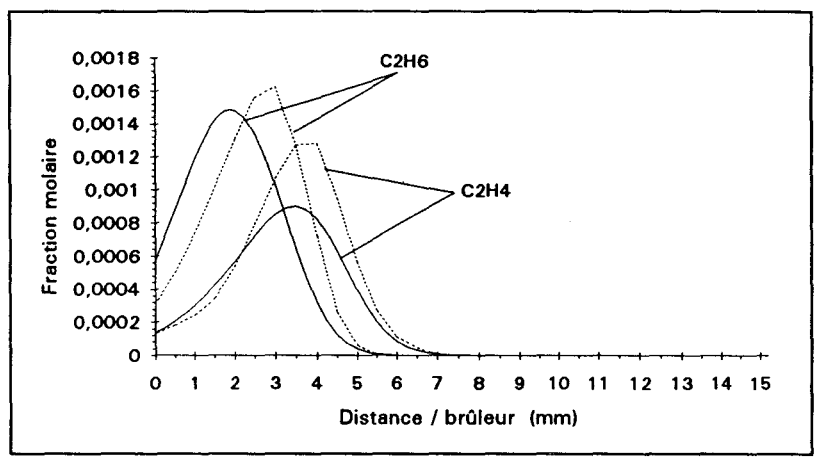



*Figure E-29- : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces $CH_4$, $O_2$, $H_2$, CO, $CO_2$, $C_2H_4$, $C_2H_6$, O, H et OH.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40Torr.*

## *Flamme riche*



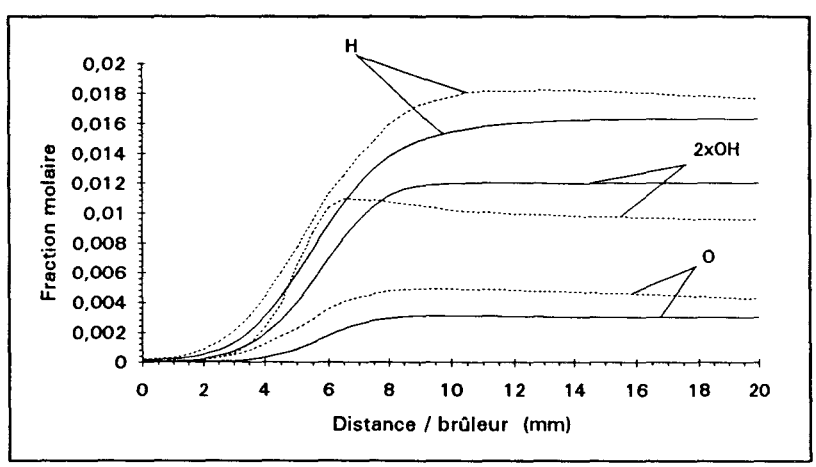




*Figure E-30- : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces $CH_4$, $O_2$, $H_2$, CO, $CO_2$, $C_2H_4$, $C_2H_6$, O, H et OH. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.2 - P=40Torr.*

➢ On peut faire une première remarque concernant la flamme de méthane pauvre dont on avait pu observer expérimentalement l'instabilité. On observe un important décalage des profils vers les gaz brûlés par rapport aux deux autres flammes d'étude. Le modèle rend bien compte de cet aspect. La cinétique moins rapide de cette flamme constitue certainement une source d'incertitudes qui peut expliquer les décalages entre certains profils expérimentaux et modélisés comme notamment ceux de O, H et OH.

➢ Les profils de fraction molaire des espèces majoritaires sont bien reproduits par le modèle dans les trois flammes. On note cependant une différence systématique entre les valeurs calculées et expérimentales de $CH_4$ et de $O_2$ au niveau du brûleur, les valeurs calculées étant toujours inférieures aux valeurs expérimentales. Ces observations sont en désaccord avec le fait que le modèle ne prend en compte ni une probable pré-oxydation du méthane en amont du brûleur, ni les réactions catalytiques se produisant sur sa surface.

Une autre remarque peut être faite en ce qui concerne l'hydrogène moléculaire. La position du maximum est bien reproduite par le modèle, mais c'est sur cette espèce que l'on observe le désaccord le plus important, les fractions molaires calculées étant systématiquement inférieures à celles mesurées. Ces différences sont essentiellement dues aux incertitudes concernant les données cinétiques des réactions chimiques du modèle. En effet, certaines constantes de vitesse n'ont jamais été mesurées expérimentalement. De plus il existe de grosses incertitudes sur les données de transport des espèces $H_2$ et H, pouvant entraîner ces désaccords systématiques.

La quantité calculée de $CO_2$ est sous-estimée dans les gaz brûlés des trois flammes. La concentration du dioxyde de carbone est directement liée à l'équilibre CO + OH = $CO_2$ + H (R98). La formation de CO due principalement à la décomposition thermique du radical HCO, est bien reproduite par le modèle, notamment au niveau de la position du maximum. Les profils modélisés de OH sont légèrement décalés vers les gaz brûlés, et ceci pour les trois flammes. Ce décalage peut en partie expliquer la différence observée sur les profils de $CO_2$ par une oxydation de CO plus lente dans le cas du modèle.

➢ En ce qui concerne les intermédiaires hydrocarbonés, on obtient un bon accord au niveau de la fraction molaire maximale, sauf pour la flamme pauvre où on observe une différence d'un facteur 10 entre le modèle et l'expérience pour $C_2H_4$ et un facteur 6 pour $C_2H_6$. La position des profils de $C_2H_4$ est bien reproduite, alors

que pour $C_2H_6$, le modèle a tendance à décaler le profil vers le brûleur. L'évolution de ces espèces avec de la richesse est bien reproduite par le modèle.

➢ L'évolution des espèces réactives est également bien reproduite. Ce bon accord est d'autant plus important que ces espèces sont les principaux responsables des mécanismes d'oxydation du méthane et de formation de NO. La flamme pauvre présente le moins bon accord entre les profils calculés et expérimentaux.

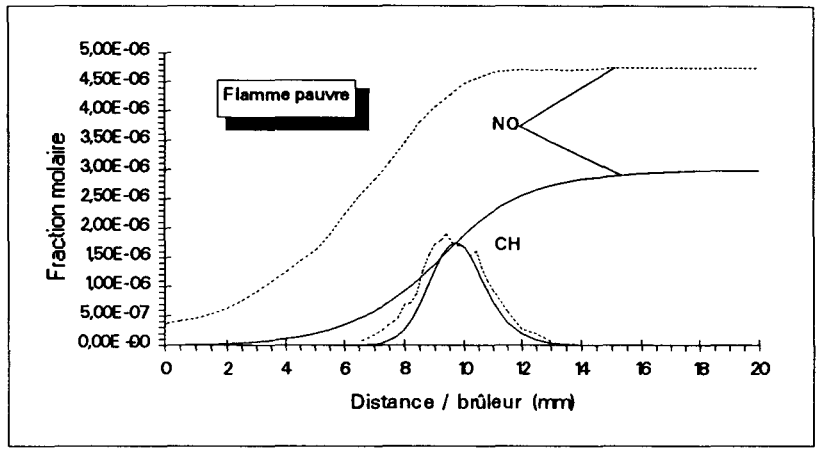
➢ Les profils de CH et de NO sont représentés pour les trois richesses sur la *Figure E-31-*. Les profils expérimentaux du radical CH ont été calibrés par rapport au profil calculé de la flamme stoechiométrique. Un accord satisfaisant entre les profils calculés et expérimentaux est obtenu pour ces deux espèces dans les trois flammes. L'évolution de la quantité maximale de CH formée dans la flamme en fonction de la richesse est bien reproduite par le modèle. Un accord très satisfaisant est également obtenu pour NO (*Tableau E-32-*), l'écart expérience-modèle n'excédant pas 8% pour les flammes stoechiométrique et riche.

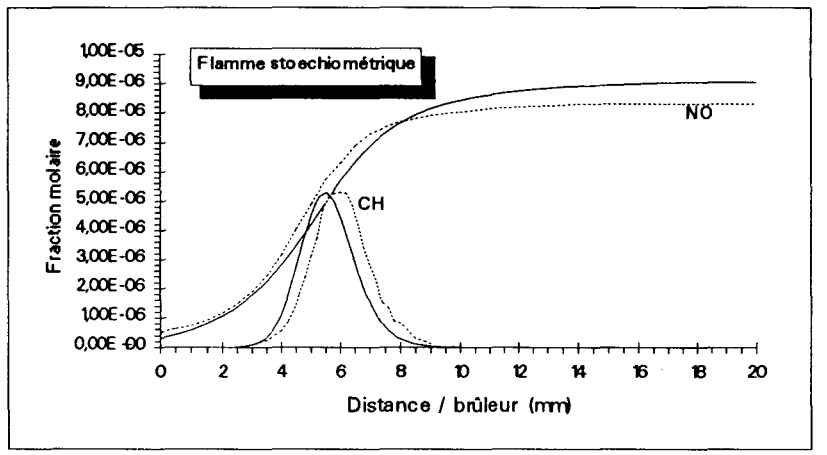
| **Fraction molaire (ppm) de NO dans les gaz brûlés de la flamme de méthane** | | | |
|---|---|---|---|
| *Richesse* | 0.8 | 1.0 | 1.2 |
| *Expérience* | *2,97* | *9,06* | *17,58* |
| *Modèle* | *4,74* | *8,32* | *16,18* |

*Tableau E-32- : Quantité de NO mesurées et calculées dans les trois flammes $CH_4/O_2/N_2$.*

Une différence d'un facteur de 1.6 entre les deux profils de NO est observé pour la flamme pauvre. Ce facteur est relativement constant tout au long du profil. Il est plus surprenant de constater qu'une quantité de NO non négligeable est produite expérimentalement en amont de la zone réactionnelle de la flamme. Cette observation est liée au décalage de la zone réactionnelle de la flamme pauvre vers les gaz brûlés. En effet la zone en amont du front de flamme est relativement froide et cette caractéristique se répercute directement sur le facteur de BOLTZMANN et donc sur le profil de NO.

Cependant, d'une manière générale, le bon accord obtenu pour CH et NO permet de valider la chimie de l'azote développée par *GLARBORG, MILLER et KEE (1986)*, puis par *MILLER et BOWMAN (1989)*. L'analyse de la cinétique de formation de NO peut ainsi être effectuée.



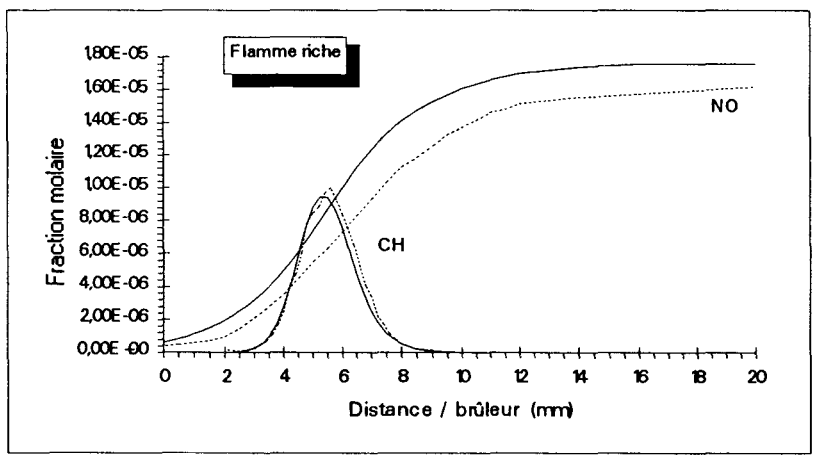




*Figure E-31- : Confrontation des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces CH et NO. Flammes $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.80/0.99/1.19 - P=40Torr.*

## E-III-3- Conclusion.

Les trois flammes de méthane analysées expérimentalement ont été modélisées à partir du mécanisme chimique préconisé par *FRENKLACH et Col.* (1994). La chimie de l'azote développée par *MILLER et BOWMAN (1989)* a été ajoutée au mécanisme de combustion du méthane afin d'étudier la formation de NO dans les flammes de méthane.

Un bon accord est généralement obtenu entre les profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés des espèces analysés. L'évolution des espèces majoritaires mesurées par CPG ainsi que celle des espèces minoritaires et réactives détectées par FIL est également bien reproduite par le modéle. Dans le cas de la chimie des espèces azotées un accord satisfaisant est obtenu pour le monoxyde d'azote NO. Dans la flamme pauvre un désaccord est observé pour les intermédaires hydrocarbonés, notamment $C_2H_4$ (facteur 10).

On peut donc considérer que les mécanismes chimiques d'oxydation du méthane et de formation de NO que nous avons utilisés sont validés dans nos conditions expérimentales. Une analyse détaillée des chemins réactionnels responsables de la formation de NO dans les flammes de méthane étudiées est effectuée dans le chapitre suivant.

# PARTIE F :
## *Analyse cinétique de la formation de NO*

## PARTIE F :
## *Analyse cinétique de la formation de NO*

**F-I- MECANISMES RESPONSABLES DE LA FORMATION DE NO DANS LES FLAMMES $CH_4/O_2/N_2$ ETUDIEES** 174

F-I-1- Méthodes d'analyses préconisées dans la littérature pour étudier la contribution des mécanismes. 174
F-I-2- Réaction d'initiation du NO-Précoce. 175
F-I-3- Contribution des trois mécanismes. 176

**F-II- EVOLUTION DES PRINCIPALES ESPECES IMPLIQUEES DANS LA FORMATION DE NO** 180

F-II-1- Formation et consommation du radical CH. 180
F-II-2- Formation et consommation de HCN. 182
F-II-3- Formation et consommation de NCO. 183
F-II-4- Formation et consommation de NH. 184
F-II-5- Formation et consommation de N. 186
F-II-6- Formation et consommation de NO. 188
*F-II-6-1- Réactions de formation de NO.* 188
*F-II-6-2- Réactions de consommation de NO.* 190
*F-II-6-3- Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO.* 192

**F-III- ETUDE DE LA FORMATION DE NO EN FONCTION DE LA RICHESSE** 193

F-III-1 Evolution de la quantité de NO formé avec le facteur de richesse. 194
F-III-2 Influence de la pression. 195
F-III-3 Formation et consommation de NO dans le cas de la flamme la plus riche ($\Phi$=1.46). 196

**F-IV- EVOLUTION DU MONOXYDE D'AZOTE DANS LES FLAMMES DOPEES** 199

**F-V- CONCLUSIONS** 201

Lorsque le modèle cinétique utilisé (postulé) est validé suite à un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et la modélisation, une analyse cinétique du mécanisme peut être effectuée. Une telle analyse peut avoir différents objectifs.

A partir d'une analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre (*PAUWELS et Col. (1990)*), il est possible de réduire un mécanisme détaillé à un plus petit nombre d'espèces et de réactions sans que les principales caractéristiques de la flamme ne soient modifiées. Les caractéristiques sont définies au préalable en fonction de l'étude réalisée; dans notre cas les paramètres étudiés sont les profils de fraction molaire des espèces détectées expérimentalement. Les coefficients de sensibilité élémentaires de premier ordre $S_i$ sont définis par rapport à la fraction molaire $X_u$ de l'espèce u et à la constante de vitesse $k_n$ de la réaction n : $S_n=\frac{dLnX_u}{dLnk_n}$.

L'analyse de sensibilité brute permet d'optimiser la constante de vitesse de chacune des réactions élémentaires qui constituent le mécanisme en les faisant varier les unes après les autres dans leur domaine d'incertitude. L'optimisation s'effectue à chaque fois par comparaison entre les profils simulés et ceux mesurés expérimentalement. C'est une méthode relativement facile à mettre en oeuvre, mais qui demande beaucoup de temps de calcul (REF).

Une troisième méthode est basée sur l'analyse des vitesses de chacune des réactions. Ces dernières évoluent selon la position dans la flamme. Il est donc intéressant de définir leur rôle dans les différentes zones de la flamme. La méthode consiste à calculer les vitesses des différentes réactions chimiques et à étudier leur influence sur la formation et/ou la consommation de l'espèce étudiée. A partir de cette étude, il est possible de mettre en évidence dans le mécanisme les chemins réactionnels principaux relatifs à l'évolution de l'espèce donnée.

Cette dernière méthode a été appliquée à l'étude de la formation du monoxyde d'azote dans les trois flammes de méthane étudiées. Certains aspects, tels que l'étude en fonction de la richesse ou encore le comportement de NO dans les flammes dopées, sont également abordés.

Les numéros de chacune des réactions mentionnées dans ce chapitre se réfèrent au mécanisme présenté dans la *Annexe 1*.

## F-I- MECANISMES RESPONSABLES DE LA FORMATION DE NO DANS LES FLAMMES $CH_4/O_2/N_2$ ETUDIEES

### F-I-1- Méthodes d'analyses préconisées dans la littérature pour étudier la contribution des mécanismes.

Comme nous l'avons vu dans la *Partie A*, quatres mécanismes peuvent être à l'origine de la formation de NO dans les flammes $CH_4/O_2/N_2$. Ce sont :

- Le mécanisme du NO-Thermique.
- Le mécanisme du NO-Précoce.
- Le mécanisme du $N_2O$-Intermédiaire.
- Le mécanisme du $NO_2$.

Nous avons tout d'abord évalué la contribution de chacun de ces mécanismes à la formation globale du NO dans chacune des flammes étudiées. Pour cela, trois méthodes d'analyse sont possibles.

*(1)* La première, proposée par *DRAKE et BLINT (1991)*, consiste tout d'abord à faire la modélisation en utilisant uniquement les réactions relatives à la chimie d'oxydation de l'hydrocarbure et celles liées à l'un des trois mécanismes de formation de NO. Le NO ainsi formé le sera uniquement par le biais du mécanisme spécifique. Il suffit ensuite d'ajouter au modèle les deux autres mécanismes un par un, et de calculer le NO formé à chaque étape. Cette méthode est acceptable uniquement si les modifications apportées au modèle après chaque étape, ne changent ni le profil de température (dans le cas où le calcul est effectué en adiabatique) ni celui des espèces autres que NO.

*(2)* La seconde approche proposée par *NISHIOKA et Col. (1994)* consiste à faire la modélisation en une seule étape. L'estimation de la contribution de chacun des mécanismes de formation de NO se fait alors en considérant la production de NO par le biais des principales réactions liées à chacune des trois voies possibles. Les réactions prises en compte sont les suivantes :

(1) Pour le NO-Thermique : Somme des vitesses de production de NO par les réactions

$N_2 + O = NO + N$ (-R193)

$N + O_2 = NO + O$ (R192)

$N + OH = NO + H$ (R191)

(2) Pour le $N_2O$-Intermédiaire : Somme des vitesses de production de NO par les réactions

$N_2O + CO = NO + NCO$ (-R238)

$N_2O + H = NO + NH$ (R204)

$N_2O + O = NO + NH$ (R212)

(3) Mécanisme de $NO_2$ : Somme des vitesses de production de NO par les réactions

$NO_2 + CO = NO + NCO$[1]

$NO_2 + OH = NO + HO_2$ (-R202)

$NO_2 + H = NO + OH$ (R204)

$NO_2 + O = NO + O_2$ (R205)

$NO_2 + M = NO + O + M$ (R203)

(4) Pour le NO-Précoce : Vitesse globale de production de NO - somme des vitesses de production de NO par les 11 réactions citées précédemment.

*(3)* La troisième méthode préconisée par *DRAKE et BLINT (1991)* considère, pour chacun des mécanismes, les vitesses des réactions d'initiation, qui correspondent aux réactions de consommation de $N_2$, c'est à dire à la rupture de la triple liaison de l'azote moléculaire. Les réactions à prendre en compte sont alors les suivantes :

(a) Pour le NO-Thermique : $N_2 + O = NO + N$ (-R193)

(b) Pour le NO-Précoce : $N_2 + C = CN + N$ (-R227)

ou $N_2 + CH = HCN + N$ (R253)

ou $N_2 + CH_2 = HCN + NH$ (R249)

(c) Pour le $N_2O$-Intermédiaire : $N_2 + O + M = N_2O + M$ (-R210)

L'analyse consiste à intégrer le profil de vitesse de la réaction considérée sur la zone de la flamme concernée.

### F-I-2- Réaction d'initiation du NO-Précoce.

La troisième méthode a été appliquée pour évaluer la contribution des trois mécanismes à la formation globale de NO dans les flammes de méthane. Les vitesses des réactions d'initiation des trois mécanismes responsable de la formation de NO ont été intégrées entre 0mm et 20mm au dessus du brûleur.

[1] Cette réaction n'est pas prise en compte dans le mécanisme chimique postulé (*ANNEXE 1*).

La Figure F-1- représente l'évolution des vitesses des principales réactions d'initiation du mécanisme du NO-Précoce dans les trois flammes de méthane étudiées. Trois réactions d'initiation doivent être prises en compte. La triple liaison de l'azote moléculaire peut en effet être rompue dans la zone du front de flamme par l'attaque des trois fragments C, CH et $CH_2$. Dans nos conditions expérimentales, seule la réaction $N_2$+CH=HCN+N (R253) faisant intervenir le radical CH joue un rôle important.

D'autre part, on peut remarquer que l'influence de la réaction $N_2$+C=CN+N (-R227) reste largement prépondérante par rapport à la réaction $N_2$+$CH_2$=HCN+NH (R249) et ceci quelle que soit la richesse de la flamme. Sa contribution est multipliée par un facteur huit entre la flamme pauvre et la flamme riche, et seulement un facteur deux pour la réaction (R249).

Comme nous l'avons vu dans la *Partie A* de ce mémoire, l'incertitude est importante sur la valeur de la constante de vitesse de la réaction $N_2$+CH=HCN+N (R253). Dans le mécanisme de *MILLER et BOWMAN (1989)*, la constante est définie à partir de l'énergie d'activation déterminée expérimentalement par *MATSUI et NOMAGUCHI (1978)*. Le facteur pré-exponentiel a ensuite été ajusté afin d'obtenir un accord satisfaisant entre expérience et modélisation en réacteur parfaitement agité avec des mélanges $CH_4$/Air. Ce choix est certes critiquable, mais le facteur pré-exponentiel ainsi déterminé reste relativement proche de celui préconisé dans la littérature. Le choix de la constante de vitesse se répercute directement sur les profils des espèces CH et HCN. Or, le bon accord obtenu dans les trois flammes entre les profils expérimentaux et modélisés (*Figure E-30-*), justifie dans nos conditions expérimentales le choix de la constante préconisée par *MILLER et BOWMAN (1989)*.

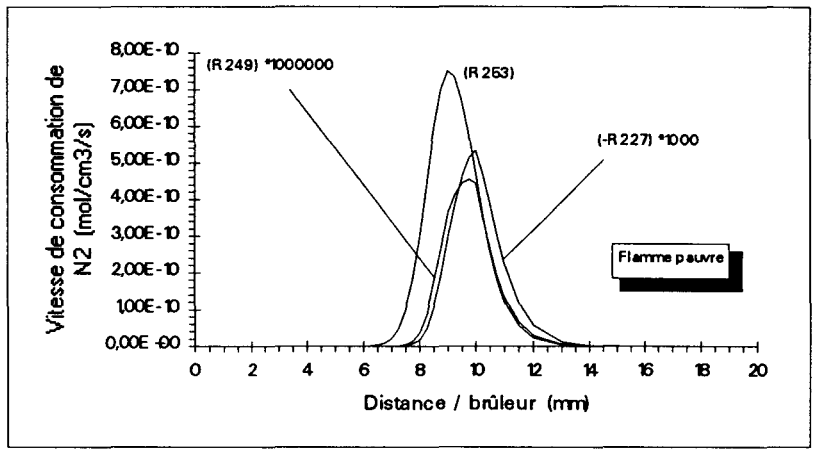
### F-I-3- Contribution des trois mécanismes.

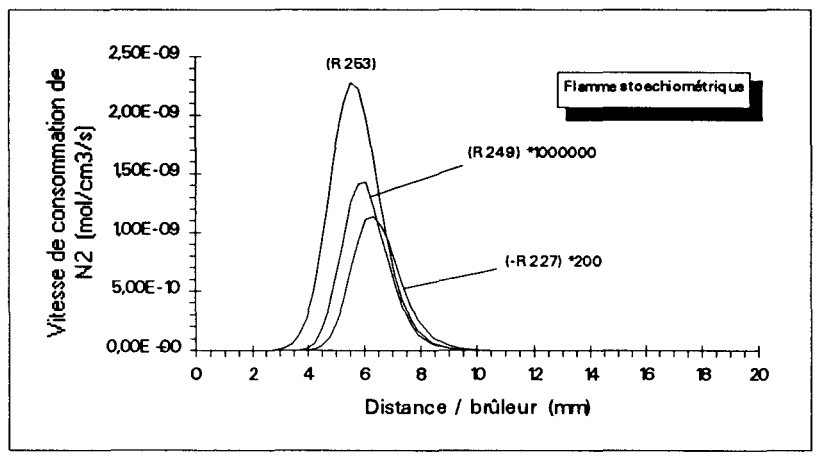
Sur la *Figure E-30-*, l'évolution de NO dans les gaz brûlés fait penser que la majorité du NO est formée dans la zone réactionnelle de la flamme. En effet, la quantité de NO étant stable dans les gaz brûlés, cela signifie que si le mécanisme du NO-Thermique intervient, son rôle est très limité. D'autre part, l'analyse de la vitesse globale d'évolution de NO dans les trois flammes montre que l'espèce est formée uniquement dans la zone du front de flamme.

$N_2 + C = CN + N$ (-R227)

$N_2 + CH = HCN + N$ (R253)

$N_2 + CH_2 = HCN + NH$ (R249)



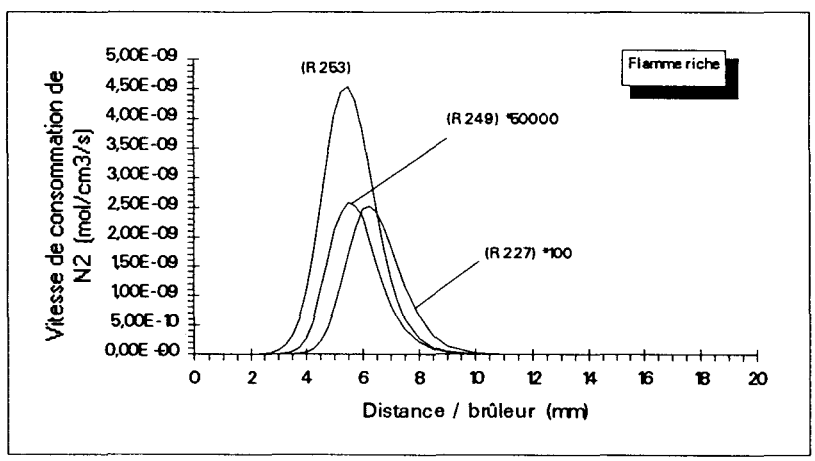




*Figure F-1- : Vitesses des principales réactions d'initiation du mécanisme du NO-Précoce dans les trois flammes de méthane étudiées.*

Sur la *Figure F-2-* nous avons représenté l'évolution des vitesses des réactions d'initiation des trois mécanismes de formation de NO pour les trois flammes de méthane étudiées. Il apparaît nettement que le mécanisme du NO-Précoce (Réaction $N_2+CH_2=HCN+NH$ (R249)) est le principal responsable de la formation de NO. Cette constatation est d'ailleurs en parfait accord avec les résultats obtenus par *HEARD et Col. (1992)* dans des flammes stoechiométriques.

D'autre part, on peut noter que la réaction d'initiation du mécanisme du NO-Thermique contribue au processus de consommation du NO dans la zone réactionnelle de chacune des trois flammes de méthane. Le rapport de sa contribution à la formation de NO sur sa contribution à la consommation de NO s'accroît de manière significative avec la richesse.

L'évolution de la contribution avec la richesse de chaque mécanisme est représentée dans le *Tableau F-3-*. D'une manière générale, le mécanisme du NO-Précoce de *FENIMORE (1971)* reste largement prépondérant et son importance augmente avec la richesse. Ainsi dans la flamme pauvre, plus de 10% du NO total est issu des deux autres mécanismes, contre seulement 1,5% dans la flamme riche. Cette évolution est directement liée à la quantité de radicaux CH présents dans la zone réactionnelle de la flamme qui augmente avec la richesse.

| | **Φ=0,8** | **Φ=1,0** | **Φ=1,2** |
|---|---|---|---|
| **NO-Précoce** | *88,3 %* | *94,9 %* | *98,5 %* |
| **NO-Thermique** | *4,9 %* | *2,5 %* | *0,8 %* |
| **$N_2O$-Intermédiaire** | *6,8 %* | *2,6 %* | *0,7 %* |

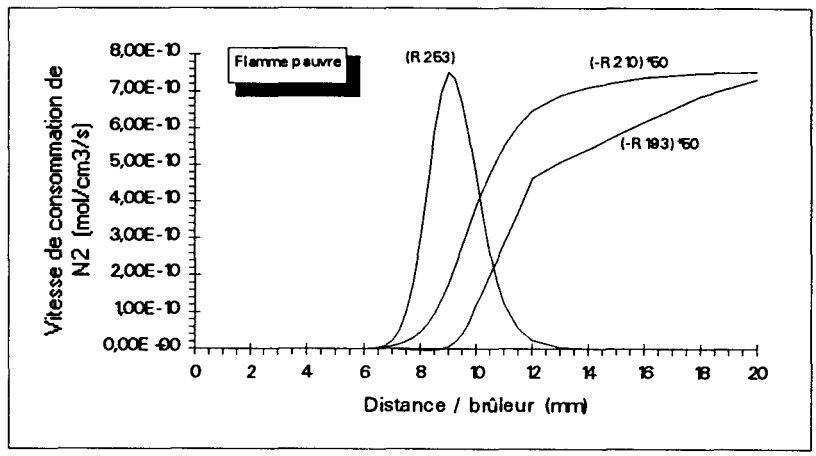
*Tableau F-3- : Contribution de chacun des mécanismes de formation de NO à la formation globale de l'espèce en fonction de la richesse de la flamme $CH_4$/air.*

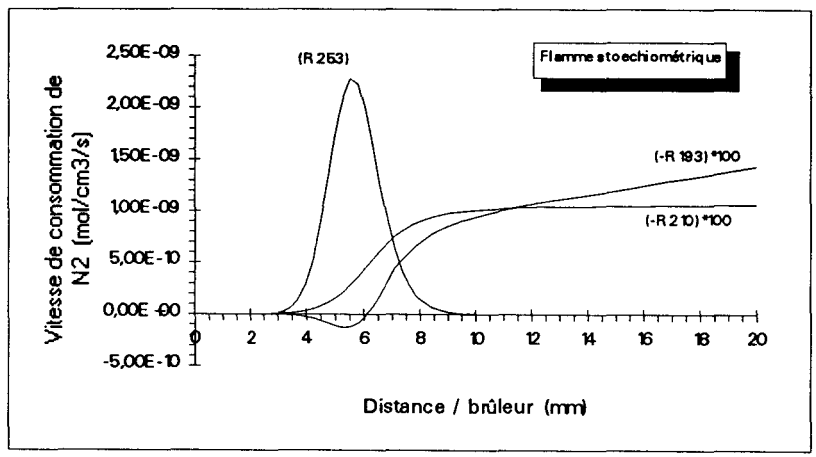
Si on compare maintenant l'évolution relative des mécanismes du NO-Thermique et du $N_2O$-Intermédiaire, on s'aperçoit que leurs contributions respectives sont du même ordre de grandeur dans chacune des trois flammes. En milieu pauvre, la contribution du mécanisme du $N_2O$-Intermédiaire est cependant plus importante que celle du mécanisme du NO-Thermique.

NO-Thermique : $N_2 + O = NO + N$ (-R193)

NO-Précoce : $N_2 + CH_2 = HCN + NH$ (R249)

$N_2O$-Intermédiaire : $N_2 + O + M = N_2O + M$ (-R210)



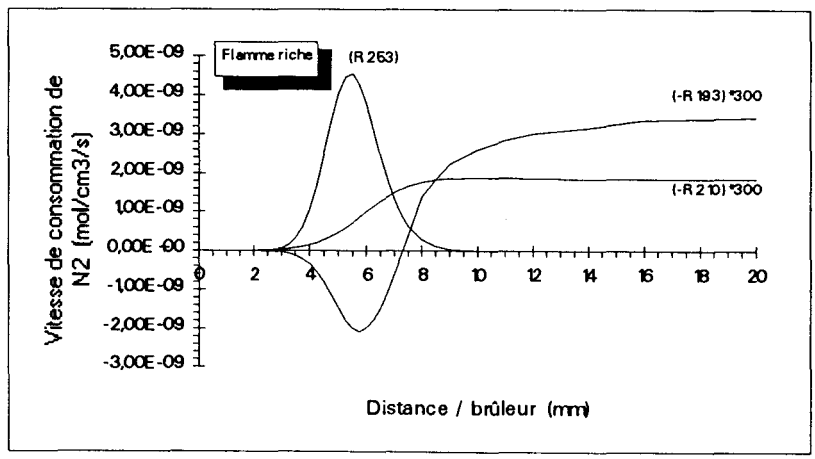




*Figure F-2- : Vitesses des réactions d'initiation des mécanismes de formation du NO dans les trois flammes de méthane.*

## F-II- EVOLUTION DES PRINCIPALES ESPECES IMPLIQUEES DANS LA FORMATION DE NO

### F-II-1- Formation et consommation du radical CH.

Le radical CH joue un rôle prépondérant sur la formation du monoxyde d'azote dans nos conditions expérimentales. Cette espèce a été mesurée expérimentalement par FIL et un bon accord a été observé avec la modélisation en ce qui concerne à la fois l'évolution de la quantité formée en fonction de la richesse, la forme et la position des profils.(*Figure E-30-*). Le modèle rend donc bien compte de l'évolution de CH ainsi que de son rôle dans la chimie de l'azote. La mesure quantitative de CH devrait apporter des renseignements supplémentaires importants permettant d'affiner la chimie de CH et donc de celle du mécanisme du NO-Précoce.

Dans nos conditions expérimentales, le chemin réactionnel menant à la formation de CH dans la zone réactionnelle des trois flammes étudiées est représenté sur la *Figure F-4-*.

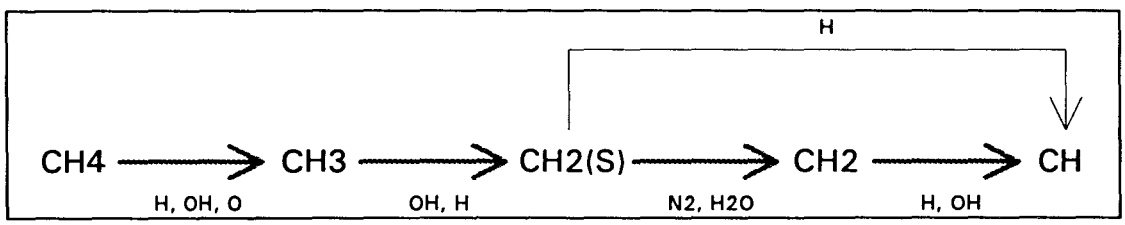


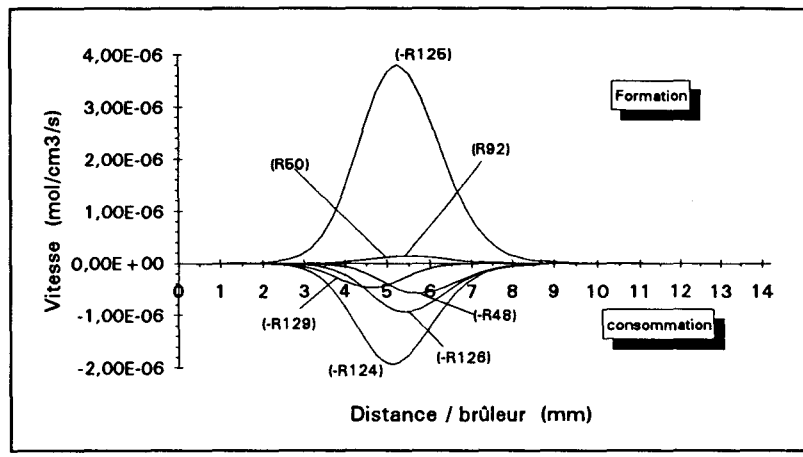

*Figure F-4- : Chemin réactionnel simplifié responsable de la formation du radical CH.*

La formation du radical CH est étroitement liée à l'hydrogène atomique puisque cette espèce réactive intervient dans les principales étapes. En ce qui concerne l'espèce $CH_2$, la distinction entre les états spectroscopiques $CH_2$ (état triplet) et $CH_2(S)$ (état singulet), qui caractérise le mécanisme préconisé par *MILLER et BOWMAN (1989)*, joue un rôle important dans la formation de CH. $CH_2$ est principalement formé à partir de $CH_2(S)$ par les réactions collisionnelles du type :

$$CH_2(S) + N_2 = CH_2 + N_2 \qquad (R141)$$
$$CH_2(S) + H_2O = CH_2 + H_2O \qquad (R146)$$

Les principales réactions qui interviennent dans les processus de formation et de consommation de CH, ainsi que leur contribution respective, sont pratiquement les mêmes pour les trois flammes de méthane (*Figure F-5-*).

Les principales réactions qui interviennent dans les processus de formation et de consommation de CH, ainsi que leur contribution respective, sont pratiquement les mêmes pour les trois flammes de méthane (*Figure F-5-*).




Principales réactions responsables de le formation de CH

| | |
|---|---|
| $H + CH_2(S) = CH + H_2$ | (R50) |
| $OH + CH_2 = CH + H_2O$ | (R92) |
| $H + CH_2 = CH + H_2$ | (-R125) |

Principales réactions responsables de le consommation de CH

| | |
|---|---|
| $CH + H = C + H_2$ | (R48) |
| $CH + O_2 = O + HCO$ | (R124) |
| $CH + H_2O = H + CH_2O$ | (R126) |
| $CH + CH_4 = H + C_2H_4$ | (R129) |

*Figure F-5- : Vitesses des principales réactions responsables de l'évolution de CH. Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=1.0 - P=40Torr.*

La principale réaction de consommation de CH est la réaction d'oxydation $CH+O_2=O+HCO$ (R124) qui conduit à la formation de HCO. La contribution de cette réaction au processus de consommation du radical CH est moins importante dans le cas des flammes stoechiométrique et riche. Le rôle des trois réactions $CH+H=C+H_2$ (R48), $CH+H_2O=H+CH_2O$ (R126) et $CH+CH_4=H+C_2H_4$ (R129) est alors plus important.

## F-II-2- Formation et consommation de HCN.

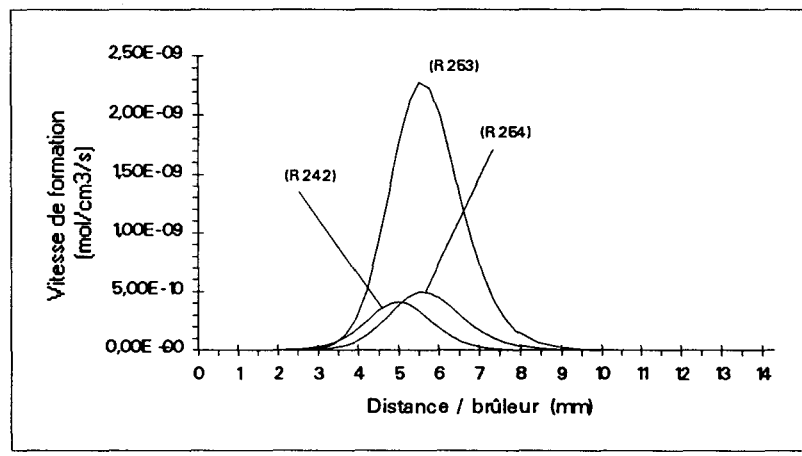
L'évolution de l'acide cyanhydrique est expliquée par les mêmes réactions quelle que soit la richesse (*Figure F-6-*).

Principales réactions responsables de la formation de HCN

$H_2CN + M = HCN + H + M$ (R242)

$CH + N_2 = HCN + N$ (R253)

$CH + NO = HCN + O$ (R254)




Principales réactions responsables de la consommation de HCN

$HCN + H = CN + H_2$ (-R215)

$HCN + O = NCO + H$ (R216)

$HCN + O = NH + CO$ (R217)

$HCN + OH = CN + H_2O$ (R219)

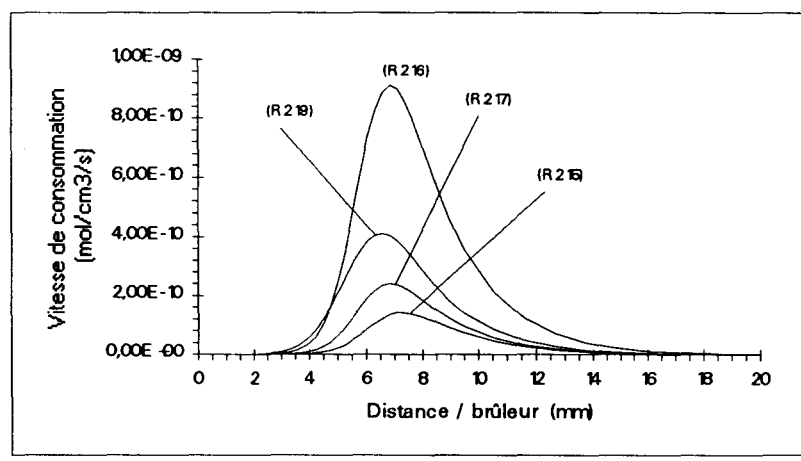



*Figure F-6- : Vitesses des principales réactions responsables de l'évolution de HCN dans la flamme de méthane stoechiométrique.*

La réaction d'initiation du mécanisme du NO-Précoce $CH+N_2=HCN+N$ (R253) est la principale voie de formation de HCN. Deux réactions secondaires participent également à la formation de cette espèce dans la zone réactionnelle de la flamme : la réaction $CH+NO=HCN+O$ (R254) et la réaction $H_2CN+M=HCN+H+M$ (R242). La première (R254) agit légèrement en aval de la zone de prépondérance de la réaction (R253) et correspond au processus de recombustion du NO par attaque du radical CH. Son influence augmente avec la richesse mais reste cependant négligeable. La réaction $H_2CN+M=HCN+H+M$ (R242) conduit à la formation de l'acide cyanhydrique légèrement en amont de la zone de prépondérance de la réaction (R253).

HCN est ensuite rapidement oxydé dans la zone du front de flamme par les atomes d'oxygène pour former NCO selon la réaction $HCN+O=NCO+H$ (R216). Sa consommation est également étroitement liée aux espèces atomiques réactives H (réaction $HCN+H=CN+H_2$ (-R215)) et OH (réaction $HCN+OH=CN+H_2O$ (R219)). Ces deux réactions conduisent à la formation du radical CN par abstraction d'un atome d'hydrogène.

### F-II-3- Formation et consommation de NCO.

La *Figure F-7-* représente les vitesses des réactions responsables de l'évolution de NCO dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ stoechiométrique.

On constate que l'espèce NCO est principalement produite par le processus d'oxydation de HCN : $HCN+O=NCO+H$ (R216). CN est la seconde espèce issue du mécanisme de consommation de HCN; elle est rapidement oxydée sous l'action de l'oxygène moléculaire (réaction $CN+O_2=NCO+O$ (R226)) et du radical hydroxyle (réaction $CN+OH=NCO+H$ (R225)) pour former NCO. La contribution des deux réactions d'oxydation de CN est du même ordre de grandeur.

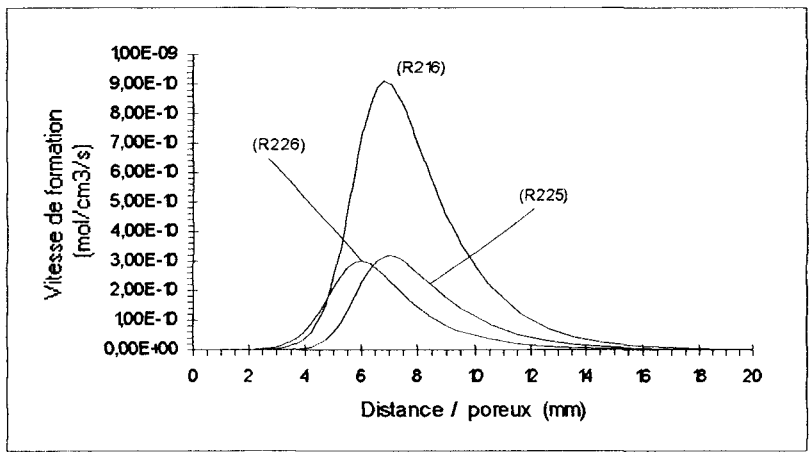
La recombinaison avec l'hydrogène atomique $NCO+H=NH+CO$ (R233) constitue la voie principale de consommation de NCO. Elle conduit à la formation du monoxyde de carbone et de NH. Les deux autres réactions de recombinaison de NCO avec O (réaction $NCO+O=NO+CO$ (R234)) et OH (réaction $NCO+OH=NO+CO+H$ (R235)) conduisent à la formation de NO et de CO. Cependant leur rôle dans le processus de consommation du radical NCO reste négligeable.

Principales réactions responsables de la formation de NCO

HCN + O = NCO + H (R216)

CN + OH = NCO + H (R225)

CN + O2 = NCO + O (R226)




Principales réactions responsables de la consommation de NCO

NCO + H = NH + CO (R233)

NCO + O = NO + CO (R234)

NCO + OH = NO + CO + H (R235)

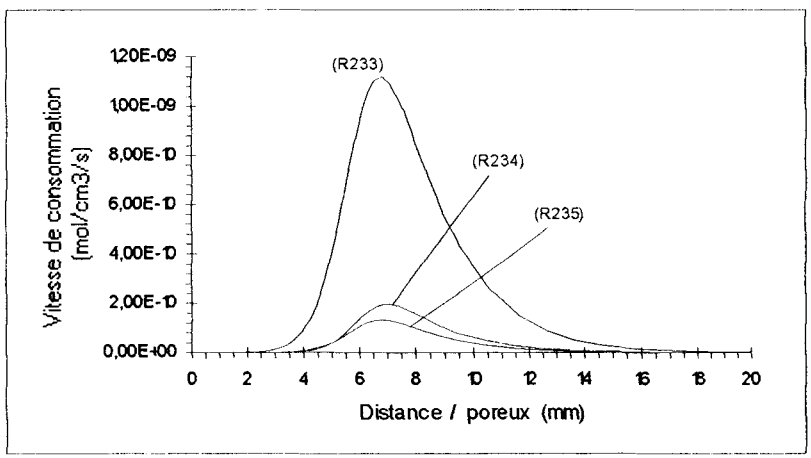



*Figure F-7- : Vitesse des principales réactions responsables de l'évolution de NCO dans la flamme de méthane stoechiométrique.*

## F-II-4- Formation et consommation de NH.

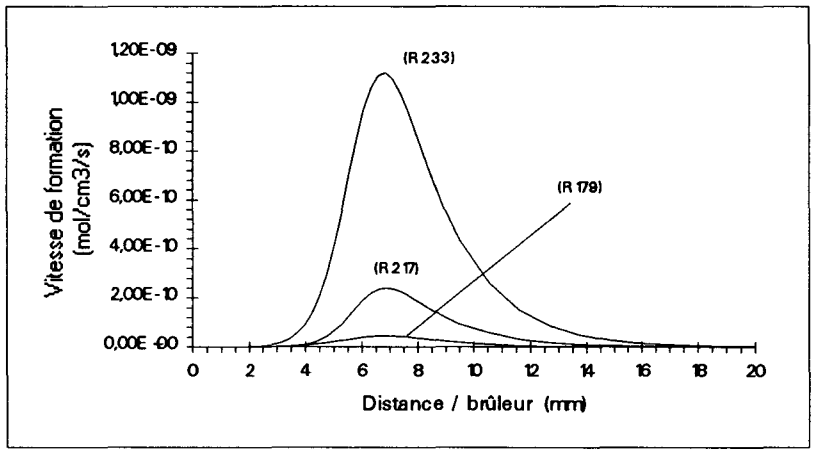
L'examen des vitesses des réactions responsables de la formation de NH dans la flamme de méthane stoechiométrique met en évidence l'importance des espèces atomiques O et H (*Figure F-8-*).

Principales réactions responsables de la formation de NH

$NH_2 + H = NH + H_2$ (R179)

$HCN + O = NH + CO$ (R217)

$NCO + H = NH + CO$ (R233)




Principales réactions responsables de la consommation de NCO

$NH + H = N + H_2$ (R185)

$NH + OH = HNO + H$ (R186)

$NH + OH = N + H_2O$ (R187)

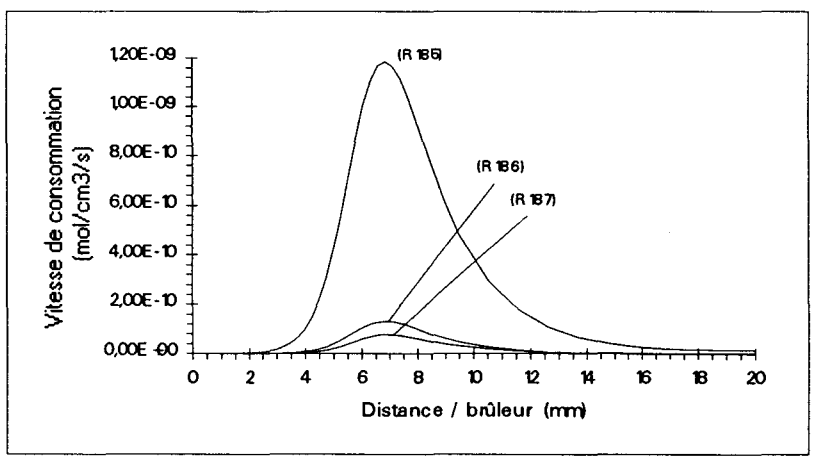



*Figure F-8- : Vitesse des principales réactions responsables de l'évolution de NH dans la flamme de méthane stoechiométrique.*

La réaction de substitution du groupement CO par un atome d'hydrogène NCO+H=NH+CO (R233) constitue la principale voie de formation de NH. Sous l'action de l'oxygène atomique, la réaction de substitution HCN+O=NH+CO (R217) conduit également à la formation de NH à partir de HCN. La contribution de la

réaction $NH_2$+H=NH+$H_2$ (R179) reste négligeable; cette réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le radical $NH_2$ constitue par contre une des étapes clés dans le mécanisme du Fuel-NO (Cf *A-I-3-*).

NH est rapidement consommé par abstraction d'un atome d'hydrogène : NH+H=N+$H_2$ (R185). Les réactions NH+OH=HNO+H (R186) et NH+OH=N+$H_2O$ (R187) sont négligeables.

**F-II-5- Formation et consommation de N.**

L'azote atomique joue un rôle prépondérant dans le mécanisme de formation de NO dans les trois flammes de méthane. Sur la *Figure F-9-* nous avons représenté l'évolution des vitesses des principales réactions qui mettent en jeu N dans la flamme de méthane stoechiométrique.

La réaction d'initiation CH+$N_2$=HCN+N (R253) du mécanisme du NO-Précoce constitue, au même titre que pour HCN, la principale voie de formation de l'atome d'azote.

En aval du front de flamme et dans les gaz brûlés, N est formé par la réaction d'abstraction NH+H=$H_2$+N (R185). Ce décalage est directement lié à la position du gradient du profil de H.

Les deux réactions NH+OH=$H_2O$+N (R187) et CN+O=CO+N (R224) interviennent à un degré moindre à la fin de la zone réactionnelle. Elles contribuent pour moins de 1% à la formation globale de N, mais font intervenir les deux espèces CN et NH importantes dans le processus de formation de NO.

Plus de 80% de l'azote atomique forme directement NO par le biais des réactions N+OH=NO+H (R191) et N+$O_2$=NO+O (R192). La troisième réaction N+$CH_3$=$H_2$CN+H (R245) impliquée dans le processus de consommation de N conduit à la formation de l'espèce azotée $H_2CN$ à partir du radical méthyle.

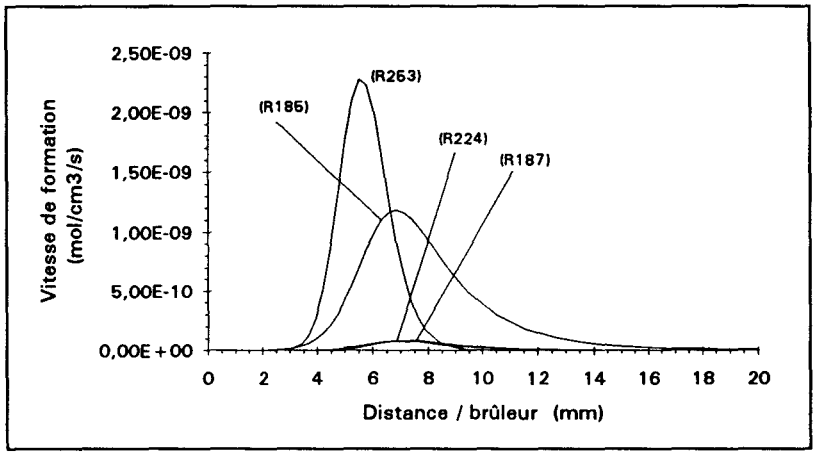
Principales réactions responsables de la formation de N

$NH + H = H_2 + N$ (R185)

$NH + OH = H_2O + N$ (R187)

$CN + O = CO + N$ (R224)

$CH + N_2 = HCN + N$ (R253)




Principales réactions responsables de la consommation de NCO

$N + OH = NO + H$ (R191)

$N + O_2 = NO + O$ (R192)

$N + CH_3 = H_2CN + H$ (R245)

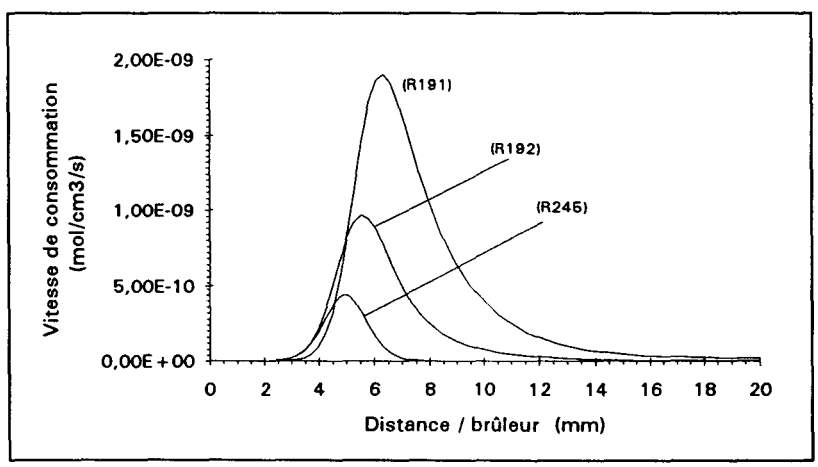



*Figure F-9- : Vitesse des principales réactions responsables de l'évolution de l'azote atomique dans la flamme de méthane stoechiométrique.*

## F-II-6 Formation et consommation de NO.

### *F-II-6-1- Réactions de formation de NO.*

Les principales réactions impliquées dans la formation directe de NO constituent le schéma réactionnel suivant.

| | |
|---|---|
| $N + OH = NO + H$ | (R191) |
| $N + O_2 = NO + O$ | (R192) |
| $NO_2 + H = NO + OH$ | (R204) |
| $HNO + OH = NO + H_2O$ | (R208) |
| $NCO + O = NO + CO$ | (R234) |
| $NCO + OH = NO + CO + H$ | (R235) |

L'évolution des vitesses de ces réactions dans les trois flammes est représentée sur la *Figure F-10-*.

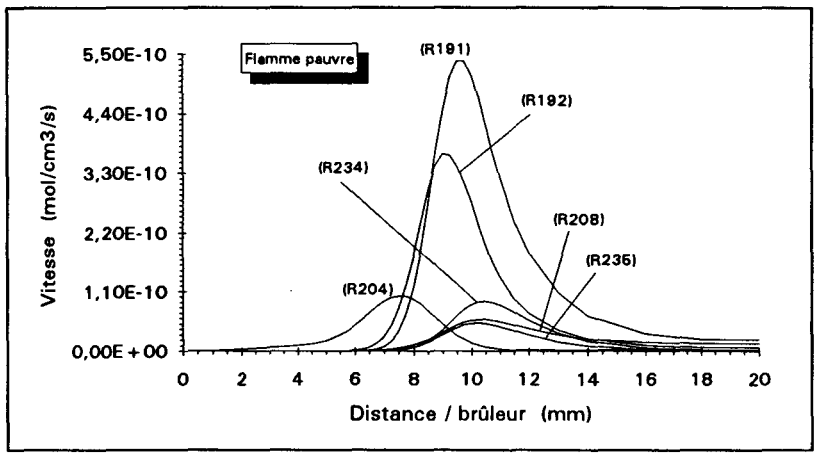
La réaction de recombinaison N+OH=NO+H (R191) constitue la principale voie de formation de NO dans les trois flammes. Sa contribution est respectivement de 42,7%, 53,1% et 64,5% pour les facteurs de richesse $\Phi$=0.8, $\Phi$=1,0 et $\Phi$=1,2. L'évolution de cette réaction est liée à la quantité de N formé par la réaction d'initiation du mécanisme du NO-Précoce $CH+N_2$=HCN+N (R253); elle dépend donc de la quantité de CH présent dans le front de flamme.

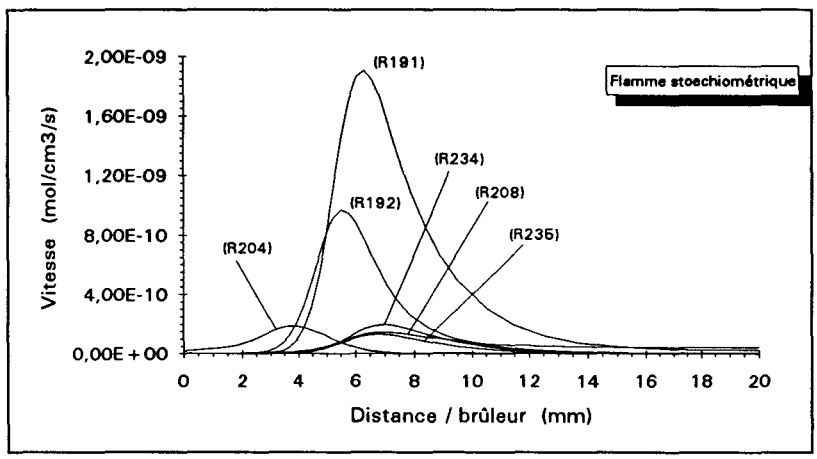
La contribution de la réaction $N+O_2$=NO+O (R192) à la formation globale de NO est de l'ordre de 25%. Son influence avec la richesse est différente de celle de la réaction N+OH=NO+H (R191) puisque son importance diminue lorsque $\Phi$ augmente (26%, 22,4% et 19,1% pour $\Phi$=0,8, $\Phi$=1,0 et $\Phi$=1,2). Ce comportement est directement lié à la quantité de $O_2$ présent dans la flamme. *NISHIOKA et Col. (1994)* prennent en compte cette réaction pour estimer la contribution du mécanisme du NO-Thermique. Cette hypothèse est en total désaccord avec l'analyse de la *Figure F-2-*.

La contribution des autres réactions constituant le schéma réactionnel de NO ne dépend pas des caractéristiques de la flamme. Ensemble elles contribuent à près de 30% de la quantité globale de NO formé. La réaction $NO_2$+H=NO+OH (R204) constitue une réaction clé dans le mécanisme de $NO_2$ (Cf *A-I-5-*). Sa contribution dans nos conditions expérimentales reste limitée même dans la flamme pauvre.

Principales réactions responsables de la formation de NO

| | |
|---|---|
| $N + OH = NO + H$ (R191) | $N + O_2 = NO + O$ (R192) |
| $NO_2 + H = NO + OH$ (R204) | $HNO + OH = NO + H_2O$ (R208) |
| $NCO + O = NO + CO$ (R234) | $NCO + OH = NO + CO + H$ (R235) |



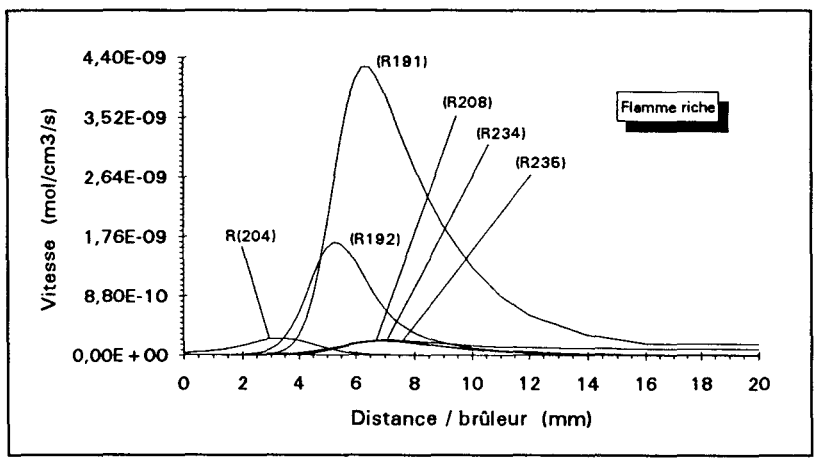




*Figure F-10- : Vitesses des principales réactions responsables de la formation de NO.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8/$\Phi$=1.0/$\Phi$=1.2 - P=40Torr.*

### *F-II-6-2- Réactions de consommation de NO.*

Les principales réactions de consommation du monoxyde d'azote constituent le schéma cinétique suivant.

| | |
|---|---|
| $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ | (R202) |
| $NO + H + M = HNO + M$ | (-R206) |
| $NO + CH_2 = HCNO + H$ | (R250) |
| $NO + CH_2(S) = HCN + OH$ | (R251) |
| $NO + CH = HCN + O$ | (R254) |
| $NO + C = CN + O$ | (R255) |

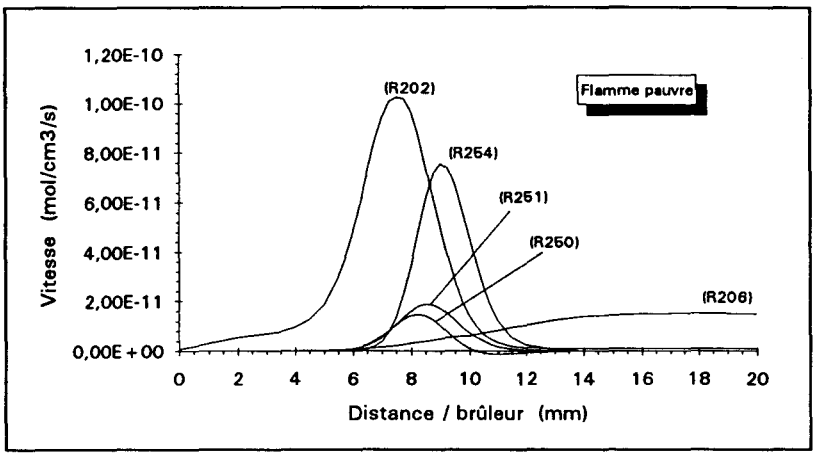
L'étude des vitesses (*Figure F-11-*) met en évidence deux chemins réactionnels principaux dans le processus de consommation de NO.

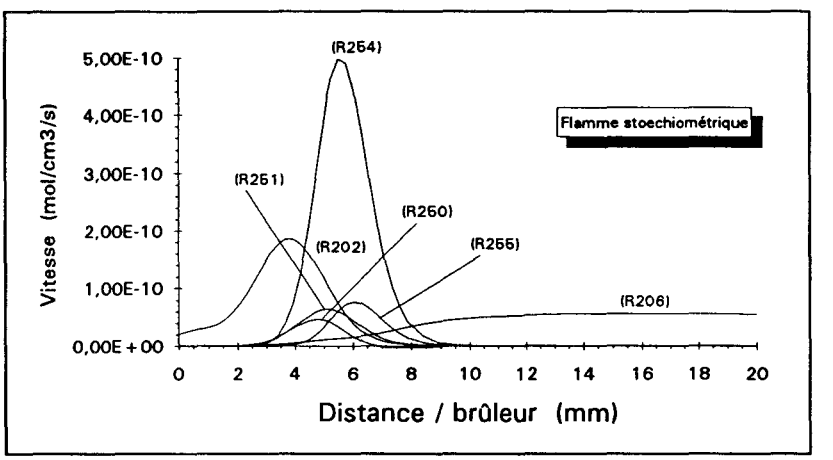
Tout d'abord, la réaction NO+CH=HCN+O (R254) est la voie principale de consommation de NO et correspond à la première étape du processus de recombustion de NO. Les quatre réactions $NO+CH_2$=HCNO+H (R250), $NO+CH_2(S)$=HCN+OH (R251), NO+CH=HCN+O (R254) et NO+C=CN+O (R255) sont directement liées au processus de recombustion de NO (Cf *A-II-1-*) qui implique les fragments hydrocarbonés C, CH, $CH_2$ et $CH_2(S)$. L'influence du processus de recombustion de NO dans la flamme riche ainsi que le rôle important joué par le radical CH par le biais de la réaction NO+CH=HCN+O (R254) sont représentés dans le *Tableau F-12-*.

Dans la flamme pauvre le processus de recombustion contribue encore à plus d'un tiers de la consommation totale du monoxyde d'azote. Le rôle des fragments C (réaction NO+C=CN+O (R255)) et surtout $CH_2$ (réaction $NO+CH_2$=HCNO+H (R250)) et $CH_2(S)$ (réaction $NO+CH_2(S)$=HCN+OH (R251)) n'est pas négligeable; il est d'ailleurs beaucoup plus important que lors de l'initiation du mécanisme du NO-Précoce (*Figure F-1-*).

Principales réactions responsables de la consommation de NO

| | | | |
|---|---|---|---|
| $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ | (R202) | $NO + H + M = HNO + M$ | (-R206) |
| $NO + CH_2 = HCNO + H$ | (R250) | $NO + CH_2(S) = HCN + OH$ | (R251) |
| $NO + CH = HCN + O$ | (R254) | $NO + C = CN + O$ | (R255) |



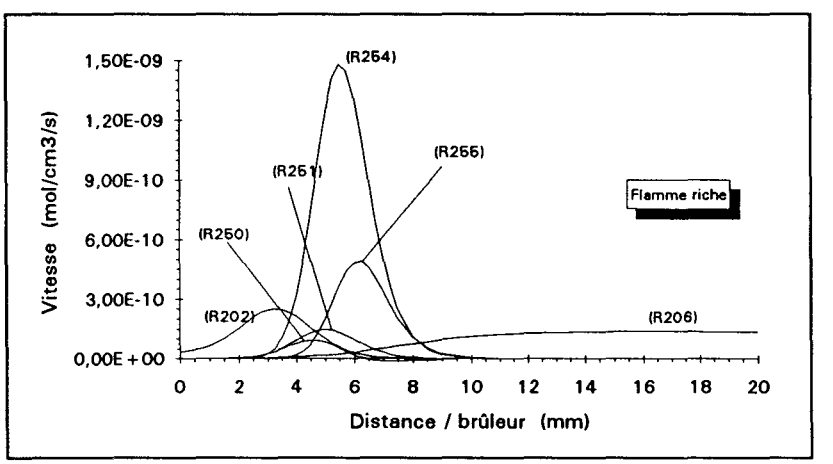




*Figure F-11- : Vitesses des principales réactions responsables de la consommation de NO.*

*Flamme $CH_4/O_2/N_2$ - $\Phi$=0.8/$\Phi$=1.0/$\Phi$=1.2 - P=40Torr.*

| Contribution relative à la consommation de NO | Φ=0.80 | Φ=0.99 | Φ=1.19 |
|---|---|---|---|
| **Mécanisme de recombustion** | *34,2%* | *54,8%* | *76%* |
| **NO+$CH_2$=HCNO+H (R250)** | *3,9%* | *3,4%* | *2,6%* |
| **NO+$CH_2$(S)=HCN+OH (R251)** | *6,6%* | *5,8%* | *5,8%* |
| **NO+CH=HCN+O (R254)** | *23,7%* | *39,6%* | *50,7%* |
| **NO+C=CN+O (R255)** | / | *6,0%* | *16,9%* |

*Tableau F-12- : Contribution relative du mécanisme de recombustion de NO et des réactions qui le constituent à la consommation globale de NO en fonction de la richesse.*

Dans des conditions pauvres la formation de $NO_2$ par la réaction NO+$HO_2$=$NO_2$+OH (R202) constitue la principale voie de consommation du NO. Le peroxyde d'hydrogène est principalement formé par la réaction H+$O_2$+M=$HO_2$+M (R33). $HO_2$ est présent en grande quantité dans des conditions de combustion pauvre, ce qui explique l'importance de la réaction (R202) pour Φ=0.8. Ainsi dans la flamme pauvre, le rapport [$NO_2$]max/[NO]max est quatre fois supérieur à sa valeur dans la flamme riche. Cependant la fraction molaire de $NO_2$ ainsi formée n'excède pas 0.005ppm. Après sa formation dans le front de flamme, $NO_2$ est rapidement consommé par abstraction d'un atome d'oxygène et conduit à la formation de NO selon la réaction $NO_2$+H=NO+OH (R204).

### *F-II-6-3- Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO.*

L'analyse détaillée des vitesses élémentaires impliquées dans l'évolution des espèces azotées a permis de faire ressortir les chemins réactionnels principaux de formation et de consommation du NO dans les flammes de méthane étudiées et que nous avons résumés sur un schéma réactionnel global sur la *Figure F-15-*.

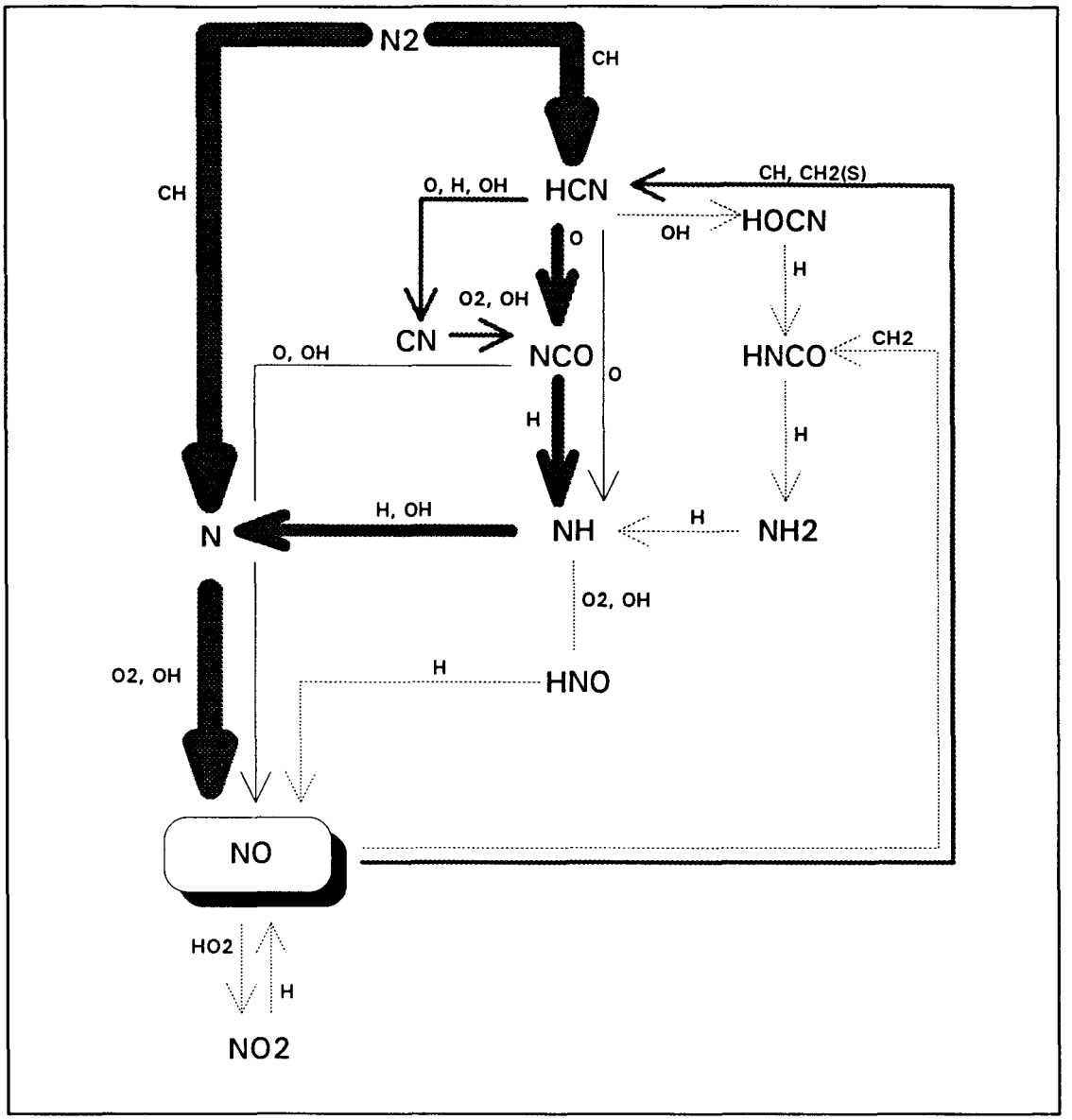



*Figure F-13- : Schéma réactionnel de formation et de consommation de NO dans les flammes de méthane. L'épaisseur des flèches met en évidence l'importance du chemin réactionnel considéré.*

## F-III- ETUDE DE LA FORMATION DU NO EN FONCTION DE LA RICHESSE

Afin de compléter notre étude, nous avons **modélisé l'évolution de la quantité de NO formé sur une gamme de richesse plus étendue**. A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a été menée sur une flamme de méthane non dopée et stabilisée à basse pression.

## F-III-1 Evolution de la quantité de NO formé avec le facteur de richesse.

Les calculs ont été réalisés dans la gamme de richesse comprise entre 0,60 et 1,46. Pour chaque richesse, les valeurs du rapport $O_2/N_2$ et du débit total ont été maintenues constantes, respectivement à 0.27 et à 310 l/h. Ne pouvant pas mesurer expérimentalement le profil de température pour chacune des flammes ainsi modélisées, les calculs ont été effectués en résolvant l'équation d'énergie, en condition adiabatique. La température calculée à 25mm du brûleur varie entre T=1600K et T=2005K respectivement pour $\Phi$=0,60 et $\Phi$=1,46.

Nous avons également mesuré le signal de fluorescence de NO dans les gaz brûlés (à 25mm du brûleur) de chacune des flammes modélisées que nous avons pu stabiliser. La même procédure expérimentale que lors de l'établissement des profils par FIL a été adoptée (Cf *E-I-2-2-*). Le signal de fluorescence a été corrigé du quenching. Sur la gamme de température étudiée ($1600K<T_{GB}<2005K$), la variation du facteur de BOLTZMANN du niveau $E_{J''}$ pompé est estimée à moins de 10% (Cf Figure *E-11-*).

La comparaison des résultats modélisés et expérimentaux est représentée sur la *Figure F-14-*.

Même si la comparaison est délicate du fait de l'hypothèse de conditions adiabatiques lors des calculs, plusieurs remarques peuvent être faites :

(1) On retrouve sur la *Figure F-14-* la même évolution que celle observée pour les trois flammes étudiées complètement, c'est à dire que le modèle à tendance à surestimer la quantité de NO formé lorsque la richesse est supérieure à 1,00.

(2) Pour les richesses supérieures à $\Phi$=1,20, la validité du mécanisme réactionnel peut être mise en doute notamment son aptitude à rendre compte des processus de recombustion du NO.

(3) Le modèle prévoit une diminution de la quantité de NO formé pour des richesses supérieures à 1,40. Malheureusement nous n'avons pas pu stabiliser des flammes suffisamment riches pour pouvoir vérifier expérimentalement le phénomène obtenu par simulation.

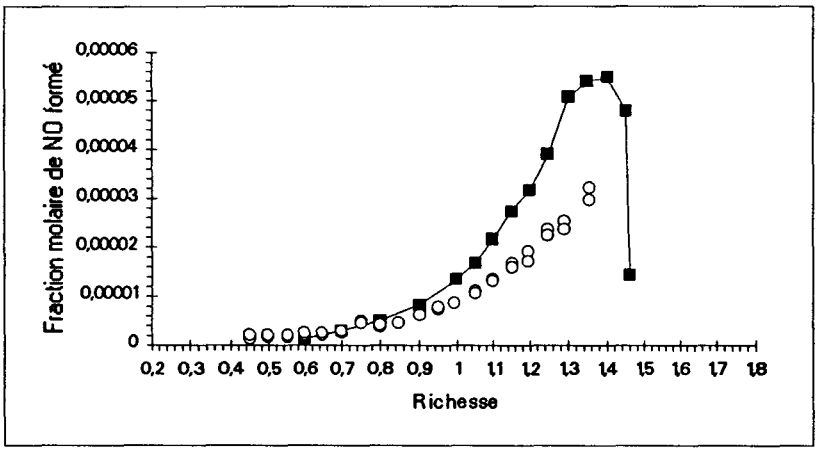



*Figure F-14- : Evolution de la fraction molaire expérimentale de NO (ronds) et calculée (carrés) formé à 25mm du brûleur, en fonction de la richesse de la flamme de méthane stabilisée à 40Torr.*

REISEL *et Col. (1993a)* et *REISEL et LAURENDEAU (1994b)* ont également observé une diminution du NO formé à partir d'un certain seuil de richesse. Ce phénomène a été constaté expérimentalement et par modélisation sur des flammes $C_2H_6/O_2/N_2$ stabilisées à des pressions comprises entre 1atm et 9 atm.

## F-III-2 Influence de la pression.

A partir d'études sur des flammes $C_2H_6/O_2/N_2$, *REISEL et LAURENDEAU (1994b)* ont montré que la richesse pour laquelle la quantité de NO est maximale diminue avec la pression. Dans notre étude, la quantité maximale de NO a été obtenue pour une richesse de 1,46 ce qui est en bon acord avec les résultats de *REISEL et LAURENDEAU (1994b) (Tableau F-15-)*.

*REISEL et LAURENDEAU (1994b)* pensent que ce décalage de $\Phi_{max}$ avec la pression est lié au radical CH qui évolue avec la pression et le facteur de richesse de façon similaire à NO. A notre connaissance, aucune explication ne permet d'expliquer précisément ce comportement.

| | $C_2H_6/O_2/N_2$ *REISEL et LAURENDEAU (1994b)* | | | | | $CH_4/O_2/N_2$ Notre travail |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **P** | *3.05atm* | *6.10atm* | *9.15atm* | *11.9atm* | *14.6atm* | *0.052atm* |
| $\Phi_{max}$ | *1.20* | *1.15* | *1.10* | *1.05* | *1.00* | *1.40* |

*Tableau F-15- : Evolution avec la pression du facteur de richesse pour lequel la quantité de NO formé est maximale.*

## F-III-3 Formation et consommation de NO dans le cas de la flamme la plus riche (Φ=1,46).

Pour toutes les richesses étudiées, le mécanisme du NO-Précoce est prépondérant pour expliquer la formation de NO. Cependant, à partir d'une certaine richesse (Φ=1,33), l'analyse des vitesses a montré que la quantité de NO produit reste constante. Parallèlement, le mécanisme du NO-Thermique ne contribue plus à la formation de NO. Au contraire, sa réaction d'initiation $N_2$+O=NO+N (-R193) participe au processus de consommation du monoxyde d'azote pour une richesse supérieure à 1,30. Enfin, la contribution du mécanisme du $N_2O$-Intermédiaire à la formation globale de NO reste négligeable mais relativement constante quelle que soit la richesse.

Il nous a semblé intéressant d'étudier en détail la chimie de NO pour une flamme très riche (Φ=1,46) pour laquelle les processus de consommation sont importants.

*-(a)- Réactions de formation du NO*

Nous avons regroupé les principales réactions responsables de la formation de NO dans le cas de la flamme de richesse 1,46.

| | |
|---|---|
| N + OH = NO + H | (R191) |
| N + $O_2$ = NO + O | (R192) |
| $NO_2$ + H = NO + OH | (R204) |
| HNO + M = H + NO + M | (R206) |
| HNO + H = NO + $H_2$ | (R207) |
| HNO + OH = NO + $H_2O$ | (R208) |
| NCO + O = NO + CO | (R234) |
| NCO + OH = NO + CO | (R235) |

Leur importance relative est calculée dans le *Tableau F-16-* à partir de leur vitesse maximale, et comparée avec celle de la flamme stoechiométrique.Pour les deux richesses, l'importance relative des différentes réactions de formation de NO est similaire. Les réactions NCO+O=NO+CO (R234) et NCO+OH=NO+CO (R235) jouent cependant un rôle moins important dans la flamme riche. La différence la plus importante concerne la réaction HNO+M=H+NO+M (R206) qui constitue une des voies principales de consommation de NO pour Φ=1,00 alors qu'elle contribue à la formation de NO dans la flamme de richesse 1,46.

| | Vitesse des réactions (Φ=1,46) | | Vitesse des réactions (Φ=1,00) | |
|---|---|---|---|---|
| **Réactions** | (mol/cm3/s) | normalisée/(R191) | (mol/cm3/s) | normalisée/(R191) |
| N+OH=NO+H (R191) | $1,2\ 10^{-8}$ | 100 | $2\ 10^{-9}$ | 100 |
| $N+O_2$=NO+O (R192) | $3,6\ 10^{-9}$ | 30 | $1\ 10^{-9}$ | 50 |
| $NO_2$+H=NO+OH (R204) | $3,6\ 10^{-10}$ | 3 | $2\ 10^{-10}$ | 10 |
| HNO+M=H+NO+M (R206) | $4,8\ 10^{-10}$ | 4 | <0 | <0 |
| HNO+H=NO+$H_2$ (R207) | $1,2\ 10^{-10}$ | 1 | $2\ 10^{-11}$ | 1 |
| HNO+OH=NO+$H_2O$ (R208) | $2,4\ 10^{-10}$ | 2 | $1\ 10^{-10}$ | 5 |
| NCO+O=NO+CO (R234) | $1,2\ 10^{-10}$ | 1 | $2\ 10^{-10}$ | 10 |
| NCO+OH=NO+CO (R235) | $3,6\ 10^{-10}$ | 3 | $1\ 10^{-10}$ | 5 |

*Tableau F-16- : Comparaison des vitesses maximales absolues et normalisées des réactions impliquées dans la formation de NO dans les flammes de méthane Φ=1.46 et Φ=1,00.*

*-(b)- Réactions de consommation du NO*

Les principales réactions responsables de la consommation de NO dans la flamme de richesse 1,46 sont les suivantes :

$NO + N = O + N_2$ (R193)
$NO + HO_2 = NO_2 + OH$ (R202)
$NO + CH_3 = HCN + H_2O$ (R246)
$NO + CH_3 = H_2CN + OH$ (R247)
$NO + CH_2 = HCNO + H$ (R250)
$NO + CH_2(S) = HCN + OH$ (R251)
$NO + CH = HCN + O$ (R254)
$NO + C = CN + O$ (R255)
$NO + HCCO = HCNO + CO$ (R258)

Comme lors de l'analyse des vitesses des principales réactions responsables de la formation de NO, l'importance relative des différentes réactions qui participent à la consommation de NO est estimée dans le *Tableau F-17-* à partir de leur vitesse maximale, et est comparée avec la flamme stoechiométrique

Les réactions entre NO et les fragments hydrocarbonés $CH_3$, $CH_2$, $CH_2(S)$, CH et C deviennent les principales réactions de consommation du NO. L'évolution de l'influence de la réaction NO+C=CN+O (R255) dans le processus de consommation

de NO est très importante entre les flammes de méthane stoechiométrique et riche puisque sa contribution est multipliée par un facteur 6.

| | **Vitesse des réactions (Φ=1,46)** | | **Vitesse des réactions (Φ=1,00)** | |
|---|---|---|---|---|
| **Réactions** | (mol/cm3/s) | normalisée/(R254) | (mol/cm3/s) | normalisée/(R254) |
| NO+N=O+$N_2$ (R193) | *1 10$^{-10}$* | *2* | *0* | *0* |
| NO+$HO_2$=$NO_2$+OH (R202) | *3,5 10$^{-10}$* | *7* | *2 10$^{-10}$* | *40* |
| NO+$CH_3$=HCN+$H_2O$ (R246) + NO+$CH_3$=$H_2$CN+OH (R247) | *1 10$^{-11}$* | *1* | *0* | *0* |
| NO+$CH_2$=HCNO+H (R250) | *1 10$^{-10}$* | *2* | *4 10$^{-11}$* | *8* |
| NO+CH2(S)=HCN+OH (R251) | *4 10$^{-10}$* | *8* | *6 10$^{-11}$* | *12* |
| NO+CH=HCN+O (R254) | *5 10$^{-9}$* | *100* | *5 10$^{-10}$* | *100* |
| NO+C=CN+O (R255) | *4,8 10$^{-9}$* | *96* | *8 10$^{-11}$* | *16* |
| NO+HCCO=HCNO+CO (R258) | *7 10$^{-10}$* | *14* | *3 10$^{-11}$* | *6* |

*Tableau F-17- : Comparaison des vitesses maximales absolues et normalisées des réactions impliquées dans la consommation de NO dans les flammes de méthane Φ=1.46 et Φ=1,00.*

Le rôle de la réaction d'oxydation de NO : NO+$HO_2$=$NO_2$+OH (R202) évolue également entre les deux flammes. Dans la flamme stoechiométrique, elle constitue l'une des voies principales de consommation de NO, alors que dans la flamme la plus riche sa contribution au processus de consommation devient presque négligeable.

On peut d'autre part noter que la réaction d'initiation du mécanisme du NO-Thermique contribue également au processus de combustion du NO dans le cas de la flamme de richesse 1,46.

*-(c)- Conclusions*

Les principaux effets de la richesse sur la chimie de l'azote dans la flamme de méthane concernent les réactions de consommation de NO. Les fragments hydrocarbonés tels que $CH_3$, $CH_2$(S), CH et C jouent un rôle prépondérant dans la chimie de l'azote dans les conditions les plus riches. Dans de telles conditions, ils accentuent le rôle du processus de recombustion du monoxyde d'azote. Outre cet

aspect, il faut également considérer l'augmentation de la température du milieu avec la richesse et son influence directe sur certaines réactions faisant intervenir des espèces azotées et les fragments hydrocarbonés, telles que la réaction d'initiation du mécanisme du NO-Précoce $CH+N_2=HCN+N$ (R253). Le comportement de ces réactions à haute température est en effet encore mal défini.

L'effet de température et le rôle important des intermédiaires hydrocarbonés dans la chimie de NO, expliquent l'évolution de la quantité de NO formé en fonction de la richesse. Il est clair que le mécanisme de recombustion de NO présente un intérêt très important pour les processus de réduction des NO en milieu industriel.

## F-IV- EVOLUTION DU MONOXYDE D'AZOTE DANS LES FLAMMES DOPEES

Lors de la mesure expérimentale de NO, le calibrage absolu a été réalisé à partir de flammes de méthane stoechiométriques dopées avec une quantité connue (inférieure à 1% en fraction molaire) de monoxyde d'azote. L'absence de consommation du NO dans la flamme de méthane a été vérifiée expérimentalement.

BU LILLE

Afin de mieux comprendre l'évolution de NO dans la flamme de méthane dopée, et plus particulièrement l'interaction entre la chimie d'oxydation du méthane et les mécanismes de formation et de consommation de NO dans ce type de flamme, nous l'avons modélisée en ajoutant 1% de NO. L'analyse des vitesses a été effectuée selon la même procédure que dans le cas des flammes non dopées.

Sur la *Figure F-18-*, nous avons comparé les profils de NO expérimental et modélisé. Un bon accord est observé notamment en ce qui concerne la consommation de NO qui n'excède pas 14%. Un léger désaccord apparaît entre les deux profils dans les gaz frais (d<4mm) : l'expérience fait apparaître un maximum de NO dans cette zone qui n'est pas reproduit par le modèle. Les incertitudes liées aux mesures de quenching et à la mesure de la température dans cette zone se répercutent sur les corrections apportées au profil de fraction molaire de NO expérimental et peuvent expliquer ce phénomène.

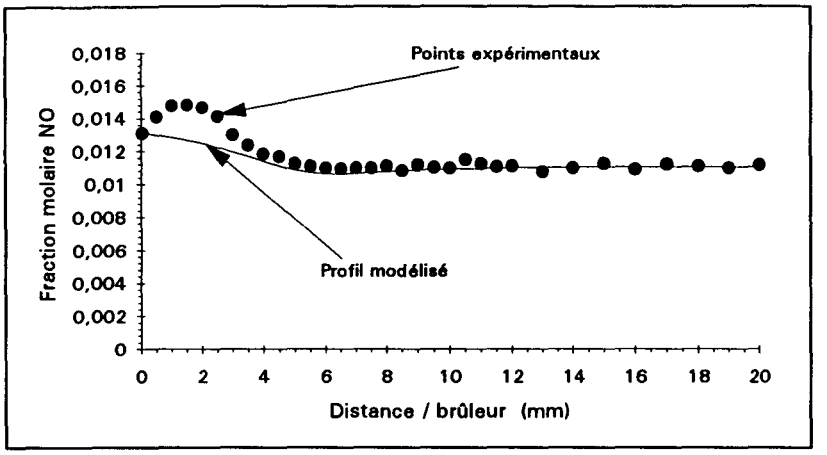



*Figure F-18- : Profils de NO expérimental (ronds) et modélisé (trait plein) obtenus dans la flamme $CH_4/O_2/N_2/NO$ - $\Phi$=1.2 - P=40Torr.*

L'analyse des vitesses des réactions impliquées dans l'évolution des principales espèces azotées nous a permis d'établir le schéma réactionnel global présenté sur la *Figure F-19-*. Il rend compte des mécanismes de consommation qui contrôlent la concentration de NO dans la flamme dopée.

La quantité de NO consommé dans la flamme est due au processus de recombustion par attaque des fragments hydrocarbonnés CH (réaction NO+$CH_2$(S)=HCN+OH (R254)) et $CH_2$(S) (réaction NO+CH=HCN+O (R251)). Seulement une faible partie (moins de 10%) du HCN ainsi formé conduit à la formation de NO. L'analyse fait ressortir le rôle prépondérant joué par les espèces CH, $CH_2$(S), $CH_2$ et même HCCO dans la flamme de méthane dopée. L'action de l'atome de carbone dans le processus global (NO+C=CN+O (R255)) reste négligeable contrairement à ce que nous avons pu observer dans le cas des flammes de richesse supérieure à 1,20. La consommation de NO conduit principalement à la formation de N. En effet, seulement une infime partie du NO est transformée en azote moléculaire.

L'influence des mécanismes de formation de NO sur la quantité globale de NO présent dans la flamme, et plus particulièrement le mécanisme du NO-Précoce, sont négligeables.

Dans la zone réactionnelle de la flamme, un équilibre partiel est établi entre les espèces NO et $NO_2$ par le biais des réactions d'oxydation $NO_2$+H=NO+OH (R204) et NO+$HO_2$=$NO_2$+OH (R202) qui présentent des vitesses importantes et du même ordre de grandeur.

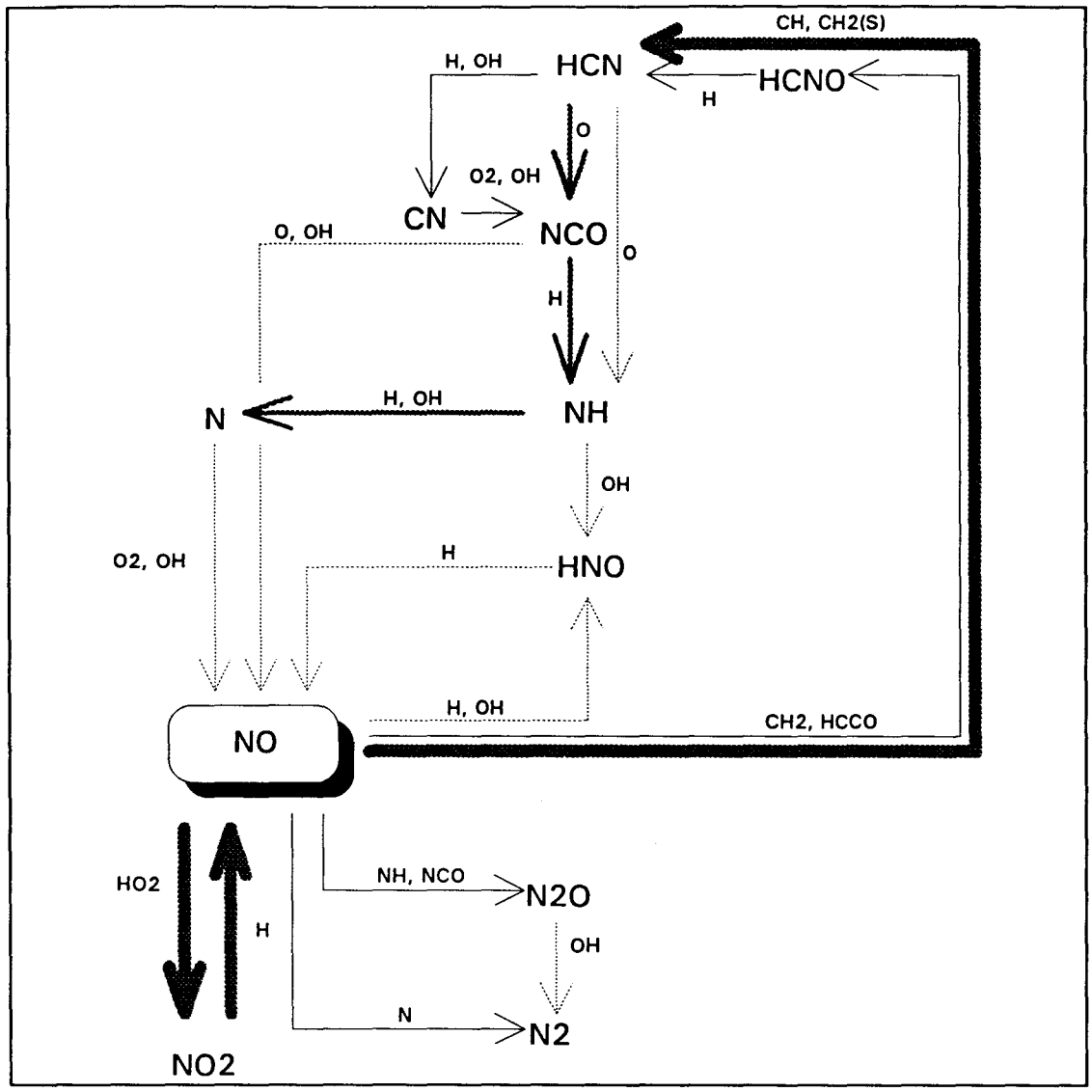



*Figure F-19- : Chemins réactionnels principaux de formation et de consommation de NO dans la flamme de méthane dopée avec 1.3% de NO. L'épaisseur des flèches met en évidence l'importance du chemin réactionnel considéré.*

## F-V- CONCLUSIONS

Une analyse détaillée des vitesses des réactions impliquées dans l'évolution des principales espèces azotées nous a permis d'établir les chemins réactionnels responsables de la formation de NO dans les trois flammes. Il ressort de cette étude que le mécanisme du NO-Précoce est prépondérant dans ce type de flammes stabilisées à basse pression. Dans nos conditions expérimentales, la réaction d'initiation du mécanisme du NO-Précoce $CH+N_2=HCN+N$ (R253) constitue la réaction clé de la chimie des espèces azotées.

Nous avons également mesuré expérimentalement et modélisé l'évolution de la quantité de NO formé avec la richesse. Les mesures expérimentales n'ont pas pu être effectuées sur toute la gamme de richesse modélisée, et les calculs ont été réalisés en condition adiabatique. Il apparaît cependant que le modèle surestime la quantité globale de NO formé pour des richesses supérieures à 1,2. Pour des flammes de méthane très riche ($\Phi$>1,4), on observe une diminution de la quantité globale de NO formé. Cette inversion de tendance est principalement due au rôle croissant des processus de consommation de NO. L'analyse détaillée des vitesses fait ressortir la prépondérance des réactions entre NO et certains fragments carbonés tels que CH (NO+CH=HCN+O (R254)) et C (NO+C=CN+O (R255)).

Enfin, l'analyse des chemins réactionnels dans les flammes dopées avec une faible quantité de NO ne fait pas apparaître une consommation importante de NO. Cette observation est en accord avec les résultats expérimentaux. Moins de 10% du NO est consommé par le biais de réactions avec des fragments hydrocarbonés.

# *Conclusions*

Au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université de Lille, nous avons mis au point un nouveau protocole expérimental destiné à l'étude complète de structure de flamme. Il s'agit du couplage de deux méthodes d'analyse, la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) et la Fluorescence Induite par Laser (FIL). A notre connaissance, ce type de couplage est appliqué pour la première fois à l'étude de la formation du monoxyde d'azote dans des flammes de prémélange $CH_4/O_2/N_2$ de différentes richesses et stabilisées à 40 Torr.

La détection des espèces majoritaires telles que $CH_4$, $O_2$, $N_2$, CO, $CO_2$, $H_2O$, $H_2$, et intermédiaires telles que $C_2H_4$, $C_2H_6$, $C_3H_6$ et $C_3H_8$, nécessaire à la compréhension des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures, est assurée à partir d'une analyse par CPG. Il faut noter que l'utilisation d'une microsonde pour le prélèvement des échantillons gazeux permet de limiter les problèmes liés à la perturbation thermique des sondes traditionnelles. Ceci simplifie considérablement l'établissement des profils de température. Dans notre étude la température a été mesurée à partir de l'analyse des spectres d'excitation du radical OH. La sensibilité requise pour la détection des espèces clés telles que NO, CH, OH, H et O, intervenant dans les mécanismes de formation de NO est obtenue grâce à l'utilisation de la FIL.

La complémentarité de la FIL et la CPG font du couplage de ces deux techniques une méthode d'analyse expérimentale performante. Elle constitue une alternative séduisante à la technique de prélèvement par sonde associée à une analyse par faisceau moléculaire/spectrométrie de masse, étant donnée la sensibilité supérieure qu'offre la FIL. La technique que nous avons mise en oeuvre au laboratoire devrait donc dans l'avenir être étendue à l'étude de flammes d'hydrocarbures plus complexes, comme notamment le gaz naturel, stabilisées à pression plus élevée.

Les méthodes spectroscopiques constituent un volet important de ce travail. L'optimisation de la mesure de température par FIL nous a conduit à compenser l'atténuation des signaux de fluorescence due aux effets d'absorption et de trapping, en

développant une méthode originale de correction de température. D'autre part nous avons mis en évidence les problèmes liés à l'utilisation de sources laser intenses autour de 200 nm. Certains effets photochimiques non répertoriés dans la littérature sont décrits. Il s'agit notamment de la photodissociation de $CH_3$ conduisant à la formation de CH excité (A $^2\Delta$). Cet effet parasite pourrait constituer la base d'une méthode originale de détection de $CH_3$ dans les flammes.

La méthode expérimentale a été appliquée à l'étude de trois flammes méthane/air de richesses 0,8/1,0/1,2 afin d'appréhender les mécanismes de formation de NO dans des flammes stabilisées à basse pression. A notre connaissance, il s'agit de l'étude expérimentale la plus complète réalisée dans ce type de flamme. Les profils de fraction molaire des espèces mesurées expérimentalement sont comparés avec ceux obtenus par modélisation à partir d'un mécanisme chimique récent préconisé dans la littérature. Celui-ci comprend un sous-mécanisme relatif à l'oxydation du méthane (*FRENKLACH et Col. (1994)*) constitué de 31 espèces impliquées dans 177 réactions, et d'un sous-mécanisme relatif à la chimie des espèces azotées (*MILLER et BOWMAN (1989)*) comprenant 18 espèces azotées et 84 réactions. Un accord satisfaisant expérience/modélisation notamment dans le cas du radical CH et de NO est obtenu pour les trois flammes étudiées. Ceci permet d'étendre à basse-pression et dans la gamme de richesse $0,8<\Phi<1,2$ le domaine de validité du mécanisme de formation de NO postulé par *MILLER et BOWMAN (1989)*.

L'analyse des vitesses des réactions impliquées dans l'évolution des espèces azotées telles que $N_2$, HCN, NCO, NH, N et NO a permis de mettre en évidence les chemins réactionnels principaux relatifs à la chimie de l'azote. Ainsi, la totalité du NO formé dans les trois flammes est lié au mécanisme du NO-Précoce préconisé par *FENIMORE (1971)*. Les trois autres mécanismes de formation de NO (NO-Thermique, $N_2O$-Intermédiaire et mécanisme du $NO_2$) ont une influence négligeable dans nos conditions expérimentales.

Le modèle a ensuite été utilisé pour prédire la quantité de NO formé dans les gaz brûlés de la flamme de méthane sur une large gamme de richesse $0,50<\Phi<1,46$. L'étude met en évidence une diminution importante de la fraction molaire de NO au delà du facteur de richesse 1,40. Cette diminution est due à la présence de fragments hydrocarbonés du type $CH_i$ (i=0, 1 et 2) qui consomment NO selon des réactions $NO+CH_i$. Cet aspect devra être validé par comparaison avec des études expérimentales réalisées dans des flammes très riches. Dans cet objectif, la mesure quantitative du radical CH constitue une étape déterminante.

# *Références bibliographiques*

**ABDULGHANI A.A. (1987)**, Thèse de Doctorat de l'Université du Colorado : "Laser-Induced Fluorescence Measurements of CH, CN, NH, OH and $NH_2$ Intermediates in $CH_4/NO_2/O_2$ and $CH_2O/NO_2/O_2$ Flames"

**ALDEN M., EDNER H., et SVANBERG S. (1982)**, Applied Physics, B29, 93 : "Simultaneous, Spetially Resolved Monitoring of $C_2$ and OH in a $C_2H_2/O_2$ Flame using a Diode Array Detector"

**ALDEN M., WALLIN S. et WENDT W. (1984a)**, Applied Physics, B33, 205 : "Application of Two-photon Absorption for Detection of CO in Combustion Gases"

**ALDEN M., SCHAWLOW A.L., SVANBERG S., WENDT W. et ZHANG P.L. (1984b)**, Optics Letters, 9, 211 : "Tree-photon Excited Fluorescence Detection of Atomic H in an Atmospheric Pressure Flame"

**ALDEN M., WESTBLOM U. et GOLDSMITH J.E.M. (1989)**, Optics Letters, 14, 305 : "Two-Photo-Excited Stimulated Emission from Atomic Oxygen in Flames and cold Gases"

**ANDRESEN P., BEUHAUSEN V., HAUSLER D. et LULF H.W. (1985)**, Journal of Chemical Physics, 83, 1429 : "Strong Propensity Rules in the Photodissociation of a Single Rotational Quantum State of Vibrationally Excited $H_2O$"

**BAMFORD D.J., JUSINSKI L.E. et BISHEL W.K. (1986)**, Physical revue A34, 185 : "Absolute Two-photon Absorption and Three-photon Ionization Cross-section for Atomic O"

**BARLOW R.S. et CARTER C.D. (1994)**, Combustion and Flame, 97, 261 : "Raman/Rayleigh/LIF Measurements of NO Formation in Turbulent Hydrogen Jet Flames"

**BARTOK et ?? (1972)**, AIChE Symp. Ser., 126, 68 :

**BECKER K.H., ENGELHARDT B., GEIGER H., KURTENBACH R., SCHREY G. et WIESEN P. (1992)**, Chemical Physics. Letters., 195, 322 : "Température Dependence of the CH+N2 Reaction at Low Total Pressure"

**BISCHEL W.K., PERRY B.E. et CROSLEY D.R. (1981)**, Chemical Physics Letters, 82, 85 : "Two-photon Laser Induced Fluorescence in O and N Atoms"

**BISCHEL W.K., PERRY B.E. et CROSLEY D.R. (1982)**, Applied Optics, 21, 1419 : "Detection of Fluorescence from O and N Atoms Induced by Two-photon absorption"

**BITTNER J., KOHSE-HOINGHAUS K., MEIER U. et JUST T. (1988a)**, Chemical Physics Letters, 143, 571 : "Quenching of Two-photon-excited H(3s, 3d) and O(3p $^3P_{2,1,0}$) Atoms by Rare Gases and Small Molecules"

**BITTNER J., KOHSE-HOINGHAUS K., MEIER U., KELM S. et JUST T. (1988b)**, Combustion and Flame, 71, 41 : "Determination of Absolute H Atom Concentrations in Low-pressure Flames by Two-photon Laser Excited Fluorescence"

**BLAUWENS J., SMETS B. et PEETERS J. (1976)**, XVI$^e$ Symposium on Combustion, 1055 : "Mechanism of *Prompt* NO Formation in Hydrocarbon Flames"

**BOWMAN C.T. (1992)**, XXIV$^e$ Symposium on Combustion, 859 : "Control of Combustion-generated Nitrogen Oxide Emission : Technology Driven by Regulation"

**BRUGMAN T.M., KLEIN-DOUWEL R., HUIGEN G., WALWIJK E. et MEULEN J.J. (1993)**, Applied Physics, B57, 405 : "Laser-induced-fluorescence Imaging of NO in an n-Heptane and Diesel-fuel-driven Diesel Engine"

**BURCAT A. (1984)**, Combustion Chemistry, W.C. Gardiner, Ed. Springer-Verlag, New-York, 455 : "Thermochemical Data for Combustion Calculations"

**CARTER C.D. et BARLOW R.S. (1992)**, The Combustion Institute, Western States Section, WSS/CI92-47 : "Simultaneous Measurements of Laser-induced NO and OH Fluorescence and Raman-scattering in Nonpremixed Turbulent Jet Flames"

**CARTER C.D. et BARLOW R.S. (1994)**, Optics Letters, 19, 299 : "Simultaneous Measurements of NO, OH and the Major Species in Turbulent Flames"

**CATTOLICA R.J. (1979)**, The Combustion Institute, Western States Section : "Laser Absorption Measurement of OH in a Methan-Air Flame"

**CATTOLICA R.J. (1981)**, Applied Optics, 20, 1156 : "OH Rotational Temperature from Two-line Laser-excited Fluorescence"

**CATTOLICA R.J. (1982)**, Combustion and Flame, 44, 43 : "OH Radical Nonequilibrium in Methane-air Flat Flames"

**CATTOLICA R.J., CAVOLOWSKY J.A., MATAGA T.G. (1988)**, XXII$^{e}$ Symposium on Combustion, 1165.: "LIF Measurements of Nitric Oxide in Low-pressure $H_2/O_2$/NO Flames"

**CATTOLICA R.J. et MATAGA T.G. (1991)**, Chemical Physics Letters, 182, 623 : "Rotational-level-dependent Quenching of OH A $^2\Sigma^+$ (V'=1) by Collisions with $H_2O$ in a Low-pressure Flame"

**CHESKIS S. et KOVALENKO S.A. (1994)**, Applied Physics, B59, 543 : "Detection of Atomic Oxygen in Flames by Absorption Spectroscopy"

**CHIDSLEY I.L. et CROSLEY D.R. (1980)**, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 23, 187 : "Calculated Rotational Transition Probabilities for the A-X system of OH"

**CLEVELAND C.B. et WIESENFELD J.R. (1988)**, Chemical Physics Letters, 144, 479 : "Electronic Quenching of Highly Rotationally Excited OH (A $^2\Sigma^+$, V'=0, 1) by $H_2O$"

**COPELAND R.A., WISE M.L. et CROSLEY D.R. (1988)**, Journal of Physical Chemistry, 92, 5710 : "Vibrational Energy Transfer and Quenching of OH ($A^2\Sigma^+$, v'=1)"

**COTTEREAU M.J. (1986)**, Applied Optics, 25, 744 : "Single Shot Laser-Saturated Fluorescence Measurements : a new Method"

**CRUNELLE B. (1995)**, Thèse de Doctorat de l(Université des sciences et Technologies de Lille, A Soutenir.

**DAILY J.W. (1978)**, Applied Optics, 17, 225 : "Saturation of Fluorescence in Flames with a Gaussian Laser-Beam"

**DANON J., ZACHARIAS H., ROTTKE H. et WELGE K.H. (1982)**, Journal of Chemical Physics, 76, 2399 : "Multiphoton Ionization of Methyliodide and Selective Stepwise Ionization of Methyl Radicals"

**DEEZI I. (1957)**, Hungarian Academy of Sciences, Central Research Institute for Physics, Department for Spectroscopy, BUDAPEST : "A Recent Rotational Analysis of the $\gamma$ Bands of the NO Molecule"

**DESGROUX P., DOMINGUES E. et COTTEREAU M.J. (1992)**, Applied Optics, 31, 2831 : "Measurements of OH Concentration in Flames at High Pressure by Two-Optical Path Laser-Induced Fluorescence"

**DESGROUX P., GASNOT L., PAUWELS J.F. et SOCHET L.R. (1994)**, Combustion Science and Technology, 100, 379 : "A Comparison of ESR and LIF Hydroxyl Radical Measurements in Flame"

**DESGROUX P., GASNOT L., PAUWELS J.F. et SOCHET L.R. (1995)**, Applied Physics, B61, 401 : "Correction of LIF Temperature Measurements for Laser Absorption and Fluorescence Trapping in a Flame"

**DESGROUX P., GASNOT L., PAUWELS J.F. et SOCHET L.R. (EP)** En Préparation.

**DIEKE G.H. et CROSSWHITE H.M. (1962)**, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer DATA, 2, 97 : "The Ultraviolet Bands of OH Fundamental"

**DIGNON J. et HAMEED S. (1989)**, Air Poll. Cont. Assoc., 39, 180

**DRAKE M.C., RATCLIFFE J.W., BLINT R.J., CARTER C.D. et LAURENDEAU N.M. (1990)**, XXIII$^{e}$ Symposium on Combustion, 387 : "Measurements and Modeling of Flame Front NO Formation and Superequilibrium Radical Concentrations in Laminar High-pressure Flames"

**DRAKE M.C. et BLINT R.J. (1991a)**, Combustion Science and Technology, 71, 261 : "Calculations of $NO_x$ Formation Pathway in Propagating Laminar High Pressure Premixed $CH_4$/Air Flame"

**DRAKE M.C. et BLINT R.J. (1991b)**, Combustion and Flame, 83, 185 : "Relative Importance of Nitric Oxide Formation Mechanisms in Laminar Opposed-flow Diffusion Flames"

**DRAKE M.C. et RATCLIFFE J.W. (1993)**, Journal of Chemical Physics, 98, 3850 : "High Temperature Quenching Cross-section for NO LIF Measurements"

**DUTERQUE et ?? (1981)**, Combustion Science and Technology, 25, 85

**DYER M.J. et CROSLEY D.R. (1989)**, Optics Letters, 14, 12 : "Doppler-free LIF of O in an Atmospheric-pressure Flame"

**DYER M.J., PFEFFERLE L.D. et CROSLEY DR (1990)**, Applied Optics, 29, 111, : "Laser Induced Fluorescence Measurements of Oxygen Atoms Above a Catalytic Combustor Surface"

**ECKBRETH A. (1988)**, Abacus Press. : "Laser Diagnostics"

**ETZKORN T., MURIS S., WOLFRUM J., DEMBNY C., BOCKHORN H., NELSON P.F., ATTIA-SHAHIN A. et WARNATZ J. (1992)**, XXIV$^{e}$ Symposium on Combustion, 925 : "Destruction and Formation of NO in Low Pressure Stoechiometric $CH_4/O_2$ Flames"

**FENIMORE C.P. (1971)**, XIII$^{e}$ Symposium on Combustion, 373 : "Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames"

**FREEDMAN R. et NICHOLLS R.W. (1980)**, Journal Molec. Spectrosc., 83, 223 :

**FRENKLACH M., WANG H., BOWMAN C.T., HANSON R.K., SMITH G.P., GOLDEN D.M., GARDINER W.C. et LISSIANSKI V. (1994)**, XXV$^{e}$ Symposium on Combustion, Poster Session 3, Number 26 : "An Optimized Kinetics Model for Natural Gas Combustion"

**GAY R.L., YOUNG W.S. et KNUTH E.L. (1975)**, Combustion and Flame, 24, 391 : "Molecular Beam Sampling of H2CO and NO in one -Atmosphere Methane-Air Flames"

**GAYDON A.G. (1974)**, Wiley New York, "The Spectroscopy of Flames"

**GLARBORG P., MILLER J.A. et KEE R.J. (1986)**, Combustion and Flame, 65, 177 : "Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-stirred-reactors"

**GLARBORG P., JOHNSSON J.E. et DAM-JOHANSEN K. (1994a)**, Combustion and Flame, 99, 523 : "Kinetics of Homogeneous Nitrous Oxide Decomposition"

**GLARBORG P., DAM-JOHANSEN K., MILLER J.A., KEE R.J. et COLTRIN M.E. (1994b)**, International Journal of Chemical Kinetics, 26, 421 : "Modeling the Thermal DENOx Process in Flow Reactors. Surface Effects and Nitrous Oxide Formation"

**GOLDMAN et GILLIS (1981)**, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 25, 111 : "Spectral Line Parameters for the A $^2\Sigma$ - X $^2\Pi$ (0,0) band of OH for Atmospheric and High Temperature"

**GOLDSMITH J.E.M. (1983)**, Journal of Chemical Physics, 78, 1610 : "Resonant Multiphoton Optogalvanic Detection of Atomic Oxygen in Flames"

**GOLDSMITH J.E.M. (1986)**, Optics Letters, 11, 416 : "Photochemical Effects in 205 nm, Two-photon-excited Fluorescence Detection of Atomic H in Flames"

**GOLDSMITH et LAURENDEAU (1986)**, Applied Optics, 25, 276 : "Two-photon-excited Fluorescence Measurements of OH Concentration in a $H_2/O_2$ Flame"

**GOLDSMITH J.E.M. (1987)**, Applied Optics, 26, 3566 : "Photochemical Effects in Two-photon Excited Fluorescence Detection of O in Flames"

**GOLDSMITH J.E.M. (1988)**, XXII$^e$ Symposium on Combustion, 1403 : "Multiphoton-excited Fluorescence Measurements of Atomic H in Low pressure Flames"

**GOLDSMITH J.E.M. (1989a)**, J. Opt. Soc. Am., B6, 1979 : "Two-photon-excited Stimulated Emission from Atomic Hydrogen in Flames"

**GOLDSMITH J.E.M. (1989b)**, Applied Optics, 28, 1206 : "Photochemical Effetcs in 243 nm Two-photon excitation of Atomic H in Flames"

**GOLDSMITH J.E.M. (1990)**, Applied Optics, 29, 4841 : "Investigation of Simultaneous Two-photon H and Single-photon OH Excitation in Flames Using a Single Dye Laser"

**GOLDSMITH J.E.M. et LAURENDEAU N.M. (1990)**, Optics Letters, 15, 576 : "Single Laser Two-step Fluorescence Detection of Atomic H in Flames"

**GORDON S. et McBRIDE B.J. (1971)**, NASA SP-273 : "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations"

**GRCAR J.F., KEE R.J., SMOOKE M.D. et MILLER J.A. (1986)**, XXIe Symposium on Combustion, 1773 : "A Hybrid Newton/Time-Integration Procedure for the Solution of Steady, Laminar, One-Dimensional, Premix Flames"

**HAAGEN-SMIT A.J. (1952)**, Ind. Eng. Chem., 44, 1342 : "Chemistry and Physiology of Los-Angeles SMOG"

**HABEEBULAH M.B., ALASFOUR F.N. et BRANCH M.C. (1990)**, XXIII$^e$ Symposium on Combustion, 371 : "Structure and kinetics of $CH_4/N_2O$ Flames"

**HAYHURST A.N. et VINCE I.M. (1983)**, Combustion and Flame, 50, 41 : "*The Origin and Nature of Prompt Nitric Oxide in Flames*"

**HEARD D.E., JEFFRIES J.B., SMITH G.P. et CROSLEY D.R. (1992)**, Combustion and Flame, 88, 137 : "LIF Measurements in Methane-air Flames of Radicals Important in Prompt-NO Formation"

**HEBERLING P.V. (1977)**, XVI$^e$ Symposium on Combustion, 159 : "*Prompt NO* Measurements at High Pressures"

**HERZBERG G. (1950)**, D. Van Nostrand Company, INC. : "Molecular Spectra and Molecular Structure : I-Spectra of Diatomic Molecules"

**IVERACH (1973)**, Combustion Science and Technology, 8, 159

**JANAF (1971)**, Thermochemical Tables, National Standart Reference Data Service, NSRDS-NBS 37.

**JEFFRIES J.B., COPELAND R.A., SMITH G.P. et CROSLEY D.R. (1986)**, XXI$^{e}$ Symposium on Combustion, 1709 : "Multiple Species Laser-induced Fluorescence in Flames"

**JEFFRIES J.B., KOHSE-HOINGHAUS K., SMITH G.P., COPELAND R.A. et CROSLEY D.R. (1988)**, Chemical Physics Letters, 152, 160 : "Rotational-level-dependent Quenching of OH (A $^{2}\Sigma^{+}$) at Flame Temperatures"

**KARRA S.B., GUTMAN D. et SENKAN S.M. (1988)**, Combustion Science and Technology, 60, 45 : "Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich $CH_3Cl/CH_4/O_2/Ar$ Flames"

**KEE R.J., GRCAR J.F., SMOOKE M.D. et MILLER J.A. (1985)**, Sandia National Laboratories Report SAND85-8240, "A FORTRAN Program for Modeling Steady-State Laminar One Dimensional Premixed Flames"

**KEE R.J., RUPLEY F.M. et MILLER J.A. (1989)**, Sandia National Laboratories Report SAND89-8009, "CHEMKIN II : a FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics"

**KOHSE-HOINGHAUS K., PERC W. et JUST T. (1983)**, Ber. Buns. Phys. Chem., 87, 1052 : "Laser-Induced Saturated Fluorescence as a Method for the Determination of Radical Concentration in Flames"

**KOHSE-HOINGHAUS K., HEIDENREICHT R., JUST T. (1984)**, XX$^{e}$ Symposium on Combustion, 1177 : "Determination of Absolute OH and CH Concentrations in a Low Pressure Flame by Laser-induced Saturated Fluorescence"

**KOHSE-HOINGHAUS K., JEFFRIES J.B., COPELAND R.A. et CROSLEY D.R. (1988)**, XXII$^{e}$ Symposium on Combustion, 1857 : "The Quantitative LIF Determination of OH Concentrations in Low-pressure Flames"

**KÖLLNER M., MONKHOUSE P. et WOLFRUM J. (1990)**, Chemical Physics Letters, 168, 355 : "Time-resolved LIF of OH (A $^{2}\Sigma^{+}$, V'=0, 1) in Atmospheric-pressure.Flames using Picosecond Excitation"

**LAWITZKI A., TIRGRATH R., MEIER U., KOHSE-HOINGHAUS K. et JUST T. (1989)**, The Combustion Institue, German and Italian Sections Meeting : "Temperature Measurements in Flames by Linear and non-linear LIF"

**LUCHT R.P., PETERSON RC et LAURENDEAU N.M. (1978)**, National Science Fundation, Report N° PURDU CL 78 06 : "Fundamentals of Absorption Spectroscopy for Selected Diatomic Flame Radicals"

**LUCHT R.P., SWEENEY D.W., LAURENDEAU N.M. (1980)**, Applied Optics, 19, 3295 : "Balanced Cross-rate Model for Saturated Moleculer Fluorescence in Flames using a Nanosecond Pulse Length Laser"

**LUCHT R.P., SALMON J.T.,KING G.B., SWEENEY D.W. et LAURENDEAU N.M. (1983)**, Optics Letters, 8, 365 : "Two-photon Excited Fluorescence Measurements of H Atoms in Flames"

**LYON (1975)**, US Patent 3900554

**MALTE P.C.et PRATT D.T. (1974)**, Combustion Science and Technology, 9, 221, :

**MALTE P.C., SCHMIDT S.C. et PRATT P.T. (1976)**, XVI$^{e}$ Symposium on Combustion, 145 : "Hydroxyl Radical and atomic Oxygen Concentrations in High-Intensity Turbulent Combustion"

**MARTIN (1993)**, Institut Français du Pétrole, Journée d'étude de la Société Française des Thermiciens - Section Combustion, Paris.

**MATSUI Y et NOMAGUCHI T. (1978)**, Combustion and Flame, 32, 205 : "Spectroscopic Study of Prompt Nitrogen Oxide Formation Mechanism inHydrocarbon-Air Flames"

**MATTAGA T.G. et CATTOLICA R.J. (1991)**, XIII$^{e}$ International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive System : "OH Rotational Temperature Measurements in a Combustion Driver Supersonic Free Jet"

**McGEE T.J., MILLER G.E., BURRIS J. et McILRATH T.J. (1983)**, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 29, 333 : "Fluorescence Branching Ratios from the $A^2\Sigma^+(v'=0)$ State of NO"

**Mc MILLIN B.K., PALMER J.L. et HANSON R.K. (1993)**, Applied Optics, 32,7532 : "Temporally Resolved Two-line Fluorescence Imaging of NO Temperature in a Transverse Jet in a Supersonic Cross Flow"

**MEIER U., KOHSE-HOINGHAUS K. et JUST T. (1986)**, Chemical Physics Letters, 126, 567 : "H and O Atoms Detection for Combustion Applications : Study of Quenching and Laser Photolysis Effects"

**MEIER U., KOHSE-HOINGHAUS K., SCHAFER L. et KLAGES C.P. (1990)**, Applied Optics, 29, 4993 : "Two-photon-excited LIF Determination of H Atom Concentration near a Heated Filament in a low Pressure $H_2$ Environment"

**MILLER J.A., MITCHELL R.E., SMOOKE M.D et KEE R.J (1982)**, XIX$^{e}$ Symposium on Combustion, 181 : "Toward a Comprehensive Chemical Kinetic Mechanism forthe Oxidation of Acetylene : Comparaison of Model Predictions with Results From Flame and Shock Experiments"

**MILLER J.A., BRANCH M.C., McLEAN W.J., CHANDLER D.W., SMOOKE M.D. et KEE R.J. (1984a)**, XX$^{e}$ Symposium on Combustion, 673 : "The Conversion of HCN to NO and $N_2$ in $H_2/O_2$/HCN/Ar Flames at Low-pressure"

**MILLER J.A (1984b)**, The Combustion Intitute, Western States Session :

**MILLERJ.A. et BOWMAN C.T. (1989)**, Prog. Energy Combust. Sci. 15, 287 : "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion"

**MILLER J.A., VOLPONI J.V., DURANT J.L., GOLDSMITH J.E.M., FISK A. et KEE R.J. (1990)**, XXIIIe Symposium on Combustion, 187 : "The Structure and Reaction Mechanism of Rich, Non-Sooting $C_2H_2/O_2$/Ar Flames"

**MIZIOLEK A.W. et DEWILDE M.A. (1984)**, Optics Letters, 9,390 : "Multiphoton Photochemical and Collisional Effects During O Atom Flame Detection"

**MOORE C.E. et BROIDA H.P. (1959)**, J. Res. Nat. Bur. Stand. U.S. Sec., A63, 19 : "CH in the Solar Spectrum"

**NAMAZIAN M., KELLY J.T. et SCHEFFER R.W. (1994)**, XXV$^{e}$ Symposium on Combustion, 1149 : "Simultaneous NO and Temperature Imaging Measurements in Turbulent Non-premixed Flames"

**NISHIOKA M., NAKAGAWA S., ISHIKAWA Y. et TAKENO T. (1994)**, Combustion and Flame, 98, 127 : "NO Emission Characteristics of Methane-Air Double Flame"

**NORTON T.et SMYTH K.C. (1991)**, Combustion Science and Technology, 76, 1 : "Laser-Induced Fluorescence of CH in a Laminar $CH_4$/Air Diffusion Flame : Implications for Diagnostic Measurements and Analysis of Chemical Rates"

**NOYCE (1981)**, Combustion Science. and Technology, 25, 209

**PAUWELS J.F. (1990)**, Thèse d'état, Université des Sciences et Technologies de Lille : "Etude Expérimentale et Modélisation de Flammes de Prémélange $CH_3OH$-Air - Influence de $H_2S$"

**PAUWELS J.F., CARLIER M. et SOCHET L.R. (1990)**, Journal de Chimie Physique, 87, 583 : "Modélisation de Flammes de Prémélange Unidimensionnelles. Analyse de Sensibilité et Réduction de Mécanismes"

**PINDZOLA M.S. (1978)**, Physical Revue, A17, 1021 : "Two-photon Excitation of Atomic O"

**PUECHBERTY D. (1980)**, Thèse d'état, Université des Sciences de Rouen, : "Contribution à l'Etude de la Formation des Oxydes d'Azote a partir d'Additifs Azotés dans une Flamme d'Hydrocarbure et d'Oxygène"

**REISEL J.R., CARTER C.D. et LAURENDEAU N.M. (1992)**, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 47, 43 : "Einstein Coefficients for Rotational Lines of the (0, 0) Band of the NO A $^2\Sigma^+$- X $^2\Pi$ System"

**REISEL J.R., CARTER C.D. et LAURENDEAU N.M. (1993a)** Combustion and Flame, 92, 485 : "LIF Measurements of Nitric Oxide in Laminar $C_2H_6/O_2/N_2$ Flames at High Pressure"

**REISEL J.R., CARTER C.D. et LAURENDEAU N.M. (1993b)**, Combustion Science. and Technology 91, 271 : "Laser-saturated Fluorescence Measurements of Nitric Oxide in Laminar, Flat $C_2H_6/O_2/N_2$ Flames at Atmospheric Pressure"

**REISEL J.R. et LAURENDEAU N.M. (1994a)**, Energy & Fuel , 8 : "Quantitative LIF Measurements of Nitric Oxide in Laminar High Temperature Flames"

**REISEL J.R. et LAURENDEAU N.M. (1994b)**, Combustion Science. and Technology, 98, 137 : "LIF Measurements and Modeling of Nitric Oxide Formation in High-presssure Flames"

**RENSBERGER K.J., DYER M.J. et COPELAND R.A. (1988)**, Applied Optics, 27, 3679 : "Time-Resolved CH ($A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$) Laser-Induced Fluorescence in Low-Pressure Flames"

**RENSBERGER K.J., JEFFRIES J.B., COPELAND R.A., KOHSE-HOINGHAUS K., WISE M.L. et CROSLEY D.R. (1989)**, Applied Optics, 28, 3556 : "LIF Determination of Temperature in Low-pressure Flames"

**SALMON J.T. et LAURENDEAU N.M. (1985)**, Applied Optics, 24, 65 : "Calibration of Laser-saturated Fluorescence Measurements using Rayleigh Scattering"

**SALMON J.T. et LAURENDEAU N.M. (1987)**, Applied Optics, 26, 2881 :"Absolute Concentration Measurements of Atomic H in Subatmospheric Premixed $H_2/O_2/N_2$ Flat Flames with PICLS"

**SALMON J.T. et LAURENDEAU N.M. (1988)**, Combustion and Flame, 74, 221 : "Concentration Measurements of Atomic H in Subatmospheric Premixed $C_2H_4/O_2$/Ar Flat Flames"

**SAROFIM A.F. et POHL J.H. (1973)**, Combustion and Flame, 739 : "Kinetics of Nitric Oxide Formation in Premixed Laminar Flames"

**SAXON R.P. et EICHLER J. (1986)**, Physical Revue, A34, 199 : "Theorical Calculation of Two-photon Absorption Cross-sections in Atomic O"

**SEITZMAN J.M., HAUMANN et HANSON R.K. (1987)**, Applied Optics, 26, 2892 : "Quantitative Two-photon Imaging of CO in Combustion Gases"

**SEITZMAN J.M. et HANSON R.K. (1993)**, Applied Physics, B57, 385 : "Two-line Planar Fluorescence for Temporally Resolved Temperature Imaging in a Reacting Supersonic Flow over a Body"

**SETCHELL R.E. et MILLER J.A. (1978)**, Combustion and Flame, 33, 23 : "Raman Scattering Measurements of Nitric Oxide in Amonia/Oxygen Flames"

**SMITH G.P. et CROSLEY D.R. (1983)**, Applied Optics, 22, 1428 : "Vibrational Energy Transfert in a A $^2\Sigma^+$ OH"

**STEELE R.C., MALTE P.C., NICOL D.G. et KRAMLICH J.C. (1995)**, Combustion and Flame, 100, 440 : "NOx and N2O in Lean-Premixed JetStirred Flames"

**STEPOWSKI D. et COTTEREAU M.J. (1981)**, Combustion and Flame, 40, 65 : "Study of the Collisional Lifetime of Hydroxyl (2S+, v'=0) Radicals in Flames by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence"

**SURDYK D. (1994)**, Thèse de Troisième Cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille : "Etude Expérimentale et Modélisation de la Dégradation Thermique du Dichlorométhane dans une Flamme Laminaire de Prémélange $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$"

**TAKAGI T.et OGASAWARA M. (1974)**, XVI$^e$ Symposium. on Combustion, 181 : "$NO_x$ Formation from Nitrogen in Fuel and Air During Turbulent Difusion Combustion"

**TAN Y., DAGAUT P., CATHONNET M., BOETTNER J.C., BACHMAN J.S. et CARLIER P. (1994)**, XXV$^e$ Symposium on Combustion, 1563 : "Natural Gas and Blends Oxidation and Ignition : Expériment and Modeling"

**THORNE L.R., BRANCH M.C., CHANDLER D.W., KEE R.J. et MILLER J.A. (1986)**, XXI$^e$ Symposium on Combustion, 955 : "Hydrocarbon/nitric-oxide Interactions in Low-pressure Flames"

**VANDOOREN J., OLDENHOVE DE GUERTECHIN L., VAN TIGGELEN P.J. (1986)**, Combustion and Flame, 64, 127 : "Kinetics in a Lean Formaldehyde Flame".

**VAN OSTENDORP D.L., LEVINSKY H.B., VAN DER MEIJ C.E., JACOBS R.A.A.M. et BORGHOLS W.T.A. (1990)**, Applied Optics, 32, 4636 : "Avoidance of the Photochemical Production of Oxygen Atoms in One-Dimensional, Two-Photon Laser-Induced Fluorescence Imaging"

**WILLIAMS B.A. et FLEMING J.W. (1994)**, Combustion and Flame, 98, 93 : "Comparative Species Concentration in $CH_4/O_2$/Ar Flames Doped with $N_2O$, NO and $NO_2$"

**WILLIAMS B.A., FLEMING J.W. et ZABARNICK S. (1994)**, Combustion and Flame, 98, 309 : "**Comment on** 'Laser-Induced Fluorescence Diagnostics and Chemical Kinetic Modeling of a $CH_4/NO_2/O_2$ Flame at 55Torr' by ZABARNICK S."

**WOLFRUM (1972)**, Chem. Ing. Tech., 44

**WYSONG, JEFFRIES et CROSLEY (1989)**, Optics Letters, 14, 767 : "LIF of O ($3p^3P$), and NO near 226nm : Photolytic Interferences and Simultaneous Excitation in Flames"

**ZABARNICK S. (1992)**, Combustion Science. and Technology, 83, 115 : "A Comparaison of $CH_4$/NO/$O_2$ and $CH_4/N_2O$ Flames by LIF Diagnostics and Chemical Kinetic Model"

**ZELDOVICH J. (1946)**, Acta Physicochem. URSS 21, 577

# ANNEXES

ANNEXE 1 :
*Mécanisme chimique d'oxydation du méthane et de formation de NO*

ANNEXE 2 :
*Spectroscopie électronique des molécules diatomiques*

# ANNEXE 1 :
## *Mécanisme chimique d'oxydation du méthane et de formation de NO*

Mécanisme chimique (format CHEMKIN II) utilisé pour rendre compte de la formation du monoxyde d'azote dans des flammes CH4/air stabilisées à 40Torr. (49 espèces, 261 réactions réversibles)

**ESPECES**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| (01) $H_2$ | (02) H | (03) O | (04) $O_2$ | (05) OH | (06) $H_2O$ |
| (07) $HO_2$ | (08) $H_2O_2$ | (09) C | (10) CH | (11) $CH_2$ | (12) $CH_2(S)$ |
| (13) $CH_3$ | (14) $CH_4$ | (15) CO | (16) $CO_2$ | (17) HCO | (18) $CH_2O$ |
| (19) $CH_2OH$ | (20) $CH_3O$ | (21) $CH_3OH$ | (22) $C_2H$ | (23) $C_2H_2$ | (24) $C_2H_3$ |
| (25) $C_2H_4$ | (26) $C_2H_5$ | (27) $C_2H_6$ | (28) HCCO | (29) $CH_2CO$ | (30) HCCOH |
| (31) $N_2$ | (32) $C_3H_3$ | (33) $NH_3$ | (34) $NH_2$ | (35) NH | (36) N |
| (37) NNH | (38) HNO | (39) NO | (40) $N_2O$ | (41) $NO_2$ | (42) CN |
| (43) HCN | (44) NCO | (45) HOCN | (46) HNCO | (47) $H_2CN$ | (48) HCNO |
| (49) $C_2N_2$ | | | | | |

**LISTE DES REACTIONS**

Les constantes de vitesse directes données sont exprimées sous la fome : $k = AiT^n \exp(-\frac{E_a}{RT})$

Système d'unités : mol., $cm^3$, K, cal.
Les constantes de vitesse inverses sont calculées à partir de la constante d'équilibre.

Sous-mécanisme relatif à la combustion du méthane :

| n° | Réaction | Ai | n | $E_a$ |
|---|---|---|---|---|
| 001. | $2O+M<=>O_2+M$ | 1.200E+17 | -1.000 | 0.00 |
| | $H_2/2.40/H_2O/15.40/CH_4/2.00/CO/1.75/CO_2/3.60/C_2H_6/3.00/N_2/0.83/$ | | | |
| 002. | $O+H+M<=>OH+M$ | 5.000E+17 | -1.000 | 0.00 |
| | $H_2/2.00/H_2O/6.00/CH_4/2.00/CO/1.50/CO_2/2.00/C_2H_6/3.00/N_2/0.70/$ | | | |
| 003. | $O+H_2<=>H+OH$ | 5.000E+04 | 2.670629 | 0.00 |
| 004. | $O+HO_2<=>OH+O$ | 22.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 005. | $O+H_2O_2<=>OH+HO$ | 29.630E+06 | 2.000 | 4000.00 |
| 006. | $O+CH<=>H+CO$ | 5.700E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 007. | $O+CH_2<=>H+HCO$ | 8.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 008. | $O+CH_2(S)<=>H_2+CO$ | 1.500E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 009. | $O+CH_2(S)<=>H+HCO$ | 1.500E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 010. | $O+CH_3<=>H+CH_2O$ | 8.430E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 011. | $O+CH_4<=>OH+CH_3$ | 1.020E+09 | 1.500860 | 0.00 |
| 012. | $O+CO+M<=>CO_2+M$ | 6.020E+14 | 0.000 | 3000.00 |
| | $H_2/2.00/O_2/6.00/H_2O/6.00/CH_4/2.00/CO/1.50/CO_2/3.50/C_2H_6/3.00/N_2/0.50/$ | | | |
| 013. | $O+HCO<=>OH+CO$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 014. | $O+HCO<=>H+CO_2$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 015. | $O+CH_2O<=>OH+HCO$ | 3.900E+13 | 0.000 | 3540.00 |
| 016. | $O+CH_2OH<=>OH+CH_2O$ | 1.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 017. | $O+CH_3O<=>OH+CH_2O$ | 1.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 018. | $O+CH_3OH<=>OH+CH_2OH$ | 3.880E+05 | 2.500 | 3100.00 |
| 019. | $O+CH_3OH<=>OH+CH_3O$ | 1.300E+05 | 2.500 | 5000.00 |
| 020. | $O+C_2H<=>CH+CO$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 021. | $O+C_2H_2<=>H+HCCO$ | 1.020E+07 | 2.000 | 1900.00 |
| 022. | $O+C_2H_2<=>OH+C_2H$ | 4.600E+19 | -1.410 | 28950.00 |
| 023. | $O+C_2H_2<=>CO+CH_2$ | 1.020E+07 | 2.000 | 1900.00 |
| 024. | $O+C_2H_3<=>H+CH_2CO$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 025. $O+C_2H_4<=>CH_3+HCO$ | 1.920E+07 | 1.830 | 220.00 |
| 026. $O+C_2H_5<=>CH_3+CH_2O$ | 1.320E+14 | 0.000 | 0.00 |
| 027. $O+C_2H_6<=>OH+C_2H_5$ | 8.980E+07 | 1.920 | 5690.00 |
| 028. $O+HCCO<=>H+2CO$ | 1.000E+14 | 0.000 | 0.00 |
| 029. $O+CH_2CO<=>OH+HCCO$ | 1.000E+13 | 0.000 | 8000.00 |
| 030. $O+CH_2CO<=>CH_2+CO_2$ | 1.750E+12 | 0.000 | 1350.00 |
| 031. $O_2+CO<=>O+CO_2$ | 2.500E+12 | 0.000 | 47800.00 |
| 032. $O_2+CH_2O<=>HO_2+HCO$ | 1.000E+14 | 0.000 | 40000.00 |
| 033. $H+O_2+M<=>HO_2+M$ | 2.800E+18 | -0.860 | 0.00 |
| $O_2$/0.00/$H_2O$/0.00/CO/0.75/$CO_2$/1.50/$C_2H_6$/1.50/$N_2$/0.00/ | | | |
| 034. $H+2O_2<=>HO_2+O_2$ | 3.000E+20 | -1.720 | 0.00 |
| 035. $H+O_2+H_2O<=>HO_2+H_2O$ | 9.380E+18 | -0.760 | 0.00 |
| 036. $H+O_2+N_2<=>HO_2+N_2$ | 3.750E+20 | -1.720 | 0.00 |
| 037. $H+O_2<=>O+OH$ | 8.300E+13 | 0.000 | 14413.00 |
| 038. $2H+M<=>H_2+M$ | 1.000E+18 | -1.000 | 0.00 |
| $H_2$/0.00/$H_2O$/0.00/$CH_4$/2.00/$CO_2$/0.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.63/ | | | |
| 039. $2H+H_2<=>2H_2$ | 9.000E+16 | -0.600 | 0.00 |
| 040. $2H+H_2O<=>H_2+H_2O$ | 6.000E+19 | -1.250 | 0.00 |
| 041. $2H+CO_2<=>H_2+CO_2$ | 5.500E+20 | -2.000 | 0.00 |
| 042. $H+OH+M<=>H_2O+M$ | 2.200E+22 | -2.000 | 0.00 |
| $H_2$/0.73/$H_2O$/3.65/$CH_4$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.38/ | | | |
| 043. $H+HO_2<=>O+H_2O$ | 3.970E+12 | 0.000 | 671.00 |
| 044. $H+HO_2<=>O_2+H_2$ | 2.800E+13 | 0.000 | 1068.00 |
| 045. $H+HO_2<=>2OH$ | 1.340E+14 | 0.000 | 635.00 |
| 046. $H+H_2O_2<=>HO_2+H_2$ | 1.210E+07 | 2.000 | 5200.00 |
| 047. $H+H_2O_2<=>OH+H_2O$ | 1.000E+13 | 0.000 | 3600.00 |
| 048. $H+CH<=>C+H_2$ | 1.100E+14 | 0.000 | 0.00 |
| 049. $H+CH_2(+M)<=>CH_3(+M)$ | 2.500E+16 | -0.800 | 0.00 |
| LOW /3.200E+27 | -3.140 | 1230.00/ | |
| TROE/0.6800 78.00 1995.00 5590.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 050. $H+CH_2(S)<=>CH+H_2$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 051. $H+CH_3(+M)<=>CH_4(+M)$ | 1.270E+16 | -0.630 | 383.00 |
| LOW /2.477E+33 | -4.760 | 2440.00/ | |
| TROE/0.7830.....74.00.....2941.00.....6964.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 052. $H+CH_4<=>CH_3+H_2$ | 6.600E+08 | 1.620 | 10840.00 |
| 053. $H+HCO(+M)<=>CH_2O(+M)$ | 1.090E+12 | 0.480 | -260.00 |
| LOW /1.350E+24 | -2.570 | 1425.00/ | |
| TROE/0.7824.....271.00.....2755.00.....6570.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 054. $H+HCO<=>H_2+CO$ | 7.340E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 055. $H+CH_2O(+M)<=>CH_2OH(+M)$ | 5.400E+11 | 0.454 | 3600.00 |
| LOW /1.270E+32 | -4.820 | 6530.00/ | |
| TROE/0.7187.....103.00.....1291.00.....4160.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/ | | | |
| 056. $H+CH_2O(+M)<=>CH_3O(+M)$ | 5.400E+11 | 0.454 | 2600.00 |
| LOW /2.200E+30 | -4.800 | 5560.00/ | |
| TROE/0.7580.....94.00.....1555.00.....4200.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/ | | | |
| 057. $H+CH_2O<=>HCO+H_2$ | 2.300E+10 | 1.050 | 3275.00 |
| 058. $H+CH_2OH(+M)<=>CH_3OH(+M)$ | 1.800E+13 | 0.000 | 0.00 |
| LOW /3.000E+31 | -4.800 | 3300.00/ | |
| TROE/0.7679.....338.00.....1812.00.....5081.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/ | | | |
| 059. $H+CH_2OH<=>H_2+CH_2O$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 060. $H+CH_2OH<=>OH+CH_3$ | 1.200E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 061. $H+CH_2OH<=>CH_2(S)+H_2O$ | 6.000E+12 | 0.000 | 0.00 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 062. $H+CH_3O(+M)<=>CH_3OH(+M)$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| LOW | /8.600E+28 | -4.000 | 3025.00/ |
| TROE/0.8902.....144.00.....2838.00.....45569.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/ | | | |
| 063. $H+CH_3O<=>H+CH_2OH$ | 3.400E+06 | 1.600 | 0.00 |
| 064. $H+CH_3O<=>H_2+CH_2O$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 065. $H+CH_3O<=>OH+CH_3$ | 3.200E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 066. $H+CH_3O<=>CH_2(S)+H_2O$ | 1.600E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 067. $H+CH_3OH<=>CH_2OH+H_2$ | 1.700E+07 | 2.100 | 4870.00 |
| 068. $H+CH_3OH<=>CH_3O+H_2$ | 4.200E+06 | 2.100 | 4870.00 |
| 069. $H+C_2H(+M)<=>C_2H_2(+M)$ | 1.000E+17 | -1.000 | 0.00 |
| LOW | /3.750E+33 | -4.800 | 1900.00/ |
| TROE/0.6464.....132.00.....1315.00.....5566.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 070. $H+C_2H_2(+M)<=>C_2H_3(+M)$ | 5.600E+12 | 0.000 | 2400.00 |
| LOW | /3.800E+40 | -7.270 | 7220.00/ |
| TROE/0.7507.....98.50.....1302.00.....4167.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 071. $H+C_2H_3(+M)<=>C_2H_4(+M)$ | 6.080E+12 | 0.270 | 280.00 |
| LOW | /1.400E+30 | -3.860 | 3320.00 |
| TROE/0.7820.....207.50.....2663.00.....6095.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 072. $H+C_2H_3<=>H_2+C_2H_2$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 073. $H+C_2H_4(+M)<=>C_2H_5(+M)$ | 1.080E+12 | 0.454 | 1820.00 |
| LOW | /1.200E+42 | -7.620 | 6970.00/ |
| TROE/0.9753.....210.00.....984.00.....4374.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 074. $H+C_2H_4<=>C_2H_3+H_2$ | 1.325E+06 | 2.530 | 12240.00 |
| 075. $H+C_2H_5(+M)<=>C_2H_6(+M)$ | 5.210E+17 | -0.990 | 1580.00 |
| LOW | /1.990E+41 | -7.080 | 6685.00/ |
| TROE/0.8422.....125.00.....2219.00.....6882.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 076. $H+C_2H_5<=>H_2+C_2H_4$ | 2.000E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 077. $H+C_2H_6<=>C_2H_5+H_2$ | 1.150E+08 | 1.900 | 7530.00 |
| 078. $H+HCCO<=>CH_2(S)+CO$ | 1.000E+14 | 0.000 | 0.00 |
| 079. $H+CH_2CO<=>HCCO+H_2$ | 5.000E+13 | 0.000 | 8000.00 |
| 080. $H+CH_2CO<=>CH_3+CO$ | 1.130E+13 | 0.000 | 3428.00 |
| 081. $H+HCCOH<=>H+CH_2CO$ | 1.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 082. $H_2+CO(+M)<=>CH_2O(+M)$ | 4.300E+07 | 1.500 | 79600.00 |
| LOW | /5.070E+27 | -3.420 | 84350.00/ |
| TROE/0.9320.....197.00.....1540.00.....10300.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 083. $OH+H_2<=>H+H_2O$ | 2.160E+08 | 1.510 | 3430.00 |
| 084. $2OH(+M)<=>H_2O_2(+M)$ | 7.400E+13 | -0.370 | 0.00 |
| LOW | /2.300E+18 | -0.900 | -1700.00/ |
| TROE/0.7346.....94.00.....1756.00.....5182.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 085. $2OH<=>O+H_2O$ | 3.570E+04 | 2.400 | -2110.00 |
| 086. $OH+HO_2<=>O_2+H_2O$ | 2.900E+13 | 0.000 | -500.00 |
| 087. $OH+H_2O_2<=>HO_2+H_2O$ | 1.750E+12 | 0.000 | 320.00 |
| DUPLICATE | | | |
| 088. $OH+H_2O_2<=>HO_2+H_2O$ | 5.800E+14 | 0.000 | 9560.00 |
| DUPLICATE | | | |
| 089. $OH+C<=>H+CO$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 090. $OH+CH<=>H+HCO$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 091. $OH+CH_2<=>H+CH_2O$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 092. $OH+CH_2<=>CH+H_2O$ | 1.130E+07 | 2.000 | 3000.00 |
| 093. $OH+CH_2(S)<=>H+CH_2O$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 094. $OH+CH_3(+M)<=>CH_3OH(+M)$ | 6.300E+13 | 0.000 | 0.00 |
| LOW | /2.700E+38 | -6.300 | 3100.00/ |
| TROE/0.2105.....83.50.....5398.00.....8370.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/ | | | |
| 095. $OH+CH_3<=>CH_2+H_2O$ | 5.600E+07 | 1.600 | 5420.00 |
| 096. $OH+CH_3<=>CH_2(S)+H_2O$ | 2.501E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 097. $OH+CH_4<=>CH_3+H_2O$ | 1.000E+08 | 1.600 | 3120.00 |
| 098. $OH+CO<=>H+CO_2$ | 4.760E+07 | 1.228 | 70.00 |
| 099. $OH+HCO<=>H_2O+CO$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 100. $OH+CH_2O<=>HCO+H_2O$ | 3.430E+09 | 1.180 | -447.00 |
| 101. $OH+CH_2OH<=>H_2O+CH_2O$ | 5.000E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 102. $OH+CH_3O<=>H_2O+CH_2O$ | 5.000E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 103. $OH+CH_3OH<=>CH_2OH+H_2O$ | 1.440E+06 | 2.000 | -840.00 |
| 104. $OH+CH_3OH<=>CH_3O+H_2O$ | 6.300E+06 | 2.000 | 1500.00 |
| 105. $OH+C_2H<=>H+HCCO$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 106. $OH+C_2H_2<=>H+CH_2CO$ | 2.180E-04 | 4.500 | -1000.00 |
| 107. $OH+C_2H_2<=>H+HCCOH$ | 5.040E+05 | 2.300 | 13500.00 |
| 108. $OH+C_2H_2<=>C_2H+H_2O$ | 3.370E+07 | 2.000 | 14000.00 |
| 109. $OH+C_2H_2<=>CH_3+CO$ | 4.830E-04 | 4.000 | -2000.00 |
| 110. $OH+C_2H_3<=>H_2O+C_2H_2$ | 5.000E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 111. $OH+C_2H_4<=>C_2H_3+H_2O$ | 3.600E+06 | 2.000 | 2500.00 |
| 112. $OH+C_2H_6<=>C_2H_5+H_2O$ | 3.540E+06 | 2.120 | 870.00 |
| 113. $OH+CH_2CO<=>HCCO+H_2O$ | 7.500E+12 | 0.000 | 2000.00 |
| 114. $2HO_2<=>O_2+H_2O_2$ | 1.300E+11 | 0.000 | -1630.00 |
| DUPLICATE | | | |
| 115. $2HO_2<=>O_2+H_2O_2$ | 4.200E+14 | 0.000 | 12000.00 |
| DUPLICATE | | | |
| 116. $HO_2+CH_2<=>OH+CH_2O$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 117. $HO_2+CH_3<=>O_2+CH_4$ | 1.000E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 118. $HO_2+CH_3<=>OH+CH_3O$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 119. $HO_2+CO<=>OH+CO_2$ | 1.500E+14 | 0.000 | 23600.00 |
| 120. $HO_2+CH_2O<=>HCO+H_2O_2$ | 1.000E+12 | 0.000 | 8000.00 |
| 121. $C+O_2<=>O+CO$ | 5.800E+13 | 0.000 | 576.00 |
| 122. $C+CH_2<=>H+C_2H$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 123. $C+CH_3<=>H+C_2H_2$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 124. $CH+O_2<=>O+HCO$ | 3.300E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 125. $CH+H_2<=>H+CH_2$ | 1.107E+08 | 1.790 | 1670.00 |
| 126. $CH+H_2O<=>H+CH_2O$ | 5.710E+12 | 0.000 | -755.00 |
| 127. $CH+CH_2<=>H+C_2H_2$ | 4.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 128. $CH+CH_3<=>H+C_2H_3$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 129. $CH+CH_4<=>H+C_2H_4$ | 6.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 130. $CH+CO(+M)<=>HCCO(+M)$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| LOW | /2.690E+28 | -3.740 | 1936.00/ |
| TROE/0.5757.....237.00.....1652.00.....5069.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 131. $CH+CO_2<=>HCO+CO$ | 3.400E+12 | 0.000 | 690.00 |
| 132. $CH+CH_2O<=>H+CH_2CO$ | 9.460E+13 | 0.000 | -515.00 |
| 133. $CH+HCCO<=>CO+C_2H_2$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 134. $CH_2+O_2<=>OH+HCO$ | 1.320E+13 | 0.000 | 1500.00 |
| 135. $CH_2+H_2<=>H+CH_3$ | 5.000E+05 | 2.000 | 7230.00 |
| 136. $2CH_2<=>H_2+C_2H_2$ | 3.200E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 137. $CH_2+CH_3<=>H+C_2H_4$ | 4.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 138. $CH_2+CH_4<=>2CH_3$ | 2.460E+06 | 2.000 | 8270.00 |
| 139. $CH_2+CO(+M)<=>CH_2CO(+M)$ | 8.100E+11 | 0.500 | 4510.00 |
| LOW | /2.690E+33 | -5.110 | 7095.00/ |
| TROE/0.5907.....275.00.....1226.00.....5185.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 140. $CH_2+HCCO<=>C_2H_3+CO$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 141. $CH_2(S)+N_2<=>CH_2+N_2$ | 1.500E+13 | 0.000 | 600.00 |
| 142. $CH_2(S)+O_2<=>H+OH+CO$ | 2.800E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 143. $CH_2(S)+O_2<=>CO+H_2O$ | 1.200E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 144. $CH_2(S)+H_2<=>CH_3+H$ | 7.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 145. $CH_2(S)+H_2O(+M)<=>CH_3OH(+M)$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| LOW | /2.700E+38 | -6.300 | 3100.00/ |
| TROE/0.1507.....134.00.....2383.00.....7265.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/ | | | |
| 146. $CH_2(S)+H_2O<=>CH_2+H_2O$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 147. $CH_2(S)+CH_3<=>H+C_2H_4$ | 1.200E+13 | 0.000 | -570.00 |
| 148. $CH_2(S)+CH_4<=>2CH_3$ | 1.600E+13 | 0.000 | -570.00 |
| 149. $CH_2(S)+CO<=>CH_2+CO$ | 9.000E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 150. $CH_2(S)+CO_2<=>CH_2+CO_2$ | 7.000E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 151. $CH_2(S)+CO_2<=>CO+CH_2O$ | 1.400E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 152. $CH_2(S)+C_2H_6<=>CH_3+C_2H_5$ | 4.000E+13 | 0.000 | -550.00 |
| 153. $CH_3+O_2<=>O+CH_3O$ | 2.675E+13 | 0.000 | 28800.00 |
| 154. $CH_3+O_2<=>OH+CH_2O$ | 3.600E+10 | 0.000 | 8940.00 |
| 155. $CH_3+H_2O_2<=>HO_2+CH_4$ | 2.450E+04 | 2.470 | 5180.00 |
| 156. $2CH_3(+M)<=>C_2H_6(+M)$ | 2.120E+16 | -0.970 | 620.00 |
| LOW | /1.770E+50 | -9.670 | 6220.00/ |
| TROE/0.5325.....151.00.....1038.00.....4970.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 157. $2CH_3<=>H+C_2H_5$ | 4.990E+12 | 0.100 | 10600.00 |
| 158. $CH_3+HCO<=>CH_4+CO$ | 2.648E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 159. $CH_3+CH_2O<=>HCO+CH_4$ | 3.320E+03 | 2.810 | 5860.00 |
| 160. $CH_3+CH_3OH<=>CH_2OH+CH_4$ | 3.000E+07 | 1.500 | 9940.00 |
| 161. $CH_3+CH_3OH<=>CH_3O+CH_4$ | 1.000E+07 | 1.500 | 9940.00 |
| 162. $CH_3+C_2H_4<=>C_2H_3+CH_4$ | 2.270E+05 | 2.000 | 9200.00 |
| 163. $CH_3+C_2H_6<=>C_2H_5+CH_4$ | 6.140E+06 | 1.740 | 10450.00 |
| 164. $HCO+H_2O<=>H+CO+H_2O$ | 2.244E+18 | -1.000 | 17000.00 |
| 165. $HCO+M<=>H+CO+M$ | 1.870E+17 | -1.000 | 17000.00 |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/0.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/ | | | |
| 166. $HCO+O_2<=>HO_2+CO$ | 7.600E+12 | 0.000 | 400.00 |
| 167. $CH_2OH+O_2<=>HO_2+CH_2O$ | 1.800E+13 | 0.000 | 900.00 |
| 168. $CH_3O+O_2<=>HO_2+CH_2O$ | 4.280E-13 | 7.600 | -3530.00 |
| 169. $C_2H+O_2<=>HCO+CO$ | 5.000E+13 | 0.000 | 1500.00 |
| 170. $C_2H+H_2<=>H+C_2H_2$ | 4.070E+05 | 2.400 | 200.00 |
| 171. $C_2H_3+O_2<=>HCO+CH_2O$ | 3.980E+12 | 0.000 | -240.00 |
| 172. $C_2H_4(+M)<=>H_2+C_2H_2(+M)$ | 8.000E+12 | 0.440 | 88770.00 |
| LOW | /7.000E+50 | -9.310 | 99860.00/ |
| TROE/0.7345.....180.00.....1035.00.....5417.00/ | | | |
| $H_2$/2.00/$H_2O$/6.00/$CH_4$/2.00/CO/1.50/$CO_2$/2.00/$C_2H_6$/3.00/$N_2$/0.70/ | | | |
| 173. $C_2H_5+O_2<=>HO_2+C_2H_4$ | 8.400E+11 | 0.000 | 3875.00 |
| 174. $HCCO+O_2<=>OH+2CO$ | 1.600E+12 | 0.000 | 854.00 |
| 175. $2HCCO<=>2CO+C_2H_2$ | 1.000E+13 | 0.000 | 0.00 |

Sous-mécanisme relatif à la formation de NO :

| n° Réaction | Ai | n | $E_a$ |
|---|---|---|---|
| 176. $NH_3+H=NH_2+H_2$ | 6.360E+05 | 2.390 | 10171.00 |
| 177. $NH_3+O=NH_2+OH$ | 2.100E+13 | 0.000 | 9000.00 |
| 178. $NH_3+OH=NH_2+H_2O$ | 2.040E+06 | 2.040 | 566.00 |
| 179. $NH_2+H=NH+H_2$ | 6.920E+13 | 0.000 | 3650.00 |
| 180. $NH_2+O=HNO+H$ | 6.630E+14 | -0.500 | 0.00 |
| 181. $NH_2+O=NH+OH$ | 6.750E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 182. $NH_2+OH=NH+H_2O$ | 4.000E+06 | 2.000 | 1000.00 |
| 183. $NH_2+NO=N_2+H_2O$ | 6.200E+15 | -1.250 | 0.00 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 184. $NH_2+NO=NNH+OH$ | 6.400E+15 | -1.250 | 0.00 |
| 185. $NH+H=N+H_2$ | 1.000E+14 | 0.000 | 0.00 |
| 186. $NH+OH=HNO+H$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 187. $NH+OH=N+H_2O$ | 5.000E+11 | 0.500 | 2000.00 |
| 188. $NH+O_2=HNO+O$ | 1.000E+13 | 0.000 | 12000.00 |
| 189. $NH+O_2=NO+OH$ | 7.600E+10 | 0.000 | 1530.00 |
| 190. $NH+NO=N_2O+H$ | 2.400E+15 | -0.800 | 0.00 |
| 191. $N+OH=NO+H$ | 3.800E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 192. $N+O_2=NO+O$ | 6.400E+09 | 1.000 | 6280.00 |
| 193. $N+NO=O+N_2$ | 3.270E+12 | 0.300 | 0.00 |
| 194. $N+NH=N_2+H$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 195. $NNH=N_2+H$ | 1.000E+04 | 0.000 | 0.00 |
| 196. $NNH+H=N_2+H_2$ | 1.000E+14 | 0.000 | 0.00 |
| 197. $NNH+O=N_2O+H$ | 1.000E+14 | 0.000 | 0.00 |
| 198. $NNH+OH=N_2+H_2O$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 199. $NNH+NO=N_2+HNO$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 200. $NNH+NH_2=N_2+NH_3$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 201. $NNH+NH=N_2+NH_2$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 202. $NO+HO_2=NO_2+OH$ | 2.110E+12 | 0.000 | -479.00 |
| 203. $NO_2+M=NO+O+M$ | 1.100E+16 | 0.000 | 66000.00 |
| 204. $NO_2+H=NO+OH$ | 3.500E+14 | 0.000 | 1500.00 |
| 205. $NO_2+O=NO+O_2$ | 1.000E+13 | 0.000 | 600.00 |
| 206. $HNO+M=H+NO+M$<br>$H_2O/10/O_2/2/H_2/2/N_2/2/$ | 1.500E+16 | 0.000 | 48680.00 |
| 207. $HNO+H=H_2+NO$ | 5.000E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 208. $HNO+OH=NO+H_2O$ | 3.600E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 209. $HNO+NH_2=NH_3+NO$ | 2.000E+13 | 0.000 | 1000.00 |
| 210. $N_2O+M=N_2+O+M$ | 1.600E+14 | 0.000 | 51600.00 |
| 211. $N_2O+H=N_2+OH$ | 7.600E+06 | 0.000 | 15200.00 |
| 212. $N_2O+O=NO+NO$ | 1.000E+14 | 0.000 | 28200.00 |
| 213.$N_2O+O=N_2+O_2$ | 1.000E+14 | 0.000 | 28200.00 |
| 214. $N_2O+OH=N_2+HO_2$ | 2.000E+12 | 0.000 | 10000.00 |
| 215. $CN+H_2=HCN+H$ | 2.950E+05 | 2.450 | 2237.00 |
| 216. $HCN+O=NCO+H$ | 1.380E+04 | 2.640 | 4980.00 |
| 217. $HCN+O=NH+CO$ | 3.450E+03 | 2.640 | 4980.00 |
| 218. $HCN+O=CN+OH$ | 2.700E+09 | 1.580 | 26600.00 |
| 219. $HCN+OH=CN+H_2O$ | 1.450E+13 | 0.000 | 10929.00 |
| 220. $HCN+OH=HOCN+H$ | 5.850E+04 | 2.400 | 12500.00 |
| 221. $HCN+OH=HNCO+H$ | 1.980E-03 | 4.000 | 1000.00 |
| 222. $HCN+OH=NH_2+CO$ | 7.830E-04 | 4.000 | 4000.00 |
| 223. $HCN+CN=C_2N_2+H$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 224. $CN+O=CO+N$ | 1.800E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 225. $CN+OH=NCO+H$ | 6.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 226. $CN+O_2=NCO+O$ | 5.600E+12 | 0.000 | 0.00 |
| 227. $CN+N=C+N_2$ | 1.040E+15 | -0.500 | 0.00 |
| 228. $CN+NO_2=NCO+NO$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 229. $CN+N_2O=NCO+N_2$ | 1.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 230. $C_2N_2+O=NCO+CN$ | 4.570E+12 | 0.000 | 8880.00 |
| 231. $C_2N_2+OH=HOCN+CN$ | 1.860E+11 | 0.000 | 2900.00 |
| 232. $NCO+M=N+CO+M$ | 3.100E+16 | -0.500 | 48000.00 |
| 233. $NCO+H=NH+CO$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 234. $NCO+O=NO+CO$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 235. $NCO+OH=NO+CO+H$ | 1.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 236. $NCO+H_2=HNCO+H$ | 8.580E+12 | 0.000 | 9000.00 |
| 237. $NCO+N=N_2+CO$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 238. $NCO+NO=N_2O+CO$ | 1.000E+13 | 0.000 | -390.00 |
| 239. $HCNO+H=HCN+OH$ | 1.000E+14 | 0.000 | 12000.00 |
| 240. $HOCN+H=HNCO+H$ | 1.000E+13 | 0.000 | 0.00 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 241. $HNCO+H=NH_2+CO$ | 2.000E+13 | 0.000 | 3000.00 |
| 242. $H_2CN+M=HCN+H+M$ | 3.000E+14 | 0.000 | 22000.00 |
| 243. $H_2CN+N=N_2+CH_2$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 244. $CO_2+CN=NCO+CO$ | 4.000E+14 | 0.000 | 38170.00 |
| 245. $CH_3+N=H_2CN+H$ | 3.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 246. $CH_3+NO=HCN+H_2O$ | 1.000E+11 | 0.000 | 15000.00 |
| 247. $CH_3+NO=H_2CN+OH$ | 1.000E+11 | 0.000 | 15000.00 |
| 248. $CH_2+N=HCN+H$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 249. $CH_2+N_2=HCN+NH$ | 1.000E+13 | 0.000 | 74000.00 |
| 250. $CH_2+NO=HCNO+H$ | 1.390E+12 | 0.000 | -1100.00 |
| 251. $CH_2(S)+NO=HCN+OH$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 252. $CH+N=CN+H$ | 1.300E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 253. $CH+N_2=HCN+N$ | 3.000E+11 | 0.000 | 13600.00 |
| 254. $CH+NO=HCN+O$ | 1.100E+14 | 0.000 | 0.00 |
| 255. $C+NO=CN+O$ | 6.600E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 256. $C_2H_3+N=HCN+CH_2$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 257. $HCCO+N=HCN+CO$ | 5.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 258. $HCCO+NO=HCNO+CO$ | 2.000E+13 | 0.000 | 0.00 |
| 259. $C_3H_3+N=HCN+C_2H_2$ | 1.000E+13 | 0.000 | 0.00 |

*Tableau E-31- : Mécanismes d'oxydation du méthane GRI-Mech1.2 (FRENKLACH et Col. (1994)) et de foramtion de NO (MILLER et Col. (1989)) utilisés pour décrire nos trois flammes de méthane.*

# ANNEXE 2
## *Spectroscopie électronique des molécules diatomiques*

La spectroscopie des états électroniques d'une molécule correspond à l'étude des phénomènes radiatifs qui accompagnent le passage d'un état électronique moléculaire à un autre. Cette étude nécessite la connaissance de la structure énergétique de la molécule considérée.

## *I- Structure moléculaire et niveaux énergétiques*

Une molécule diatomique possède une structure énergétique complexe qui peut être déterminée si l'on considère les 4 modes d'énergie impliqués : électronique, vibrationnel, translationnel et rotationnel. On peut décrire cette structure selon différents modèles plus ou moins réalistes.

### *I-1- Modèle simplifié*

En considérant les modes énergétiques indépendants, c'est à dire en négligeant certains couplages, on peut exprimer la fonction d'onde moléculaire de la molécule :

$$\Psi=\Psi_e\Psi_v\Psi_J\Psi_t$$

Où $\Psi_e$ = fonction d'onde électronique.
$\Psi_v$ = fonction d'onde vibrationnelle.
$\Psi_J$ = fonction d'onde rotationnelle.
$\Psi_t$ = fonction d'onde de translation.

L'énergie E d'un niveau quantique peut alors s'exprimer selon la relation :

$$E=E_e+E_v+E_J+E_t$$

Les énergies internes sont généralement exprimées en nombre d'onde :

$$T_e=E_e/hc \qquad G_v=E_v/hc \qquad \text{et } F_v(J)=E_J/hc$$

$G_v$ et $F_v(r)$ sont alors définis comme suit :

$$G_v = \omega_e(v+\frac{1}{2})$$
$$F_v(J) = BJ(J+1)$$

Où $\omega_e$ = fréquence de vibration ($cm^{-1}$)
B = constante rotationnelle ($cm^{-1}$)

### *I-2- Effets à considérer*

Les effets suivant doivent être considérés afin de décrire précisément la structure énergétique moléculaire :

### *-a- : Interaction vibration/rotation*

Lors de la vibration de la molécule, la distance internucléaire varie, impliquant une variation du moment d'inertie. Parce que la fréquence de rotation est beaucoup moins importante que celle de vibration, on peut définir une constante rotationnelle moyenne pour chaque état vibrationnel.

### *-b- : Etirement centrifuge*

Lorsque la rotation de la molécule augmente il se produit un étirement de la liaison moléculaire et donc une augmentation de la distance internucléaire. Le moment d'inertie est donc fonction de l'état rotationnel de la molécule.

| Espèce | OH | | CH | | NO | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Etat | $X\,^2\Pi$ | $A\,^2\Sigma^+$ | $X\,^2\Pi$ | $A\,^2\Delta$ | $X\,^2\Pi$ | $A\,^2\Sigma^+$ |
| Te | 0 | 32682 | 0 | 23,150 | 0 | 43966,3 |
| ωe | 3735,2 | 3184,3 | 2858,5 | 2930,7 | 1904,4 | 2374,3 |
| ωexe | 82,2 | 97,8 | 64,3 | 96,6 | 14,19 | 16,11 |
| Be | 18,871 | 17,355 | 14,457 | 14,934 | 1,7046 | 1,9977 |
| αe | 0,714 | 0,807 | 0,534 | 0,670 | 0,0178 | 0,0198 |
| γe | 3,5 | -8,25 | | | | |
| De | | | 1,43 | 1,47 | | -6,2 10-6 |
| βe | | | -2,6 | 6,4 | | 0,3 10-6 |
| B0 | 18,515 | 16,961 | 14,190 | 14,572 | 1,961 | 1,986 |
| B1 | 17,807 | 16,129 | 13,655 | 13,901 | | |
| B2 | 17,108 | 15,287 | 13,130 | | | |
| B3 | 16,414 | 14,422 | | | | |
| D0 | 1,87 | 2,04 | 1,42 | 1,50 | $5,3\ 10^{-6}$ | $5,43\ 10^{-6}$ |
| D1 | 1,82 | 2,03 | 1,39 | 1,52 | | |
| D2 | 1,82 | 2,08 | 1,38 | 1,56 | | |
| D3 | | 2,06 | | | | |

Références OH :*HERZBERG (1950), DIEKE et CROSSWHITE (1962)*
Références CH : *HERZBERG (1950), GAYDON (1974), KIESS et BROIDA (1956)*
Références NO : *HERZBERG (1950), DEEZI (1957), FREEDMAN et NICHOLLS (1980)*

*Tableau 1a : Données spectroscopiques des espèces OH, CH et NO.*

### *-c- : Anharmonicité*

Quand le nombre quantique v augmente, le potentiel de la molécule s'éloigne progressivement d'un potentiel harmonique. Cet effet se traduit concrètement par une diminution de la distance énergétique entre les niveaux vibrationnels quand v augmente.

La prise en compte de ces effet, en négligeant toujours les effets de couplage des moments angulaires, revient à exprimer $G_v$ et $F_v(J)$ comme suit :

$$G_v = \omega_e(v+\frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v+\frac{1}{2})^2 \ldots$$

$$F_v(J) = B_vJ(J+1) - D_vJ^2(J+1)^2 \ldots$$

Où $\omega_e x_e$ = constante moléculaire d'anharmonicité

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+\frac{1}{2}) + \gamma_e(v+\frac{1}{2})^2 \ldots$$

$$Dv = D_e + \beta_e(v+\frac{1}{2}) + \ldots$$

Les indices e et v signifient que le terme est constant pour un niveau électronique ou vibrationnel donné. Dans le Tableau 1a nous avons répertorié les données spectroscopiques concernant les trois espèces OH, CH et NO détectées par FIL.

## *I-3- Couplages entre les moments angulaires*

L'état électronique d'une molécule se caractérise par le moment angulaire d'orbital $\vec{L}$ et par le moment angulaire de spin $\vec{S}$. Le moment angulaire lié à la rotation de la molécule est représenté par $\vec{R}$. Ces moments angulaires interagissent entre eux et avec l'axe internucléaire de la molécule, influençant la structure énergétique de la molécule.

### *-a- : Interaction moment orbital/rotation*

$\vec{L}$ est très fortement couplé à l'axe internucléaire de la molécule qui correspond à un axe de symétrie. La composante de $\vec{L}$ le long de cet axe est définie par $\vec{\Lambda}$ (*Figure 1b*) :

$$|\vec{\Lambda}| = \Lambda\frac{h}{2\pi} \qquad \text{avec } \Lambda = -L, -L+1, \ldots, L-1, L$$

La somme de $\vec{\Lambda}$ et du moment angulaire de rotation $\vec{R}$ donne le moment angulaire total $\vec{J}$ où J représente le nombre quantique rotationnel (*Figure 1b*) :

$$|\vec{J}| = (J(J+1))^{0,5}\frac{h}{2\pi} \qquad \text{avec } J = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \ldots$$

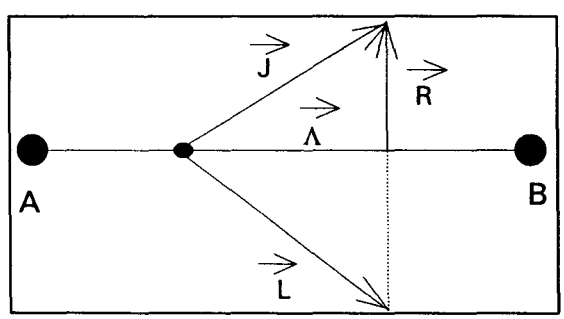



*Figure 1b : Couplage Orbite/Rotation.*

De part sa définition, cette interaction intervient uniquement pour $\Lambda>0$.

L'énergie de chacun des niveaux rotationnels J s'exprime alors sous la forme :

$$F(J) = BJ(J+1) + (A-B)\Lambda^2$$

Les termes A et B s'expriment en fonction des moments d'inertie par rapport à deux axes différents.

***-b- : Spin électronique***

En réalité, le spin électronique total exerce une forte influence sur la structure énergétique de la molécule.

Il est défini à partir des moments de spin des électrons se trouvant sur la dernière orbitale moléculaire :

$$\vec{S} = \sum \vec{s_i} \qquad \text{et} \; |\vec{S}| = (S(S+1))^{0,5} \frac{h}{2\pi}$$

Le terme (2S+1) correspond à la multiplicité d'un état moléculaire. Dans le cas d'un orbital saturé, on a S=0.

***-c- : Couplage Spin/Orbite : cas de HUND (a)***

Les différents types de couplage Spin/Orbite sont décrits sous la forme des cas de HUND. La structure de la plupart des molécules peut être schématisée par les cas de HUND (a) et (b), voire intermédiaire entre (a) et (b).

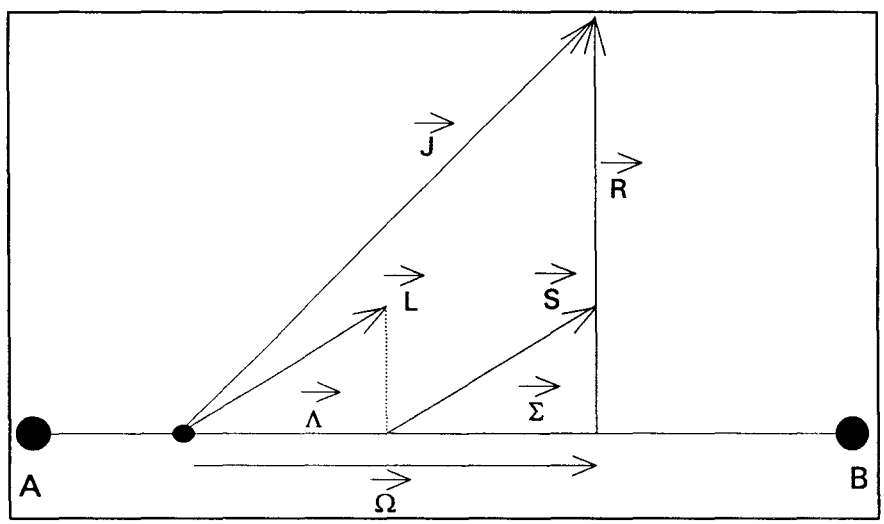



*Figure 1c : Couplage des moments angulaires dans le cas de HUND (a).*

Le cas de HUND (a) (*Figure 1c*) s'applique aux états électronique des molécules pour lesquels :

→ Le spin électronique est fortement couplé à l'axe internucléaire.
→ Le moment orbital est également fortement couplé à l'axe internucléaire.
→ L'interaction avec la rotation est importante.

La composante de $\vec{S}$ le long de cet axe est définie par $\vec{\Sigma}$ :

$$|\vec{\Sigma}| = \Sigma\frac{h}{2\pi} \qquad \text{avec } \Sigma = -S, -S+1, ..., S-1, S$$

La somme de $\vec{\Sigma}$ et du moment orbitale $\vec{\Lambda}$ donne le moment angulaire $\vec{\Omega}$. Le couplage entre $\vec{\Omega}$ et $\vec{R}$ donne le moment angulaire total $\vec{J}$ :

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, ...$$

Les états qui possèdent la même valeur de $\Lambda$ mais différentes valeurs de $\Sigma$ diffèrent légèrement en énergie. Pour une valeur de S, il existe (2S+1) valeurs de $\Sigma$, entraînant un multiplet comprenant (2S+1) termes ("Spin Splitting").

L'énergie des niveaux rotationnels est relativement proche de celle décrite en (*-a-*), sauf que le terme rotationnel B dépend dans le cas présent de l'état vibrationnel :

$$F(J) = B_V J(J+1) + (A-B_V)\Omega^2$$

Généralement le terme $A\Omega^2$ est inclue dans le terme électronique, d'où :

$$F(J) = B_V(J(J+1) - \Omega^2)$$

Prenons l'exemple d'un état $^2\Pi$ : $\Lambda$=1 (Tableau 1d) et S=0,5. Donc $\Omega$ peut prendre deux valeurs : $\Omega$=0,5 et $\Omega$=1,5 ($\Omega=\Lambda+\Sigma$ et $\Sigma$=-S, ..., +S=-0,5 et +0,5). La structure énergétique de l'état $^2\Pi$ peut donc être représentée schématiquement comme sur la *Figure 1e*. Notons que la notation d'un état électronique est la suivante:

$$^{(2S+1)}X_\Omega \qquad \text{avec } X=\Sigma, \Pi, \Delta, ...$$

| $\Lambda$ | 0 | 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| **Etat** | $\Sigma$ | $\Pi$ | $\Delta$ |

*Tableau 1d : Valeur de $\Lambda$ pour les principaux états électroniques.*

Remarquons que chaque état ainsi défini est doublement dégénéré puisqu'on peut considérer $\Lambda$=-1 au même titre que $\Lambda$=1 (*Figure 1e*).

***-d- : Couplage Spin/Orbite : cas de HUND (b)***

Dans le cas de HUND (b), le moment de spin $\vec{S}$ n'est pas couplé avec l'axe internucléaire. C'est notamment le cas pour les états $\Sigma$ et pour les molécules diatomiques légères. Les moments $\vec{\Sigma}$ et $\vec{\Omega}$ ne sont plus définis (*Figure 1f*).

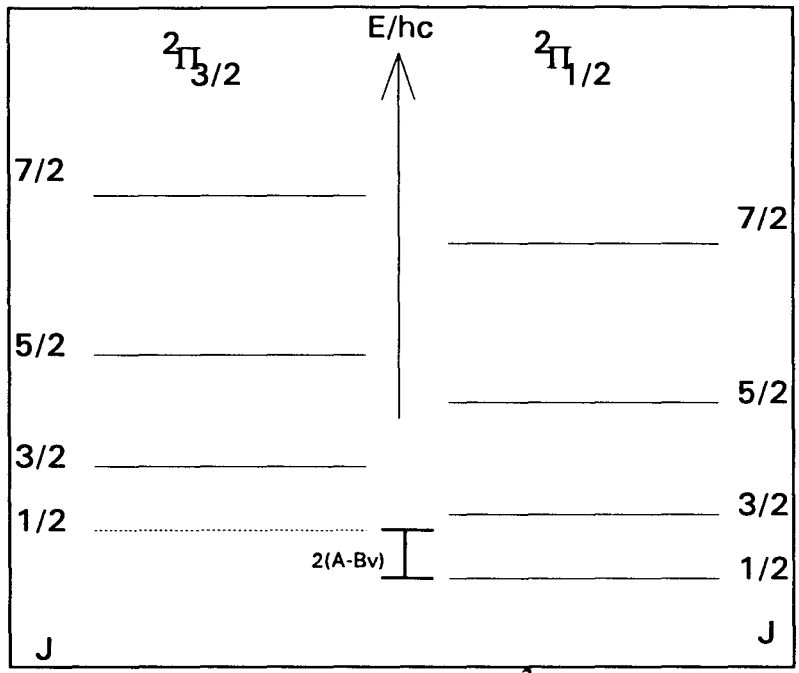



*Figure 1e : Exemple de "Spin Splitting" pour un état $^2\Pi$ et dans le cas de HUND (a).*

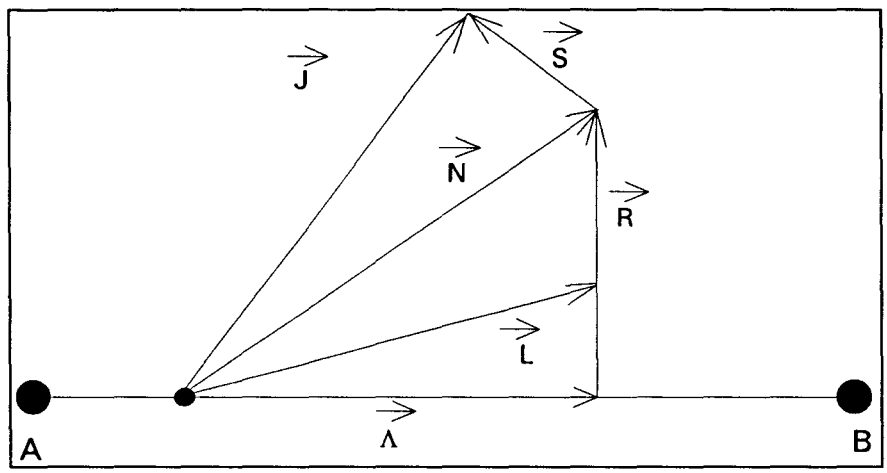



*Figure 1f : Couplage des moments angulaires dans le cas de HUND (b).*

En l'absence d'un fort couplage entre $\vec{L}$ et $\vec{S}$, le couplage entre $\vec{\Lambda}$ et $\vec{R}$ est privilégié :

$$\vec{N}=\vec{R}+\vec{\Lambda} \qquad \text{et } N=\Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \ldots$$

Pour chaque valeur du nombre quantique de rotation N, il existe (2S+1) valeur de J :

$$J=N+S, N+S-1, \ldots, |N-S|$$

Les états possédant la même valeur de N mais une valeur différente de J diffèrent légèrement en énergie. L'expression donnant l'énergie du niveau J est dénotée par le terme $F_i(N)$ ou $F_i(J)$ selon l'auteur. L'indice i caractérise le couplage spin/orbite et se réfère à la valeur de J :

$$i=1, 2, 3, \ldots, 2S+1 \text{ pour } J=N+S, N+S-1, N+S-2, \ldots, |N-S|$$

L'exemple de l'état électronique $^2\Sigma$ est représenté sur la *Figure 1g*.

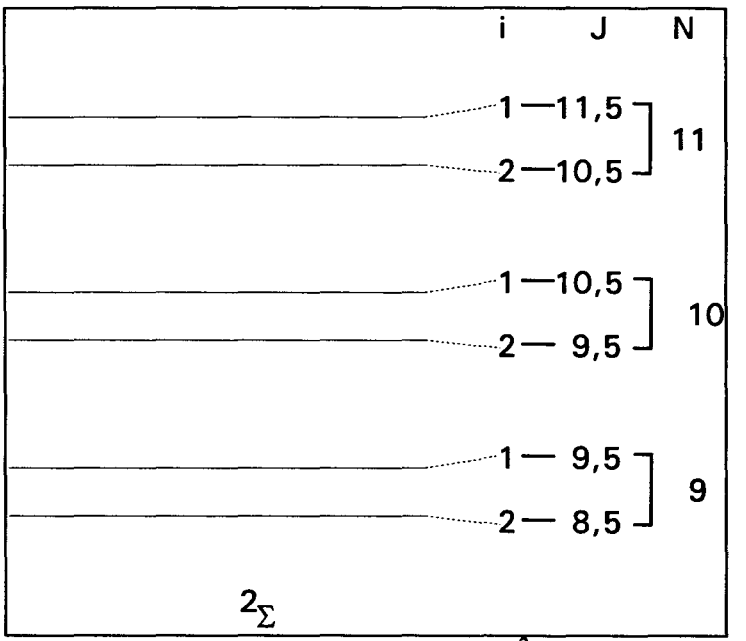



*Figure 1g : Structure énergétique de l'état $^2\Sigma$ (HUND (b)).*

***-e- : Transition du cas de HUND (a) au cas de HUND (b)***

Sauf pour les états électroniques $\Sigma$, la plupart des états électroniques de OH, CH et NO sont intermédiaires entre les deux cas de HUND décrits précédemment. D'une manière générale, les états intermédiaires seront considérés comme des cas de HUND (a) lorsque l'influence de la rotation est faible et comme des cas de HUND (b) lorsque $\vec{R}$ augmente du fait du découplage de $\vec{S}$ avec l'axe internucléaire.

En pratique, le cas de HUND (b) est conservé quelque soit la valeur de $\vec{R}$.

***-f- : Dédoublement de*** $\Lambda$

Comme nous l'avons vu dans le cas de HUND (a), lorsque l'état électronique de l'espèces se caractérise par $\Lambda \neq 0$, la dégénérescence $-\Lambda$ et $+\Lambda$ se traduit par un dédoublement de la composante rotationnelle, notamment lorsque la rotation augmente du fait de l'interaction $\vec{R}/\vec{\Lambda}$ :

$$F_d(J)=F(J)+\delta_d J(J+1)$$
$$F_e(J)=F(J)+\delta_e J(J+1)$$

Avec $Fe(J)<Fd(J)$

On retrouve cette caractéristique dans le cas du système A $^2\Delta$-X $^2\Pi$ du radical CH.

## *II- Calcul des composantes énergétiques rotationnelles Fi(J) et Fi(N) pour OH, CH et NO*

### *II-1- Etat $^2\Sigma$ (cas de HUND (b)) : OH A et NO A*

$$F_1(N)=B_vN(N+1)-D_vN^2(N+1)+\gamma_v(N+\frac{1}{2})$$

$$F_1(J)=B_v(J+\frac{1}{2})(J-\frac{1}{2})-D_v(J+\frac{1}{2})^2(J-\frac{1}{2})^2+\gamma_vJ$$

$$F_2(N)=B_vN(N+1)-D_vN^2(N+1)-\gamma_v(N+\frac{1}{2})$$

$$F_2(J)=B_v(J+\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})-D_v(J+\frac{1}{2})^2(J+\frac{1}{2})^2-\gamma_v(J+1)$$

### *II-2- Etat $^2\Pi$ (cas intermédiaire) : OH X, NO X et CH X et A*

$$F_1(N)=B_v[(N+1)^2-\Lambda^2-\frac{1}{2}[4(N+1)^2+Y_v(Y_v-4)\Lambda^2]^{\frac{1}{2}}]-D_vN^2(N+1)^2$$

$$F_1(J)=B_v[(J+\frac{1}{2})^2-\Lambda^2-\frac{1}{2}[4(J+\frac{1}{2})^2+Y_v(Y_v-4)\Lambda^2]^{\frac{1}{2}}]-D_v(J-\frac{1}{2})^2(J+\frac{1}{2})^2$$

$$F_2(N)=B_v[N^2-\Lambda^2+\frac{1}{2}[4N^2+Y_v(Y_v-4)\Lambda^2]^{\frac{1}{2}}]-D_vN^2(N+1)^2$$

$$F_2(J)=B_v[(J+\frac{1}{2})^2-\Lambda^2-\frac{1}{2}[4(J+\frac{1}{2})^2+Y_v(Y_v-4)\Lambda^2]^{\frac{1}{2}}]-D_v(J+\frac{1}{2})^2(J+\frac{3}{2})^2$$

## *III- Règles de sélection*

| | |
|---|---|
| Orbital moléculaire : | $\Delta\Lambda=0, \pm1, \pm2$ |
| Nombre quantique rotationnel N : | $\Delta N=0, \pm1, \pm2$ |
| Nombre quantique rotationnel J : | $\Delta J=0, \pm1, \pm2$ |
| Nombre quantique rotationnel $\Omega$ : | $\Delta\Omega=0, \pm1, \pm2$ |
| Multiplicité : | $\Delta(2S+1)=0$ |
| Parité : -↔- | +↔+ permis mais +↔- non permis |

## *IV- Nomenclature des transitions rovibroniques*

D'une manière générale, l'exposant ' caractérise l'état électronique supérieur et l'exposant " l'état électronique inférieur. Deux types de notation sont généralement utilisées pour définir les transitions rovibroniques dans la littérature.

***-(a)- :***

$$^{Y}X_{\alpha\beta\gamma\lambda}(J) \text{ ou } ^{Y}X_{\alpha\beta\gamma\lambda}(N)$$

Le terme Y représente $\Delta N$ : Y=S, R, Q, P, O pour $\Delta N$=-2, -1, 0, +1, +2
Le terme X représente $\Delta J$ : X=S, R, Q, P, O pour $\Delta J$=-2, -1, 0, +1, +2
(lorsque $\Delta N=\Delta J$, le terme Y n'est pas écrit)
L'indice $\alpha$ rend compte du couplage N/S de l'état supérieur :
$\alpha$=1, 2, 3 pour J'=N+S, N+S-1, N+S-2, ...
L'indice $\beta$ rend compte du couplage N/S de l'état inférieur :
$\beta$=1, 2, 3 pour J"=N+S, N+S-1, N+S-2, ...
L'indice $\gamma$ rend compte du dédoublement de $\Lambda$ de l'état supérieur :
$\gamma$=d pour $+\Lambda$ et $\gamma$=e pour $-\Lambda$
L'indice $\lambda$ rend compte du dédoublement de $\Lambda$ de l'état inférieur :
$\lambda$=d pour $+\Lambda$ et $\lambda$=e pour $-\Lambda$
(lorsque $\gamma=\lambda$ seul l'un des deux est mentionnée)

***-(b)- :***

$$X_{\alpha\beta\gamma\lambda}(J) \text{ ou } X_{\alpha\beta\gamma\lambda}(N)$$

Le terme X représente $\Delta J$ ou $\Delta N$ : X=S, R, Q, P, O pour $\Delta J$ ou $\Delta N$=-2, -1, 0, +1, +2
L'indice $\alpha$ rend compte du couplage N/S de l'état supérieur :
$\alpha$=1, 2, 3 pour J'=N+S, N+S-1, N+S-2, ...
L'indice $\beta$ rend compte du couplage N/S de l'état inférieur :
$\beta$=1, 2, 3 pour J"=N+S, N+S-1, N+S-2, ...
L'indice $\gamma$ rend compte du dédoublement de $\Lambda$ de l'état supérieur :
$\gamma$=d pour $+\Lambda$ et $\gamma$=e pour $-\Lambda$
L'indice $\lambda$ rend compte du dédoublement de $\Lambda$ de l'état inférieur :
$\lambda$=d pour $+\Lambda$ et $\lambda$=e pour $-\Lambda$
(lorsque $\gamma=\lambda$ seul l'un des deux est mentionnée)

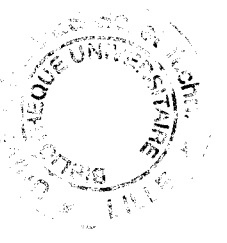
## *V- Distribution de la population sur les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels*

| Mode | Dégénérescence g | Fonction de partition |
|---|---|---|
| **Electronique (n)** | $g_e=(2S+1)\phi$<br>$\phi=1$ pour $\Lambda=0$<br>$\phi=2$ pour $\Lambda\neq0$ | $Z_e = \sum_n (2S+1)\phi \exp(-hcT_e(n)/kT)$ |
| **Vibrationnel (v)** | / | $Z_v = \sum_v \exp(-hcG(v)/kT)$ |
| **Rotationnel (J) : cas de HUND (a)** | $g_r=(2J+1)$ | $Z_r = \sum_{J=\Omega}^{\infty}(2J+1)\exp(-hcF(J)/kT)$<br>$T>300K \Rightarrow Z_r = \frac{kT}{hcB_v}$ |
| **Rotationnel (J) : cas de HUND (b)** | $g_r=(2N+1)$ | $Z_r = \sum_{N=\Lambda}^{\infty}(2N+1)\exp(-hcF(N)/kT)$<br>$T$ modérées $\Rightarrow Z_r = \frac{kT}{hcB_v}$ |
| **Prise en compte des 3 modes** | $g=(2S+1)$ | $Z=Z_eZ_vZ_r$ |

*Tableau 1h : Fonctions de partition et dégénérescence pour les 3 modes d'énergie.*

Pour chaque mode d'énergie, on définie une fonction de partition propre telles que leur produit soit égal à la fonction de partition totale de l'espèce :

$$Z=ZeZvZrZt$$

A l'équilibre thermodynamique, la population relative d'un niveau donné i s'exprime selon la relation de BOLTZMANN:

$$\frac{N(i)}{N} = g_i \frac{\exp(-E_i/kT)}{Z}$$