

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (UMR 8522 Physicochimie des Processus de Combustion du CNRS) dans l'équipe Diagnostics Laser.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Louis René Sochet, Directeur de Recherche au CNRS, directeur du laboratoire et directeur de thèse lors de ma première année de thèse pour son accueil et sa confiance.

Je remercie également M. Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université de Lille, qui a repris la direction du laboratoire et de ma thèse, pour ses encouragements et son soutien. Je le prie également d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie M. Mohamed Barj, Professeur à l'Université de Lille, pour sa co-direction.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Melle Pascale Desgroux, Chargée de Recherche au CNRS, responsable de la thématique Diagnostics Laser, pour m'avoir écoutée, conseillée et encouragée pendant ma thèse. Ses connaissances scientifiques et son expérience m'ont beaucoup aidée.

Je tiens à remercier vivement M. Eric Therssen, Maître de Conférence, pour m'avoir encadrée au long de ma thèse tout en me laissant une certaine autonomie. Il a su me faire partager son enthousiasme. Son sens pratique a été d'une très grande utilité dans la mise en place et l'amélioration du dispositif expérimental et sa passion pour la thermodynamique a facilité l'élaboration du modèle. Je le remercie également pour ses qualités humaines, son écoute et sa confiance.

Je remercie l'ensemble du jury chargé de juger mon travail. M. Daniel Stepowski, Directeur de Recherche au CNRS au CORIA et M. Jean-Michel Most, Directeur de Recherche au LCD ont accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

M. Frédéric Grisch, Ingénieur de Recherche à l'ONERA, et M. Olivier Legras, Ingénieur de Recherche à AUXITROL, ont examiné ce travail avec beaucoup d'attention.

Je voudrais exprimer mon affection et ma plus profonde gratitude à M. Bernard Mériaux, Maître de Conférence, pour avoir accepté d'être mon tuteur et pour m'avoir si bien aidé pour mon enseignement. Nos discussions dans le bureau, salle 10, vont me manquer.

Je tiens également à remercier chaleureusement M. Jean-Jacques Ledée pour sa grande disponibilité. Ses compétences m'ont été souvent d'un grand secours. Je remercie M. Bernard Lhoyez, M. Christian Allet et M. Thierry Flamen pour l'élaboration de montages électriques et leurs réparations express, M. Hervé Trullard, M. Paul Maillot, M. Bernard Papillon et M. Jean-Pierre Verwaerde pour la réalisation de pièces mécaniques, nombreuses et variées. Melle Mariska Lemenu pour sa capacité à dénicher les petits trésors cachés dans le laboratoire, Mme Valérie Vilain pour son aide sans faille pour toutes les démarches administratives, au combien délicates parfois à l'Université, M. Patrick Bartier pour tous les services qu'il a bien voulu me rendre, M. Gaby Maille et Mme Béatrice Lecrenier pour leur gentillesse et leur bonne humeur communicative.

Je voudrais également remercier l'ensemble des étudiants rencontrés lors de ma thèse, j'ai beaucoup apprécié la bonne ambiance générée par ce « groupe ». Un merci particulier à Laure qui a partagé ma délocalisation au CERLA et l'a rendue plus agréable.

Je remercie, et je ne le ferai jamais assez, mes parents pour leur soutien, leur confiance et leurs encouragements ainsi que mes grands-parents, frères, oncles, tantes, cousins, cousines pour leur présence et leurs aides diverses.

Je remercie enfin mon mari, Philippe, pour sa patience et son écoute de tous les jours et pour pleins d'autres choses ...

Merci à tous.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	1
NOMENCLATURE.....	7
INTRODUCTION.....	10
CHAPITRE I : Généralités sur les flammes et les suies.....	13
I.1 Description des flammes.....	13
I.1.1 Notions de base sur les flammes	13
I.1.2 Différents types de brûleurs.....	16
I.2 Formation des suies	17
I.2.1 Précurseurs des suies / HAP	17
I.2.2 Formation des premières particules.....	22
I.2.3 Croissance des suies.....	25
I.2.4 Structure, composition et caractérisation des suies	26
I.2.5 Impact des suies sur la santé.....	27
I.3 Caractérisation des suies dans les flammes	28
I.3.1 Techniques intrusives.....	29
I.3.1.1 Gravimétrie et pycnométrie.....	29
I.3.1.2 Prélèvement thermophorétique et microscopie électronique	30
I.3.2 Techniques basées sur la diffusion.....	30
I.3.3 Techniques basées sur l'absorption.....	32
I.3.3.1 L'absorption / extinction	33
I.3.3.2 Combinaison de l'extinction et de la diffusion élastique.....	35
I.3.3.3 La Spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique ou Cavity Ring Down Spectroscopy	36
I.3.4 Techniques basées sur l'émission des suies.....	38
I.3.4.1 Emission naturelle des suies	38
I.3.4.2 Incandescence Induite par Laser (LI).....	39
I.3.4.3 Fluorescence Induite par Laser (LIF) sur C ₂	39
I.4 Conclusion.....	40
CHAPITRE II : Dispositif expérimental.....	41

II.1	Le brûleur	41
II.2	Le système d'excitation	45
II.2.1	Le laser	45
II.2.2	Les optiques de focalisation	47
II.2.2.1	Focalisation du faisceau laser	47
II.2.2.2	Polarisation et contrôle de l'énergie du faisceau laser.....	47
II.3	Le système de détection	48
II.3.1	Optiques de collection du signal.....	48
II.3.2	Le spectromètre.....	49
II.3.3	La caméra	50
II.3.3.1	L'intensificateur.....	50
II.3.3.2	Le détecteur CCD	51
II.3.3.3	Le système de commande de la caméra.....	53
II.3.3.4	Exemples d'acquisitions.....	53
II.3.4	Le photomultiplicateur.....	55
II.3.5	Les photodiodes.....	55
II.3.6	L'oscilloscope	56
II.4	Dispositifs annexes	57
II.4.1	Dispositif d'extinction	57
II.4.2	Dispositif CRDS.....	58
II.4.3	Prélèvements thermophorétiques.....	59
II.5	Conclusion.....	60
 CHAPITRE III : Dosage des espèces gazeuses		61
III.1	Dosage des espèces majoritaires par Spectrométrie Raman.....	61
III.1.1	Description de la diffusion Raman et Rayleigh spontanée.....	61
III.1.1.1	Présentation générale	61
III.1.1.2	Approche mécanique.....	63
III.1.1.3	Approche quantique	63
III.1.1.4	Notion de polarisation.....	65
III.1.2	Utilisation de la diffusion Raman dans des flammes	66
III.1.2.1	Intensité de la diffusion Raman	66
III.1.2.2	Effet de la température	67
III.1.2.3	Interférence avec les suies et les HAP.....	69
III.1.2.4	Détermination des fractions molaires.....	71
III.1.2.5	Mesure de la température des gaz par diffusion Raman.....	73

III.1.3	Utilisation de la diffusion Rayleigh.....	74
III.1.3.1	Intensité de la diffusion Rayleigh	74
III.1.3.2	Limite Rayleigh / Mie	75
III.1.3.3	Mesure de température par Rayleigh.....	76
III.1.4	Devenir des techniques Raman /Rayleigh.....	77
III.1.5	Dispositif expérimental.....	77
III.1.5.1	Descriptif.....	77
III.1.5.2	Calibrage	78
III.1.5.3	Mesures de fractions molaires	79
III.1.6	Résultats.....	82
III.2	Dosage de radicaux par fluorescence induite par laser.....	84
III.2.1	Théorie.....	84
III.2.1.1	Principe	84
III.2.1.2	Schéma à deux niveaux.....	85
III.2.2	Dispositif expérimental.....	87
III.2.2.1	Descriptif.....	87
III.2.2.2	Spectre d'excitation	87
III.2.2.3	Profils.....	87
III.2.3	Fluorescence sur OH	88
III.2.3.1	Pourquoi OH ?.....	88
III.2.3.2	Excitation et détection.....	88
III.2.3.3	Calibrage	90
III.2.3.4	Résultats.....	93
III.2.4	Fluorescence sur CH.....	95
III.2.4.1	Pourquoi CH ?.....	95
III.2.4.2	Excitation et détection.....	95
III.2.4.3	Calibrage	100
III.2.4.4	Résultats	102
III.3	Conclusion.....	104
CHAPITRE IV : L'Incandescence Induite par Laser (LII)		105
IV.1	Présentation générale	105
IV.1.1	Les échanges d'énergie	105
IV.1.2	Caractéristiques spectrales	106
IV.1.3	Caractéristiques temporelles	107
IV.2	Récapitulatif des études expérimentales précédentes.....	108
IV.2.1	Premiers travaux.....	108

IV.2.2	Travaux de Vander Wal et coll. (1994-1999).....	109
IV.2.3	Travaux de Leipertz et coll. (1995-2000).....	110
IV.2.4	Travaux de Santoro et coll. (1994-1995).....	111
IV.2.5	Travaux de Bockhorn et coll. (1998-2001).....	111
IV.2.6	Travaux de Smyth et coll. (1994-1996).....	112
IV.2.7	Utilisation (ponctuelle) de la technique d'incandescence dans d'autres études.....	112
IV.3	Mise en équation du phénomène LII	113
IV.3.1	L'équilibre thermique.....	114
IV.3.1.1	Calcul de l'accumulation de chaleur H_{AC}	115
IV.3.1.2	Calcul de l'absorption du flux laser (H_A).....	115
IV.3.1.3	Calcul de la radiation : H_R	118
IV.3.1.4	Calcul de la sublimation (H_S).....	118
IV.3.1.5	Calcul du flux de conduction (H_C).....	121
IV.3.2	Résolution des équations différentielles.....	123
IV.3.3	Présentation comparative des flux.....	125
IV.3.4	Calcul du signal LII.....	126
IV.4	Potentiel d'utilisation de la technique LII	129
IV.4.1	Fraction volumique de suies.....	129
IV.4.2	Taille des particules de suie.....	131
IV.5	Conclusion.....	132
CHAPITRE V : Etude expérimentale du LII et calibrage.....		133
V.1	Mesure des fractions volumiques	133
V.1.1	Dispositif expérimental.....	133
V.1.2	Tests sur le temps de détection.....	134
V.1.3	Tests sur la longueur d'onde d'excitation et détection.....	135
V.1.4	Conditions expérimentales choisies.....	139
V.2	Calibrages de fractions volumiques	140
V.2.1	Comparaison des méthodes de calibrage utilisées.....	140
V.2.2	Calibrage par extinction.....	141
V.2.3	Calibrage par CRDS.....	144
V.2.4	Comparaison des techniques de calibrage.....	146
V.2.4.1	Comparaison LII/extinction.....	146
V.2.4.2	Comparaison LII/CRDS.....	147
V.2.4.3	Problèmes liés aux mesures longitudinales.....	149
V.2.4.4	Comparaison LII / extinction / CRDS.....	150

V.2.4.5	Mesures transversales.....	151
V.2.4.6	Corrections liées à l'absorption	153
V.3	Influence des conditions expérimentales sur les mesures de taille de particule .	156
V.3.1	Potentialité de la méthode	156
V.3.2	Influence de la longueur d'onde de détection.....	157
V.3.3	Influence de l'énergie laser	159
V.3.4	Récapitulatif des conditions expérimentales choisies	162
V.4	Calibrage de taille de particule	162
V.4.1	Prélèvements thermophorétiques, microscopie	162
V.4.2	Utilisation du modèle.....	164
V.5	Résultats.....	168
V.5.1	Sensibilité et dynamique de la technique	168
V.5.2	Comparaison avec d'autres techniques	170
V.5.2.1	Avantages du LII	170
V.5.2.2	Inconvénients du LII	171
V.5.3	Résultats dans une flamme.....	171
V.6	Conclusion.....	173
Chapitre VI : Evolution des HAP et des suies	174	
VI.1	Méthode de détection des HAP	174
VI.1.1	Utilisation du signal LII.....	175
VI.1.2	Utilisation du CRDS.....	179
VI.1.3	Comparaison LII /CRDS.....	182
VI.2	Evolution des espèces réactives	185
VI.2.1	Implication des HAP dans la formation des suies	185
VI.2.2	Evolution des espèces carbonées.....	187
VI.3	Etude qualitative des étapes d'oxydation des suies	191
VI.4	Conclusion.....	193
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	194	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	197	

ANNEXES.....	214
Annexe I :Expression exponentielle du signal CRDS.....	214
Annexe II : Nomenclature des transitions électroniques.....	217
AII.1 Les états électroniques.....	217
AII.2 Les transition électroniques.....	217
Annexe III : Démonstration de Melton.....	219
Annexe IV : Récapitulatif des valeurs de l'indice de réfraction.....	224
Annexe V : Détails du modèle.....	227
AV.1 Démonstration de l'expression du flux de vaporisation.....	227
AV.2 Expression du flux de conduction.....	229
AV.2.1 régime moléculaire libre.....	229
AV.2.2 régime continu.....	233
AV.2.3 régime de transition et interpolation de Fuch.....	234
Annexe VI : Images reconstituées des flammes 20 et 40 %.....	237
AVI.1 Images dans la flamme 20 %.....	237
AVI.2 Images dans la flamme 40 %.....	240
AVI.2.1 Images des espèces majoritaires.....	240
AVI.2.2 Image de la température.....	243
AVI.2.3 Images des suies et HAP.....	244

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

Constantes :

c	vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
h	constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$	J.s
k	constante de Boltzmann = $1,38033 \cdot 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
σ	constante de Stéfan – Boltzmann = $5,67 \cdot 10^{-8}$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

Symboles latins :

$A_{N\text{LII}}$	aire du profil transversal obtenu par LII normalisé par rapport au pic	unité de surface
A_{21}	coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence)	s^{-1}
B_{12}	coefficient d'Einstein d'absorption	$\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
C_{p_p}	chaleur spécifique de la particule	en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
d	diamètre d'une molécule	m
d	distance entre les miroirs	m
d_p	diamètre de la particule	m
$\frac{dm}{dt}$	masse perdue par la particule pendant l'intervalle de temps dt	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
D_{63}	diamètre équivalent volume	m
E_L	densité spectrale de l'énergie laser	$\text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$
$F_B(T)$	facteur de Boltzmann de l'espèce considérée	sans dimension
f_v	fraction volumique de solide dans le gaz	m^3 de suies. m^{-3} de gaz
$f_{v\text{ max}}$	pic de fraction volumique de suie à une hauteur donnée	m^3 de suies. m^{-3} de gaz
$f_v(x)$	fraction volumique locale à la position x	m^3 de suies. m^{-3} de gaz
G :	gain du système de détection	sans dimension
H_{AC}	accumulation de chaleur interne	W
H_A	absorption du flux laser par la particule	W
H_R	radiation thermique	W
H_V	sublimation de la particule	W
H_C	transfert de chaleur par conduction et/ou convection avec le milieu extérieur à la particule	W
I_0	intensité du signal laser avant le milieu absorbant (extinction) ou intensité du signal laser au temps t_0 (CRDS)	
I	irradiance du faisceau laser ou intensité du signal laser après le milieu absorbant (extinction) ou intensité du signal laser (CRDS)	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
I_{ram}	puissance du signal mesuré	W
I_{ray}	puissance du signal mesuré	W
$k(\lambda)$	coefficient d'absorption de l'espèce considérée à la longueur d'onde λ	m
K	efficacité de détection du système	sans dimension
K_{ext}	coefficient d'extinction des suies $K_{\text{ext}} = K_e(\lambda) \cdot f_v / \lambda$ et $K_e(\lambda) = 6 \cdot \pi \cdot E(m)$	m
$K(m)$	fonction de l'indice de réfraction complexe m des suies	sans dimension

$K'(m)$	fonction de l'indice de réfraction complexe m des suies et des caractéristiques de l'agrégat	sans dimension
L	longueur du milieu absorbant	m
m	indice de réfraction complexe des suies $= n - ik = 1,57 - 0,56i$ (à 532 nm)	sans dimension
M_s	concentration en masse de suies	$kg \cdot m^{-3}$
M_s	masse molaire du carbone solide	$kg \cdot mol^{-1}$
n_m	nombre de monomères dans un agrégat	
n_i	indice de réfraction du gaz dans les conditions STP (standard de température et pression)	sans dimension
n_d	nombre de molécules par unité de volume	m^{-3}
N_0	nombre de densité dans les conditions STP = $2,69 \cdot 10^{25}$	m^{-3}
N_1^0	population du niveau rovibrationnel (1) de l'état initial 1	m^{-3}
N_j^0 (HAP k)	population du niveau rovibrationnel (j) de l'état initial j du HAP k	m^{-3}
N_a	nombre d'agrégats par unité de volume	m^{-3}
N_i	nombre de molécules de i dans le volume V sondé par le laser	m^{-3}
N_T	nombre de molécule dans l'élément de volume sondé à la température T	m^{-3}
N_p	nombre de particules par unité de volume de gaz	m^{-3}
N_T	concentration totale de l'espèce	m^{-3}
$N(v)$	densité dans le niveau vibrationnel initial	m^{-3}
P	taux de prédissociation	s^{-1}
P_i	pression partielle de i	Pa
$P_{i,0}$	P_{totale} : pression atmosphérique	Pa
$P(r)$	fonction de probabilité	sans dimension
Q	taux de quenching	s^{-1}
Q_{abs}	efficacité d'absorption de la particule	sans unité
q	flux laser reçu pendant l'intervalle de temps t	$W \cdot m^{-2}$
r	rayon des particules de suie	m
R	coefficient de réflexion des miroirs	sans dimension
$S_{LII \max}$	valeur maximale du signal LII au pic à la hauteur considérée	
T	température vibrationnelle	K
T_e	température des parois de l'enceinte du brûleur estimée à 573	K
T_0	température ambiante	K
Tr	durée de vie radiative	s
Tp	durée de vie de fluorescence pour un taux de quenching $Q = 0$	s
T_s	température à l'entrée de la sonde (granulométrie)	K
T_p	température de la particule	K
T_g	température des gaz dans la flamme autour de la particule	K
v	nombre quantique vibrationnel	sans dimension
V	volume échantillonné ou volume de mesure	m^3
x_i	fraction molaire de i	sans dimension

Symboles grec:

$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$	section efficace de la molécule	$m^2 \cdot Sr^{-1}$
---	---------------------------------	---------------------

$\Delta_s H$	chaleur latente de sublimation par mole d'avancement	$J.mol^{-1}$
ε	coefficient d'émissivité	sans dimension
Φ	richesse	sans dimension
Φ	rendement quantique de fluorescence	sans dimension
λ	longueur d'onde	m
λ_{ex}	longueur d'onde d'excitation	m
λ_{em}	longueur d'onde de l'émission	m
λ_{lpm} :	libre parcours moyen des gaz	m
ν	fréquence vibrationnelle	s^{-1}
Ω	angle solide de détection	Sr
ρ_s	densité des suies	$kg.m^{-3}$
ρ_s	masse volumique du carbone solide =1250	$kg.m^{-3}$
$\sigma_{ray,eff}$	section efficace effective du mélange gazeux	$cm^2.Sr^{-1}$
$\sigma_{ray,i}$	section efficace de diffusion Rayleigh de l'espèce i	$cm^2.Sr^{-1}$
τ	temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité	s
τ_{vide}	temps de vie du signal hors des suies	s

Acronymes

CRDS	Cavity Ring Down Spectroscopy
DLS	Dynamic Light Scattering
HAB	Hauteur Au dessus du Brûleur (Height Above the Burner)
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HACA	Hydrogen Abstraction Condensation Acetylene
LII	Incandescence Induite par Laser (ou Laser Induced Incandescence)
MET	Microscopie Electronique à Transmission
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les principales sources d'énergies actuelles sont basées sur des systèmes complexes qui sont le siège de phénomènes de combustion d'hydrocarbures. Aussi, les études expérimentales et théoriques basées sur ces phénomènes et de fait sur la formation et l'oxydation des suies présentent un intérêt croissant.

La production de suies lors de la combustion d'hydrocarbures entraîne deux inconvénients majeurs :

- premièrement, la baisse du rendement des installations de production d'énergie (chauffage domestiques, chaudières industrielles, moteurs, ...) les suies étant liées à une combustion incomplète,
- deuxièmement, un effet néfaste pour la santé. En effet, les suies de petites tailles (quelques nanomètres) sont assimilées par l'organisme. Leur présence est associée à celle des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) qui s'adsorbent à leur surface et qui sont reconnus comme cancérigènes.

Dans ces conditions, il apparaît dorénavant primordial de développer de nouvelles techniques de détection dans des systèmes en combustion afin de doser les nanoparticules de suies ainsi que la phase gaz. Une analyse du milieu gazeux dans lequel les suies sont formées et oxydées donnera des pistes nouvelles pour les stratégies de contrôle et de limitation des émissions polluantes. Appliqués à des flammes, les diagnostics laser sont particulièrement attractifs car ils ne perturbent pratiquement pas le milieu réactionnel et offrent une très bonne sensibilité et sélectivité.

L'objectif de cette thèse est d'étendre le potentiel des diagnostics laser utilisés au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion à l'étude de flammes produisant des suies avec la mise en œuvre notamment de techniques d'imagerie laser. Le travail est réalisé dans une flamme de diffusion laminaire stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker contenant des suies en teneurs variables. Les espèces majoritaires sont mesurées par diffusion Raman et la température par diffusion Raman/Rayleigh. Des stratégies de détections originales par fluorescence induite par laser des radicaux CH et OH sont mises en œuvre en présence de suies. Enfin, une caractérisation des suies est réalisée en couplant différentes méthodes comme le Cavity Ring Down Spectroscopy et l'Incandescence Induite par Laser.

Cette thèse a été préparée au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (UMR 8522) en collaboration avec le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille (UMR 8516). Ce travail s'inscrit dans le cadre du Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications.

Ce mémoire s'articule de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous effectuerons un rappel bibliographique sur la formation des suies et donnerons un aperçu des différentes techniques de caractérisation des suies.

Ensuite, le dispositif d'imagerie, qui a été implanté pour la première fois au laboratoire, sera largement décrit *dans le second chapitre*.

Dans le chapitre III, nous nous attacherons aux dosages d'espèces en phase gaz particulièrement en présence d'un panache de suies. Nous montrerons que l'on peut accéder aux fractions molaires des espèces majoritaires et à la température en se basant sur les propriétés de polarisation de la lumière diffusée par spectrométrie Raman et Rayleigh. Pour les radicaux OH et CH, nous sélectionnerons des nouveaux schémas d'excitation/détection de fluorescence induite par laser adaptés à des flammes formant des suies.

Dans le chapitre IV, nous aborderons la détection des nanoparticules de suies formées dans des flammes de diffusion. L'Incandescence Induite par Laser (LII) est une technique novatrice qui connaît un essor très important depuis quelques années. Elle est basée sur l'émission des suies provoquée par leur échauffement important lors de leur interaction avec un faisceau laser pulsé. La littérature fait état de travaux plus ou moins exhaustifs à son sujet. Aussi, en se basant sur les échanges thermiques générés lors de l'interaction laser/particule, nous élaborerons un modèle qui permet une représentation fidèle de l'évolution temporelle expérimentale du phénomène

Ensuite, au *chapitre V*, nous effectuerons une étude complète des conditions paramétriques d'excitation et de détection afin d'optimiser la technique LII.

Nous montrerons que le signal d'Incandescence Induite par Laser permet d'accéder à la fraction volumique relative des suies. Deux techniques seront utilisées pour le calibrage des fractions volumiques : l'extinction couramment employée et le Cavity Ring Down Spectroscopy, technique très récente et particulièrement sensible. Finalement basée sur le couplage LII/CRDS, l'implantation de cette nouvelle technique au laboratoire nous permettra d'accéder à des fractions volumiques absolues de nanoparticules. Des prélèvements thermophorétiques de particules de suies accompagnés d'analyses basées sur la microscopie électronique par transmission permettront de valider notre modèle détaillé dans le chapitre précédent afin de calculer les diamètres des particules de suies.

Pour terminer, *dans le chapitre VI*, nous présenterons une méthode originale de localisation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques basée sur une double excitation 532/1064 nm des techniques LII et CRDS. De plus, L'évolution comparative des espèces dosées dans différentes flammes lors de ce travail sera proposée.

Au cours de cette thèse, un effort important sera consacré au développement de la technique d'imagerie quantitative de fractions volumiques de suies par Incandescence Induite par Laser couplée à la technique CRDS. Il s'agit d'une originalité sur le plan combustionnel français.

CHAPITRE I
*Généralités sur les flammes
et les suies*

CHAPITRE I : Généralités sur les flammes et les suies

La compréhension des phénomènes de combustion repose sur l'étude des transformations chimiques et physiques dont ils sont le siège. En laboratoire, l'analyse de ces phénomènes est effectuée dans des flammes simples afin d'étudier plus particulièrement les réactions chimiques qui participent à la combustion. Il existe plusieurs types de flammes, stabilisées sur différents brûleurs.

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux flammes riches génératrices de suies. L'apparition de suies est observée dans des régions de la flamme qui remplissent deux conditions incontournables : des hautes températures et une richesse élevée. Il est généralement supposé que ces suies soient issues des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La formation des HAP, comme celle des suies repose sur de nombreux processus complexes. Ces espèces représentent un danger pour la santé de l'homme et il est donc essentiel de maîtriser leur production.

Cette maîtrise nécessite une meilleure compréhension de leurs conditions de formation qui passe aussi par le déploiement de techniques d'analyse capables de doser quantitativement des espèces mises en jeu.

Dans ce chapitre, après quelques rappels sur les flammes, nous décrirons les étapes principales de la formation des suies et différentes techniques d'analyse de suies.

I.1 Description des flammes

I.1.1 Notions de base sur les flammes

Une flamme peut être définie comme une zone dans laquelle se déroulent des processus chimiques et physiques issus de la réaction entre un combustible et un comburant. Le combustible peut être gazeux (méthane : constituant essentiel du gaz naturel, H_2 , CO) liquide ou solide. Le comburant, constituant gazeux qui permet la combustion, est un oxydant. On utilise principalement l'air et l'oxygène.

La combustion des gaz est le phénomène le plus simple car elle se déroule en phase homogène. Les combustibles liquides peuvent être utilisés après vaporisation, c'est le cas des

essences composées d'hydrocarbures lourds, ou être enflammés directement à la surface. Les solides sont essentiellement des charbons.

Les phénomènes chimiques qui existent dans les flammes sont surtout des réactions d'oxydations exothermiques, elles fournissent de la chaleur et forment des radicaux très réactifs qui permettent d'entretenir le processus de combustion.

Une observation rapide d'une flamme permet de voir qu'elle est le siège de phénomènes photochimiques. En effet, l'une des propriétés principales d'une flamme est d'être lumineuse. On observe des émissions à haute température dues à des radicaux excités qui reviennent vers l'état électronique fondamental, CH^\bullet émet dans le bleu, C_2^\bullet dans le vert, entre autre. On peut voir également l'émission des suies (petites particules carbonées formées lors de la combustion) qui donne la lumière jaune caractéristique des flammes de bougies, par exemple.

Les phénomènes physiques sont des transferts de chaleur et de matière au sein du milieu réactionnel mais aussi avec l'extérieur. La chaleur peut se transférer par conduction, par rayonnement et par convection. La matière peut se déplacer par diffusion.

Le terme « flamme » englobe des processus très différents. On peut les distinguer en se familiarisant avec certaines notions de bases qui permettent de définir le type de flamme étudiée. Nous verrons ici quelques termes utilisés pour classer les flammes en différentes catégories.

On définit tout d'abord deux grandes catégories de flamme selon la valeur de leur nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot u \cdot d}{\mu} \quad \text{équation I-1}$$

où ρ représente la masse volumique du flux gazeux, u la vitesse du flux, d le diamètre du brûleur et μ la viscosité dynamique du flux.

Si $\text{Re} \leq 2300$, la flamme est en régime laminaire.

Si $\text{Re} \geq 2300$, la flamme est en régime turbulent.

Les flammes laminaires stabilisées sur brûleurs présentent des caractéristiques particulières : les concentrations d'espèces et la température sont constantes en un point donné de la flamme

à tout moment. Elles sont donc utilisées pour la mise au point de mécanismes chimiques réactionnels.

En ce qui concerne le mélange combustible / comburant, on distingue également les flammes de prémélange pour lesquelles comburant et combustible se trouvent en mélange homogène avant la combustion et les flammes de diffusion où les composés se rencontrent en sortie du brûleur.

- Pour les flammes de prémélange, la vitesse de propagation est déterminée par les vitesses de réactions d'oxydation régnant dans le front de flamme. Elles sont donc contrôlées par les processus chimiques.
- Dans les flammes de diffusion, la combustion se produit en même temps que le mélange combustible/comburant. Elle a lieu à la surface de discontinuité entre les composés. La vitesse de propagation est essentiellement contrôlée par des phénomènes de diffusion moléculaire. Autrement dit, ces flammes sont gouvernées par des processus physiques de transfert de matière.

La richesse est une autre variable très utilisée en combustion, elle est notée Φ .

$$\Phi = \frac{\left(\frac{N_{\text{combustible}}}{N_{\text{comburant}}} \right)_{\text{mélange}}}{\left(\frac{N_{\text{combustible}}}{N_{\text{comburant}}} \right)_{\text{stoéchio}}} \quad \text{équation I-2}$$

où N représente le nombre de moles de chaque constituant soit dans le mélange étudié, soit dans les conditions de stœchiométrie.

- Si $\Phi=1$, on a une combustion stœchiométrique ou neutre.
- Si $\Phi < 1$, le mélange est dit pauvre, on a une combustion oxydante.
- Si $\Phi > 1$, le mélange est riche, on a une combustion réductrice.

I.1.2 Différents types de brûleurs

Dans les laboratoires, plusieurs types de brûleurs sont utilisés. Ils génèrent des flammes de prémélange, de diffusion ou partiellement prémélangées qui peuvent être laminaires ou turbulentes.

Dans tous les cas, la flamme étudiée représente un milieu réactionnel simplifié par rapport aux systèmes industriels complexes afin de comprendre plus facilement le phénomène étudié et de le modéliser si nécessaire. Nous citerons quatre brûleurs fréquemment utilisés :

- le brûleur à flamme plate (type Mac Kenna) : il est constitué d'un poreux au travers duquel on envoie le mélange combustible/comburant. Le poreux est refroidi par une circulation d'eau. Une garde d'azote est placée autour du poreux.
Ce brûleur génère une flamme de prémélange, plate, laminaire. Il peut être utilisé à pression atmosphérique ou placé dans une enceinte pour travailler à basse pression.
- le brûleur coannulaire : il est constitué d'un tube central où on injecte le combustible et d'une couronne concentrique par laquelle on apporte le comburant (souvent de l'air). Il donne une flamme de diffusion pouvant être laminaire.
- le brûleur de diffusion à contre courant : il est constitué de deux arrivées de gaz séparées et opposées : d'un côté le combustible, de l'autre le comburant. La flamme se stabilise à la rencontre des deux flux gazeux plus particulièrement lorsque le mélange stœchiométrique est établi.
- le brûleur Wolfhard-Parker : il est constitué de trois fentes identiques. Les deux fentes latérales permettent l'injection du comburant et la fente centrale l'alimentation en combustible. On obtient ainsi une double flamme de diffusion à chaque interface combustible / comburant.

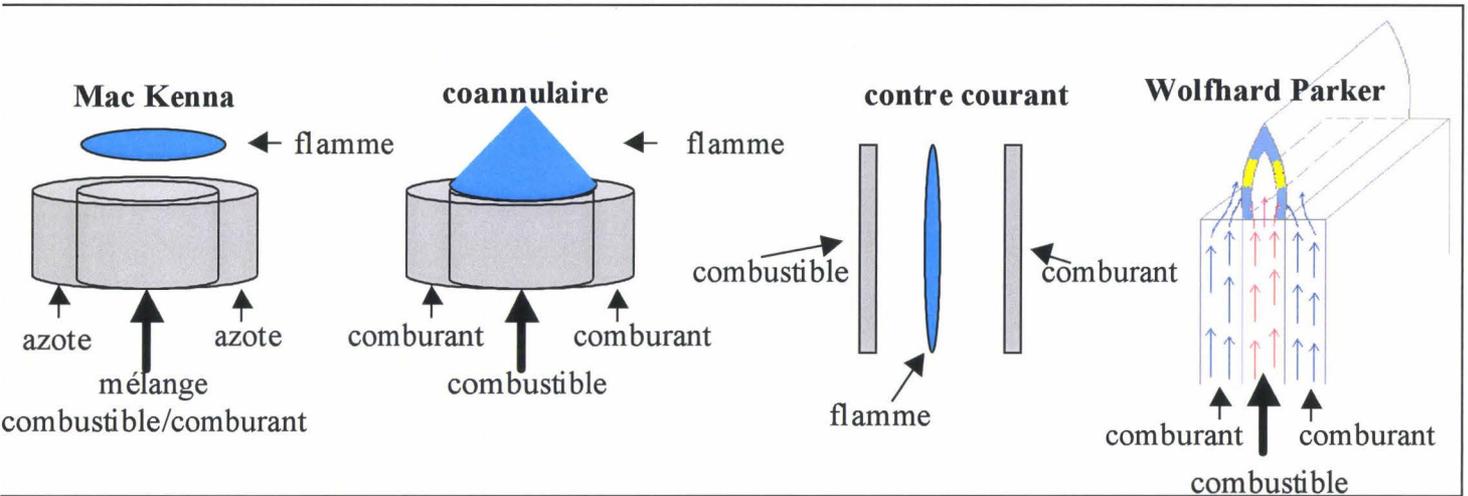


Figure I-1 : Schéma de quelques brûleurs

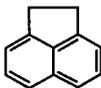
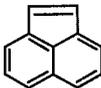
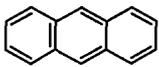
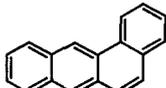
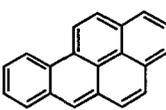
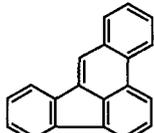
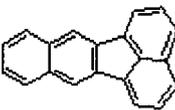
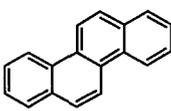
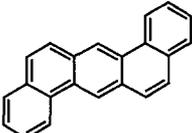
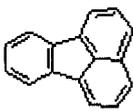
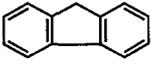
I.2 Formation des suies

Nous avons vu précédemment que la richesse de la flamme est un paramètre essentiel en combustion. Dans des conditions de richesse locale élevée et de haute température, on assiste à la formation de particules solides fortement carbonées que l'on appelle suies. De nombreuses études portent sur la formation des suies. Diverses hypothèses sont avancées pour expliquer leur formation, donnant lieu à différents mécanismes.

I.2.1 Précurseurs des suies / HAP

De nombreux auteurs présentent les hydrocarbures aromatiques polycycliques (ou HAP) comme les précurseurs des suies.

Les HAP constituent une vaste famille de quelques centaines de composés de structure chimique commune. Ils sont formés de plusieurs noyaux aromatiques (3 à 5 cycles accolés pour la plupart des HAP) et proviennent d'une combustion incomplète. Ils sont à l'état gazeux dans une flamme. Les HAP sont toujours émis sous forme de mélange, avec des proportions liées à la composition initiale du combustible et du type de combustion. Face à cette multitude d'espèces, les scientifiques se sont focalisés sur 16 HAP particuliers dont les effets nocifs sont mieux connus ou qui sont retrouvés le plus souvent dans les situations de pollution (Tableau I-1).

molécule	Formule brute	Formule développée
Acénaphène	$C_{12}H_{10}$	
Acénaphthylène	$C_{12}H_8$	
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	
Benzo(a)anthracène	$C_{18}H_{12}$	
Benzo(a)pyrène	$C_{20}H_{12}$	
Benzo(b)fluoranthène	$C_{20}H_{12}$	
Benzo(g,h,i)perylène	$C_{22}H_{12}$	
Benzo(k)fluoranthène	$C_{20}H_{12}$	
Chrysène	$C_{18}H_{12}$	
Dibenz(a,h)anthracène	$C_{22}H_{14}$	
Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$	
Fluorène	$C_{13}H_{10}$	

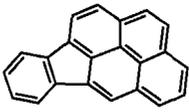
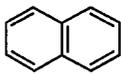
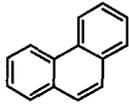
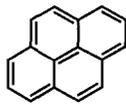
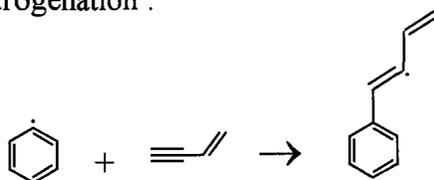
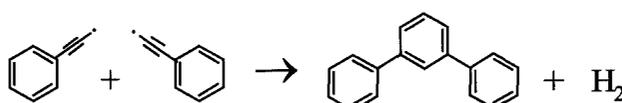
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	$C_{22}H_{12}$	
Naphtalène	$C_{10}H_8$	
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	
Pyrène	$C_{16}H_{10}$	

Tableau I-1 : Caractéristiques des principaux HAP

L'étude des mécanismes de formation des HAP est très complexe. En effet, un grand nombre d'espèces sont formées dans les flammes et il s'y produit également des réactions hétérogènes avec les suies très difficiles à analyser.

Pour s'affranchir de ce problème, les études sur la formation des HAP se font dans des brûleurs basse pression, avec des richesses relativement faibles pour éviter la formation des suies [Bittner, 1984]. Les recherches sur la formation des HAP ont commencé dans les années 70 [Homann, 1967] [Tompkins, 1969] et sont encore nombreuses actuellement car la complexité des molécules rend l'identification des réactions les formant très délicate.

On peut postuler plusieurs types de réactions : croissance à partir de petites molécules comme le benzène par addition de C_2 , C_3 ou d'autres petites unités parmi lesquelles l'acétylène a reçu plus d'attention. Il peut y avoir des réactions entre espèces en formation telles que des réactions de type recombinaison radicalaire et d'addition s'accompagnant généralement d'une déshydrogénation :

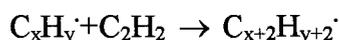
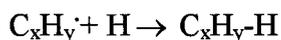
additionRecombinaison radicalaire

La contribution relative des différentes réactions dépendra du combustible utilisé. Pour le méthane par exemple, le premier cycle aromatique serait formé à partir de produits de la décomposition du combustible par une séquence de réactions élémentaires [Richter, 2000].

Diverses études ont porté sur l'étude et la modélisation des HAP dans des flammes de différents types de combustibles : méthane, éthane [Marinov, 1998], acétylène [Miller, 1991], butadiène [Cole, 1984], benzène ([Richter, xxx] [Dupont, 2001] [Bittner, 1981] ou dans des tubes à choc [Colkey, 1994] [Böhm, 1999]). Ils proposent des mécanismes plus ou moins proches de formation des HAP. Certains auteurs ont tenté de récapituler les différentes hypothèses [Gadiou, 2000] [Kennedy, 1997] [Richter, 2000].

Le mécanisme le plus connu et le plus utilisé est le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction / Condensation Acetylene) développé par Frenklach et coll. [Frenklach, 1984]. Il apparaît que la filière conduisant aux aromatiques, et *a fortiori* aux polyaromatiques, se trouve sur la voie qui, par déshydrogénation par la chaleur, mène des alcanes (méthane, éthane,...), aux radicaux du type CH_3° , $\text{C}_2\text{H}_5^\circ$, puis aux alcènes ($\text{C}_2\text{H}_4, \dots$), et aux alcynes ($\text{C}_2\text{H}_2, \dots$) jusqu'à la formation du premier cycle aromatique. Le mécanisme se poursuit comme indiqué sur l'exemple présenté Figure I-2. On y voit se répéter la séquence : addition de C_2H_2 puis cyclisation permettant la formation de molécules aromatiques de plus en plus grosses.

Le mécanisme HACA décrit donc la formation d'un noyau aromatique à partir d'un radical de type C_xH_y puis l'arrachement d'hydrogène et addition d'une molécule de type acétylénique. D'une manière générale :



Ce mécanisme permet d'expliquer la formation du premier noyau aromatique et peut être étendu pour décrire la croissance des HAP voire des suies [Frenklach, 1990].

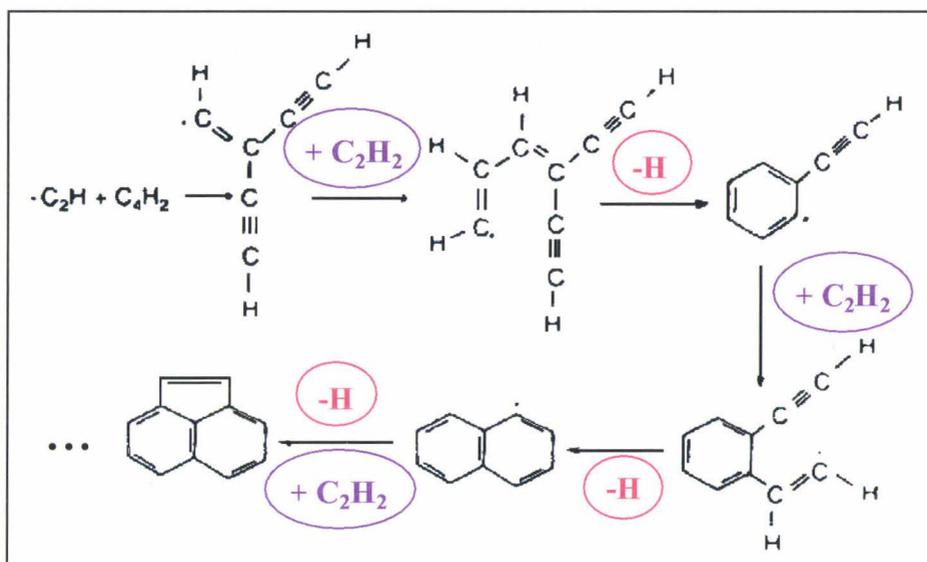


Figure I-2 : Schéma du mécanisme HACA

Il existe d'autres hypothèses quant à la formation des premiers cycles aromatiques. Nous en présentons quelques-unes.

Miller et Melius [Miller, 1991], expliquent la formation du premier cycle aromatique par des recombinaisons entre deux radicaux propargyles suivies par plusieurs isomérisations intramoléculaires conduisant à la formation du radical phényle ou du benzène.

Colket et Seery [Colket, 1994], qui ont réalisé des expériences de pyrolyse du toluène en tube à choc, considèrent que le mécanisme HACA n'est pas suffisamment rapide pour expliquer les vitesses de formation des HAP et proposent une nouvelle étape de formation du naphthalène par recombinaison entre les radicaux benzyle et propargyle.

De même, Böhm et coll [Böhm, 1999] proposent d'autres voies de formation des HAP, plus rapides que celles du mécanisme HACA pour la formation des grosses molécules basées sur le remplissage de cycles non fermés.

Marinov et coll. [Marinov, 1998], lors d'études sur la formation des HAP dans des flammes riches prémélangées de méthane et d'éthane, proposent de nouvelles voies de formation des HAP ne passant pas par la formation du benzène ou du radical phényle. Ils proposent des réactions de recombinaison des radicaux propargyle (C_3H_3) et 1-méthyllényl (CH_2CCCH_2) donnant le radical benzyle puis le toluène par addition d'un hydrogène. Les réactions du radical C_6H_5 avec O_2 donnant $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ donnant lui-même C_5H_5 sont considérées comme jouant un rôle précurseur dans le processus de formation des HAP [Dupont, 2001].

I.2.2 Formation des premières particules

Les HAP tridimensionnels de grosse taille et/ou les hydrocarbures insaturés comme l'acétylène semblent constituer le premier élément de formation des suies selon les différentes études. En ce qui concerne la nature exacte des espèces gazeuses à la base de la formation des suies et les procédés menant aux suies, différents points de vue sont avancés. Nous en citerons quelques-uns.

◆ A partir des polyacétyléniques

Homann et coll [Bonne, 1965], qui ont travaillé sur des flammes d'éthène basse pression, ont montré que les polyacétylènes jouent un rôle décisif dans la formation et la croissance des suies. Dans leur modèle, ils considèrent la formation de polyacétylènes et de radicaux insaturés branchés en chaîne formés à partir du combustible. Dans une autre étape, ces radicaux s'additionnent aux radicaux polyacétyléniques pour former des espèces hydrocarbonées cycliques et polycycliques qui représentent le noyau de départ des suies [Homann, 1967]. La croissance est attribuée à l'addition de longues chaînes de polyacétylènes. Homann et coll. considèrent que les HAP sont des produits finis et qu'ils n'interviennent pas comme intermédiaires à la formation des suies.

D'autres études tendent à contredire cette théorie et à valider l'hypothèse de la formation des suies à partir des HAP. Elles se basent, entre autre, sur le fait que les polyacétyléniques sont formés après les HAP par une voie parallèle à celle menant aux suies [Bastin, 1989].

◆ A partir des HAP

De nombreux chercheurs pensent que les HAP sont à l'origine de la formation des suies ([Tompkins, 1969], [Gadiou, 2000], [Richter, 2000], [Frenklach, 2000] [Smedley, 1992]) ou qu'ils représentent la voie principale de formation des suies ([Zelzoug, 2000]).

On distingue souvent la phase de *nucléation* correspondant à la formation de premières particules à partir de grosses molécules de HAP se regroupant. Cette hypothèse semble en accord avec de nombreuses études basées sur des prélèvements par sonde dans les flammes.

Les premiers *nucléïs* ou particules nascentes ont une taille de l'ordre d'un nanomètre et une masse de 1000 [Bastin, 1989] à 2000 [Richter, 2000] unité de masse arbitraire selon les auteurs. La nucléation correspond à la transformation d'un système moléculaire en un système particulaire (Figure I-3). Ces nucléïs peuvent grandir par ajout d'espèces en phase gaz (HAP et /ou acétylène) comme semblent le montrer les expériences de Hwang et coll. [Hwang, 2001] et McKinnon et coll. [McKinnon, 1992] ou par coagulation entre eux.

Les particules passent ensuite d'un état amorphe à une structure graphitique, on assiste à un réarrangement moléculaire par élimination de groupes fonctionnels, cyclisation, condensation et fusion de cycle, déshydrogénation. Cette étape, appelée *carbonisation*, est parfois englobée sous le terme de nucléation.

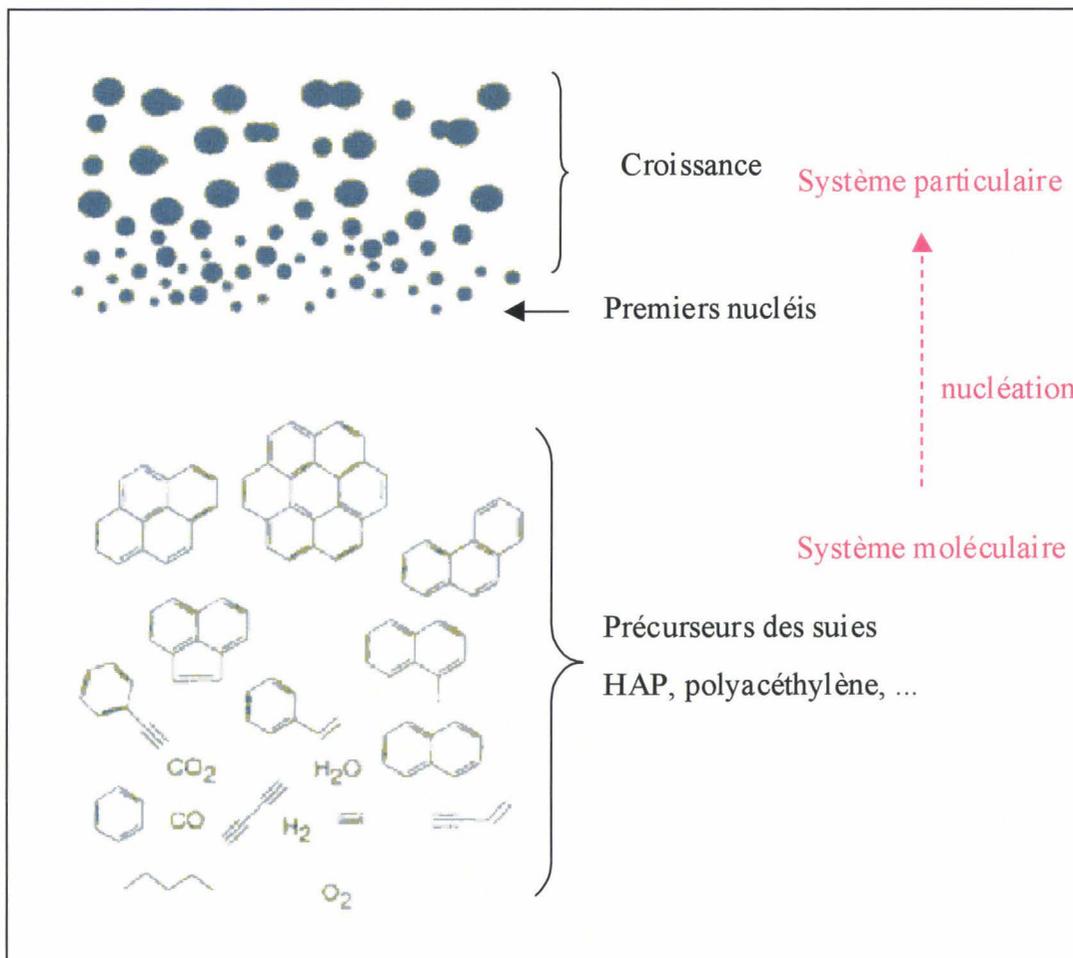


Figure I-3 : Formation des particules primaires de suies à partir des HAP

Certains chercheurs tentent de modéliser la formation des suies, souvent en se basant sur le mécanisme HACA étendu jusqu'aux suies [Frencklach, 1990] [Appel, 2000] [Xu,

2001]. Ce mécanisme semble ne pas assez détailler les étapes de nucléation ou croissance des suies d'où l'ajout par certains chercheurs de modifications. Hwang et coll. par exemple combinent le mécanisme HACA avec un mécanisme de coagulation suie-HAP [Hwang, 2001].

◆ Hypothèses intermédiaires

D'Alessio et coll. [D'Alessio, 1975], à partir de mesures dans des flammes de méthane à pression atmosphérique, reprennent l'idée que la première étape de formation des suies à partir du méthane est la production d'acétylène menant au benzène, aux HAP et aux polyacétylènes. Il classe les HAP en deux catégories :

- les non-réactifs dont la concentration augmente continuellement dans la flamme comme le pyrène, le benzopérylène, l'anthracène ou le phénanthrène
- les réactifs, qui se décomposent dans la flamme comme le coronène, le benzopyrène, pyrène et benzopérylène.

Il explique que les HAP ne sont pas à la base des suies mais que les HAP de plus petites tailles participent au grandissement des structures en se collant, c'est la phase de *condensation*. Il en déduit, en accord avec Homann, ([Bonne, 1965], [Homann, 1967]) que les HAP sont des sous produits de la formation des suies et que les suies formées à partir des HAP réactifs représentent une minorité.

Dans une autre étude, plus récente [D'Alessio, 1992], il considère que des particules transparentes (n'absorbant pas dans le visible) ou espèces hydrocarbonées condensées sont les précurseurs des suies. La formation des suies est caractérisée par l'aromatization progressive de ces particules. Il se base sur des observations des caractéristiques optiques des espèces dans la flamme pour avancer cette théorie (absorption, fluorescence, diffusion) et déduire la structure chimique de ces particules transparentes. Ce sont des structures aromatiques planes de quelques nanomètres avec deux cycles au plus et des liaisons aliphatiques ou oxygène qui se polymérisent. Elles se réarrangent ensuite pour mener à une structure plus condensée de cycles aromatiques, plus compacte de forme tridimensionnelle. Ces suies peuvent alors grandir par condensation de HAP et également former des agglomérats.

Une autre hypothèse, pratiquement abandonnée maintenant considérait des espèces ioniques comme précurseurs des suies. Cela semble en contradiction avec la neutralité des particules de suies [Homann, 1984].

I.2.3 Croissance des suies

La croissance des petites particules de suies peut s'effectuer selon trois voies compétitives et (ou) consécutives. On peut distinguer :

- la croissance de surface par réactions hétérogènes entre la surface des suies et les espèces hydrocarbonées (HAP) en phase gaz. Elle maintient constant le nombre de particules. Par contre, le diamètre, et par conséquent la fraction volumique augmentent. Ce sont ces réactions hétérogènes qui déterminent essentiellement la quantité de matière carbonée solide produite (jusqu'à 95% de la masse totale).

- la coagulation basée sur la fusion de petites particules pour en donner de plus grosses. Ce processus se produit plutôt pour des particules fraîchement formées dans la flamme et mal organisées sur le plan structural.
Dans ce cas, la fraction volumique des suies n'est pas modifiée, l'augmentation du diamètre étant compensée par une diminution de leur nombre.

- l'agrégation de particules pour former des chapelets de particules de formes et tailles variées sans fusionnement. Ce type de croissance est observable pour des suies plus âgées, plus grosses, car le volume de carbone à réorganiser est plus important.

La croissance de ces premières particules par réaction et/ou coagulation de surface conserve la forme sphérique et s'accompagne d'une déshydrogénation progressive. Le rayon de ces particules est compris entre 10 et 40 nm, ce qui correspond à un million d'atomes de carbone environ. Ces régimes de croissance des suies se produisent plus ou moins simultanément et de ce fait ne sont pas indépendants l'un de l'autre (Figure I-4).

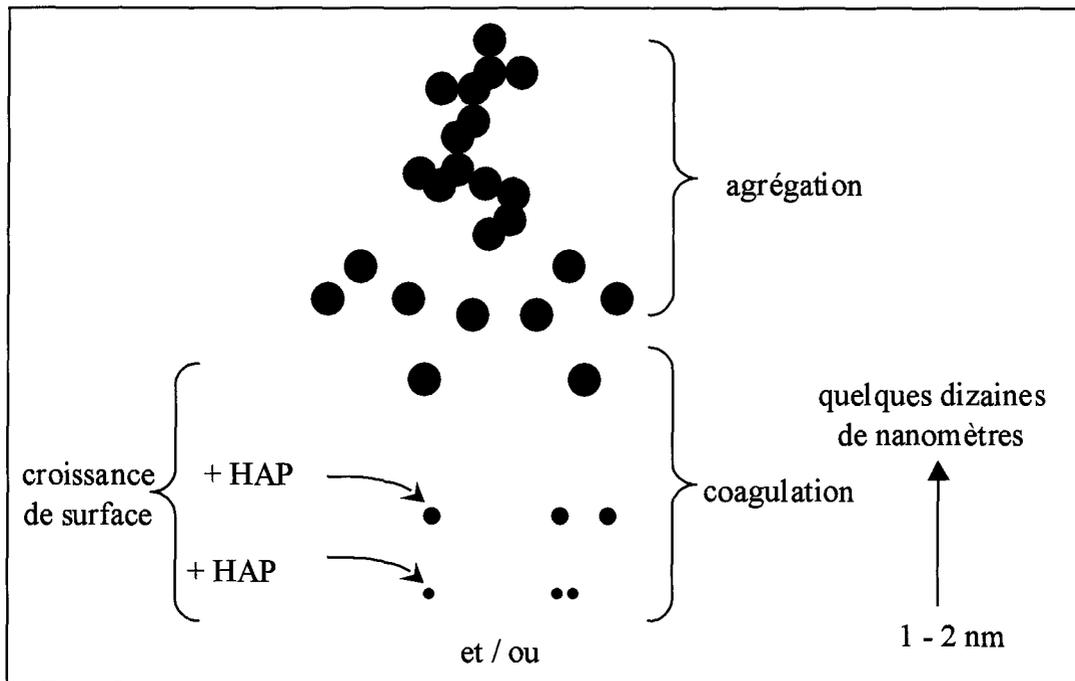


Figure I-4 : Croissance des suies

I.2.4 Structure, composition et caractérisation des suies

Nous nous intéresserons aux suies formées dans une flamme de gaz. D'un point de vue microscopique, la suie présente une structure graphitique, très proche de celle du charbon mais avec de nombreux défauts.

La masse volumique de la suie peut prendre différentes valeurs [Garo, 1984]. Dans tous les cas, elle est inférieure à celle du graphite qui est de 2.25 g/cm^3 . Ceci est dû à l'espace entre les différents plans graphitiques formant la particule, plus grand dans la suie que dans le graphite [Haynes, 1981].

Des études par microscopie électronique ont montré que, près de la surface, les couches d'atomes de carbone suivent la courbure de la surface. A l'intérieur, on a des domaines ordonnés et des zones moins structurées [Gadiou, 2000].

La suie est principalement constituée de carbone (à plus de 90%, hybridé sp_2) cristallisé sous le système hexagonal. Cependant, elle peut aussi contenir d'autres groupements chimiques :

- des groupements oxygénés tels que OH, COOH, CO,
- des groupements carbonés aliphatiques et oléfiniques,

- des groupements azotés pouvant provenir de l'azote moléculaire de la flamme.

D'un point de vue macroscopique, la suie présente une structure en chaînes linéaires ou ramifiées résultant de l'agrégation d'entités élémentaires de formes sphériques. Ces entités élémentaires sont désignées par le terme de particules de suie ou particules primaires.

Pour caractériser quantitativement un aérosol comme les particules de suie dans une flamme, il faut connaître trois quantités :

- la fraction volumique f_v de solide dans le gaz (m^3 de suies / m^3 de gaz)
- le nombre de particules N_p par unité de volume de gaz (m^{-3})
- le rayon des particules de suie r (m).

Ces trois quantités sont reliées par la relation :

$$f_v = \frac{4}{3} \pi \cdot N_p \cdot r^3 \quad \text{équation I-3}$$

Pour un milieu contenant une distribution de tailles de particules, décrite par une fonction de probabilité $P(r)$ (souvent log-normale), on utilise :

$$f_v = \frac{4}{3} \pi \cdot N_p \cdot \int_0^{\infty} P(r) \cdot r^3 \cdot dr \quad \text{équation I-4}$$

En réalité, la détermination directe du diamètre des particules est difficilement accessible expérimentalement. On détermine souvent des diamètres équivalents selon une méthode explicitée dans ce chapitre (I.3.3.2).

I.2.5 Impact des suies sur la santé

Tous les phénomènes de combustion mal contrôlée sont à l'origine de la formation des suies (incinération, sidérurgie, moteurs automobiles, feux de cheminée, tabagisme, combustion du gaz, ...). Ces particules souvent nanométriques pénètrent profondément dans

les poumons, dont elles enflamment les muqueuses. De plus, elles contiennent des HAP adsorbés à la surface reconnus pour leur effet cancérigène.

Plusieurs études épidémiologiques en milieu professionnel ont montré que les HAP sont impliqués dans l'apparition de nombreuses formes de cancers chez l'homme. Le cancer du scrotum des ramoneurs de Londres a été l'un des premiers cancers professionnels identifiés, au 18^{ième} siècle ; il était dû au passage cutané des polluants présents dans la suie.

Le cancer de l'œsophage et de l'estomac ont été reliés à l'ingestion d'aliments très fumés, tandis que le cancer de la vessie, des voies nasales ou du poumon surviennent après inhalation. Il est très difficile d'attribuer ces cancers à tel ou tel HAP, voire aux HAP en général, car les personnes atteintes sont soumises, le plus souvent à un mélange de polluants (divers HAP, mais aussi des métaux, surtout en milieu professionnel...).

Malgré ces incertitudes, les confrontations entre les données épidémiologiques et les travaux expérimentaux réalisés sur l'animal ont conduit les instances internationales compétentes à classer certains HAP comme des cancérogènes probables ou possibles. (catégories 2 A ou 2 B du Centre International de Recherche sur le Cancer).

Dans le cas de suies issues de moteur diesel, il a été montré que l'augmentation de leur concentration dans l'air entraîne et accroît les troubles respiratoires et cardio-vasculaires et peut provoquer des irritations oculaires et des maux de tête. Leur effet cancérigène et mutagène est également étudié [Bünger, 2000]. De plus, il semble que les suies, comme d'autres aérosols contribuent à l'effet de serre.

I.3 Caractérisation des suies dans les flammes

Nous présentons ici quelques techniques liées au prélèvement de suies dans les flammes ainsi que des techniques optiques. La caractérisation optique des suies résulte essentiellement de méthodes basées sur la diffusion de la lumière (diffusion Rayleigh), sur l'extinction (simple passage ou Cavity Ring Down spectroscopy) ou sur l'émission des suies (LII, pyrométrie). D'autres techniques (Dynamic Light Scattering et Small Angle X Scattering) ont également été développées récemment. Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à la description des méthodes les plus usuelles et de quelques techniques nouvelles, prometteuses.

I.3.1 Techniques intrusives

I.3.1.1 Gravimétrie et pycnométrie

La technique de gravimétrie est basée sur la mesure de la masse (m_s) de particules sortant d'une flamme de vitesse connue et recueillies par une sonde sur des filtres [Choi, 1995].

$$M_s = \frac{m_s}{V} \cdot \frac{T_0}{T_s} \quad \text{équation I-5}$$

avec M_s : concentration en masse de suies

T_0 : température ambiante

T_s : température à l'entrée de la sonde

V : volume de gaz échantillonné

On peut alors déterminer la densité des suies ρ_s par pycnométrie. Pour cela, il faut collecter une quantité importante de suies (environ 1 g) dans une cellule que l'on remplit d'hélium. En comparant le volume d'hélium injecté et le volume de la cellule, on en déduit la densité des suies.

On peut ensuite en déduire la fraction volumique :

$$f_v = \frac{M_s}{\rho_s} \quad \text{équation I-6}$$

Cette méthode, longue et contraignante n'est pas utilisée pour des mesures régulières. Elle est davantage adaptée aux particules assez grosses (de l'ordre de la centaine de nm) en raison de l'efficacité de collecte des filtres.

Elle a surtout été utilisée pour étudier la validité de mesures d'extinction en réalisant au même endroit des mesures d'extinction et gravimétriques [Choi, 1995].

I.3.1.2 Prélèvement thermophorétique et microscopie électronique

Cette technique consiste à analyser les particules de suies, prélevées dans la flamme, à l'aide d'un microscope électronique. Elle permet d'obtenir des informations sur la taille des particules et leur morphologie. La difficulté repose sur la qualité du prélèvement qui doit être représentatif du milieu étudié [Megaridis, 1987]. Pour cela, on insère très rapidement dans la flamme une lame contenant une grille de microscopie puis on la retire. Le fait d'insérer un objet froid dans un milieu chaud crée un phénomène de thermophorèse : les suies présentes dans la flamme se collent sur la grille. Les grilles sont ensuite analysées par microscopie et on peut déduire des clichés les tailles des particules.

Nous reviendrons sur cette technique qui a été utilisée pour calibrer les diamètres de particules obtenus par LII (chapitres II et V).

I.3.2 Techniques basées sur la diffusion

La diffusion élastique (DE ou elastic scattering : ES) ou Rayleigh est un processus issu de l'interaction entre le faisceau et les molécules ou les petites particules. Il conduit à une diffusion de photons de même longueur d'onde que le faisceau laser.

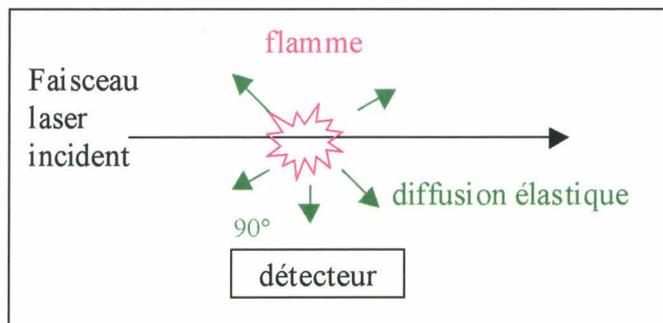


Figure I-5: Schéma de la diffusion

On parle de diffusion Rayleigh pour les particules pour lesquelles le paramètre de taille a est petit devant 1 ($a = \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{\lambda}$). La diffusion élastique sur de grosses particules est nommée diffusion de Mie. Elle est beaucoup plus intense que la diffusion Rayleigh.

La diffusion élastique d'un faisceau laser pulsé, dans un milieu contenant des particules de suies, permet de mesurer des tailles moyennes de particules dans le régime de Rayleigh ([Santoro, 1983], [Pinson, 1993], ...).

En effet, en considérant la théorie Rayleigh, il existe une relation entre le signal de diffusion élastique et le diamètre des particules :

$$S_{DE} \propto \frac{K(m)}{\lambda_{ex}^4} \cdot N_p \cdot \int_0^{\infty} P(r) \cdot d_p^6 \cdot dr \quad \text{équation I-7}$$

avec $K(m)$: fonction de l'indice de réfraction complexe m des suies

λ_{ex} : longueur d'onde d'excitation

d_p : diamètre de la particule

Lorsque les suies sont sous forme d'agrégats, leurs caractéristiques de diffusion sont modifiées mais il est possible de faire des corrections basées sur les concepts de fractales décrivant la morphologie des suies [Köylü, 1996]. On définit alors :

$$N_p = N_a \cdot n_m \quad \text{équation I-8}$$

avec n_m : nombre de monomères dans un agrégat

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

On a dans ce cas [De Iuliis, 1998] :

$$S_{DE} \propto \frac{K'(m)}{\lambda_{ex}^4} \cdot N_a \cdot n_m^2 \int_0^{\infty} P(r) \cdot d_p^6 \cdot dr \quad \text{équation I-9}$$

avec $K'(m)$: fonction de l'indice de réfraction complexe m des suies et des caractéristiques de l'agrégat

Pour les agrégats, la théorie de Mie est également utilisée ([D'Alessio, 1975], [Prado, 1981]). Cependant, il semble l'utilisation de Mie plutôt que de la théorie Rayleigh ne mène pas à une grande différence de taille de particules. Les variations sont du même ordre de grandeur que celles dues à l'incertitude sur l'indice de réfraction

D'autres techniques, récentes, utilisent également la diffusion pour déterminer certaines caractéristiques des suies, c'est le cas de la Small-angle X-ray Scattering (SAXS) et de la méthode du Dynamic Light Scattering (DLS).

La SAXS, très récemment adaptée à l'étude des suies et en particulier à l'analyse de la morphologie des petites particules (1-100 nm) repose sur l'utilisation d'un rayonnement X intense généré par un synchrotron pour analyser la diffusion issue des suies. De cette diffusion, il est possible de tirer des informations sur la taille des particules [Hessler, 2001].

La DLS [Lamprecht, 1999] repose sur la détection des fluctuations de la lumière diffusée en fonction du mouvement des particules. Elle permet de mesurer des tailles de particules dans des flammes à partir de leur mouvement diffusionnel. On obtient ainsi un diamètre aérodynamique différent du diamètre sphère équivalent-volume déduit de la diffusion statique.

L'avantage de la DLS est qu'elle est indépendante de l'indice de réfraction de la particule. Dans certaines limites, on peut obtenir un rayon moyen mais également des informations sur la distribution en taille de particule. Il est également possible d'étendre la DLS aux agrégats non sphériques en introduisant la notion de fractales pour distinguer les particules primaires des agrégats.

De plus, la DLS dépolarisée peut donner des informations sur la forme des particules, les mesures en fonction du temps étant moins sensibles aux interférences de fluorescence que la méthode statique.

I.3.3 Techniques basées sur l'absorption

Les particules de suies, tout comme les molécules gazeuses, absorbent la lumière. Cela justifie l'utilisation commune de certaines techniques pour la caractérisation des gaz et des suies. Cependant, les molécules gazeuses absorbent la lumière à des longueurs d'onde

particulières, en accord avec leur spectroscopie alors que les suies absorbent la lumière sur une large gamme spectrale.

I.3.3.1 L'absorption / extinction

Lorsque la technique d'absorption est appliquée au dosage de molécules, on excite une transition électronique particulière de la molécule et l'absorption du faisceau laser au cours de sa traversée dans le milieu absorbant est mesurée.

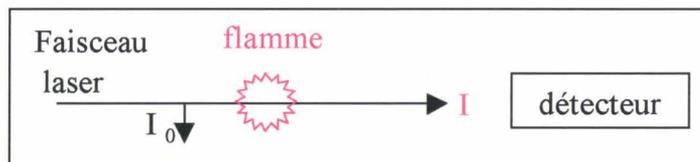


Figure I-6 : Schéma de l'absorption

Dans des conditions expérimentales adéquates, cette absorption obéit à une loi de type Beer-Lambert et permet de calculer la concentration de l'espèce.

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\int_0^L k(\lambda) \cdot dl \quad \text{équation I-10}$$

avec L : longueur du milieu absorbant

$k(\lambda)$: coefficient d'absorption de l'espèce considérée à la longueur d'onde proportionnel à la concentration de l'espèce

I_0 : intensité du signal laser avant le milieu absorbant

I : intensité du signal laser après le milieu absorbant

L'atténuation de l'intensité du laser dans la flamme résulte de la contribution de deux phénomènes : l'absorption mais aussi la diffusion. On parle alors d'extinction et :

$$K_{\text{ext}} = K_{\text{abs}} + K_{\text{diff}} \quad \text{équation I-11}$$

avec K_{ext} : coefficient d'extinction

K_{abs} : coefficient d'absorption

K_{diff} : coefficient de diffusion

Cependant, pour des particules petites, on considère que K_{diff} est négligeable et K_{ext} est obtenu de la même façon que $k(\lambda)$ pour les molécules à partir de la loi de Beer-Lambert. Il n'est pas nécessaire d'utiliser une longueur d'onde particulière car les suies ont un spectre d'absorption très large.

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\int_0^L K_{\text{ext}}(l) \cdot dl = -\frac{K_e(\lambda)}{\lambda} \cdot f_v \cdot L$$

$$\propto N_p \cdot \int_0^\infty P(r) \cdot d_p^3 \cdot dr$$

équation I-12

avec $K_e(\lambda) = 6 \cdot \pi \cdot E(m)$

$$E(m) = -\text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m + 2}\right)$$

m : indice de réfraction fonction de la longueur d'onde

On peut obtenir f_v absolue par des mesures d'extinction avec un laser continu de type Argon à 488 nm [Appel, 1996] ou He-Ne voire avec une lampe de tungstène équipée de filtres [Choi, 1994].

La mesure par extinction nécessite une bonne connaissance de l'indice de réfraction des suies. De nombreuses études dans des flammes standards semblent se recouper mais le problème se pose pour des milieux moins connus comme les moteurs et les systèmes utilisant des carburants complexes [Lamprecht, 1999].

Les avantages de cette technique sont un coût relativement bas et une facilité de mise en place. Par contre, on a une faible sensibilité (minimum : 0,1 ppm) et ces mesures se font en intégrant le signal sur tout le trajet du faisceau laser. Celui-ci peut parfois être déconvolué par des techniques d'inversion tomographique (type inversion d'Abel par exemple) quand la morphologie du brûleur s'y prête. Enfin, on peut être gêné par l'absorption moléculaire et la fluorescence.

Il est possible d'augmenter la sensibilité de cette technique en réalisant plusieurs passages du faisceau dans la flamme grâce à des miroirs (absorption multipassage) ce qui augmente artificiellement la taille de l'échantillon.

I.3.3.2 Combinaison de l'extinction et de la diffusion élastique

On peut obtenir des informations supplémentaires sur les suies en couplant les deux techniques précédentes. Dans de nombreuses études, la technique d'extinction combinée avec la diffusion a été utilisée pour obtenir les fractions volumiques, le diamètre et le nombre de densité moyen des particules [D'Alessio, 1994]. L'exploitation de ce couplage sera cependant différente selon la théorie sur la diffusion élastique considérée (particules séparées ou agrégats). Certaines grandeurs sont accessibles à partir du rapport des mesures de diffusion sur l'extinction [Santoro, 1983], [Kellerer, 2000)] :

- Lorsque le milieu est composé de particules isolées de taille homogène, on peut déterminer d_p et N_p :

$$d_p \propto \left(\frac{S_{de}}{K_{ext}} \right)^{1/3} \quad \text{équation I-13}$$

$$N_p \propto \frac{K_{ext}^2}{S_{de}} \propto \frac{S_{de}}{d_p^6} \propto \frac{K_{ext}}{d_p^3} \quad \text{équation I-14}$$

- Dans le cas d'une distribution en tailles de particules, le rapport des signaux de diffusion sur l'extinction permet d'accéder à un diamètre moyen ou rapport de moment D_{63} appelé diamètre équivalent volume :

$$D_{63} = \left(\frac{\int_0^{\infty} P(d_p) \cdot d_p^6 \cdot dd_p}{\int_0^{\infty} P(d_p) \cdot d_p^3 \cdot dd_p} \right)^{1/3} \propto \left(\frac{S_{de}}{K_{ext}} \right)^{1/3} \quad \text{équation I-15}$$

Dans ce cas, on utilise la relation suivante pour déterminer N_p :

$$N_p = \frac{12.f_v}{\pi.D_{63}^2} \quad \text{équation I-16}$$

De même, dans un milieu contenant des agrégats, il est possible d'accéder à leurs caractéristiques par combinaison de la diffusion à différents angles de collection et l'extinction ([Dobbins, 1990], [Köylü, 1996]).

I.3.3.3 La Spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique ou Cavity Ring Down Spectroscopy

La Spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique ou Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) est une technique récente et très sensible. Son principe repose sur l'injection d'une impulsion laser dans une cavité composée de deux miroirs très réfléchissants [O'Keefe, 1988]. L'impulsion effectue des centaines d'allers et retours dans la cavité et on détecte l'intensité de l'énergie transmise après chaque passage sur un détecteur placé à la sortie du deuxième miroir. Le temps de vie de l'impulsion dans la cavité est fonction des pertes dues aux miroirs, à la diffusion mais également à l'absorption des espèces dans le milieu : gaz ou suie. Son analyse permet de remonter au coefficient d'extinction avec une extrême sensibilité.

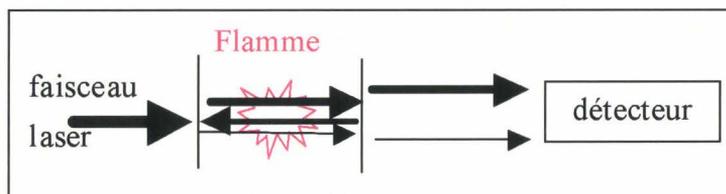


Figure I-7 : Schéma du CRDS

L'évolution temporelle du signal peut être décrite par une décroissance exponentielle (cf Annexe I) du type :

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{équation I-17}$$

avec I_0 : intensité du signal au temps t_0

τ : temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité (s)

$$\tau = \frac{d}{c \cdot (1 - R + k(\lambda) \cdot L)} \quad \text{équation I-18}$$

avec d : distance entre les miroirs (m)

R : coefficient de réflexion des miroirs

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

$k(\lambda)$: coefficient d'absorption de l'espèce étudiée

L : longueur du milieu absorbant (m)

La mesure de τ permet de déduire $k(\lambda)L$ qui représente les pertes engendrées par l'espèce absorbante lors d'un passage du faisceau entre les miroirs dites « pertes par passage ». Notons que cette détermination est indépendante de l'intensité incidente et donc des fluctuations d'énergie de la source laser.

Dans le cas d'espèces gazeuses, on peut accéder à la population totale à partir de la mesure du temps de vie [Mercier, 2000] en excitant une transition électronique de l'espèce considérée. Des espèces telles que CH, CN, OH, et NH ont pu être dosées dans les flammes jusqu'à des teneurs d'environ 10^{-8} en fraction molaire.

Dans le cas de particules de suies, on utilise une longueur d'onde laser quelconque, l'expression des pertes par passages est issue de l'expression d'extinction, représentant l'absorption du signal pour un passage et on accède à la fraction volumique des suies par la relation :

$$\tau = \frac{d}{c \left(1 - R + \frac{K_e(\lambda) \cdot f_v \cdot L}{\lambda} \right)} \quad \text{équation I-19}$$

L'avantage de cette technique est qu'elle est très sensible. Elle permet de mesurer des fractions volumiques de suies de l'ordre du ppb. Son application sur les suies est restreinte aux seuls travaux de Vander Wal ([Vander Wal, 1998 d], [Vander Wal, 1999 b]).

Les mesures réalisées par CRDS étant intégrées le long du faisceau, on l'utilise pour calibrer des profils résolus spatialement par d'autres techniques (comme l'Incandescence Induite par Laser).

I.3.4 Techniques basées sur l'émission des suies

Une flamme contenant des suies émet naturellement une lumière jaune. Les suies, considérées comme un corps noir ou gris, ont des propriétés d'absorption et d'émission de la lumière qui peuvent être utilisées pour obtenir des informations. Des techniques utilisent l'émission naturelle des suies mais également celle induite par l'échauffement des suies par un laser voire la vaporisation engendrée par un chauffage excessif.

I.3.4.1 Emission naturelle des suies

On recueille l'émission des particules dans le milieu à deux longueurs d'onde différentes et on peut ainsi obtenir la fraction volumique des suies [De Iullis, 1998 b].

En supposant la validité de la loi de Kirchoff (coefficient d'absorption = coefficient d'émission), on peut écrire :

$$\varepsilon(\lambda, f_v) = 1 - \exp(-K_{\text{ext}} \cdot L) \quad \text{équation I-20}$$

avec $\varepsilon(\lambda, f_v)$: émissivité des particules à la longueur d'onde λ

En fait, on ne mesure pas directement l'émissivité des suies mais un signal de la forme :

$$I_s(\lambda, f_v, T_s) = \tau_s \cdot \varepsilon_s(\lambda, f_v) \cdot I_{p_0}(\lambda, T_s) \quad \text{équation I-21}$$

avec : I_{p_0} : intensité donnée par la loi de Planck à la température T_s des suies

τ_s : constante de calibrage dépendant du système optique.

On peut calibrer le système avec une lampe de tungstène et mesurer le signal à deux longueurs d'onde afin d'obtenir f_v et T_s . Cette technique, peu contraignante, est surtout utilisée dans les moteurs. Elle nécessite un calibrage et une bonne connaissance de l'indice de réfraction des suies, la mesure étant très sensible à cette grandeur.

I.3.4.2 Incandescence Induite par Laser (LII)

Nous expliquons ici rapidement cette technique qui sera développée plus amplement dans les chapitres IV et V. Elle est basée sur le fait que les particules présentes dans une flamme et exposées à des pulses laser s'échauffent fortement et rapidement et émettent des radiations thermiques de type corps noir que l'on appelle l'Incandescence Induite par Laser (ou Laser Induced Incandescence : LII). Cette émission est proportionnelle à la fraction volumique des suies dans la flamme et permet l'obtention de cartographies des suies. Cependant, cette technique ne permet d'accéder qu'à des mesures relatives de fractions volumiques et un calibrage est nécessaire. La plupart du temps, un calibrage par extinction est utilisé.

On peut également utiliser la décroissance temporelle du signal d'incandescence pour mesurer les tailles de particules. En effet, la vitesse de refroidissement et donc la vitesse de décroissance du signal dépend de la taille des particules primaires.

I.3.4.3 Fluorescence Induite par Laser (LIF) sur C_2

Cette technique est appelée LIF C_2 LVS : Laser Induced Fluorescence in C_2 from Laser-Vaporized Soot [Bengtsson, 1995].

Elle est basée sur la vaporisation des suies réalisée avec un laser de flux supérieur à 10^7 W/cm² et formant les radicaux C_2 et la détection de ces radicaux par fluorescence. Ces radicaux sont excités simultanément en utilisant un laser de vaporisation à une longueur

d'onde correspondant à une bande d'absorption de C_2 . La fluorescence de C_2 est proportionnelle à la fraction volumique de suies. Le problème de cette technique réside dans la perturbation de la fluorescence de C_2 par de nombreux autres processus (fluorescence des HAP, LII, diffusion élastique).

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les voies principales des mécanismes postulés pour la formation des suies ainsi que les techniques de détection mises en oeuvre pour accéder aux grandeurs caractéristiques des suies (fraction volumique, diamètre, nombre...).

Dans le travail présenté dans ce mémoire, nous avons opté pour l'utilisation conjointe des techniques de LII et de CRDS afin d'obtenir des cartographies de suies dans les flammes. Ces choix seront justifiés dans les chapitres IV et V.

Par ailleurs, nous avons associé ces techniques de détection de suies à des méthodes spectroscopiques d'analyse de la phase gazeuse étant donnée l'importance des précurseurs gazeux dans les processus de formation des suies, notamment les HAP.

CHAPITRE II
Dispositif expérimental

CHAPITRE II : Dispositif expérimental

Nous décrirons dans ce chapitre le dispositif expérimental principal qui a permis la détection des suies (par Incandescence Induite par Laser), des espèces majoritaires en phase gaz (par diffusion Raman et Rayleigh) et des radicaux CH et OH (par Fluorescence Induite par Laser) ainsi que les montages expérimentaux annexes utilisés pour la mesure de fraction volumique de suies par extinction et Cavity Ring Down Spectroscopy .

Nous présenterons également le dispositif de prélèvement thermophorétique de suies au sein de la flamme.

Le dispositif expérimental principal comporte trois parties distinctes (cf schéma général Figure I) :

- (1) le brûleur sur lequel les flammes de diffusion étudiées sont stabilisées
- (2) le système d'excitation (laser, focalisation, polarisation ...)
- (3) le système de détection constitué d'un spectromètre imageur couplé à une caméra CCD intensifiée et pulsée, intégralement piloté par ordinateur.

II.1 Le brûleur

Le brûleur utilisé est de type Wolfhard-Parker (Figure II-2). Il est constitué de trois fentes identiques. Le comburant est injecté par les deux fentes latérales et le combustible par la fente centrale (chaque fente mesure 3 mm de large sur 35 mm de long). On obtient ainsi une flamme à chaque interface combustible/comburant. Les deux flammes se rejoignent à une certaine hauteur, fonction des conditions expérimentales. Cette flamme, dite de diffusion, peut présenter un panache de suie en fonction de la richesse globale des gaz.

L'avantage de ce brûleur est qu'il génère une flamme homogène dans la direction longitudinale et hétérogène dans la direction transversale. Il présente une symétrie par rapport à l'axe central parallèlement aux fentes, ce qui permet de recentrer les profils d'espèces chimiques lors de l'établissement de la structure de flamme.

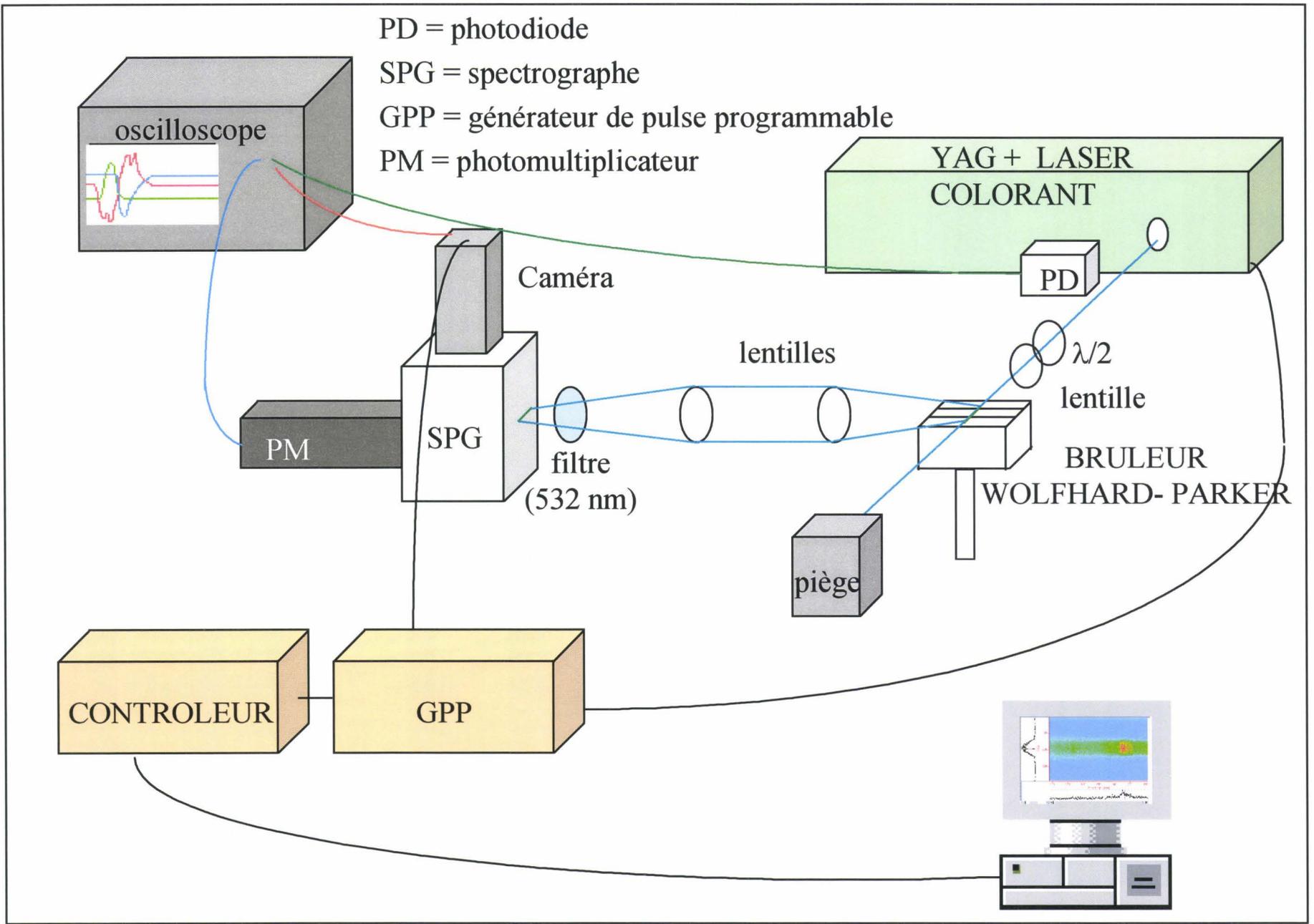


Figure II-1 : Schéma général du dispositif expérimental

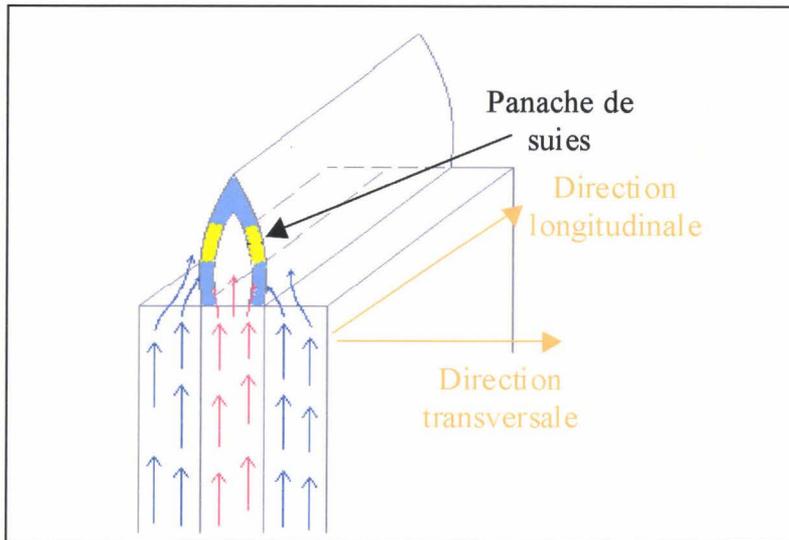


Figure II-2 : Schéma du brûleur

Ce type de brûleur a déjà été utilisé pour étudier les suies dans les flammes de diffusion ([Smyth, 1985], [Kent, 1981] [Syed, 1990]) et les espèces gazeuses principalement par l'équipe de Smyth ([Miller, 1982] [Smyth, 1985 b] [Smyth, 1990], [Northon, 1991] [Northon, 1993]) voire les deux [Haudiquert, 1996].

Le combustible utilisé est du méthane à 99,9% de pureté que l'on dilue dans l'azote. Le comburant est un mélange O_2/N_2 . Le système d'alimentation est composé de bouteilles de méthane, oxygène et azote munies de filtre à particules (seuil de filtration de $5 \mu m$). Les débits de gaz sont régulés par débitmètres massiques. Les fentes sont remplies de billes de verre pour obtenir une vitesse d'injection des gaz homogènes sur toute la surface.

Les fentes sont entourées d'une garde constituée par un flux d'air préalablement filtré afin d'isoler la flamme des perturbations extérieures. L'air de la garde passe au travers d'un poreux afin de le répartir de manière homogène autour du brûleur. Nous avons utilisé de l'air comprimé nettoyé grâce à deux filtres (filtre à eau, huile et grosses particules et filtres à petites particules). Le débit d'air est contrôlé par un col sonique de 1 mm de diamètre permettant un débit d'environ 12 L/min pour une pression en amont du col de 2 bars relatifs.

L'ensemble est confiné dans une enceinte constituée de plaques métalliques anodisées équipée d'ouvertures permettant le passage du faisceau laser, la détection des signaux et l'évacuation des gaz brûlés (Figure II-3).

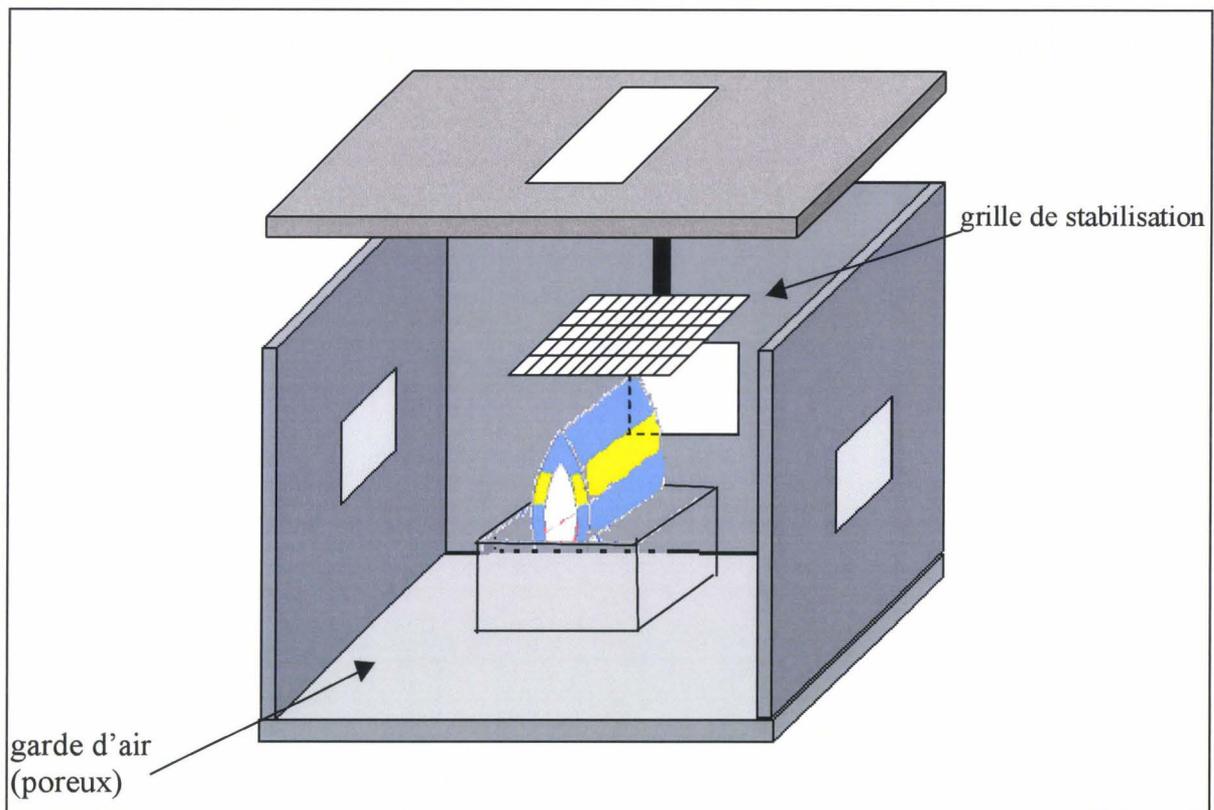


Figure II-3 : Schéma de l'enceinte

Une grille métallique à fin maillage est positionnée parallèlement au plan des fentes au-dessus de la flamme. Elle procure un « accroche flamme » et lui assure une bonne stabilité. La hauteur de la grille est variable selon la flamme étudiée (de 2 à 3 cm).

Un système mécanique assure le positionnement du brûleur et contrôle sa position sur la hauteur et latéralement.

Nous avons stabilisé et étudié différentes flammes. Le débit total des gaz dans les fentes latérales est de 4,32 L/min dans les fentes latérales (50% d'azote et d'oxygène) et de 1,44 L/min dans la fente centrale. Leur différence réside dans le pourcentage de méthane dilué dans l'azote injecté dans la fente centrale, ce qui leur confère des taux de suies différents. On obtient ainsi des flammes symétriques par rapport au centre du brûleur. Elles sont laminaires et stables. Les hauteurs de flammes sont comprises entre 1 à 3 cm.

On peut distinguer ces flammes par leur apparence :

- la flamme 20% : seule flamme ne présentant pas de suies.
- la flamme 40 % : elle présente une zone de suie limitée, visible sous forme d'un fin filet jaune.

Ces flammes ont été utilisées pour mesurer les espèces gazeuses par diffusion Raman et les radicaux par FIL ainsi que pour certaines études par LII.

- la flamme 60 % : elle a été utilisée principalement pour l'optimisation des paramètres de la technique LII

Ces flammes ont une caractéristique commune : elles ne laissent pas sortir les suies du milieu réactionnel. Selon les conditions d'alimentation, précédemment citées, les suies sont formées puis brûlées dans la partie supérieure de la flamme. Ce choix est motivé par l'attrait croissant pour les phénomènes de "reburning" des polluants dans la zone de postcombustion des flammes.

II.2 Le système d'excitation

II.2.1 Le laser

Le laser utilisé est un laser à solide, pulsé (durée de l'impulsion : environ 15 ns). Les pulses sont produits avec une fréquence déterminée de 10 Hz.

Le milieu actif est constitué d'une matrice monocristalline contenant des cations de sels minéraux. Ces cations donnent lieu à une émission laser intense quand ils subissent une illumination courte grâce à des lampes "flash" très puissantes. C'est une émission stimulée ayant pour caractéristiques principales d'être très intense, monochromatique et cohérente. On obtient une oscillation en phase entre l'onde de l'excitation (le flash) et celle du rayonnement de l'atome excité qui émet. L'amplitude de l'onde de sortie est cependant très supérieure à celle d'entrée d'où le terme LASER, acronyme de Light Amplification by Stimulated of Radiation.

Dans notre dispositif, nous avons utilisé un laser YAG (Quantel YG 781 C10). Le milieu amplificateur est constitué d'une matrice de $Y_3Al_5O_{12}$ (Grenat d'Yttrium- Aluminium) contenant des ions actifs de néodyme Nd^{3+} . Il émet à une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm qui peut être doublée à 532 nm par passage du faisceau dans un monocristal synthétique (Figure II-4). Le laser peut être décomposé en trois parties : la partie oscillateur, où l'on génère le faisceau à 1064 nm, la partie amplificateur où l'injection d'un faisceau à 1064 nm (issu de la partie oscillateur) permet un meilleur rendement et une meilleure qualité de faisceau en sortie de l'amplificateur, une partie doublage (ou triplage de fréquence) où l'on

peut obtenir des faisceaux à 532 nm (ou 355 nm) par passage du faisceau dans des cristaux doubleurs (ou tripleurs).

Nous utiliserons l'émission à 532 nm (visible - vert) pour l'étude par diffusion Raman /Rayleigh et l'émission à 532 nm et 1064 nm pour les mesures par LII et CRDS.

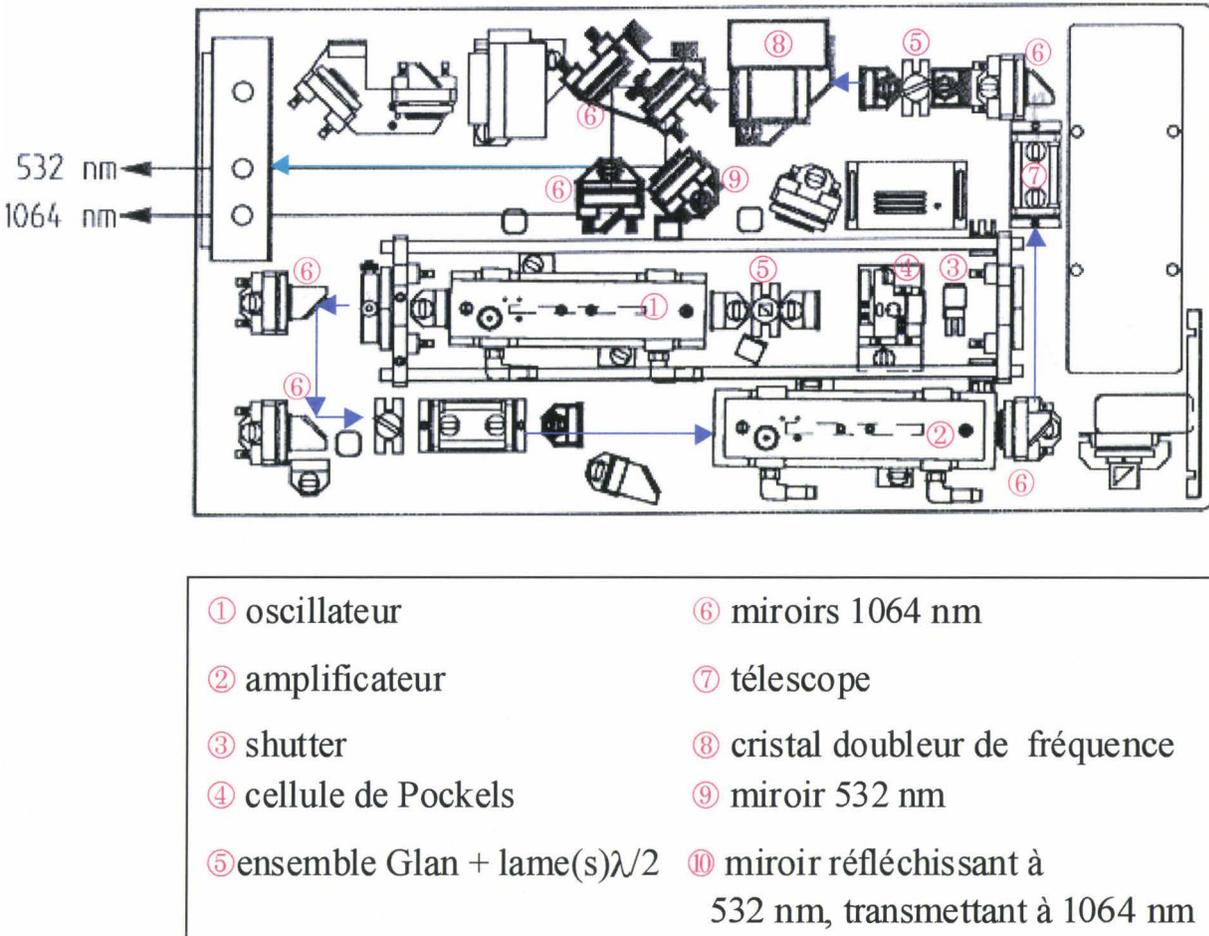


Figure II-4 : Schéma du laser YAG

Ce laser YAG peut également pomper un laser à colorant (Quantel TDL 50). Il permet d'obtenir une longueur d'onde ajustable dans une gamme spectrale déterminée par le colorant utilisé. On injecte alors le faisceau vert (532 nm) du YAG dans le laser à colorant. Le faisceau est focalisé dans plusieurs cuves (oscillateur, préamplificateur, amplificateur) contenant un colorant. La sélection de la longueur d'onde souhaitée est réalisée par rotation du réseau intracavité de l'oscillateur.

Le laser à colorant a été nécessaire pour l'étude des espèces radicalaires par fluorescence induite par laser où des longueurs d'onde spécifiques sont utilisées. Nous avons utilisé le colorant DCM (315 ± 20 nm) dilué dans le méthanol.

II.2.2 Les optiques de focalisation

II.2.2.1 Focalisation du faisceau laser

Une lentille convergente (diamètre = 25 mm, focale = 500 mm) focalise le faisceau laser dans le brûleur. Le diamètre du faisceau est d'environ $300 \mu\text{m}$ à 532 nm et $1000 \mu\text{m}$ à 1064 nm. L'intensité du flux laser utilisé est comprise entre 1 μJ à 100mJ selon la technique laser choisie.

II.2.2.2 Polarisation et contrôle de l'énergie du faisceau laser

Le faisceau laser est un faisceau polarisé dans une direction donnée contrairement à la lumière blanche qui est non polarisée (Figure II-5). Cela signifie que le vecteur champ électrique, associé à l'onde de lumière, a toujours la même direction de polarisation.

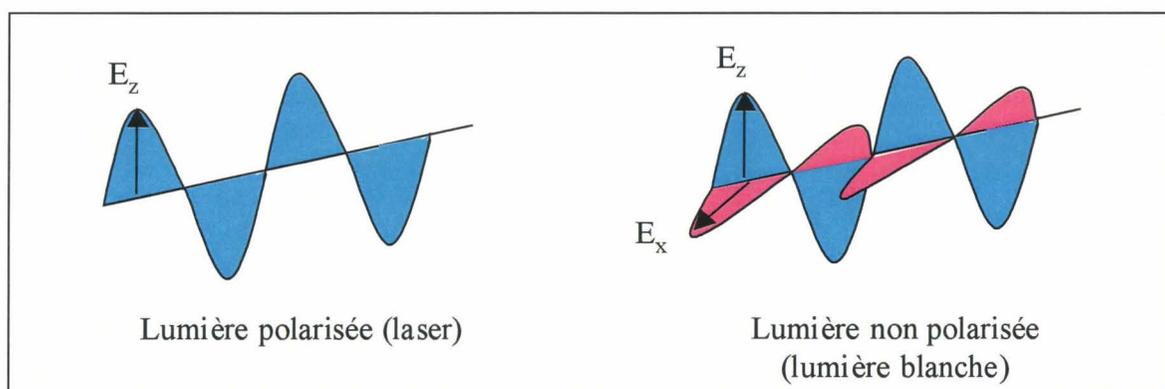


Figure II-5 : Représentation d'une lumière polarisée et non polarisée

Afin de maîtriser la polarisation du faisceau laser, une lame polarisatrice demi-onde ($\lambda/2$) est utilisée, sa longueur d'onde d'utilisation est spécifique. Elle permet de passer d'une polarisation verticale (vecteur champ électrique vertical) à une polarisation horizontale

(vecteur champ électrique horizontal) par une rotation de 45° . Nous disposons d'une lame $\lambda/2$ pour 532 nm et pour 1064 nm.

Couplée à un prisme polariseur Glan Taylor, elle permet également d'atténuer le flux laser. Le prisme Glan ne renvoie que la composante verticale du faisceau et on peut faire varier l'importance de cette composante grâce à la rotation de la lame $\lambda/2$.

Le prisme Glan est utilisable sur une gamme de longueurs d'onde. Nous utilisons un Glan dans la gamme 400-700 nm et un second dans la gamme 650-1100 nm.

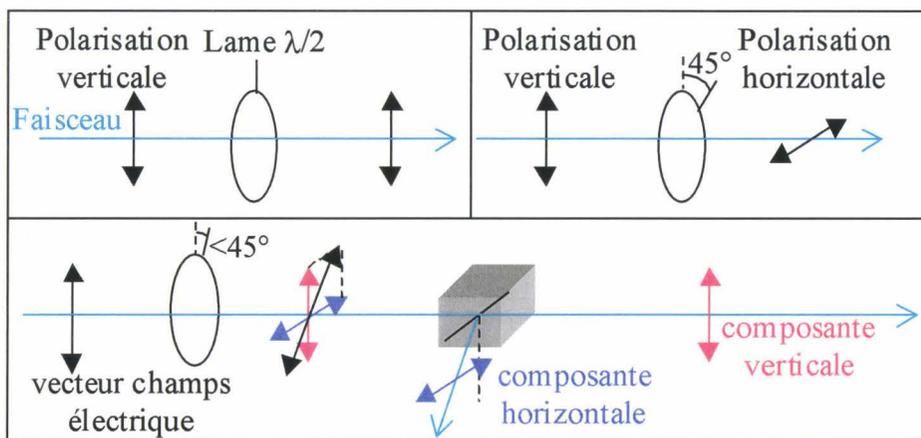


Figure II-6: Schéma de fonctionnement de la lame et du prisme Glan

II.3 Le système de détection

II.3.1 Optiques de collection du signal

La détection des signaux s'effectue perpendiculairement au faisceau laser. Pour focaliser les signaux lumineux sur le spectromètre, on utilise un système optique comprenant deux achromats identiques de diamètre 50 mm et de focale f_1 400 mm et f_2 200 mm (Figure II-7). Ils sont en silice synthétique permettant la focalisation de signaux UV-visible.

Ces lentilles ont la particularité d'avoir le même point focal quel que soit la longueur d'onde observée. Le montage utilisé est le suivant :

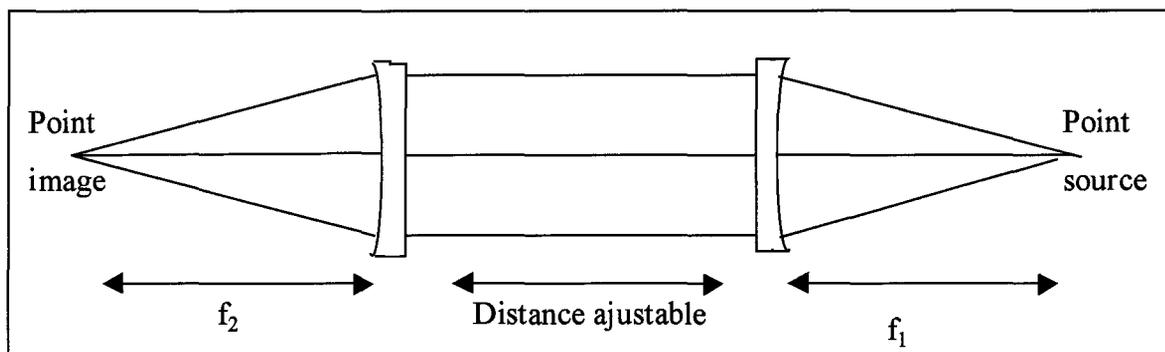


Figure II-7 : Système de focalisation

Le choix des distances focales permet d'ajuster le grandissement.

Lors de l'utilisation du faisceau à 532 nm, un filtre diélectrique transmettant 1% du signal à cette longueur d'onde est placé devant le spectromètre. Ce filtre protège la caméra du rayonnement très intense par diffusion Rayleigh et permet ainsi son observation. Il limite également l'interférence sur les raies Raman.

II.3.2 Le spectromètre

Le spectromètre utilisé est de type Czerny-Turner (Figure II-8) d'une distance focale de 300 mm permettant une bonne résolution lorsqu'il est associé à des réseaux adaptés. C'est un spectromètre imageur, c'est à dire qu'il possède une correction de champ cylindrique utilisant des optiques non sphériques qui permet d'éliminer les aberrations d'astigmatisme. L'image d'un point entrant dans le spectromètre est un point en sortie. Il a une bonne luminosité car il ne dispose que d'un étage (un réseau utilisé).

Ce spectromètre possède trois réseaux différents interchangeables fixés sur une tourelle. Ce montage nous permet d'étudier des domaines différents de longueur d'onde ou de travailler avec une résolution plus ou moins grande (fonction du nombre de traits sur le réseau). Ces trois réseaux sont holographiques (traits tracés par une technique de photosensibilisation et de traitement chimique d'un réseau en résine).

Nous disposons de deux réseaux dans le visible blazés à 500 nm

- l'un possède 600 traits par millimètre lui conférant une dispersion de 5 nm / mm.
- l'autre ayant 2400 traits ce qui permet d'atteindre une dispersion de 0,85 nm / mm.

Nous avons également un réseau de 2400 traits par millimètre blazé à 250 nm, dans l'ultraviolet qui est utilisé pour les mesures par FIL.

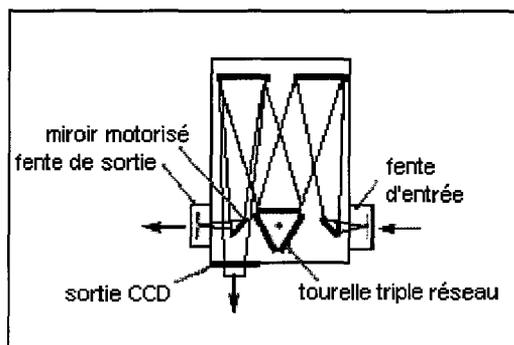


Figure II-8 : Spectromètre

Les fentes d'entrée et de sortie sont d'ouverture variable. Le spectromètre est piloté par ordinateur.

On peut également noter que par l'orientation fixée des traits du réseau, le spectrographe se comporte comme un analyseur. C'est à dire que sa transmittance est fonction de la direction de polarisation du faisceau incident par rapport à la direction de la fente d'entrée. Il transmettra dans notre configuration la lumière polarisée verticalement mais pas celle polarisée horizontalement.

II.3.3 La caméra

La caméra est une caméra CCD (coupled charge device) intensifiée et pulsée. Elle possède deux parties : l'intensificateur et le détecteur CCD (Figure II-9).

II.3.3.1 L'intensificateur

L'intensificateur comprend une photocathode, une plaque microcanaux MCP (microchannel plate) constituée de nombreux multiplicateurs d'électrons miniatures et un écran phosphore. Ce système a pour but d'amplifier fortement le signal collecté. Les photons entrent par la fenêtre de l'intensificateur et frappent la photocathode qui traduit l'image de photons en image d'électrons. Ces électrons sont multipliés dans le MCP et viennent frapper l'écran phosphorescent où l'image d'électrons est convertie en image de photons. Cette image

est alors transférée par fibres optiques vers le plan focal du détecteur CCD. Le gain de l'intensificateur est variable (de 1 à 100 électrons / photoélectrons).

Il est à noter également que l'intensificateur permet d'obturer ou d'exposer la caméra à la lumière très rapidement (de l'ordre de quelques ns) d'où le terme de « caméra pulsée ».

L'avantage de ce système par rapport à un obturateur mécanique, dont le temps d'ouverture et de fermeture dépasse la ms, est qu'il permet l'observation de signaux très courts produits dans un fond lumineux continu comme c'est le cas pour une flamme.

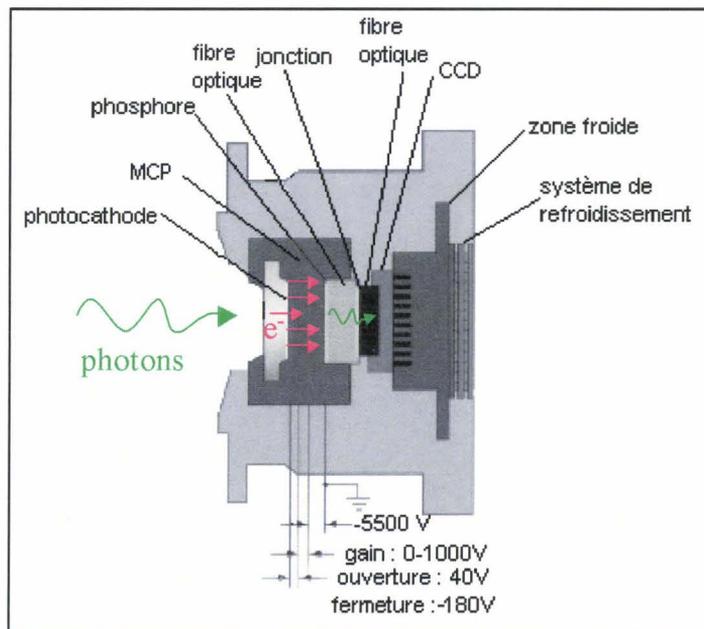


Figure II-9 : Schéma de la Caméra

II.3.3.2 Le détecteur CCD

Le détecteur CCD est un matériau continu constitué d'une mosaïque de récepteurs photoélectriques en silicium placés côte à côte formant une plaque bidimensionnelle. Ces récepteurs sont nommés pixels (picture element). Ils collectent la lumière incidente, libèrent des électrons (de quantité proportionnelle aux photons) qui sont déviés vers une région de déplétion où ils sont collectés. Le détecteur utilisé est formé d'un rectangle de 576×384 pixels carrés de 22 μm de côté soit une dimension globale de 8,448 mm sur 12,672 mm.

Dans chaque pixel, on a trois électrodes de potentiel variable (Figure II-10). Pour la collecte des électrons, on impose un potentiel supérieur à l'électrode du milieu qui reçoit alors les électrons.

Lors de l'acquisition, on va déplacer les charges en faisant varier les potentiels des différentes électrodes car la lecture du CCD se fait par un déplacement successif et simultané de tous les électrons d'une ligne pour arriver dans une colonne utilisée seulement pour la lecture. On effectue donc un transfert de charges d'où le terme CCD.

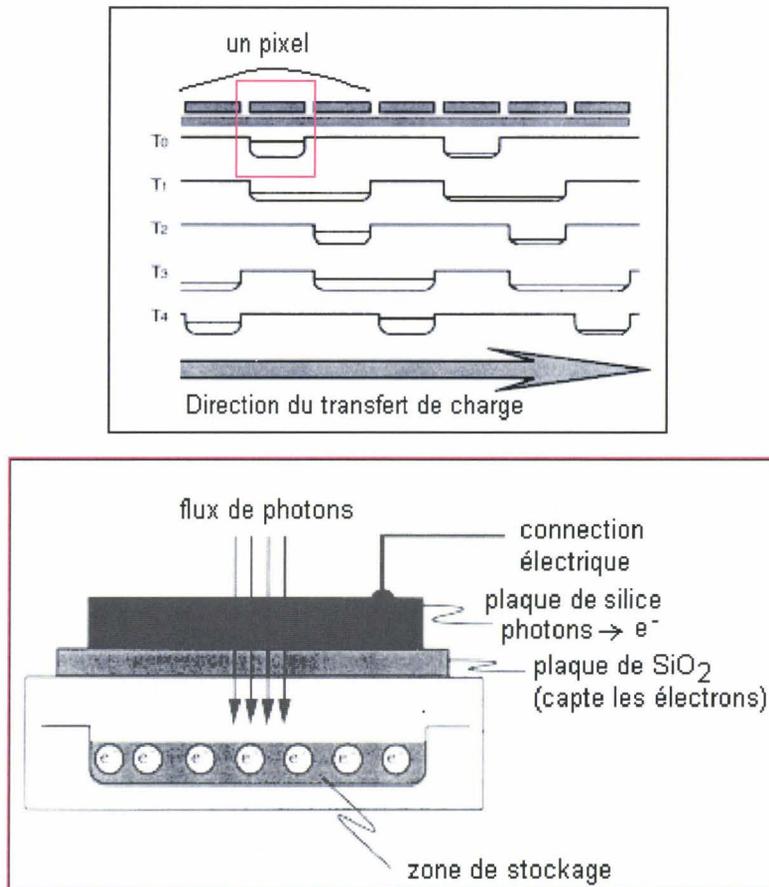


Figure II-10 : Représentation du mode de lecture de la caméra CCD

La caméra est refroidie en permanence par un effet thermoélectrique Peltier afin de limiter le « courant noir » (charges produites par l'appareil lui-même et dont le nombre diminue en abaissant la température). Pour cela, on fait passer un flux d'eau suffisant à travers la caméra pour atteindre une température de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Afin d'éviter toute condensation, on fait également passer de l'azote gazeux dans la caméra pour l'assécher.

En utilisant des pulses laser très courts et ce système de détection, on réduit l'interférence de l'émission de la flamme sur les signaux d'un facteur 10^6 à 10^8 en observant le phénomène lié au laser uniquement pendant la période d'exposition.

Le logiciel de fonctionnement du système de détection nous permet de choisir de nombreux paramètres comme le temps d'acquisition, le nombre de tirs laser à accumuler, le mode d'acquisition, la soustraction d'un fond continu par traitement mathématique ou le temps d'ouverture de la caméra.

II.3.3.3 Le système de commande de la caméra

Nous utilisons un pulseur pour commander l'ouverture de la caméra en synchronisation avec le pulse laser. On envoie un signal du laser (fast trig) sur le pulseur qui permet une collecte à chaque pulse laser et la fermeture de la caméra entre chaque pulse. On peut choisir d'ouvrir la caméra en même temps que le pulse laser ou avec un délai (Figure II-11). Le signal d'ouverture de la caméra est visualisable sur l'oscilloscope.

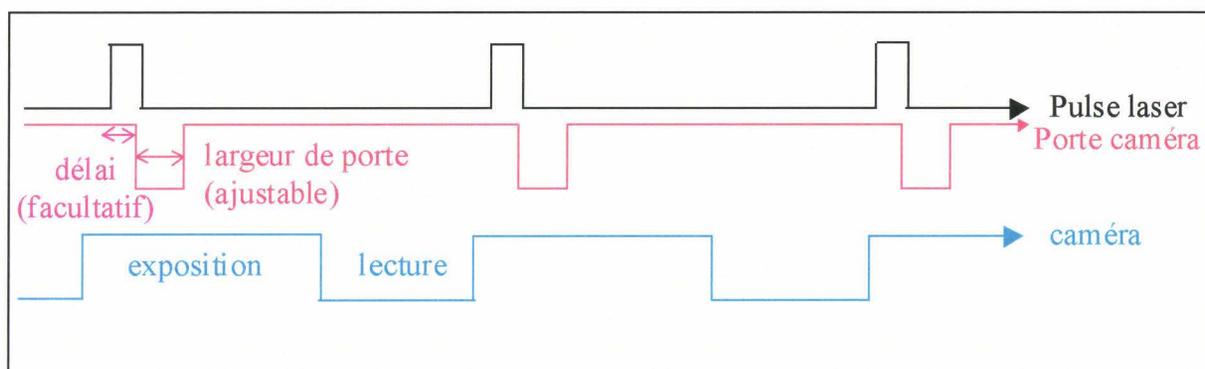


Figure II-11 : Schéma des conditions d'acquisition

Les informations provenant de la caméra et du pulseur sont renvoyées au contrôleur qui recueille les données et gère l'ouverture de la caméra.

Pour prendre une image, nous pouvons choisir des temps variables d'exposition, ce qui permet d'accumuler des signaux pendant plusieurs pulses.

II.3.3.4 Exemples d'acquisitions

La caméra est positionnée sur le spectromètre de façon à obtenir la longueur d'onde sur le côté 576 pixels et la dimension transversale x au-dessus du brûleur sur le côté 384 pixels. La linéarité de la réponse de la caméra a été testée lors de mesures Raman / Rayleigh

en mesurant l'évolution du signal en fonction de l'énergie laser incidente. L'homogénéité de la réponse des pixels a également été montrée par un éclairage homogène de la caméra.

Dans cette configuration, on obtient une image 1D-spectrale (Figure II-12) présentant en abscisse la dimension spectrale et en ordonnée la dimension spatiale correspondant à un trait (le laser) au-dessus du brûleur. On peut observer la trace diffusante du faisceau laser dans la flamme pour les espèces O_2 , N_2 et CH_4 par diffusion Raman lors d'une excitation à 532 nm (cf chapitre III).

Cette image montre la présence des différentes espèces en fonction de la position latérale au-dessus du brûleur à une hauteur donnée. On retrouve les conditions d'injection des gaz dans le brûleur, c'est à dire le méthane au centre, de l'oxygène sur les côtés et l'azote sur toute la largeur du brûleur (diluant de CH_4 et O_2).

Pour obtenir le profil d'une espèce donnée, on somme les pixels sur la dimension spectrale, (Figure II-12) et on obtient l'intensité du signal en fonction de la dimension spatiale considérée.

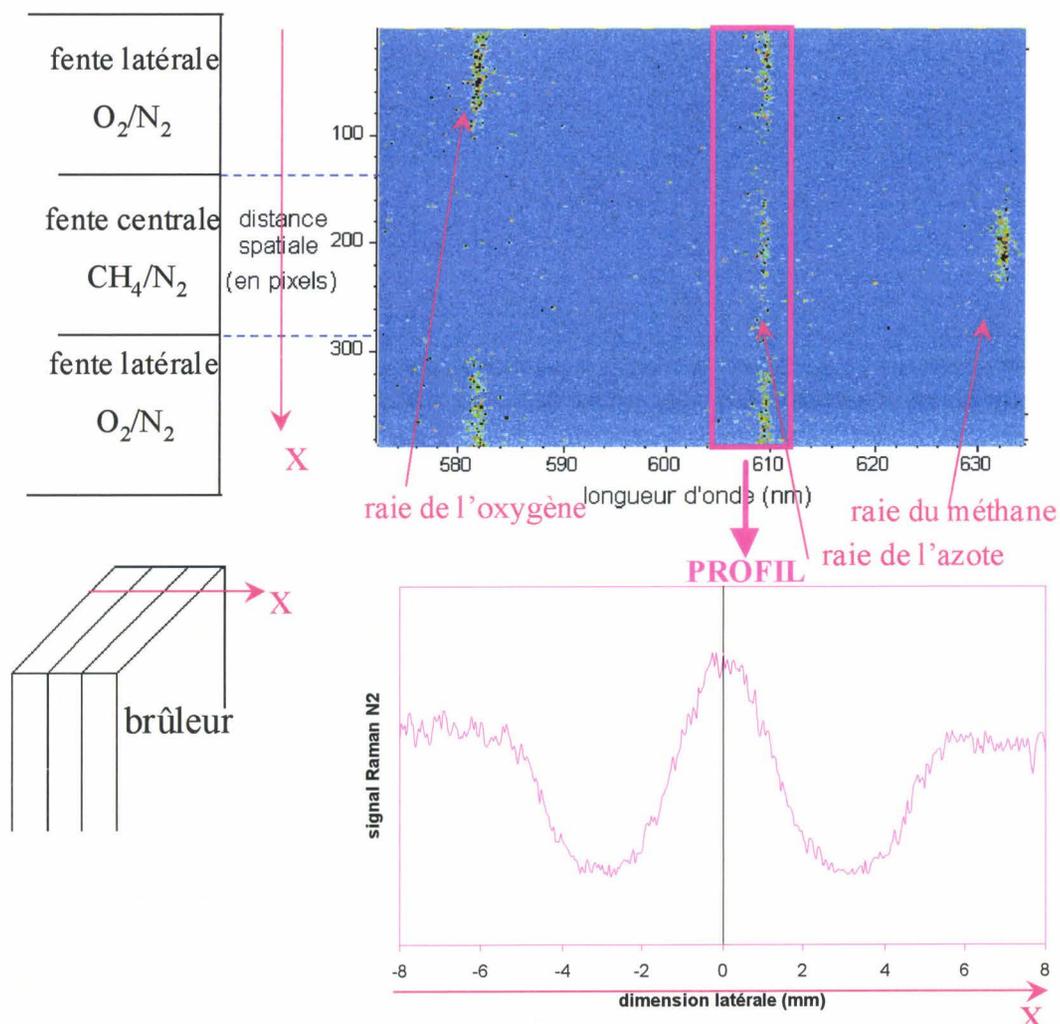


Figure II-12 : Exemple d'image recueillie par la caméra

Pour obtenir un spectre des signaux lumineux, il faut sommer les réponses pixels sur la dimension spatiale. On obtient ainsi l'intensité du signal en fonction de la longueur d'onde.

II.3.4 Le photomultiplicateur

Nous pouvons également détecter les signaux sur un photomultiplicateur de type Philips XP2020Q placé devant la fente de sortie du spectromètre. Il permet de recueillir des signaux lumineux, de les amplifier et de les convertir en signaux électriques. Ce photomultiplicateur est alimenté par un générateur haute tension de voltage variable permettant une amplification variable. Il présente un temps de montée de 1 ns. Sa réponse spectrale est optimale de 350 à 850 nm (Figure II-13). Il a été utilisé lors de mesures LII et de CRDS à 532 nm.

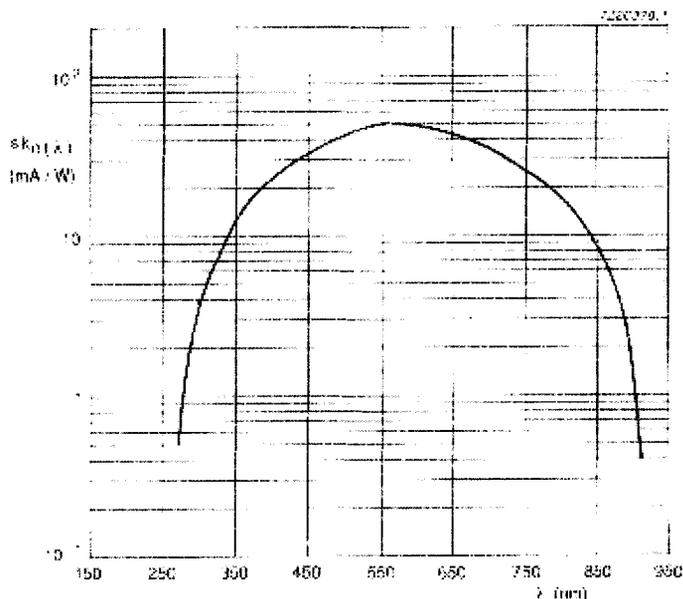


Figure II-13 : Réponse spectrale du photomultiplicateur

Un oscilloscope numérique effectue l'acquisition temporelle de la réponse électrique du PhotoMultiplicateur (PM) et permet d'obtenir l'évolution de l'intensité d'un signal en fonction du temps.

II.3.5 Les photodiodes

Nous disposons de deux photodiodes identiques (Hamamatsu, S1722-02). Ces photodiodes (temps de montée de 2 ns) sont bien adaptées à des dispositifs utilisant des lasers pulsés. Elles ont une réponse spectrale satisfaisante de 200 à 1100 nm (Figure II-14).

La première photodiode permet la visualisation du pulse laser sur l'oscilloscope. Elle déclenche l'acquisition de la réponse d'un autre appareil de détection (PM, porte caméra) par l'oscilloscope.

L'autre photodiode a été utilisée pour mesurer l'absorption du faisceau laser continu par la flamme lors de mesures par extinction à 632 nm et pour les mesures par CRDS à 1064 nm (PM non sensible à cette longueur d'onde).

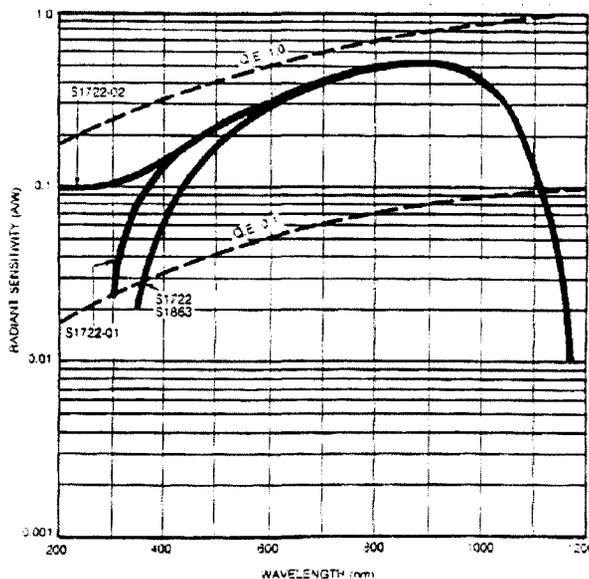


Figure II-14 : Réponse spectrale de la photodiode

II.3.6 L'oscilloscope

Nous avons utilisé deux oscilloscopes numériques sont de la marque Tektronix. Le premier est un modèle DSA (1 GHz, fréquence d'échantillonnage maximale : 1 Géchantillon / s) le second est un TDS 654 C (500 MHz, fréquence d'échantillonnage maximale : 5 Géchantillon / s).

L'oscilloscope permet la visualisation des différentes traces au cours du temps (porte caméra, signal PM et photodiode) ainsi que leur enregistrement.

Les différentes traces enregistrées peuvent être transférées sur un ordinateur grâce à une connexion RS 232 pour le DSA et une connexion IEEE pour le TDS 654 C. On peut également transférer en temps réel les signaux de l'oscilloscope sur l'ordinateur.

II.4 Dispositifs annexes

Nous décrivons ici des dispositifs expérimentaux utilisés pour calibrer les fractions volumiques par extinction et CRDS et pour effectuer des prélèvements thermophorétiques afin d'obtenir des clichés de particules de suies par microscopie électronique.

II.4.1 Dispositif d'extinction

Lors du calibrage des fractions volumiques par extinction, nous avons utilisé un laser He-Ne continu de 1 mW. Le faisceau est focalisé dans le brûleur avec une lentille plano-convexe (diamètre = 25 mm, focale = 500 nm). Une lame de renvoi (1 %) permet d'éclairer la photodiode 1 afin de suivre les fluctuations temporelles de l'intensité du faisceau laser. Le signal issu de cette photodiode est amplifié d'un facteur 2000.

La deuxième photodiode mesure l'intensité du faisceau en sortie du brûleur.

Un chopper constitué d'un disque cranté rotatif permet de transformer le signal continu du laser en signal pulsé à une fréquence de 2 kHz. Cela permet l'observation par alternance de l'émission de la flamme avec ou sans émission laser.

Le chopper et la deuxième photodiode sont reliés à un lock-in qui sépare les deux types d'émission et amplifie le signal laser (Figure II-15).

On peut récupérer les signaux des deux photodiodes sur l'oscilloscope (impédance 1 M Ω) puis transférer les données sur l'ordinateur. On obtient ainsi les signaux pour différentes positions dans le brûleur et on peut mesurer l'absorption du signal.

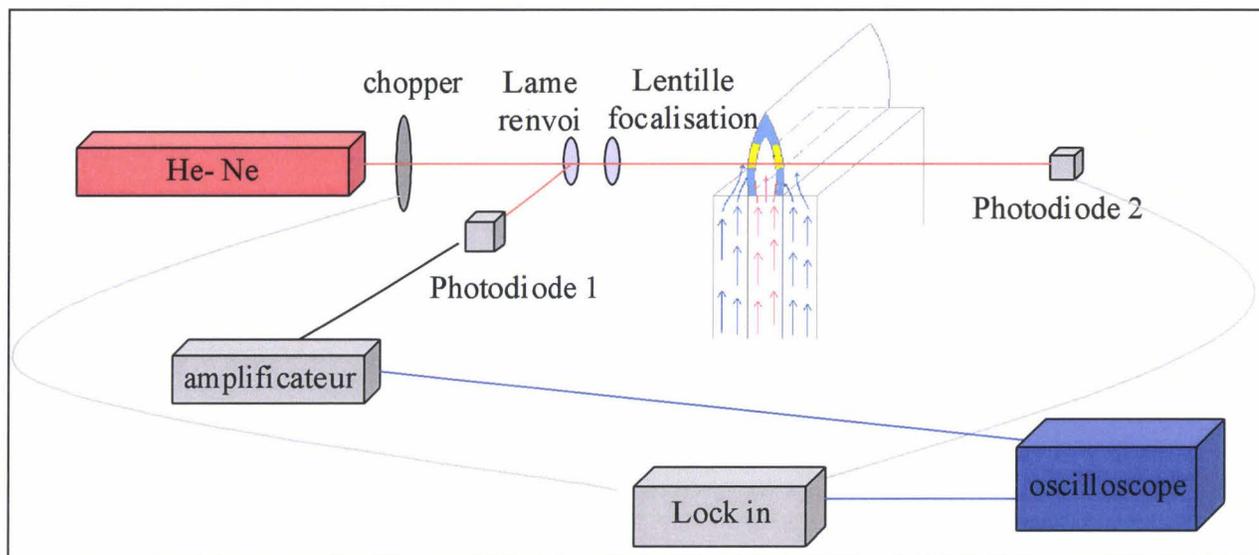


Figure II-15 : Dispositif d'extinction

II.4.2 Dispositif CRDS

Pour les mesures CRDS sur les suies, nous avons utilisé le laser YAG (1064 nm) ou le faisceau doublé (532 nm). Le faisceau est injecté dans une cavité composée de deux miroirs de réflectivité 99,6 % pour les miroirs à 532 nm et 99,996 % pour les miroirs à 1064 nm.

Le faisceau est mis en forme par un télescope constitué de deux lentilles convergentes et d'un diaphragme avant d'être injecté dans la cavité CRDS. Par calcul, on montre que la section du laser injecté dans la cavité est constante à 2 % près le long de la flamme (3 cm) placée au centre de la cavité. Le brûleur est placé au centre de la cavité. Les distances entre les optiques sont calculées pour optimiser la qualité du signal [Mercier, 2000].

Le principe du CRDS reposant sur l'évolution du temps de vie du signal en fonction du milieu traversé, on étudie l'évolution temporelle du signal grâce à un système de détection adapté (PM ou photodiode) et un oscilloscope.

Le signal lumineux sortant de la cavité est récolté sur le photomultiplicateur placé derrière le deuxième miroir de la cavité lors de mesures à 532 nm (Figure II-16). On suit l'évolution de la l'intensité lumineuse en fonction du temps sur l'oscilloscope.

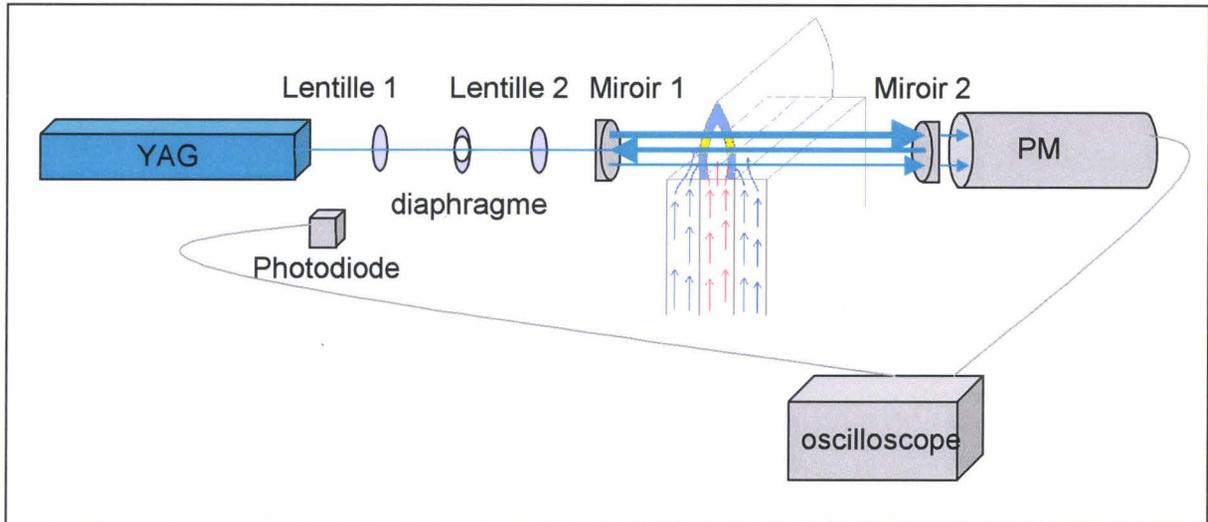


Figure II-16: Dispositif expérimental du CRDS à 532 nm

Ne disposant pas de photomultiplicateur sensible à 1064 nm, Dans le cas d'une excitation à 1064 nm, nous avons donc utilisé une photodiode S 1722-02. Sa réponse s'est avérée satisfaisante mais l'utilisation d'un amplificateur permet d'obtenir un meilleur signal.

La surface de la photodiode étant petite, nous avons placé une lentille de focale courte (10 cm) entre la photodiode et le deuxième miroir afin d'enregistrer la totalité des modes transmis par la cavité. Le signal est recueilli sur l'oscilloscope.

Dans les deux cas, un programme permet l'acquisition des signaux sur ordinateur et le traitement des données afin de calculer les temps de vie des signaux en temps réel.

II.4.3 Prélèvements thermophorétiques

Nous nous sommes inspirés des travaux de Megaridis pour monter ce dispositif expérimental (Figure II-17) [Megaridis, 1987]. Nous avons réalisé des prélèvements de suies dans les flammes au moyen d'une sonde thermophorétique. Cette sonde se déplace très rapidement dans la flamme (≈ 1 m/s) pour permettre aux suies de se coller sur une grille de microscopie (grille Microscopy Sciences, diamètre 3 mm, maillage 200 mesh avec recouvrement d'une fine couche de carbone).

La sonde est fixée sur un vérin pneumatique (Joucomatic) de course 3 cm commandé par un système électronique permettant de faire varier le temps de résidence de la sonde dans la flamme. La conception et la fabrication de ce système ont été réalisées au laboratoire. Le

vérin est alimenté par de l'air comprimé à 8 bars. Cette pression permet d'atteindre les vitesses maximales d'utilisation du vérin.

Les vitesses de déplacement et les temps de résidence dans la flamme sont mesurées grâce à un système mécanique composé d'une plaque, comportant une succession de barres équidistantes et solidaire du mouvement de la sonde, associée à un photocoupleur et relié à un oscilloscope.

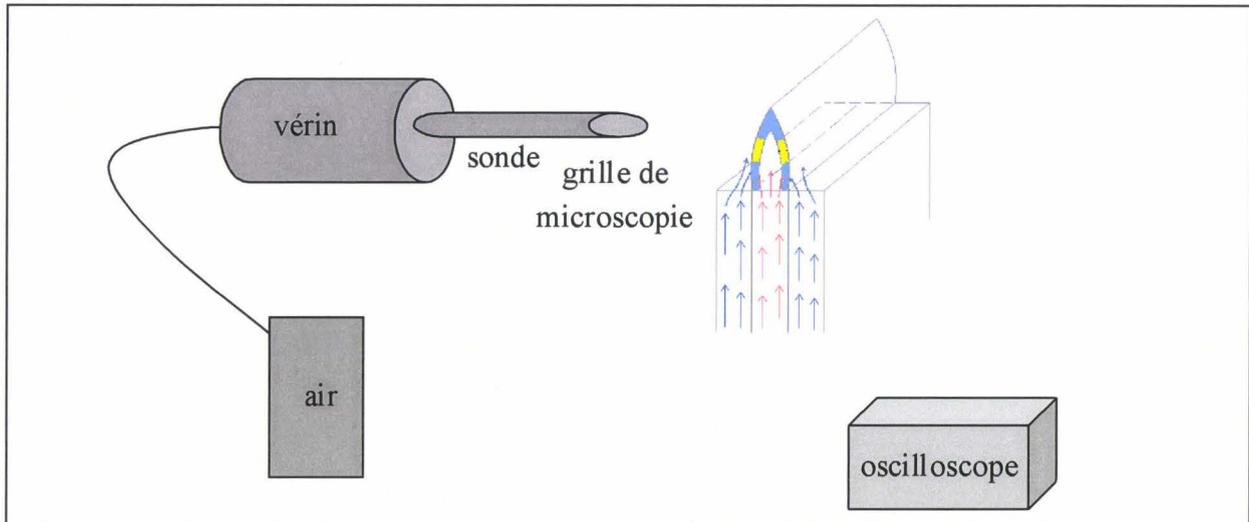


Figure II-17 : Dispositif expérimental de prélèvement thermophorétique

On peut ainsi récupérer des particules de suies à différents endroits de la flamme et les analyser par microscopie électronique. Les clichés permettent de mesurer les tailles de particules.

II.5 Conclusion

Nous disposons d'un ensemble de dispositifs expérimentaux permettant de mettre en place différentes techniques de mesure dans les flammes. Les différents dispositifs présentés dans ce chapitre permettent de faire des mesures de fractions molaires d'espèces majoritaires et de température par Diffusion Raman / Rayleigh, des mesures de concentrations absolues de radicaux par Fluorescence Induite par Laser et de grandeurs relatives aux suies par LII comme la fraction volumique et le diamètre des particules. Les dispositifs d'extinction et de CRDS sont utilisés pour calibrer les fractions volumiques, et les prélèvements thermophorétiques permettent de valider les mesures de taille de particules obtenues par LII.

CHAPITRE III

Dosage des espèces gazeuses

CHAPITRE III : Dosage des espèces gazeuses

Les techniques de dosages d'espèces gazeuses présentées dans ce chapitre reposent sur l'interaction entre un rayonnement laser et un milieu moléculaire. La diffusion élastique de la lumière (diffusion Rayleigh) est proportionnelle à la densité des espèces diffusantes. Elle sera exploitée dans ce travail pour la détermination de la température. Cette diffusion s'accompagne également d'un effet Raman sur l'ensemble du milieu. Les déplacements spectraux Raman (spectres vibrationnels) permettent d'identifier et de doser sélectivement les molécules. Dans les systèmes en combustion, leur potentialité s'est avérée intéressante pour réaliser simultanément et instantanément des mesures de température et de concentration d'espèces majoritaires.

La Fluorescence Induite par Laser, quant à elle, est liée à un phénomène d'émission lumineuse induite par une excitation laser résonnante. La fluorescence induite par laser (FIL) est très utilisée en combustion. Elle est sélective, dispose d'une grande sensibilité et permet de doser des espèces intermédiaires comme les radicaux.

Le but du travail présenté dans ce chapitre est d'adapter ces techniques dans un milieu hostile : une flamme contenant des suies. En effet, leur présence entraîne l'apparition d'un fond lumineux parasite dû à l'incandescence des suies (LII) qui rend l'obtention des signaux issus des molécules plus délicate.

III.1 Dosage des espèces majoritaires par Spectrométrie Raman

Nous étudions les propriétés particulières de polarisation de certaines transitions pour utiliser la diffusion Raman / Rayleigh afin de doser les espèces majoritaires telles que N_2 , O_2 , CH_4 , H_2O et CO_2 et la température dans des flammes contenant des suies.

III.1.1 Description de la diffusion Raman et Rayleigh spontanée

III.1.1.1 Présentation générale

Avant de présenter les processus d'interaction mis en jeu dans la diffusion Raman, rappelons que l'énergie d'une molécule est quantifiée. Elle se décompose sous la forme :

$$E_{\text{molécule}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$$

Elle est caractérisée par des nombres quantiques (par exemple vibrationnel V , rotationnel J). Un niveau d'énergie d'une molécule correspond à une valeur spécifique de son énergie et de ses nombres quantiques (Figure III-1).

On associe à chaque niveau électronique des niveaux vibrationnels et à chaque niveau vibrationnel des niveaux rotationnels.

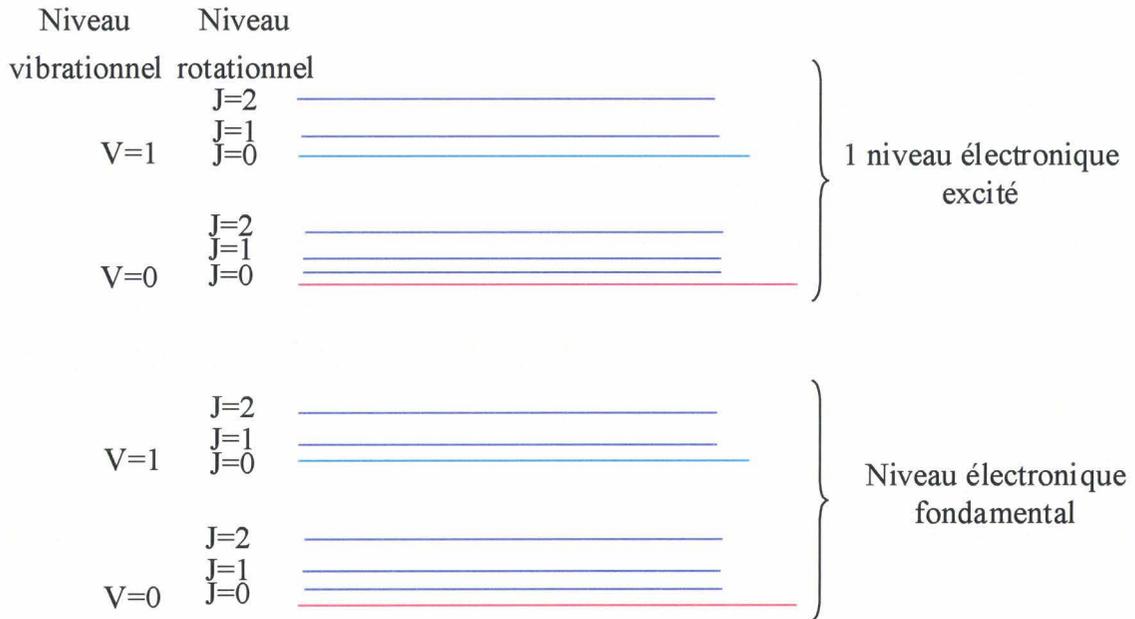


Figure III-1 : Schéma des niveaux énergétiques d'une molécule

Les énergies requises pour passer d'un niveau à un autre dépendent de la transition considérée :

$$\Delta E_{\text{électronique}} > \Delta E_{\text{vibrationnelle}} > \Delta E_{\text{rotationnelle}}$$

La spectrométrie Raman consiste à étudier les molécules à travers l'observation de la diffusion de la lumière causée par des transitions moléculaires d'origine vibrationnelle et éventuellement rotationnelle. Lorsque l'on focalise un faisceau lumineux intense dans un milieu gazeux, la plupart des photons sont transmis, certains sont absorbés et une faible partie est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Les photons diffusés à une longueur d'onde différente de celle du faisceau d'excitation correspondent à l'effet Raman (moins d'un millièème des photons diffusés). Sa faible intensité limite l'utilisation de la technique Raman à la détection des espèces présentes en grande quantité dans les flammes : les espèces

majoritaires. Les photons diffusés à la même longueur d'onde que les photons incidents correspondent à la diffusion Rayleigh.

III.1.1.2 Approche mécanique

Cette approche permet de décrire et de prévoir le phénomène de diffusion Raman en se basant sur les propriétés physiques des ondes. Un rayonnement électromagnétique (type laser, par exemple) de fréquence ν comporte un champ magnétique et un champ électrique de même fréquence. Celui-ci peut interagir avec tout mouvement moléculaire en faisant intervenir une variation de l'état de polarisation électrique de cette molécule.

Quand la fréquence de l'onde électromagnétique ν_0 est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, on n'observe pas de phénomène d'absorption mais un phénomène de diffusion lié à la polarisabilité moléculaire (faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit sous l'effet d'un champ électrique).

La diffusion peut se présenter sous la forme d'un choc élastique ou inélastique. L'interaction donne lieu respectivement à des signaux de même fréquence que le rayonnement correspondant (diffusion Rayleigh) et de fréquence inférieure ($\nu_0 - \nu$) et supérieure ($\nu_0 + \nu$) qui sont respectivement les diffusions Stokes et anti-Stokes. Ces considérations décrivent bien la réalité physique du phénomène mais n'expliquent pas la différence d'intensité obtenue expérimentalement entre les raies Stokes et Anti-Stokes [Baron, 1986].

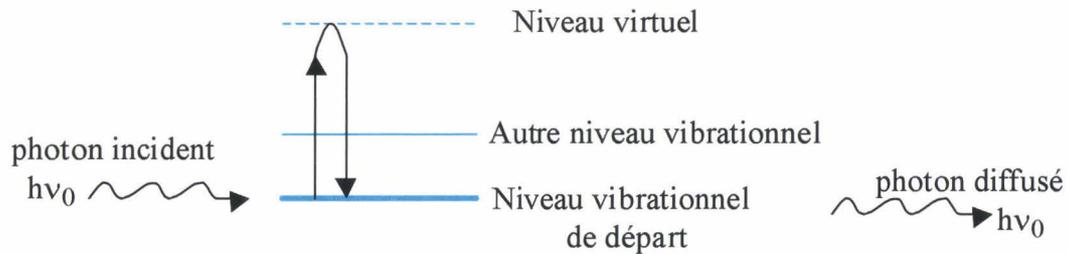
III.1.1.3 Approche quantique

Les états énergétiques d'une molécule sont quantifiés et définis par des valeurs discrètes d'énergie. Une molécule dans son état électronique fondamental, est dans un certain état énergétique discret, correspondant à un niveau vibrationnel donné. Chaque niveau est repéré par une valeur entière du nombre quantique de vibration v . Ces niveaux de vibration contiennent eux-mêmes des niveaux de rotations repérés par le nombre quantique de rotation (Figure III-1).

Lorsque l'on expose un échantillon à un rayon lumineux monochromatique intense, il se produit différentes interactions entre les photons de ce faisceau et les molécules de l'échantillon. Lorsque le rayonnement a une énergie très grande par rapport à celle requise

pour une transition vibrationnelle, la molécule est portée vers un état virtuel et sa relaxation se fait vers un état réel associé à un niveau vibrationnel réel :

- Si l'état énergétique de la molécule et le niveau vibrationnel sont les mêmes qu'avant l'excitation, le photon réémis aura la même longueur d'onde que le rayonnement : c'est la diffusion Rayleigh.



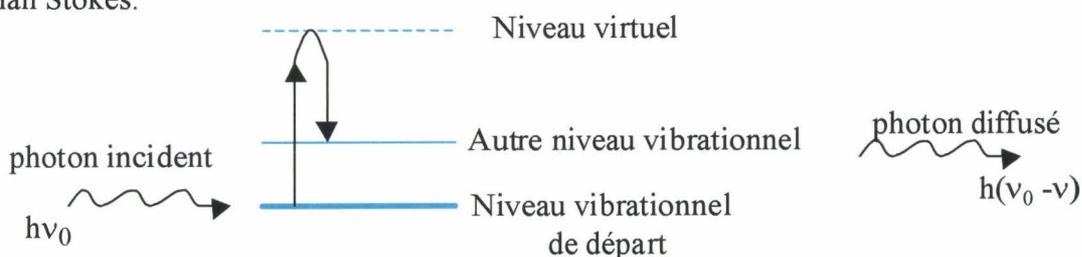
- Si le niveau vibrationnel (et / ou rotationnel) est différent du niveau de départ, la molécule est dans un état énergétique différent de celui de départ. Le photon réémis a une énergie différente de celle du photon de départ. La différence correspond à l'énergie d'une transition entre des niveaux d'énergie rotationnels et vibrationnels de la molécule.

Pour une transition d'un niveau d'énergie $E(v, J)$ vers un niveau d'énergie $E(v', J')$, on peut écrire :

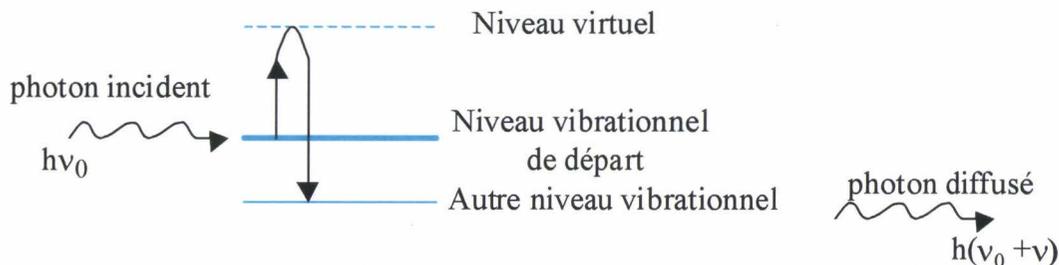
$$h \nu = E(v', J') - E(v, J) = \Delta E \quad \text{équation III-1}$$

où ν est la fréquence du photon émis (ou absorbé) lors de cette transition. C'est la fréquence de rovibration.

Quand la transition entraîne un gain d'énergie de la molécule, le niveau vibrationnel final est supérieur au niveau de départ. Le photon diffusé aura une fréquence inférieure à celle de départ car il a perdu l'énergie nécessaire pour passer sur le niveau v . On a une transition Raman Stokes.



S'il y a perte d'énergie de la molécule, c'est une transition Raman Anti-Stokes. Le niveau vibrationnel final est inférieur au niveau de départ, le photon gagne de l'énergie et a donc une fréquence supérieure à celle du rayonnement.



La diffusion Raman fait apparaître des raies de part et d'autre de la longueur d'onde d'excitation. Lors de la diffusion Stokes, on part du niveau le plus bas possible (état fondamental) donc le plus peuplé selon la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann, en supposant l'équilibre thermodynamique. Cette diffusion est donc plus intense que la diffusion Anti-Stokes.

Dans un milieu contenant différentes espèces, on verra les raies Raman Stokes et Anti-Stokes caractéristiques de chaque molécule. Les nombres d'ondes ou fréquences de vibration relatives à une fréquence laser donnée sont calculables et répertoriées dans la littérature [Eckbreth, 1988].

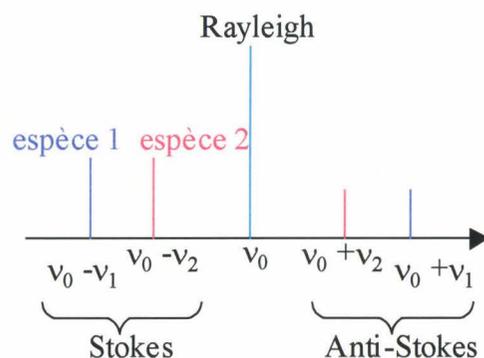


Figure III-2 : Schéma de raies Raman

III.1.1.4 Notion de polarisation

Les molécules sont classées dans différents groupes de symétrie selon leur géométrie.

Le dénombrement des modes « normaux » de vibration permet de préciser la polarisation de chaque raie. Si un mode est polarisé, la diffusion Raman des raies polarisées aura la même polarisation que la source d'excitation (vecteur champ électrique identique). Dans le cas d'une excitation par un faisceau laser, le vecteur champ électrique est dans une direction définie (l'axe z, par exemple Figure III-3). Une raie correspondant à un mode polarisé gardera la direction du vecteur champ électrique du faisceau laser, ici, l'axe z. Dans le cas d'un mode dépolarisé, le vecteur champ électrique n'aura pas une direction privilégiée.

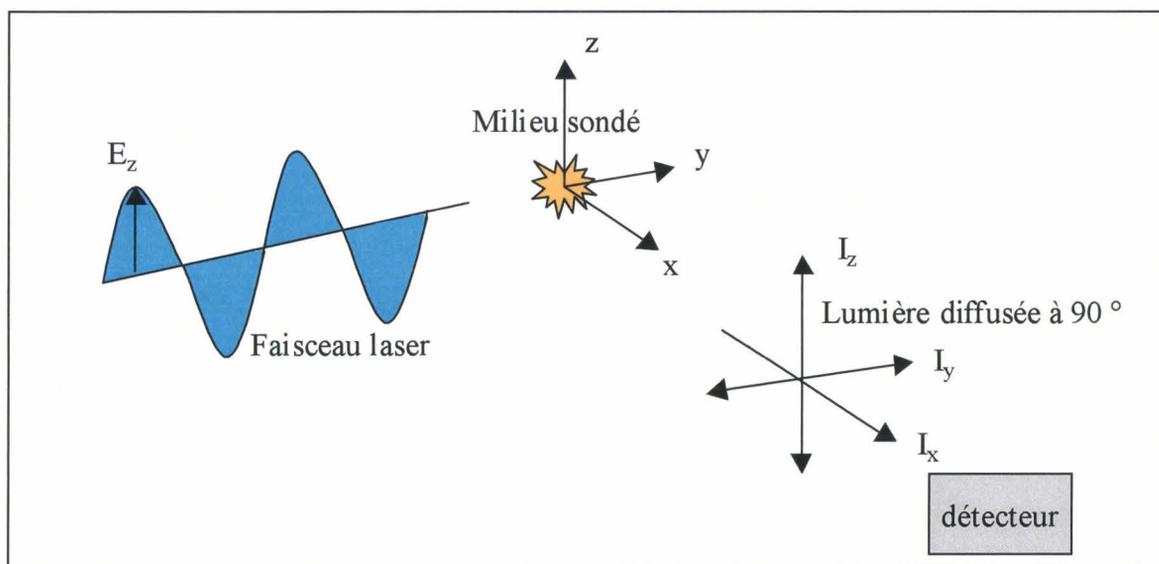


Figure III-3 : Polarisation de la lumière

Nous verrons dans le paragraphe suivant que cet effet de polarisation est mis à profit pour différencier des signaux Raman polarisés d'autres signaux lumineux parasites non polarisés.

III.1.2 Utilisation de la diffusion Raman dans des flammes

III.1.2.1 Intensité de la diffusion Raman

La mesure de l'intensité du signal d'une raie Raman donnée permet d'obtenir la fraction molaire de l'espèce mesurée. En effet, on exprime l'intensité du signal Raman selon :

$$I_{\text{ram},i} = K \cdot \Omega \cdot V \cdot \sigma_{\text{ram},i} \cdot N_i(\nu) \cdot I \quad \text{équation III-2}$$

avec $I_{\text{ram},i}$: puissance du signal mesuré (W)

K : efficacité de détection du système (sans dimension)

$N_i(v)$: densité de population dans le niveau vibrationnel initial de la molécule i (m^{-3})

$\sigma_{\text{ram},i}$: section efficace de la molécule i ($\text{m}^2 \cdot \text{Sr}^{-1}$) = $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ram},i}$

Ω : angle solide de détection (Sr)

I : irradiance du faisceau laser ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)

V : volume de mesure (m^3)

Il existe une relation entre $N_i(v)$ et N_i (nommée population totale) [Eckbreth, 1988] :

$$N_i(v) = N_i \cdot e^{\left(\frac{-hv}{kT} \right)} \cdot \left(1 - e^{\frac{-hv}{kT}} \right) \quad \text{équation III-3}$$

avec T : température vibrationnelle (K)

v : nombre quantique vibrationnel (sans dimension)

h : constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

ν : fréquence vibrationnelle du niveau vibrationnel considéré (s^{-1})

k : constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

L'intensité d'une raie Raman est directement proportionnelle à la population de l'espèce considérée et fonction de la température. Pour mesurer la fraction molaire des espèces, il faut donc mesurer également la température et considérer la loi des gaz parfaits (cf paragraphe III.1.2.4).

III.1.2.2 Effet de la température

Lors d'une variation de température, on observe des modifications des profils des raies Raman. Cela est dû à une modification de la population des molécules dans les différents états vibrationnels [Herzberg, 1963].

La population dans chaque état vibrationnel est proportionnelle au facteur de Boltzmann. A basse température, le peuplement des niveaux vibrationnels supérieurs ($v \neq 0$) est négligeable par rapport au niveau le plus bas ($v = 0$). La raie Raman Stokes est uniquement composée de la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$. Une élévation de la température entraîne un peuplement des niveaux supérieurs. Lors de la diffusion des photons d'énergie $h\nu_0$, on peut observer les transitions $v = 1 \rightarrow v = 2$, $v = 2 \rightarrow v = 3$ (Figure III-5), on a apparition de « bandes chaudes », ce qui donne la forme suivante à la raie Raman Stokes (Figure III-4).

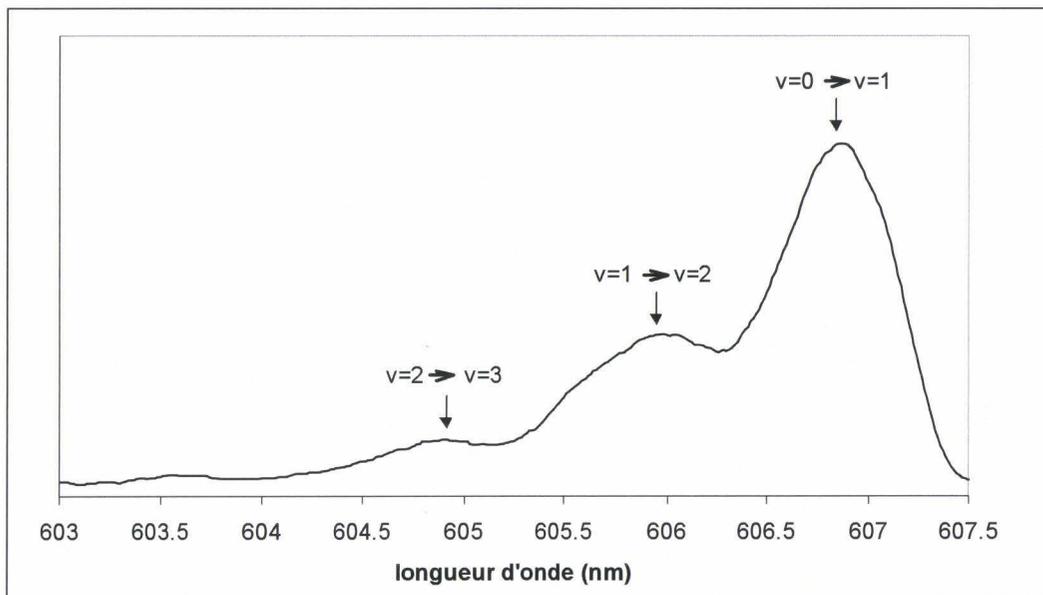


Figure III-4: Forme de la raie Stokes à température élevée (azote)

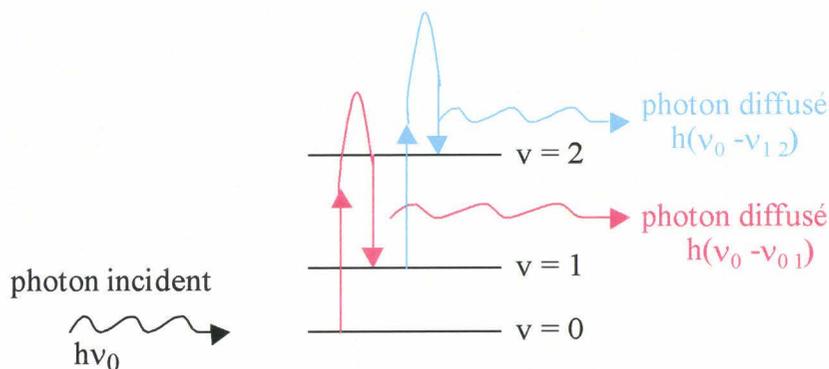


Figure III-5 : Description quantique de la formation des bandes chaudes

Le rapport des intensités intégrées (aires Φ) respectives des différentes bandes chaudes par rapport à la bande fondamentale permet d'accéder à la température de vibration de l'espèce considérée [Laurendeau, 1988].

$$\frac{\Phi_{1 \rightarrow 2}}{\Phi_{0 \rightarrow 1}} = [(v=1) + 1] \exp\left(-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}\right) \quad \text{équation III-4}$$

Le plus souvent, on utilise les bandes chaudes de l'azote pour faire des mesures de température. Cette méthode de mesure de la température est cependant peu précise.

Si cette évolution des profils Raman avec la température semble être intéressante pour réaliser des mesures de température, elle peut rendre les mesures de fractions molaires plus délicates. En effet, la diffusion Raman dans un état vibrationnel v est proportionnelle au facteur $(1+v)$ [Lapp, 1977]. Il faudra donc faire intervenir une correction en température pour réaliser des mesures correctes de fractions molaires et choisir judicieusement la bande spectrale observée (effet de bandes chaudes).

III.1.2.3 Interférence avec les suies et les HAP

Lors de l'interaction entre un faisceau laser intense et une flamme, il y a compétition entre différents phénomènes. L'Incandescence Induite par Laser (LII) des suies et la fluorescence des HAP sont des signaux lumineux spectralement larges (visible – proche Infra Rouge) qui s'additionnent à la diffusion Raman en présence de suies. La séparation de ces signaux est indispensable pour réaliser des mesures de fractions molaires dans une flamme contenant des suies. L'Incandescence Induite par Laser et la fluorescence des HAP sont des interactions rayonnement - matière dépolarisées. Par contre, la diffusion de certains modes de vibrations Raman est fortement polarisée.

Une lame de polarisation, placée sur le trajet du faisceau laser avant sa focalisation, permet de fixer la direction de polarisation du faisceau laser (cf II.2.2.2).

De même, le spectrographe possède son plan de polarisation propre (vertical dans notre configuration). Il se comporte comme un analyseur, c'est à dire qu'il transmet la lumière polarisée verticalement entrant par la fente d'entrée. Ainsi, lorsque le faisceau laser est polarisé verticalement, on observe la diffusion Raman, l'Incandescence et la fluorescence des

HAP. En polarisation horizontale du laser, on n'observe que l'Incandescence et la fluorescence des HAP. Par soustraction des signaux en polarisation horizontale aux signaux en polarisation verticale, on peut extraire les raies Raman polarisées afin de calculer des fractions molaires dans des flammes contenant des suies. La Figure III-6 présente ces signaux dans le cas d'un profil de diffusion Raman de N_2 en présence de suies.

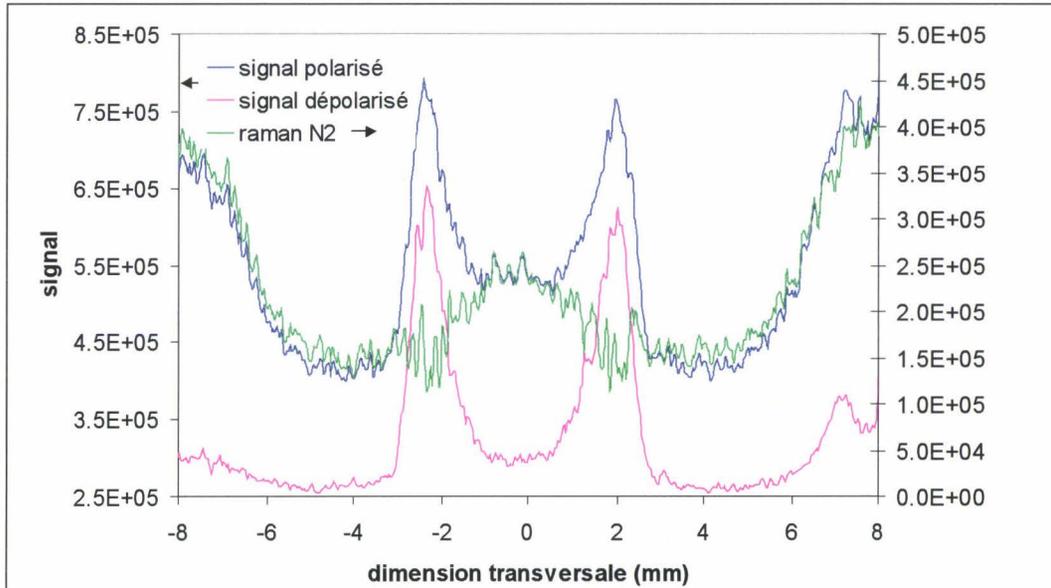


Figure III-6 : Exemple de profils en faisceau polarisé et dépolarisé

Peu d'études utilisant les propriétés de polarisation des raies Raman ont été réalisées dans des flammes contenant des suies. Ces mesures sont généralement réalisées dans l'UV à 248 nm ([Grünefeld, 1995], [Brockhinke, 1998]). L'avantage d'utiliser des longueurs d'onde courtes est d'augmenter les signaux Raman (proportionnels à $1/\lambda^4$). Cependant, l'utilisation d'une excitation à 248 nm entraîne l'apparition de signaux de fluorescence de OH et O_2 .

Une excitation à 355 nm permet l'étude par diffusion Raman de flammes contenant des suies en limitant leur interférence (faible dans cette gamme de longueurs d'onde) [Rabenstein, 1998].

Dans le visible, l'excitation à 532 nm permet de limiter l'interférence des HAP (qui diminue avec la longueur d'onde) mais on observe les signaux Raman dans une zone spectrale où le LII devient important. De plus, les appareils de détection ont un meilleur rendement dans cette gamme.

Des comparaisons ont été réalisées sur des excitations dans le visible (532 nm) et l'UV (248 nm) [Osborne, 2000]. Voici un tableau présentant les avantages et inconvénients des différentes excitations :

signal	Fluorescence des HAP	LII	Fluorescence d'autres espèces	Raies Raman
évolution de l'intensité avec la longueur d'onde	↘	↗	↘	↘

Nous avons choisi une excitation à 532 nm afin de pouvoir observer à la fois les espèces majoritaires, les suies et les HAP.

III.1.2.4 Détermination des fractions molaires

Des mesures quantitatives de fractions molaires par diffusion Raman nécessitent beaucoup de précautions.

Pour une espèce i donnée, d'après la loi des gaz parfaits, on peut écrire :

$$P_i \cdot V = N_i \cdot R \cdot T \quad \text{équation III-5}$$

avec P_i : pression partielle de i

N_i : nombre de mole de i dans le volume V sondé par le laser ($N_i = \sum_v N_i(v)$)

Si on considère le même volume (représenté par la zone sondée par le faisceau laser) ne contenant que l'espèce i à la température T_0 (gaz pur à la température ambiante) :

$$P_{i,0} \cdot V = N_{i,0} \cdot R \cdot T_0 \quad \text{équation III-6}$$

avec $P_{i,0} = P_{\text{totale}}$: pression atmosphérique

T_0 : température ambiante

Le rapport de ces équations donne:

$$\frac{P_i}{P_{i,0}} = \frac{N_i \cdot T}{N_{i,0} \cdot T_0} \quad \text{équation III-7}$$

Etant donné que la flamme étudiée est à pression atmosphérique, $\frac{P_i}{P_{\text{totale}}} = \frac{P_i}{P_{i,0}} = x_i$ donc :

$$x_i = \frac{N_i \cdot T}{N_{i,0} \cdot T_0} \quad \text{équation III-8}$$

avec x_i : fraction molaire de i

D'après Eckbreth [Eckbreth, 1988], l'intensité du signal Raman polarisé dans une direction (ici Oz) de toutes les molécules diffusantes s'écrit :

$$I_{zz} \propto \sum_v (v+1) \cdot N_v = \frac{N}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad \text{équation III-9}$$

Nous avons appliqué à l'ensemble des espèces étudiées la théorie considérée pour les molécules diatomiques. Pour plus de précision, il est possible de prendre en compte une théorie plus complexe pour CH_4 , H_2O et CO_2 [Cheng, 1991]. Notons que cette correction aurait un effet uniquement à haute température.

Lorsque l'on considère le signal Raman $I_{\text{ram},i,T}$ de l'espèce i à la température T , on a :

$$I_{zz} = I_{\text{ram},i,T} \quad \text{et} \quad N = N_i$$

donc $N_i \propto I_{\text{ram},i,T} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)$ d'après l'équation V-7.

et

$$x_i = \frac{\left[I_{\text{ram},i,T} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \right]}{\left[I_{\text{ram},i_{\text{pur}},T_0} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT_0}} \right) \right]} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \text{équation III-10}$$

avec $I_{\text{ram},i_{\text{pur}},T_0}$ le signal Raman de i pur à T_0 (condition de calibrage)

Pour $T_0 \cong 298 \text{ K}$, $e^{-\frac{h\nu}{kT_0}} \ll 1$, l'équation III.10 se simplifie :

$$x_i = \frac{\left[I_{\text{ram},i,T} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \right]}{I_{\text{ram},i_{\text{pur}},T_0}} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \text{équation III-11}$$

Il est possible d'estimer les fractions molaires à partir des signaux Raman enregistrés dans une flamme et dans des gaz purs à la température ambiante ([Brockhincke, 1995], [Brockhincke, 1995 b]). La connaissance de la température des gaz est cependant nécessaire. Pour cela, il existe deux solutions facilement accessibles dans nos conditions expérimentales. On peut déterminer la température par Rayleigh (cf III.1.3.3) mais également par diffusion Raman (cf III.1.2.5). Dans ce travail, l'estimation de la température par diffusion Rayleigh ou Raman est réalisée en considérant :

$$T_{\text{translationnelle}}^{\text{Rayleigh}} = T_{\text{vibrationnelle}}^{\text{Raman}} = T_{\text{rotationnelle}}$$

III.1.2.5 Mesure de la température des gaz par diffusion Raman

Si on considère que l'on peut obtenir l'intensité de la diffusion Raman des espèces majoritaires dans la flamme et que l'on estime que les concentrations des espèces minoritaires sont négligeables, on a $\sum_i x_i = 1$.

On a alors

$$\left(\sum_i \frac{\left[I_{\text{ram},i,T} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \right]}{I_{\text{ram},i_{\text{pur}},T_0}} \cdot \frac{T}{T_0} \right) = 1 \quad \text{équation III-12}$$

La seule inconnue est la température T que l'on peut déterminer rapidement grâce à un calcul itératif.

III.1.3 Utilisation de la diffusion Rayleigh

La diffusion Rayleigh est beaucoup plus intense que la diffusion Raman (sections efficaces Rayleigh $\approx 10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{Sr}^{-1}$, Raman $\approx 10^{-30} \text{ cm}^2 \cdot \text{Sr}^{-1}$).

III.1.3.1 Intensité de la diffusion Rayleigh

Comme il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le rayonnement, le signal Rayleigh n'est pas spécifique à une espèce mais est représentatif de l'ensemble des espèces présentes dans le milieu sondé. Ainsi, il permet de mesurer la population totale ou la température de translation dans certaines conditions expérimentales appropriées [Eckbreth, 1988].

L'intensité du signal Rayleigh peut s'exprimer par :

$$I_{\text{ray}} = K \cdot I \cdot V \cdot \Omega \cdot N_T \cdot \sigma_{\text{ray,eff}} \quad \text{équation III-13}$$

avec : I_{ray} : puissance du signal mesuré (W)

K : efficacité de détection du système (sans dimension)

N_T : nombre de molécule dans l'élément de volume sondé à la température T (m^{-3})

$\sigma_{\text{ray,eff}}$: section efficace effective du mélange gazeux ($\text{m}^2 \cdot \text{Sr}^{-1}$) = $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ray,eff}}$

I : irradiance du faisceau laser ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)

V : volume de mesure (m^3)

$$\sigma_{\text{ray,eff}} = \sum_i x_i \sigma_{\text{ray},i} \quad \text{équation III-14}$$

avec : x_i : fraction molaire de i

$$\sigma_{\text{ray},i} : \text{section efficace de diffusion Rayleigh de l'espèce } i = \left(\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega} \right)_{\text{ray},i}$$

$$\sigma_{\text{ray},i} = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{n_i - 1}{N_0} \right)^4 \quad \text{équation III-15}$$

avec λ_0 : longueur d'onde d'excitation

n_i : indice de réfraction du gaz dans les conditions STP (standard de température et pression)

N_0 : nombre de densité dans les conditions STP = $2,69 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ [Eckbreth, 1988]

On considère ici que les sections efficaces Rayleigh sont indépendantes de la température.

Finalement, le signal Rayleigh dépend de la température et de la composition du milieu gazeux.

III.1.3.2 Limite Rayleigh / Mie

Dans un milieu contenant uniquement des espèces gazeuses ou des particules très petites ($2\pi r < \lambda$), on observe la diffusion Rayleigh.

En présence de particules plus grosses, on observe un autre phénomène qui vient perturber fortement la diffusion Rayleigh : il s'agit de la diffusion de Mie. Elle est de 10^{10} à 10^{20} fois plus intense que la diffusion Rayleigh. Il semble donc impossible de réaliser des mesures quantitatives dans un milieu pollué par les poussières ou des particules de suies.

Certaines études portent cependant sur des mesures de température par Rayleigh filtrée ([Yalin, 1999], [Hoffman, 1996]). Elles sont basées sur la différence de comportement entre les gaz et les particules qui ne se déplacent pas de la même façon (effet Doppler). Les gaz

vont émettre un signal spectralement plus large que les particules. En filtrant le centre du pic, parasité par la présence des particules, il est possible de retrouver le signal Rayleigh des gaz et d'obtenir la température.

Dans nos conditions, nous utiliserons donc le signal Rayleigh pour mesurer la température en absence de particules et la diffusion de Mie nous servira à localiser les suies dans les flammes en absence de LII (cf III.2).

III.1.3.3 Mesure de température par Rayleigh

Soient deux milieux diffusants de même volume et à même pression :

- l'air à température T_0 (1)
- une zone de la flamme à température T (2)

(dans nos conditions expérimentales, le volume est le volume sondé par le faisceau laser et la pression est la pression atmosphérique), on a :

$$\left. \begin{aligned} I_{\text{ray},T_0,1} &= K \cdot I \cdot V \cdot \Omega \cdot N_{T_0} \cdot \sigma_{\text{ray,eff},1} \\ I_{\text{ray},T,2} &= K \cdot I \cdot V \cdot \Omega \cdot N_T \cdot \sigma_{\text{ray,eff},2} \end{aligned} \right\} \frac{I_{\text{ray},T,2}}{I_{\text{ray},T_0,1}} = \frac{N_T \cdot \sigma_{\text{ray,eff},2}}{N_{T_0} \cdot \sigma_{\text{ray,eff},1}}$$

équation III-16

D'après la loi des gaz parfaits :

$$\left. \begin{aligned} P \cdot V &= N_T \cdot R \cdot T \\ P \cdot V &= N_{T_0} \cdot R \cdot T_0 \end{aligned} \right\} \frac{N_T}{N_{T_0}} = \frac{T_0}{T}$$

équation III-17

ainsi :

$$T = T_0 \frac{I_{\text{ray},T_0,1} \sigma_{\text{ray,eff},2}}{I_{\text{ray},T,2} \sigma_{\text{ray,eff},1}}$$

équation III-18

Il faut donc connaître la composition des mélanges gazeux (1 et 2) pour obtenir la température par Rayleigh. Certains déterminent la composition des gaz dans la flamme par modélisation [Dibble, 1987], d'autres se placent dans des conditions de combustion menant à de faibles variations de sections efficace [Eckbreth, 1988]. Nous avons choisi de mesurer expérimentalement les fractions molaires par diffusion Raman ([Nooren, 2000][Brockhinke, 1995]).

III.1.4 Devenir des techniques Raman /Rayleigh

La diffusion Raman et la diffusion Rayleigh pour réaliser des mesures quantitatives dans les flammes furent utilisées dès 1977. Eckbreth [Eckbreth, 1977] et Lapp [Lapp, 1977], entre autres, présentent la potentialité de ces techniques mais également leurs limitations (signal faible, nombreuses interférences). L'évolution des lasers et des systèmes de détection a permis de rendre ces techniques encore intéressantes actuellement pour des mesures simultanées de concentrations et de températures. Elles permettent des études de flammes turbulentes par mono-coups (nappe) et détection par PM ou une (voire plusieurs) caméra et sont souvent couplées à d'autres techniques telle que la fluorescence ([Barlow, 1994], [Nooren, 2000]). Certaines mesures ont également été réalisées dans des moteurs ([Miles, 1999] [Wehrmeyer, 2000]). On assiste aussi au développement de dispositifs expérimentaux de plus en plus complexes composés de plusieurs lasers et caméras (ou photomultiplicateurs) afin de recueillir le maximum d'informations. Le principal problème reste cependant l'interférence avec d'autres signaux issus des HAP ([Nooren, 2000], [Dibble, 1987] et /ou des suies ([Masri, 1987], [Rabenstein, 1998]). Certains essaient de mesurer et de soustraire ces signaux et d'autres, plus rarement, utilisent les propriétés de polarisation ([Grünefeld, 1995], [Wehrmeyer, 2000]). L'avantage principal des techniques de diffusion Raman / Rayleigh est qu'elles restent les seules méthodes non intrusives à fournir simultanément autant de données.

III.1.5 Dispositif expérimental

III.1.5.1 Descriptif

Le dispositif expérimental a été détaillé dans le chapitre II. Voici un récapitulatif des conditions de détection des signaux Raman et Rayleigh :

- une excitation à 532 nm (laser YAG) à 30 mJ/pulse en polarisation verticale ou horizontale par rapport à la fente d'entrée du spectrographe. Ce faisceau est focalisé perpendiculairement aux fentes du brûleur.
- une détection à 90° par rapport au faisceau laser. Un filtre diélectrique à 1 % de transmission à 532 nm est placé devant le spectrographe. Une caméra CCD intensifiée placée dans le plan focal du spectromètre, permet d'obtenir une image 1D-spectrale (Figure III-7).

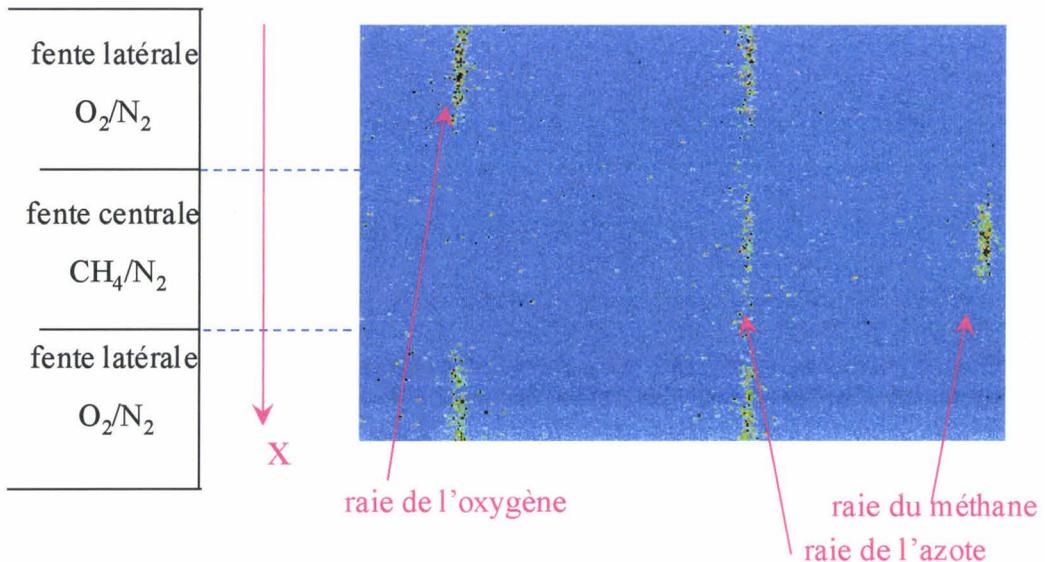


Figure III-7 : Image Raman

Nous avons enregistré les profils des cinq espèces majoritaires présentes dans les flammes à 20 et 40 % : N₂ (607 nm), O₂ (580 nm), CH₄ (630 nm), CO₂ (590 nm) et H₂O (660 nm) ainsi que le profil de la diffusion Rayleigh. Les largeurs spectrales sont choisies pour collecter les bandes chaudes à haute température. Aucun chevauchement des raies des différentes espèces n'est observable. Les raies choisies sont des raies totalement polarisées.

III.1.5.2 Calibrage

Le calcul des fractions molaires des espèces est réalisé à partir des intensités des raies Raman $I_{\text{ram},i,\text{pur},T_0}$ dans les flammes. Pour cela, nous avons recueilli les signaux Raman

nécessaires au calibrage de N_2 , O_2 , CH_4 et CO_2 en envoyant le gaz pur à travers les fentes du brûleur à température ambiante.

Il nous a été impossible de réaliser le calibrage de l'eau étant données les difficultés expérimentales liées à la recondensation pour obtenir une quantité suffisante de vapeur d'eau sans gouttelettes et les problèmes de détérioration des optiques. Nous avons donc utilisé un point de référence de température calculée par CRDS sur OH dans la flamme 20 % lors d'une étude précédente [Mercier, 1999] ainsi que nos mesures Raman à cet endroit de la flamme pour recalculer le coefficient de réponse de l'eau vapeur pure (à partir de l'équation III-10).

III.1.5.3 Mesures de fractions molaires

La mesure des fractions molaires nécessite la connaissance des profils Raman des espèces, du signal de calibrage dans le gaz pur, des données spectroscopiques des espèces (fréquence de vibration, section efficace) et de la température.

Nous avons considéré des raies totalement polarisées. Cela permet de soustraire les signaux parasites liés aux suies en réalisant des mesures de profils avec une polarisation verticale et horizontale. Le profil de l'intensité laser est pris en compte à partir du profil de la diffusion Rayleigh dans l'air.

Un programme réalisé sur le logiciel Mathcad permet d'obtenir les profils de fractions molaires et de température Raman à partir des équations présentées précédemment selon la procédure suivante :

- Initialisation du programme par l'estimation de la température Rayleigh :

$$T = T_0 \frac{I_{\text{ray}, T_0, 1}}{I_{\text{ray}, T, 2}}$$

- Détermination de la température Raman exacte pour avoir $\sum_i x_i = 1$

(résolution de l'équation III.10)

- Détermination des x_i à partir de l'équation III. 9
- Calcul de la température Rayleigh corrigée de la composition des gaz dans la flamme (équation III.16). Cette température est aussi appelée température Rayleigh pondérée (sous-entendu des fractions molaires)

La Figure III-8 présente les profils de fractions molaires et de température calculées. On obtient à chaque hauteur les concentrations des espèces majoritaires et la température par Raman ou Rayleigh. On peut remarquer que la température Raman semble plus affectée par le bruit. Cela peut s'expliquer par le fait qu'elle résulte directement du calcul des différentes fractions molaires et dépend donc des erreurs commises sur chaque espèce alors que les mesures Rayleigh sont seulement pondérées par les fractions molaires. On constate également que la température Raman est inférieure à la température Rayleigh. Notons que l'on ne considère que cinq espèces majoritaires et que l'on suppose négligeable la quantité de CO, par exemple.

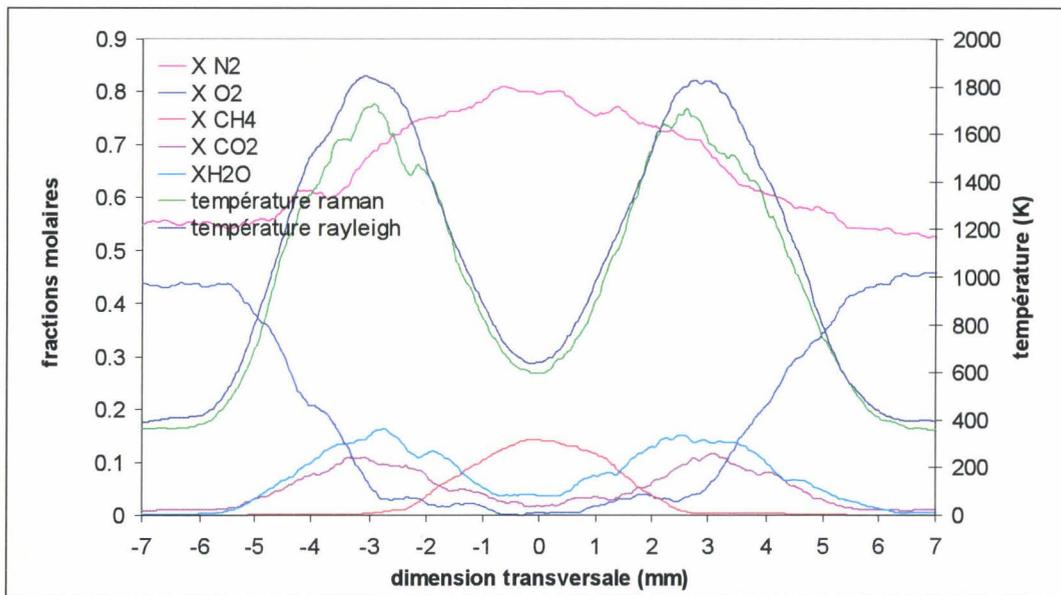


Figure III-8 : Profils calculés en absence de suies (flamme 20 %, 3 mm)

Dans les zones où les suies sont présentes, la température Rayleigh peut être faussée par la diffusion des particules. L'utilisation de la température Raman semble plus correcte dans ces zones en estimant que la quantité de suies est négligeable par rapport aux espèces considérées. Si la quantité de suie devient importante, il faudrait, en toute rigueur, corriger le volume de mesure dans le calcul des fractions molaires à partir des fractions volumiques de suie. Il reste cependant intéressant de comparer les mesures de température Raman et Rayleigh dans une zone contenant des suies (identifiées par LII) pour étudier leur influence (Figure III-9). On peut observer des différences entre les profils de température par Raman et Rayleigh mais dans une zone où les suies sont absentes, elles ne semblent donc pas influencer ces mesures car la quantité et la taille des suies sont faibles (cf chapitre VI).

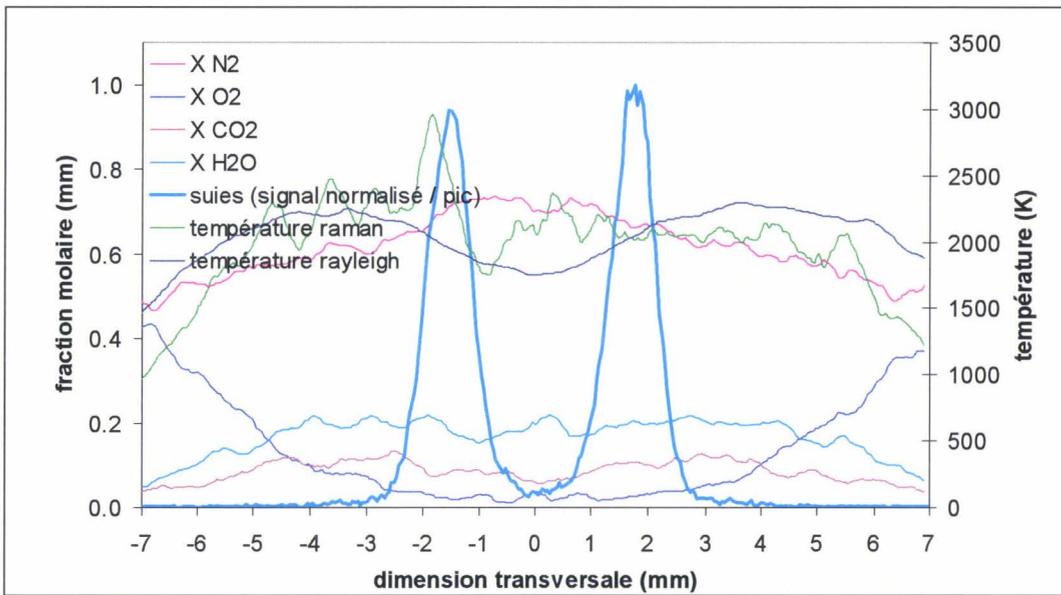


Figure III-9 : Profils calculés en présence de suies (flamme 40 %, 10 mm)

L'erreur commise sur les mesures de fractions molaires et les températures est délicate à estimer. En effet, les sources d'erreur expérimentales sont multiples :

- le rapport bruit / signal des signaux de calibrage et des signaux de mesure ($\pm 5\%$), ce rapport augmente en présence de suies et lorsque le signal est faible ($\pm 20\%$)
- l'incertitude sur la mesure de température permettant de calibrer l'eau ($\pm 100\text{ K}$ induisant une incertitude de $\pm 30\%$ sur le coefficient de réponse de l'eau)
- l'utilisation de l'hypothèse $\sum_i x_i = 1$ dans l'algorithme de calcul des fractions molaires et de la température.

On observe des fluctuations de $\pm 10\%$ en moyenne sur les profils de fractions molaires. Les fluctuations sur la température Rayleigh sont de l'ordre de $\pm 2\%$ et de $\pm 20\%$ sur la température Raman.

III.1.6 Résultats

Nous avons réalisé des profils dans les flammes à 20 et 40 % de méthane. Des mesures et des résultats comparables réalisés par prélèvements et thermocouples ont été présentés par Smyth [Smyth, 1985] dans le même brûleur. De plus, une comparaison de l'évolution de la fraction molaire du méthane au centre de la flamme 20 % obtenue par diffusion Raman et par Chromatographie en Phase Gaz réalisée au laboratoire montre un bon accord entre les résultats obtenus, ce qui valide la méthode basée sur la diffusion Raman / Rayleigh.

De manière à avoir une représentation claire de l'évolution des concentrations des différentes espèces et de la température, nous avons choisi de représenter les profils sous forme d'images reconstituées : l'axe des x représentant la dimension transversale, l'axe des y la hauteur et l'échelle de couleur la variation de concentration (ou de température). Nous disposons de données à chaque millimètre dans la flamme ce qui permet de reconstituer une image par interpolation linéaire entre chaque hauteur connue grâce au logiciel Matlab. La Figure III-10 présente les données dont nous disposons pour le méthane dans la flamme 20 % et la Figure III-11 montre l'image obtenue grâce au traitement sous Matlab. Nous n'avons pas présenté le profil à 1 mm car des problèmes de diffusion sur le brûleur ont faussé la mesure de la diffusion Rayleigh. Sur l'image, nous avons utilisé le même profil à 1 et 2 mm. De la même façon, nous obtenons les images des fractions molaires de N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O et la température (Annexe VI).

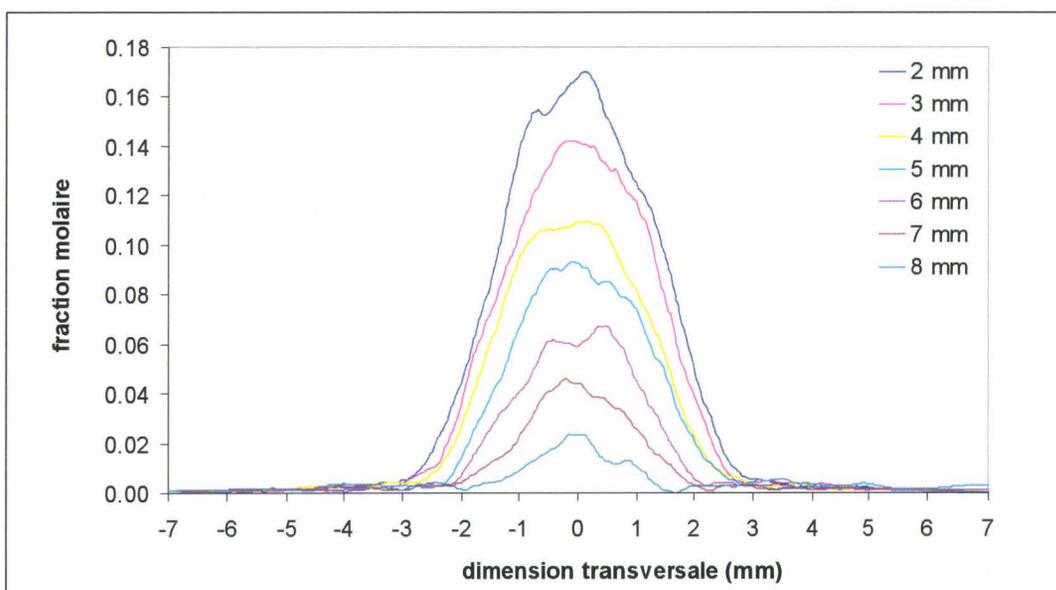


Figure III-10 : Profils du méthane dans la flamme 20 %

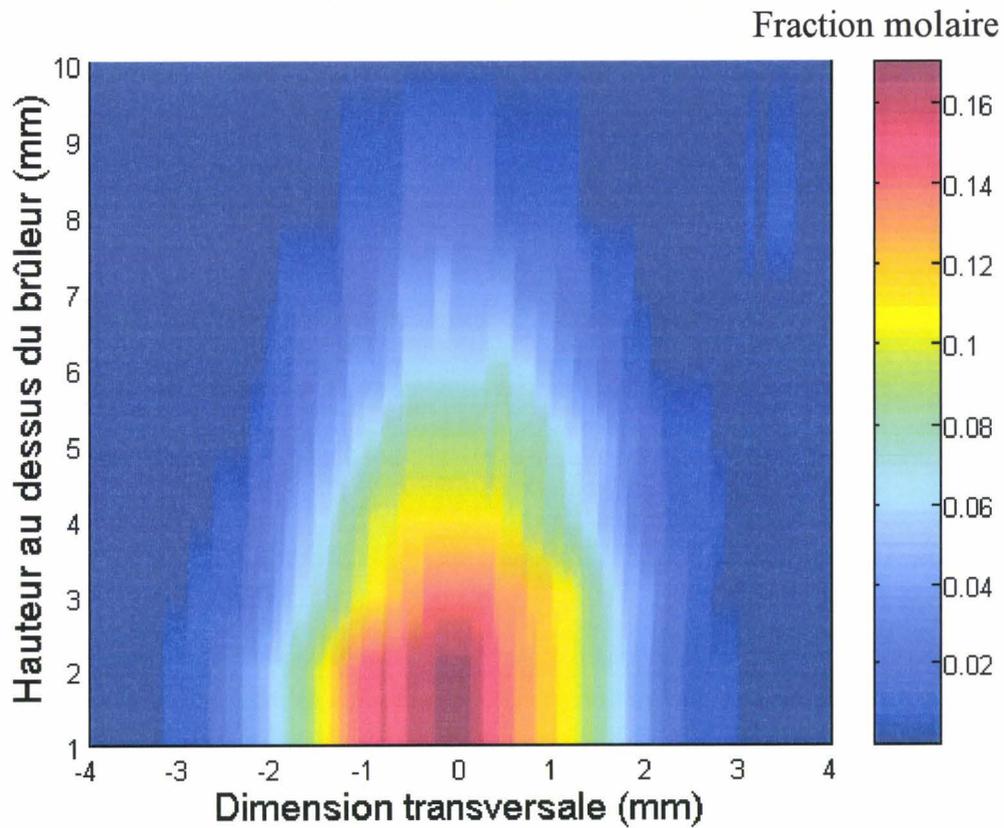


Figure III-11 : Image reconstituée du méthane dans la flamme 20 %

La Figure III-12 présente les résultats dans la flamme 40 % contenant des suies.

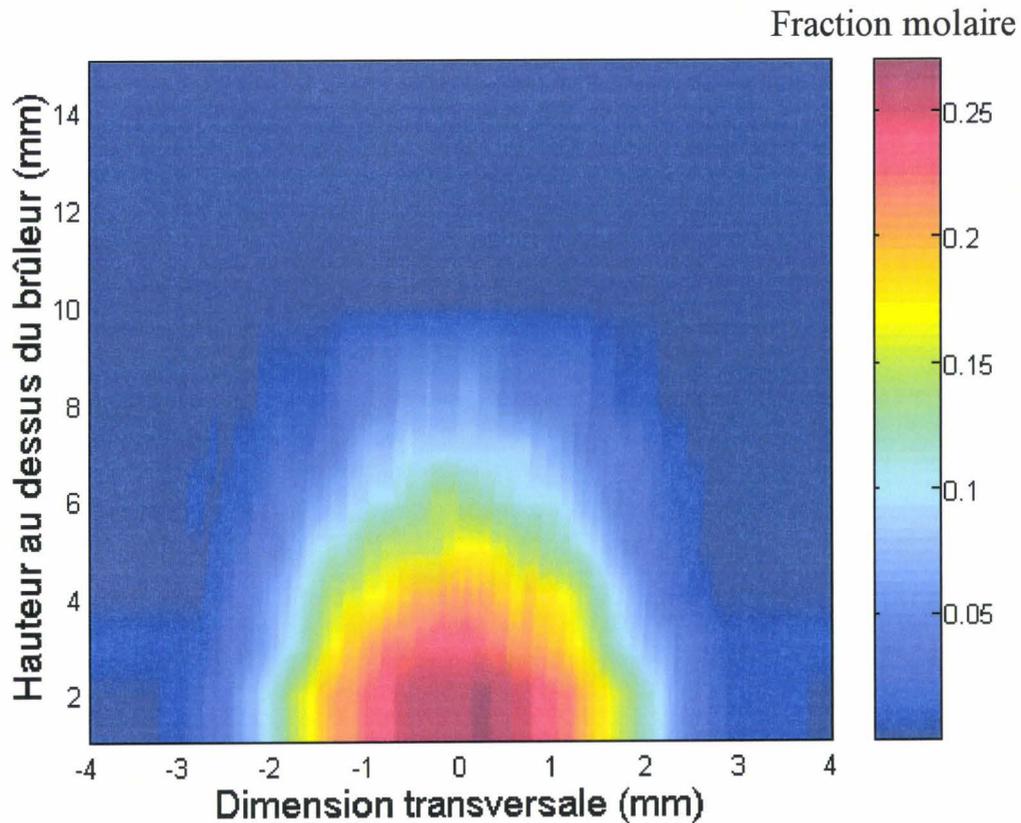


Figure III-12 : Image reconstituée du méthane dans la flamme 40 %

III.2 Dosage de radicaux par fluorescence induite par laser

Afin de doser des espèces minoritaires telles que les radicaux OH et CH, espèces très réactives dans les flammes, il est nécessaire d'utiliser une technique plus sensible que la diffusion Raman. Nous avons utilisé la Fluorescence Induite par Laser, dont la sensibilité et la sélectivité, permettent de mesurer des niveaux de concentrations très faible (ppm). Elle est liée à un phénomène d'excitation électronique. Elle est généralement collectée dans un domaine spectral décalé par rapport à la longueur d'onde excitatrice du laser. Cela permet de s'affranchir ou de limiter les problèmes de diffusion (Rayleigh et Mie). Cependant, dans des flammes suitées, ce décalage est parfois insuffisant (exemple : excitation / détection du radical CH dans la bande A-X (0-0)) et les mesures sont entachées d'une contribution parasite due à la diffusion mais aussi à l'émission (continue) très intense des suies.

Nous présentons les mesures réalisées par FIL sur les radicaux OH et CH. Dans les deux cas, nous avons sélectionné un schéma d'excitation / détection compatible avec le dosage de ces radicaux dans les flammes suitées.

III.2.1 Théorie

III.2.1.1 Principe

L'absorption d'un rayonnement laser accordé sur une transition rovibronique d'une espèce la conduit sur un état électronique supérieur. La relaxation de cette espèce vers un état d'énergie inférieur s'accompagne d'un rayonnement émis spontanément. La molécule peut relaxer sur des niveaux rotationnels ou vibrationnels différents de ceux de départ, les photons réémis par fluorescence n'ont alors pas la même longueur d'onde que celle du laser excitateur. L'analyse du spectre de fluorescence permet d'obtenir des informations sur la molécule ou le radical étudié. La FIL est une technique facile à mettre en œuvre. Cependant, l'obtention de mesures quantitatives (concentrations d'espèces, température) est assez délicate car elle nécessite de prendre en compte les autres processus de désexcitation concurrents de l'émission spontanée notamment les processus collisionnels [Kohse-Hoinghaus, 1994].

III.2.1.2 Schéma à deux niveaux

Un modèle simplifié permet de rendre compte des processus intervenant lors de l'interaction rayonnement – matière générant la FIL. Il est basé sur l'utilisation d'un schéma à deux niveaux d'énergie, chacun correspondant à un état rovibronique spécifique de l'espèce (Figure III-13).

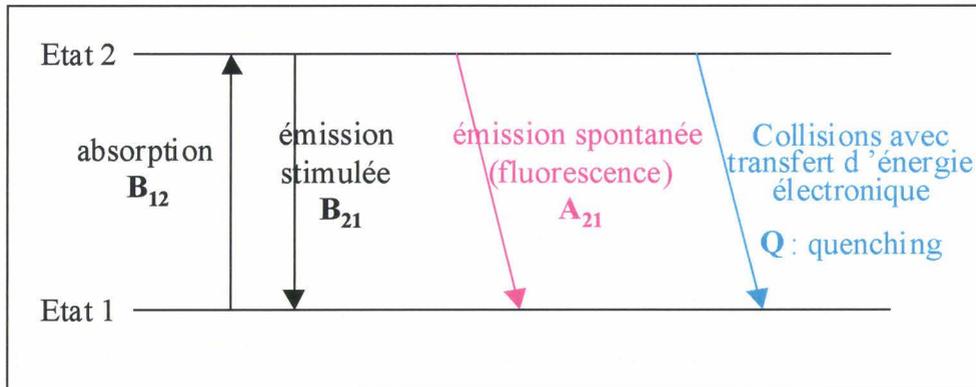


Figure III-13: Schéma à deux niveaux

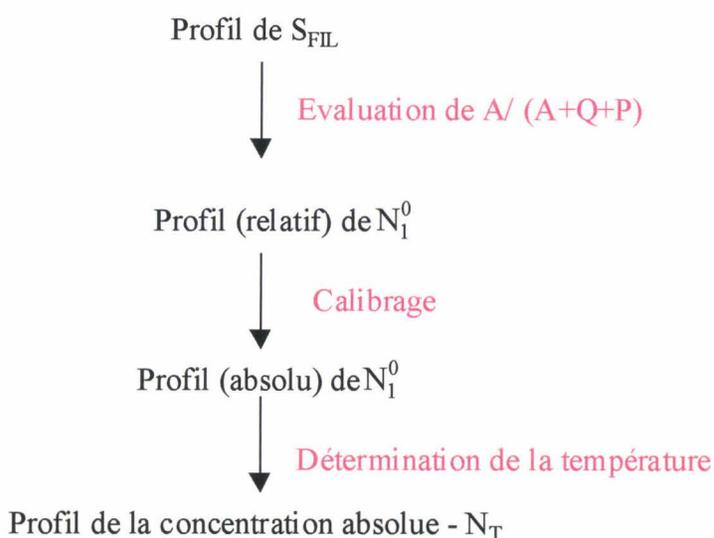
On peut montrer que le signal de fluorescence en régime stationnaire et pour un régime linéaire d'excitation s'exprime sous la forme [Eckbreth, 1988]:

$$S_{\text{FIL}} = G \cdot N_1^0 \cdot B_{12} \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q + P} \cdot V \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot E_L \quad \text{équation III-19}$$

en considérant N_1^0 la population (m^{-3}) du niveau rovibrationnel (1) de l'état initial 1, B_{12} le coefficient d'Einstein d'absorption, A_{21} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence), Q le taux de quenching, P le taux de prédissociation, V le volume de mesure, Ω l'angle solide de détection, E_L la densité spectrale de l'énergie laser et G le gain du système de détection.

La concentration totale de l'espèce N_T est déduite de la population rotationnelle N_1^0 à partir de la loi de Boltzmann $N_T = N_1^0 / F_B(T)$ où $F_B(T)$ est le facteur de Boltzmann de l'espèce considérée.

La détermination de la concentration absolue d'une espèce par FIL nécessite donc plusieurs étapes:



Le rendement quantique de fluorescence $A/(A+Q+P)$ peut être mesuré à basse pression car la durée de vie de la fluorescence est alors très supérieure à celle de l'impulsion laser. L'utilisation d'impulsions de quelques picosecondes permet d'accéder à des mesures de quenching dans des flammes à pression atmosphérique [Köllner, 1990]. Toutefois, la spectroscopie picoseconde est peu développée et on a davantage recours au calcul approché du taux de quenching à partir des sections efficaces de collision tabulées dans la littérature, sous réserve de connaître la composition des espèces majoritaires présentes aux différentes positions de la flamme.

Pour le calibrage en valeur absolue, des mesures par diffusion Rayleigh permettent d'estimer les paramètres liés au dispositif [Luque, 1996]. Toutefois, une détermination de N_1^0 par une technique directe (absorption laser ou CRDS) est préférable.

L'obtention de la concentration totale de l'espèce nécessite le calcul du facteur de Boltzmann. Afin de minimiser l'influence de la température, on sélectionne un niveau quantique initial caractérisé par un facteur de Boltzmann peu sensible aux variations de température observables dans une flamme.

De manière à faciliter la compréhension des spectres présentés dans les paragraphes suivants, la nomenclature utilisée pour décrire les différents niveaux et transitions électroniques est décrite en Annexe II.

III.2.2 Dispositif expérimental

III.2.2.1 Descriptif

Le dispositif expérimental est similaire à celui utilisé pour les mesures par diffusion Raman ou LII. La différence principale est l'utilisation d'un laser à colorant pompé par le YAG. Nous utilisons la caméra pour détecter les signaux de FIL et le photomultiplicateur relié à l'oscilloscope pour réaliser des spectres d'excitation. Un programme d'acquisition permet l'obtention en temps réel de spectres. Le laser traverse le brûleur en son centre perpendiculairement aux fentes pour mesurer les profils d'espèces. On choisit une énergie laser faible ($< 1 \mu\text{J}$) afin de réaliser des mesures en régime linéaire d'excitation. Les optiques de détection utilisées (deux lentilles de focale 200 mm) imposent un grandissement de 1.

III.2.2.2 Spectre d'excitation

La réalisation d'un spectre d'excitation consiste à recueillir les photons de fluorescence émis dans une certaine gamme spectrale lors du balayage en longueur d'onde du laser (cf exemple paragraphe VI.4.2, Figure III-21). L'étude de ces spectres permet de localiser les raies d'interférences et de sélectionner la raie optimale pour effectuer des mesures de concentration.

La bande passante spectrale de collection est déterminée par l'ouverture de la fente de sortie du spectromètre. On visualise les signaux sur l'oscilloscope à chaque instant et l'ensemble des données est transféré sur l'ordinateur.

III.2.2.3 Profils

Lorsque les conditions d'excitation et de détection sont choisies, on peut réaliser les profils de population des espèces étudiées. Le principe est le même que par diffusion Raman ou LII, le flux de photons est spectralement dispersé par le spectrographe et collecté par la caméra. Le profil de concentration de l'espèce est ensuite réalisé en sommant le signal de fluorescence selon la largeur spectrale de fluorescence adéquate.

III.2.3 Fluorescence sur OH

III.2.3.1 Pourquoi OH ?

L'étude du radical OH est très importante en combustion. Ce radical est caractéristique des zones d'oxydation et il permet de définir la zone réactive de la flamme (en complément de CH). Il intervient dans les processus d'oxydation et donc de destruction de polluants comme les suies et les HAP. D'autre part, son abondance permet de réaliser des mesures de température rotationnelle à partir de l'analyse des spectres d'excitation de OH.

Des mesures de OH dans les flammes sont largement relatées notamment dans un brûleur Wolfhard-Parker ([Smyth, 1990], [Haudiquert, 1996]). Les travaux d'Haudiquert s'intègrent dans une étude expérimentale et numérique de l'oxydation des suies. Des mesures du signal de fluorescence de OH selon les deux axes du brûleur (transversal et longitudinal) donnent accès au coefficient d'absorption de OH. Associées à des mesures de température, elles permettent d'accéder aux fractions molaires de OH. Les mesures de concentrations absolues de OH réalisées par Smyth sont obtenues par combinaison de la FIL et de l'absorption. Ces mesures de OH s'inscrivent dans le cadre d'une étude exhaustive menée sur un brûleur à fentes [Norton, 1993].

III.2.3.2 Excitation et détection

Le radical OH est généralement excité selon la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (A-X)$. Haudiquert choisit une excitation de la raie $Q_1(6)$ dans le système A-X (1-0) à 283 nm. La détection des transitions (0-0) et (1-1) s'effectue autour de 310 nm. Smyth sonde la raie $P_1(9)$ de la transition A-X (1-0) à 286 nm, la détection est réalisée selon la bande (1-1) à 314 nm. L'intérêt de ce schéma d'excitation est qu'il minimise l'influence du trapping (réabsorption des photons de fluorescence). Par contre, l'absorption des raies d'excitation est importante et l'atténuation de l'énergie laser dans la flamme doit être prise en compte.

Nous avons opté pour l'excitation d'une raie très faiblement absorbante $^S R_{21}(6)$ dans le système A-X (0-0) à 304 nm. Nous verrons par la suite que dans cette même gamme spectrale, il est possible de sonder le radical CH dans le système C-X (0-0).

La fluorescence de OH est collectée sur la bande (0-0) (branches R, P et Q) entre 305 et 315 nm. On réalise un profil en résonance avec la raie de OH et un profil hors résonance en

décalant légèrement la longueur d'onde du laser pour ne plus exciter OH. La soustraction des deux profils permet d'obtenir le profil de fluorescence du radical OH.

La fluorescence de OH en provenance de l'état $v'=0$ est davantage sujette aux effets de trapping que celle issue de l'état $v'=1$ mais nous verrons que la comparaison des profils obtenus par FIL et par CRDS (technique d'absorption, indépendante du trapping) montrent un bon accord. Nous pourrions donc considérer que le phénomène de trapping dans nos conditions expérimentales affecte peu l'évolution des profils par FIL.

Notons que la population du niveau sondé est abondante ce qui permet l'obtention d'un bon rapport signal/bruit et que le niveau rotationnel sondé est peu sensible aux variations de température dans le domaine où OH se forme (1200 à 2000 K) (cf III.2.3.3).

La Figure III-14 représente le spectre d'excitation théorique de OH calculé grâce à un logiciel de simulation de spectres : LIFBASE [Luque, 1998].

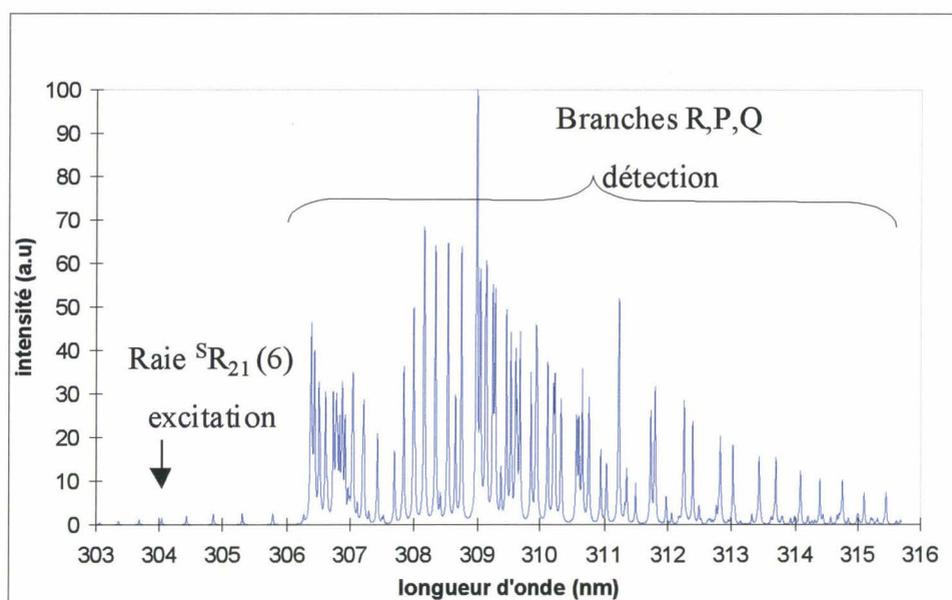


Figure III-14 : Spectre d'excitation du radical OH calculé (LIFBASE) à $T = 1800$ K

On constate que la raie sélectionnée est parfaitement isolée et bien séparée des branches P, Q, R collectées pour la mesure de fluorescence de OH. Il en découle que cette mesure n'est pas affectée par la diffusion Rayleigh ou la diffusion de Mie.

La Figure III-15 est une image 1D-spectrale réalisée dans une flamme contenant beaucoup de suies. On peut observer les diffusions Rayleigh et Mie à 304 nm. La diffusion de Mie nous sert à localiser les suies. Le signal de fluorescence indique la présence de OH.

Aucune interférence des suies sur le signal de OH n'est visible. Les HAP, localisés à proximité des suies (entre les pics) ne semblent pas émettre de fluorescence. En effet, le faisceau laser est trop peu intense pour induire l'incandescence des suies ou la fluorescence des HAP. Certains auteurs mentionnent la présence de fluorescence des HAP dans cette gamme de longueur d'onde pour des énergies plus élevées ([Vander Wal, 1997], [Osborne, 2000], [Böhm, 2001]).

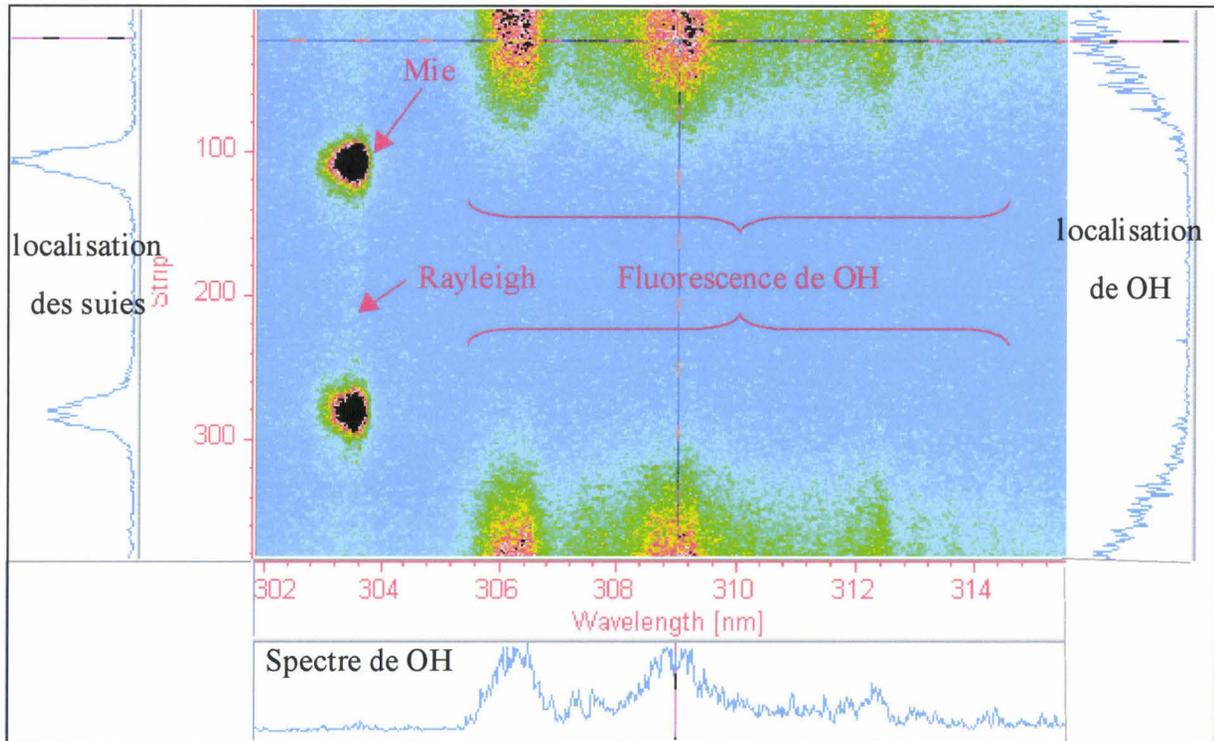


Figure III-15 : Image de fluorescence de OH dans une flamme avec suies

III.2.3.3 Calibrage

Les profils de fluorescence présentés dans ce mémoire ont été calibrés par des mesures CRDS réalisées dans le cadre d'une thèse précédente [Mercier, 2000]. La technique CRDS étant intégrée le long du faisceau laser, les profils CRDS ont été réalisés avec le faisceau laser parallèle aux fentes du brûleur (milieu homogène). Les mesures par CRDS permettent d'obtenir des valeurs absolues de la population rotationnelle considérée. La raie d'excitation qui avait été sondée pour réaliser les profils CRDS était la ${}^S R_{21}(12)$ car l'excitation de la transition ${}^S R_{21}(6)$ en provenance du niveau $J''= 6,5$ abondamment peuplé conduisait à l'obtention de signaux CRDS difficilement exploitables sur le plan quantitatif [Mercier, 1999].

Dans notre étude, le calibrage des profils de fluorescence par CRDS a donc nécessité de prendre en compte les facteurs de Boltzmann des niveaux $J'' = 6,5$ et $12,5$. Leur évolution est représentée en fonction de la température pour une hauteur de 6 mm dans la flamme 1 sur la Figure III-16. La partie bleutée représente la zone de présence du radical OH.

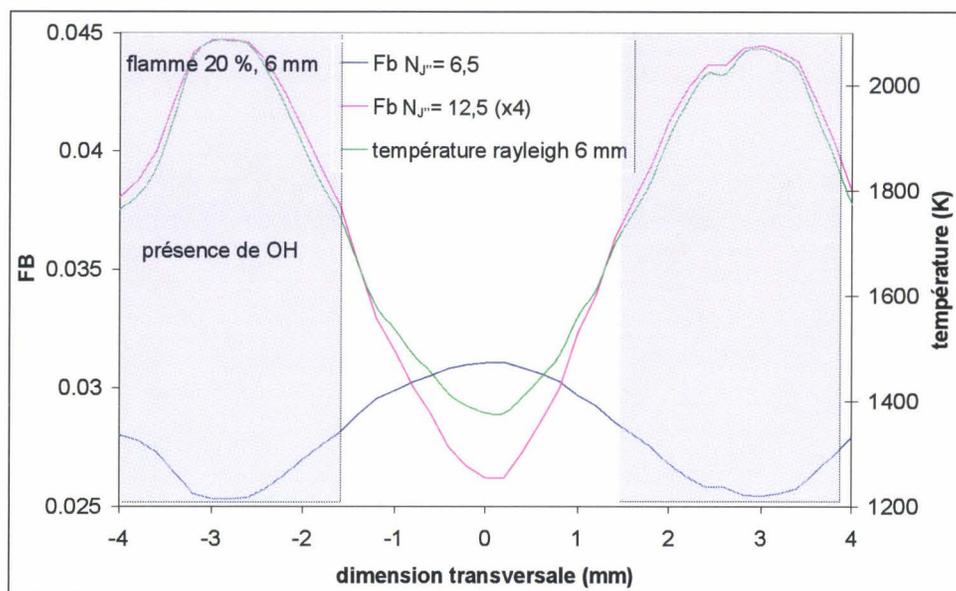


Figure III-16 : Evolution des facteurs de Boltzmann F_B en fonction de la température (flamme 20%, 6mm)

On constate que dans la zone de présence de OH, le facteur de Boltzmann du niveau $J''=6,5$ est quasiment constant (à $\pm 5\%$ près) alors que la variation est beaucoup plus importante pour le niveau 12,5.

Le calibrage a été réalisé au pic de concentration de OH à une hauteur de 6 mm dans la flamme 20 %. La population $N_{J''=12,5}$ mesurée par CRDS est de $2,9 \pm 0,3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. A cet endroit, on a un plateau de température et la précision de détermination du facteur de Boltzmann du niveau 12,5 est estimée à $\pm 7\%$ en considérant une incertitude sur la température de $\pm 200 \text{ K}$. On peut alors déduire la population rotationnelle maximale $N_{J''=6,5}$

$= N_{J''=12,5} \cdot \frac{F_B(6)}{F_B(12)}$. Cette valeur permet de calibrer en absolu les profils de fluorescence

obtenus sur la ${}^S R_{21}(6)$. La variation de $F_B(6)$ étant négligeable, nous présenterons dans la suite directement les profils de concentration de OH. Notons que nous avons négligé la variation du rendement quantique de fluorescence. Cette hypothèse sera discutée ultérieurement.

La Figure III-17 représente les profils de fluorescence comparés aux profils de concentration absolue obtenue par CRDS. Les profils de concentration ont été normalisés au pic de concentration à 6 mm au-dessus du brûleur.

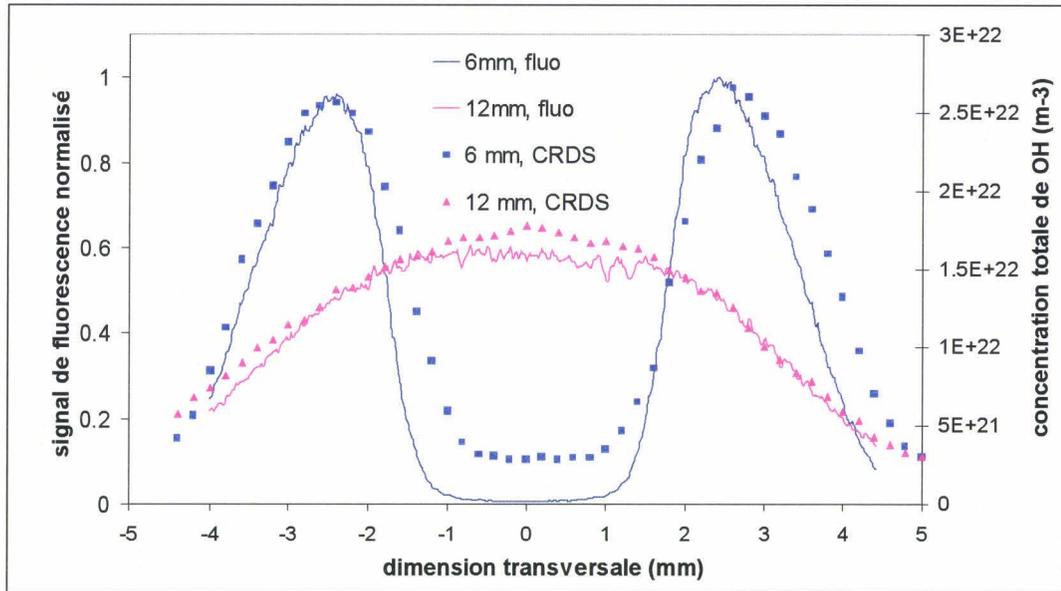


Figure III-17 : Comparaison des profils de concentration absolue de OH obtenus par CRDS (symboles) avec les profils de fluorescence (traits)

La présence de OH observée par CRDS dans la partie centrale du brûleur à 6 mm provient de l'intégration spatiale inhérente à la technique d'absorption CRDS qui prend en compte les radicaux OH présents aux extrémités des fentes. Hormis cela, l'accord entre les profils obtenus par CRDS et fluorescence du point de vue spatial et de la dynamique montre que l'évolution du signal de fluorescence est bien représentative de celle de la concentration et donc que les variations de quenching et de trapping sont certainement négligeables dans nos conditions expérimentales.

Le calibrage a été extrapolé aux flammes contenant des suies en posant l'hypothèse que le taux de quenching n'est pas modifié par la présence des suies ou des HAP. Cette hypothèse est acceptable dans la mesure où les suies ne sont pas localisées aux mêmes endroits que OH dans la flamme comme le montre la Figure III-18.

Notons que le schéma d'excitation / détection choisi permet de collecter un signal de fluorescence de OH intense sans interférence avec la diffusion des suies. On obtient donc un profil de OH avec un excellent rapport signal / bruit ($< 5\%$).

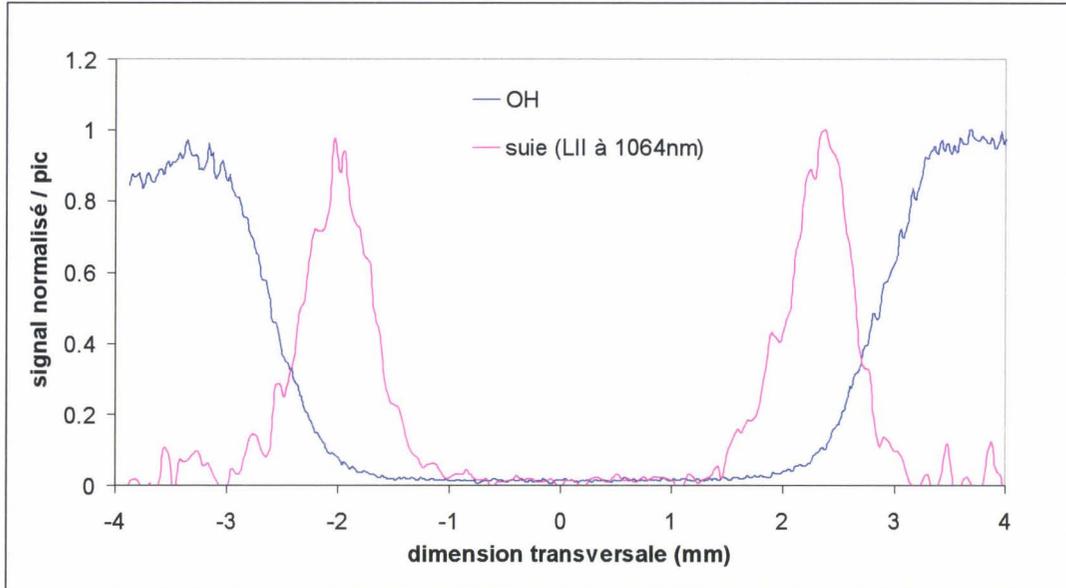


Figure III-18 : Localisation des radicaux OH et des suies à 6 mm dans la flamme 40 %

III.2.3.4 Résultats

Nous présentons les images reconstituées à partir des profils réalisés dans deux flammes de richesse différente : la flamme à 20 %, non suitée (Figure III-19) et la flamme à 40 %, suitée (Figure III-20). On remarque que l'allure globale des profils ainsi que les quantités de OH sont similaires pour les deux flammes. Les phases précoces d'oxydation conduisent à deux zones de localisation de OH. Ces deux zones se rejoignent ensuite.

On peut constater quelques différences entre les profils des deux flammes étudiées. L'augmentation de la richesse s'accompagne d'une séparation plus importante des pics de OH ainsi que d'une diminution de la quantité de OH formée vers 12 mm.

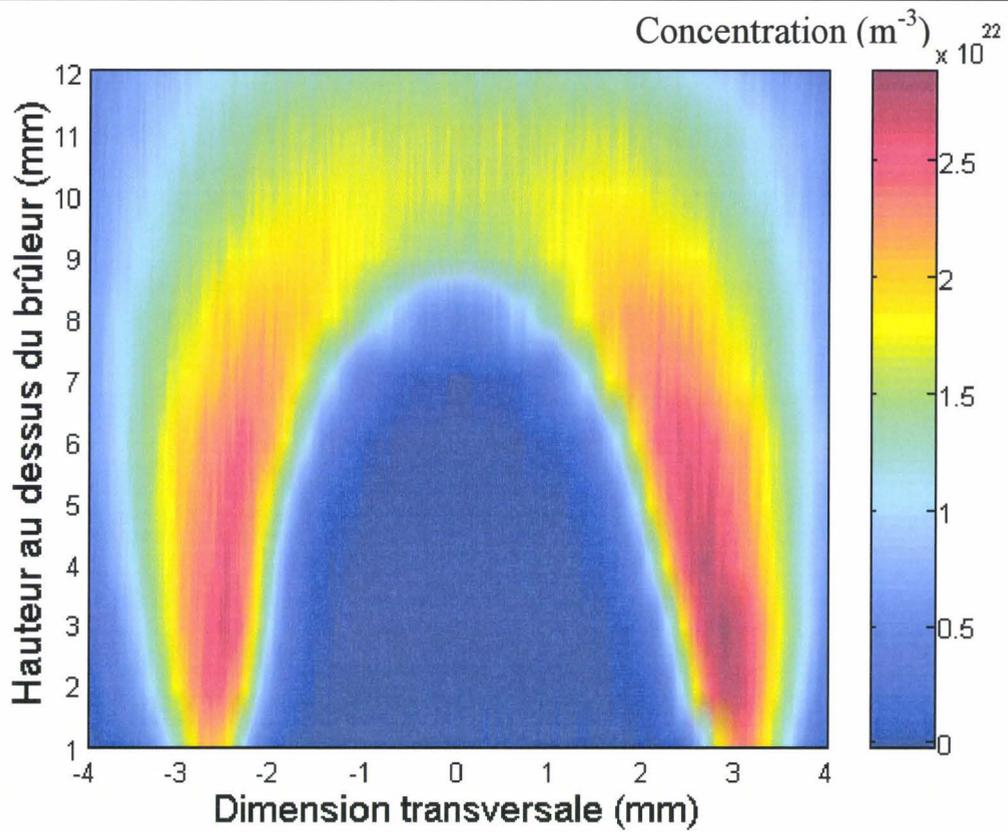


Figure III-19 : Profils de concentration de OH dans la flamme 20 %

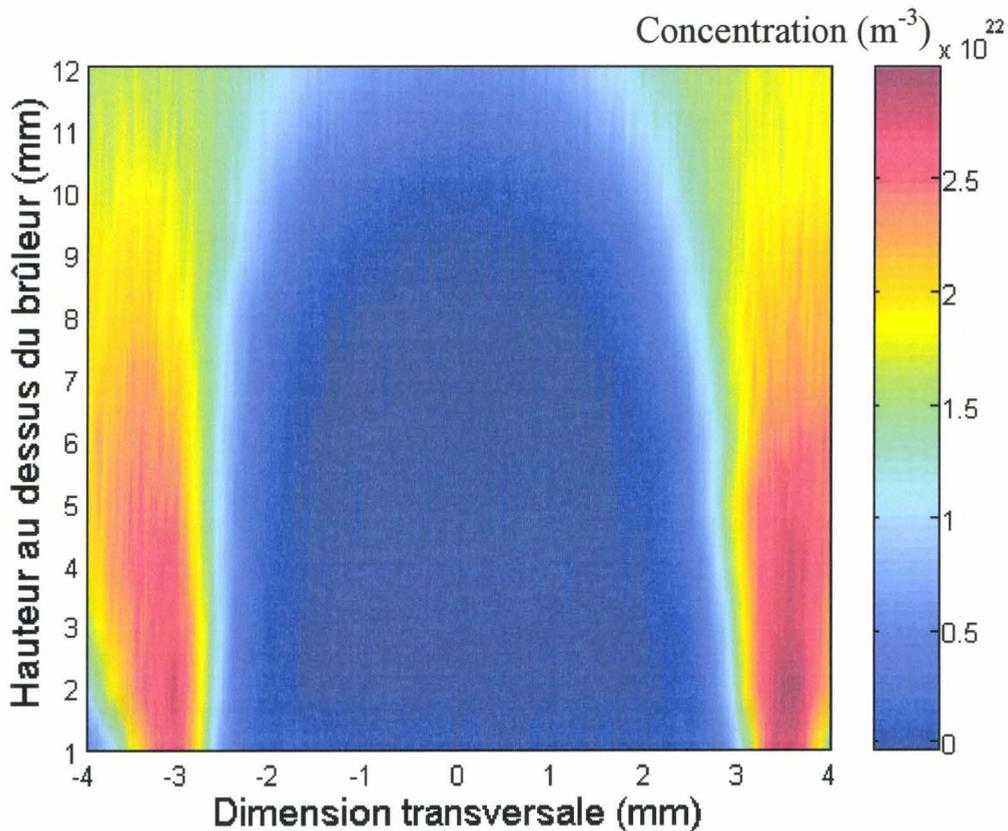


Figure III-20 : Profil de concentration de OH dans la flamme à 40 %

III.2.4 Fluorescence sur CH

III.2.4.1 Pourquoi CH ?

Le radical CH est un réactif clé dans la chimie des flammes. Il permet de localiser les fronts de flamme et joue un rôle important dans la formation des polluants tels que le monoxyde d'azote (NO) ou les suies. Il intervient dans la formation du prompt NO [Miller, 1989] ainsi que dans sa disparition par reburning [Kolb, 1988]. Il est présent lors de la formation de grosses molécules hydrocarbonées (HAP), précurseurs des suies. Localisé dans des zones spatialement fines et en faible quantité, il sert de test pour valider les mécanismes chimiques. Il est cependant difficile à doser car ses niveaux de concentrations sont très faibles (quelques ppm). Seules des techniques très sensibles comme la FIL ou le CRDS permettent de le doser.

Des mesures de CH dans un brûleur Wolfhard-Parker sont peu relatées dans la littérature [Norton, 1991]. A notre connaissance, aucune mesure n'a été réalisée dans une flamme contenant des suies.

III.2.4.2 Excitation et détection

De nombreuses études ont porté sur la détection du radical CH par FIL. Différents schémas d'excitation et détection ont été étudiés. Cela est dû à l'existence de trois transitions électroniques disponibles dans l'UV et le visible : la bande A-X vers 430 nm ([Cattolica, 1984] [Luque, 2000] [Tsujishita, 1993]), la bande B-X vers 390 nm ([Watson, 1999] [Carter, 1998] [Rensberger, 1988]) et la bande C-X vers 315 nm [Hirano, 1992].

L'état C étant prédissozié, la plupart des études ont porté sur les deux premiers systèmes afin d'obtenir, surtout à basse pression, un bon rendement quantique défini par le terme $\Phi = A/(A+Q+P)$. Un article présentant une synthèse des différents schémas avec leurs avantages et inconvénients a été récemment publié par Luque et coll. [Luque, 2000]. Le choix d'un schéma d'excitation / détection dépend des conditions de flamme, la difficulté majeure étant d'éviter la perturbation par les diffusions Rayleigh et Mie (souvent proches spectralement de la détection) et par l'émission de la flamme. Ces aspects sont d'autant plus cruciaux que CH est une espèce minoritaire conduisant à un signal de fluorescence peu intense.

L'autre point important est de considérer les variations du rendement quantique de fluorescence avec les conditions de flamme (température, pression, composition) et de les prendre en compte en vue d'obtention de mesures quantitatives. Afin de minimiser la sensibilité des mesures de CH aux variations de quenching, certains auteurs ont recommandé l'excitation des niveaux prédissociés malgré leur faible rendement.

Luque et coll. [Luque, 2000] ont ainsi démontré que l'excitation du niveau $v'=1$, $N'=8$ de l'état prédissocié $B^2\Sigma^-$ convient pour des mesures quantitatives à pression atmosphérique. Dans une étude antérieure, Hirano et coll. [Hirano, 1992] ont démontré la faisabilité de détecter CH en excitant l'état électronique C vers 312 nm. La fluorescence était collectée selon la transition A-X (430 nm), l'état A étant peuplé après transfert d'énergie électronique (EET). La même équipe a ensuite obtenu des images instantanées de CH dans une flamme turbulente atmosphérique en utilisant la bande d'excitation C-X (1-0) vers 290 nm et une détection de la bande C-X (1-1) vers 315 nm. Ils ont testé également la détection de la bande C-X (1-0) mais ce système a un rendement nettement moins important.

L'excitation de la bande C-X n'a pas fait l'objet de développements ultérieurs à notre connaissance. Nous avons réétudié cette possibilité et démontrons l'intérêt de ce schéma pour l'étude des flammes atmosphériques contenant des suies.

Les rendements quantiques Φ des différents schémas, calculés à partir des données spectroscopiques issues de LIFBASE sont présentés dans le Tableau III-1. Ils ont été calculés pour une pression nulle ($Q = 0$) et à pression atmosphérique où Q a été estimé à $2,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ à partir des données de la littérature [Tamura, 1998].

Dans chaque cas, on a supposé que l'émission spontanée était collectée selon la bande vibronique la plus favorable : (0-0) ou (0-1). Les valeurs des coefficients A et B sont reportées à titre indicatif pour des transitions issues de $N''=10$ (absorption) et $N''=11$ (fluorescence). Les durées de vie (LIFBASE) sont données à pression nulle.

bande	branche	A (s ⁻¹)	B/c (m ² J ⁻¹ s ⁻¹)	τ _r (ns)	τ _p (ns)	Φ		B _{ij} ·Φ à P= 1 atm (u.a)
						à P = 0 atm Q = 0	à P = 1 atm Q = 2,5.10 ⁸ s ⁻¹	
A – X (0, 0)	P	3,3.10 ⁵	5.10 ⁹	540	540	1	0,007	3,5.10 ⁷
	Q	8.10 ⁵	1,4.10 ¹⁰					
	R	5,8.10 ⁵	9,8.10 ⁹					
B – X (0, 0)	P	7,5.10 ⁵	8,5.10 ⁹	370	370	1	0,010	8,5.10 ⁷
	Q	1,3.10 ⁶	1,6.10 ¹⁰					
	R	5,7.10 ⁵	7,3.10 ⁹					
C – X (0, 0)	P	2,5.10 ⁶	1,4.10 ¹⁰	112	4	0.036	0,018	2,5.10 ⁸
	Q	4,4.10 ⁶	2,8.10 ¹⁰					
	R	2.10 ⁶	1,3.10 ¹⁰					
C – X (1, 0)	P	3,9.10 ³	1,8.10 ⁷	124	2	0.016	0,011	1,2.10 ⁵
	Q	1,4.10 ⁴	6,8.10 ⁷					
	R	1,1.10 ⁴	5,7.10 ⁷					
C – X (1, 1)	P	2,2.10 ⁶	1,3.10 ¹⁰	124	2	0.016	0,011	1,4.10 ⁸
	Q	4.10 ⁶	2,5.10 ¹⁰					
	R	1,8.10 ⁶	1,2.10 ¹⁰					

Tableau III-1 Paramètres spectroscopiques des bandes A-X, B-X et C-X du radical CH pour le niveau rotationnel N''=10 (LIFBASE).

A : coefficient d'Einstein d'émission spontanée, **B** : coefficient d'Einstein d'absorption, τ_r : durée de vie radiative, τ_p : durée de vie de fluorescence pour un taux de quenching Q = 0 (τ_r et τ_p sont donnés à P = 0 atm), Φ : rendement quantique.

En l'absence de collision, le très faible rendement quantique des transitions C-X provient de la prédissociation de l'état C. Par contre, dès lors que des collisions importantes entrent en jeu, on constate que le rendement quantique de cette dernière transition est comparable, voire supérieur à celui des transitions généralement utilisées, à savoir les transitions A-X et B-X. Sachant que le signal de fluorescence en régime linéaire d'excitation est proportionnel à B_{ij}·Φ (dernière colonne du tableau), l'intérêt de l'utilisation des transitions C-X (0-0) ou C-X (1-1) à pression atmosphérique est clairement démontré. D'autre part, on peut constater également qu'à pression atmosphérique, une modification du quenching de 10

% mène à une variation du rendement quantique de 5 % sur la C-X (0-0) et de 10 % pour la A-X et la B-X.

Dans le cadre de notre travail, il est nécessaire d'utiliser une raie d'excitation éloignée de toute interférence (notamment celle de OH) et permettant une détection hors de la zone spectrale d'émission de la flamme et en particulier de CH (vers 430 nm) ou des suies. Une portion du spectre d'excitation obtenu à différentes hauteurs dans la flamme est représenté Figure III-21 a.

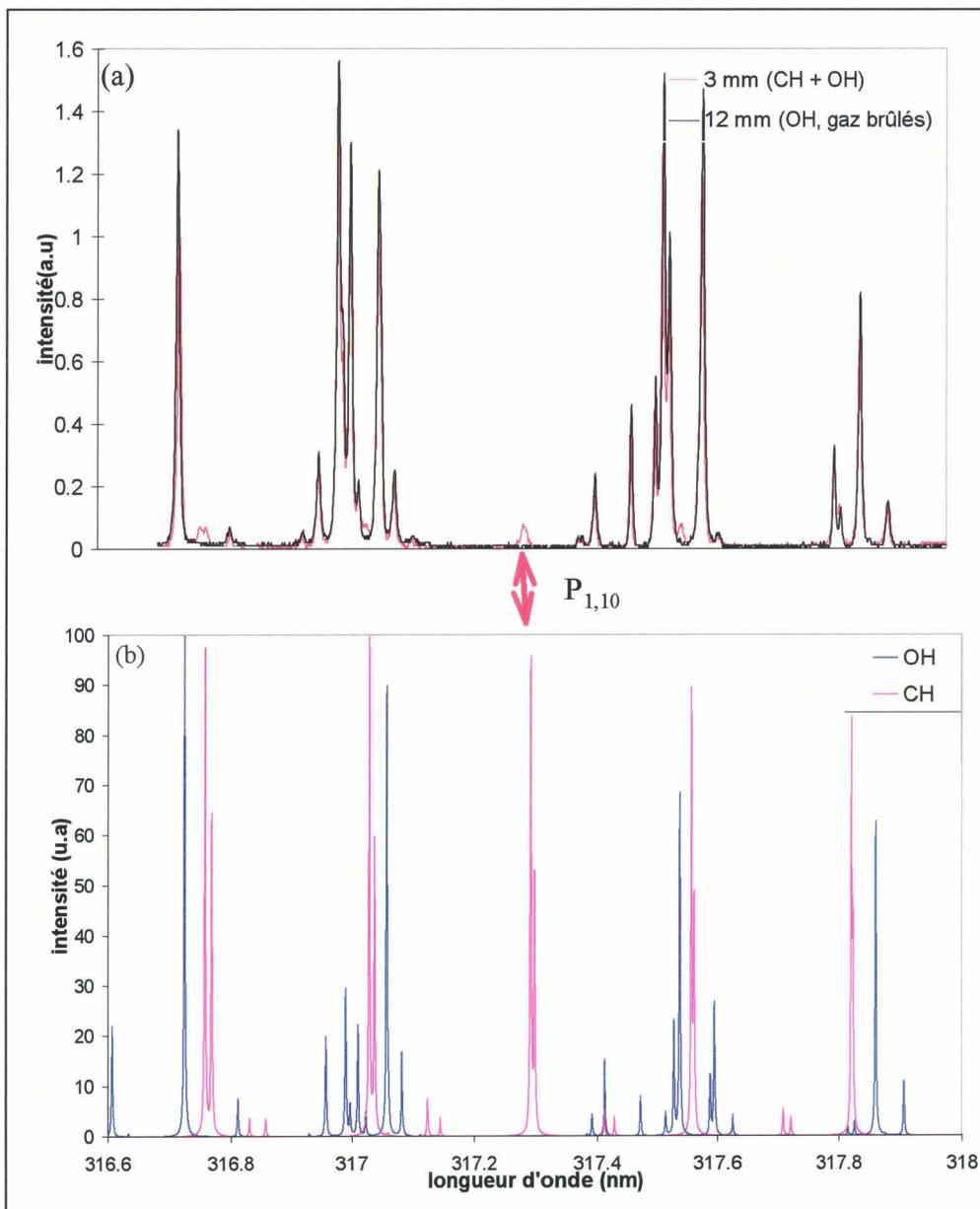


Figure III-21 : Comparaison spectre d'excitation OH / CH expérimental (a) et calculé (b)

La fluorescence a été collectée vers 314 nm dans un domaine spectral où interfèrent les émissions des radicaux OH et CH. La comparaison avec les spectres calculés (LIFBASE) de OH et CH, superposés Figure III-21 b, permet d'identifier des raies isolées de CH notamment le doublet $P_1(10)/P_2(10)$ absent dans les gaz brûlés de la flamme. La vitesse d'acquisition du spectre expérimental était trop rapide pour faire apparaître ici la séparation entre la $P_1(10)$ et la $P_2(10)$. La raie $P_1(10)$ (ou $P_2(10)$) est d'autant plus intéressante que son facteur de Boltzmann est très peu sensible à la température.

Nous allons maintenant nous intéresser à la collection de la fluorescence. La Figure III-22 représente le spectre d'émission calculé selon la transition C-X (0-0). Il est frappant de constater l'étroitesse ($<0,4$ nm) de la branche Q représentant 50 % de la fluorescence émise ($A(\text{branche Q})/\sum A$) conformément au tableau III.1. Cette propriété constitue un avantage unique par rapport aux autres systèmes d'excitation / collection proposés dans la littérature car une collection selon la branche Q permet de minimiser l'impact des processus parasites tels que la diffusion ou l'émission propre de la flamme et des suies donnant une sélectivité parfaite des mesures par FIL réalisées en excitant la $P_1(10)$ et en collectant la Q [Moreau, 2001].

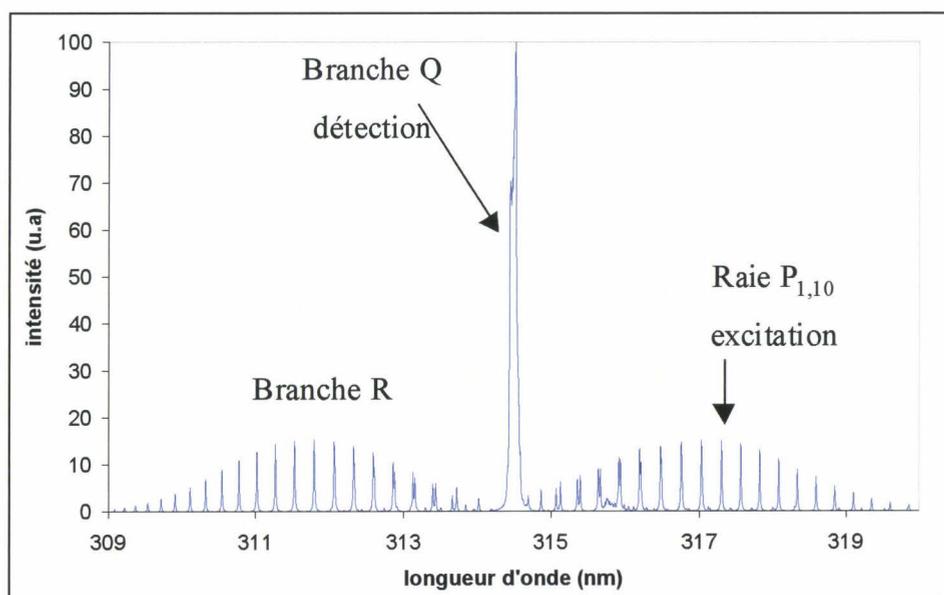


Figure III-22 : Spectre d'émission calculé de la bande C-X (0-0) de CH

La Figure III-23 présente une image de la fluorescence de CH dans une flamme contenant beaucoup de suies. On y distingue nettement les branches P, Q, R de la transition C-X (0-0) sans aucune interférence des suies, localisables grâce à la diffusion de Mie.

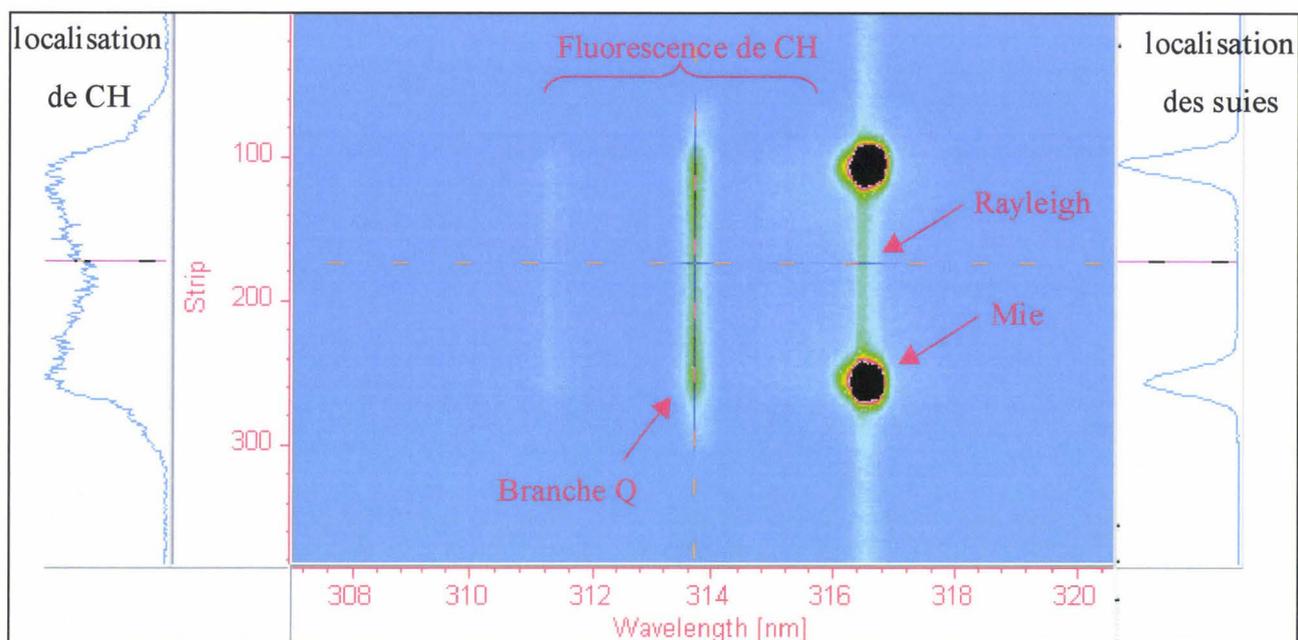


Figure III-23 : Image de fluorescence de CH dans une flamme avec suies

III.2.4.3 Calibrage

De même que pour OH, le calibrage du signal de FIL est effectué par CRDS grâce à des mesures antérieures [Mercier, 1999]. La raie utilisée par CRDS était la $P_1(8)$. La prise en compte de la variation des facteurs de Boltzmann des niveaux 8 et 10 est ici négligeable le long des profils de CH du fait de la gamme étroite de température dans laquelle le radical CH est présent.

Les profils de CH obtenus par FIL et par CRDS sont représentés Figure III-24. Notons que les pics de CH sont particulièrement étroits et que la technique CRDS, intégrée spatialement le long des fentes, a une résolution spatiale inférieure à celle de la FIL. Toutefois, un bon accord est obtenu en particulier sur le plan de la dynamique. Ceci semble indiquer une faible variation du rendement quantique de fluorescence avec la hauteur et latéralement. Le trapping selon la branche Q (imputable à la seule transition $P_1(12)$ de OH) est négligeable. On utilise

donc le pic de concentration absolue à 3 mm déterminé par CRDS soit $2,5 \cdot 10^{18}$ molécules.m⁻³ (0,57 ppm) pour calibrer les mesures de FIL.

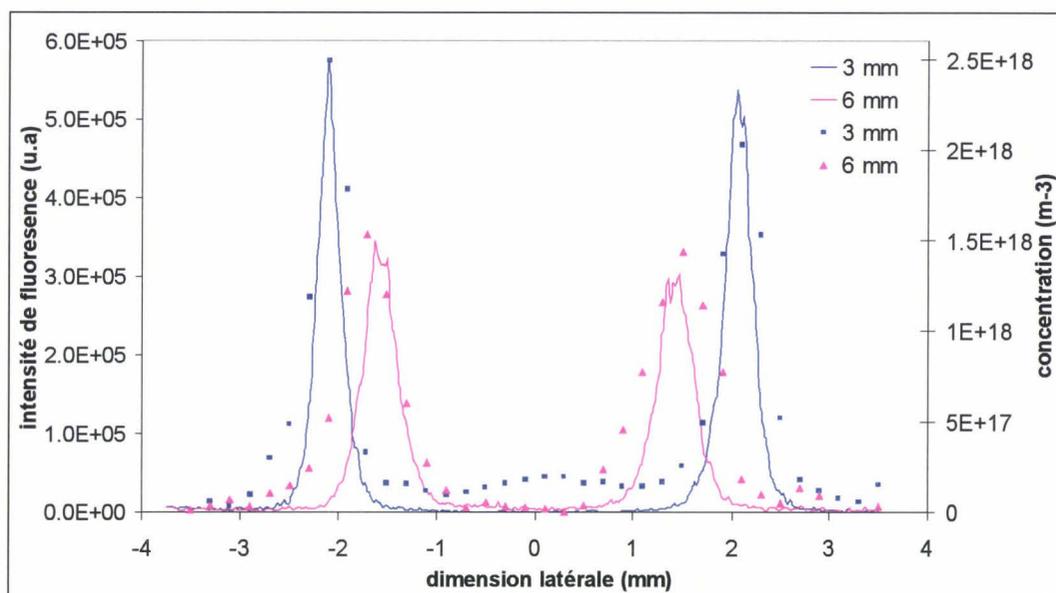


Figure III-24 : Comparaison des profils de CH par FIL (traits) / CRDS (symboles)

Dans les flammes contenant des suies, la présence de suies ou de HAP peut entraîner une augmentation du phénomène de quenching. Contrairement à l'espèce OH, le radical CH est localisé près ou dans le panache de suies. En l'absence de données quantitatives sur la section efficace de collision de CH avec les espèces aromatiques ou même les suies, nous n'avons pu corriger les profils de CH dans ce type de flammes de ces effets de quenching. Néanmoins, on peut faire certaines remarques sur l'influence des suies sur la fluorescence de CH :

- les flammes contiennent peu de suies aux vues de l'atténuation de signal due aux suies et aux HAP (atténuation mesurée par CRDS à 532 nm < 1%).
- l'interférence spatiale entre CH et les suies varie en fonction de la hauteur (Figure III-25). Elle est maximale entre 6 et 8 mm. Pour ces hauteurs, on peut émettre quelques réserves sur les mesures par FIL qui sont certainement affectées d'une plus grande incertitude du fait de la non prise en compte du quenching des suies et des HAP.

- L'évolution régulière du pic de CH en fonction de la hauteur semble montrer que la présence des suies ne modifie pas fortement les profils.

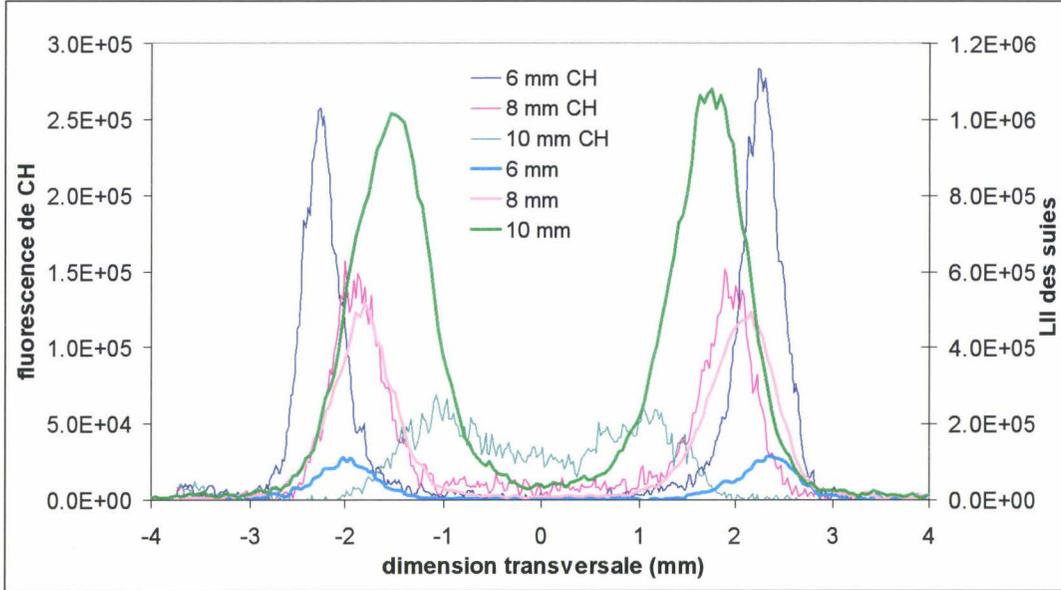


Figure III-25 : Localisation de CH et des suies (LII) dans la flamme 40 %

Nous extrapolerons donc la valeur de calibrage dans les flammes contenant des suies en posant l'hypothèse que le taux de quenching n'est pas ou peu modifié par les suies.

III.2.4.4 Résultats

Nous présentons les profils réalisés dans deux flammes de richesse différente : les flammes à 20 et 40 % (Figure III-26 et Figure III-27).

On remarque que l'allure globale des profils ainsi que les quantités de CH sont du même ordre de grandeur pour les deux flammes. A faible hauteur, le radical CH se forme au voisinage des deux zones de diffusion CH_4/air puis ces deux fronts se rejoignent plus haut d'où la présence d'une seule zone pour les hauteurs plus importantes.

On peut constater des différences entre les profils. Lorsqu'on augmente la richesse, les pics mettent plus de temps à ne former qu'une zone. On remarque une légère augmentation de la quantité de CH dans la flamme à 40 % (plus riche).

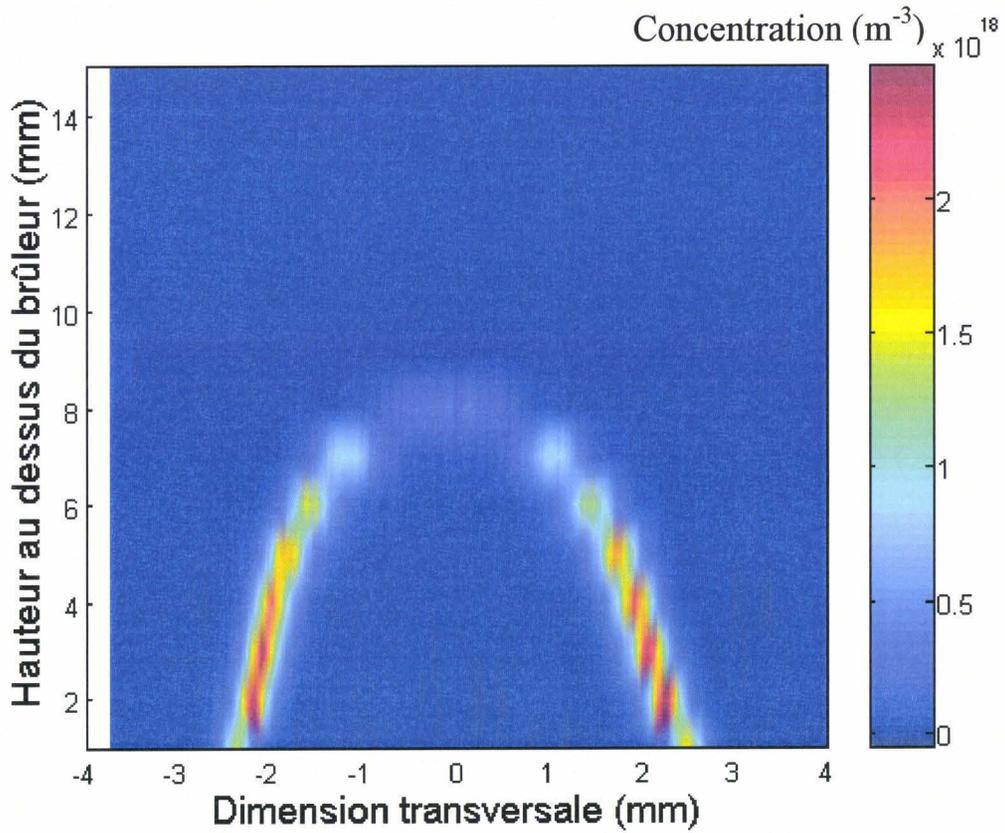


Figure III-26 : Profils de concentration absolue de CH dans la flamme 20 %

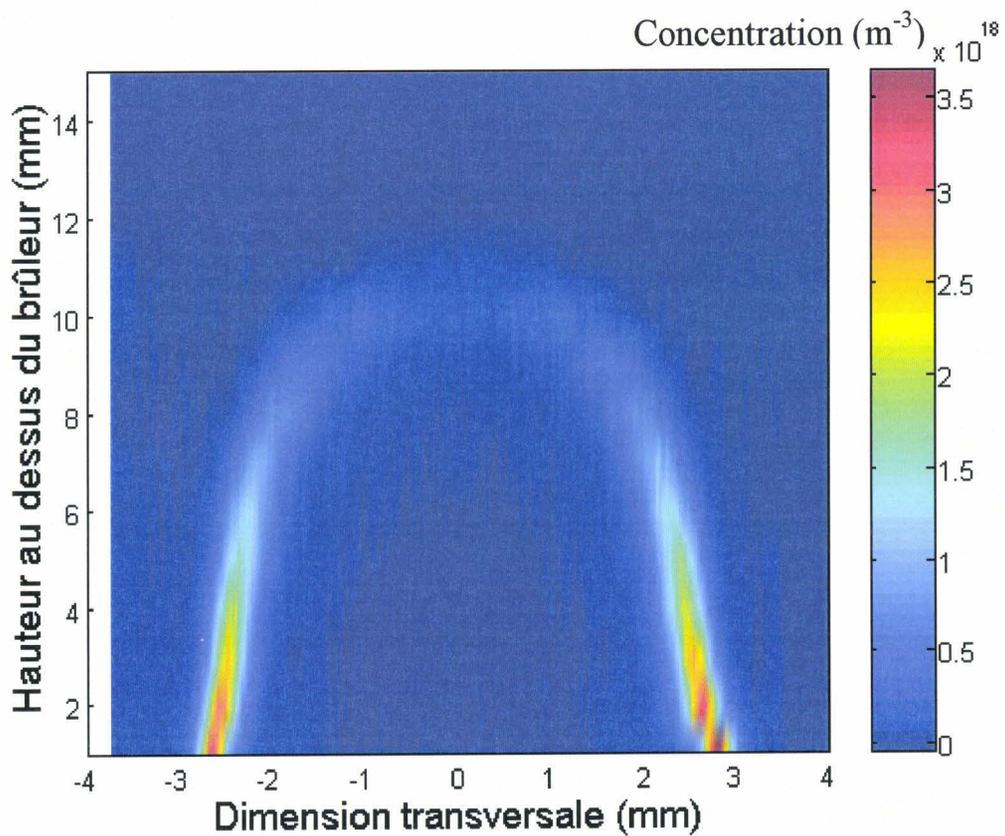


Figure III-27 : Profils de concentration absolue de CH dans la flamme 40 %

III.3 Conclusion

En conclusion, nous avons montré la faisabilité des techniques de diffusion Raman / Rayleigh et de FIL dans des flammes contenant des suies. Ces techniques complémentaires permettent d'accéder à des mesures de fractions molaires d'espèces majoritaires, de température et de concentrations absolues de radicaux.

Grâce aux propriétés de polarisation de certaines raies Raman, il est possible de s'affranchir des signaux parasites engendrés par les suies. La très grande sensibilité de la technique de FIL permet, quant à elle, d'utiliser des flux laser n'interagissant pas avec les suies. Le radical OH a été détecté avec un excellent rapport signal / bruit. Un nouveau schéma d'excitation / détection de CH a été validé et permet le dosage de ce radical très peu abondant (quelques ppm) même en présence de suies.

Les données obtenues dans ce chapitre peuvent être utilisées pour mieux comprendre la formation des suies dans les flammes. Elles compléteront des mesures faites sur les suies par l'intermédiaire de la technique d'Incandescence Induite par Laser présentée dans les chapitres IV et V.

CHAPITRE IV

L'Incandescence Induite par Laser

CHAPITRE IV : L'Incandescence Induite par Laser (LII)

Ce chapitre est destiné d'une part à présenter le phénomène de l'Incandescence Induite par Laser appliqué aux particules de suies présentes dans des flammes et d'autre part à mettre en évidence les grandeurs que l'on peut mesurer par cette technique.

Après une présentation générale de la méthode et un rappel bibliographique, nous mettrons en équation le phénomène à partir des principes physiques sur lesquels il repose, en particulier les transferts de chaleur.

IV.1 Présentation générale

Lorsque l'on expose des suies contenues dans une flamme à un faisceau laser pulsé suffisamment intense, celles-ci absorbent une partie de l'énergie du faisceau en s'échauffant fortement. Les particules peuvent atteindre des températures très supérieures à celle du milieu environnant ($\geq 4000\text{K}$), elles émettent alors une radiation lumineuse que l'on appelle Incandescence Induite par Laser ou Laser Induced Incandescence dont on utilisera l'acronyme LII.

IV.1.1 Les échanges d'énergie

Sur la Figure IV-1, on schématise l'interaction laser-particule en mettant en évidence les différents modes de transfert de chaleur au niveau de la particule.

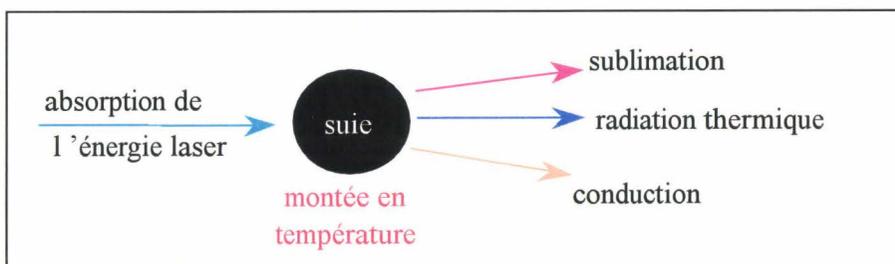


Figure IV-1 : Représentation schématique des échanges d'énergie lors de la LII

Pendant la durée du pulse laser, la particule absorbe une partie de l'énergie laser en augmentant son énergie interne. La particule s'échauffe rapidement puis refroidit selon trois types de transfert de chaleur :

- la conduction vers le milieu gazeux environnant,
- la sublimation de la matrice solide de la suie
- la radiation vers le milieu extérieur.

Dans ces conditions, pendant et après l'exposition au pulse laser, la température de la particule évolue au cours du temps. Les suies se comportant comme un corps noir (plus précisément gris), une radiation lumineuse sera émise par la particule en corrélation avec l'évolution de la taille et de la température des particules. De plus, l'intensité du signal lumineux émis est proportionnelle à la fraction volumique de suie présente dans le volume sondé par le faisceau laser au sein de la flamme.

IV.1.2 Caractéristiques spectrales

L'incandescence totale émise par la surface de la particule varie avec la puissance quatrième de la température des suies (loi de Stefan). La forme spectrale de l'incandescence est déterminée par la loi de Planck. Un exemple de spectre LII est donné sur la Figure IV-1 (l'absence de signal vers 530 nm est lié à l'utilisation d'un filtre).

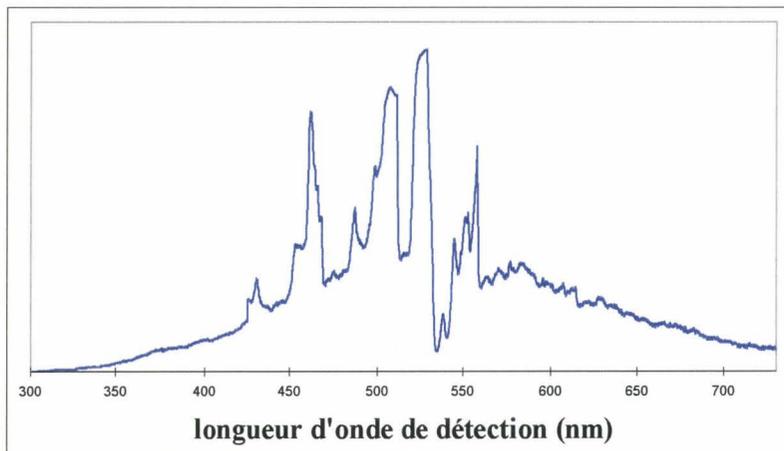


Figure IV-2 : Spectre du signal LII à $\lambda_{ex}=532$ nm

A cette émission radiative large bande type corps gris, il faut ajouter des émissions spectralement spécifiques d'espèces présentes dans la flamme. On peut mettre en évidence

des émissions par fluorescence large bande des HAP ou des émissions d'espèces radicalaires carbonées (type C_n) produites durant la sublimation des suies et / ou de la photodissociation des HAP ([Brockhinke, 1998], [Bengtsson, 1990]) comme les bandes de Swan de C_2 entre 470 nm et 630 nm [Pearse, 1963].

IV.1.3 Caractéristiques temporelles

Lors de l'interaction laser-particule, les suies sont le siège de différents flux de chaleur compétitifs. Ainsi, la température des particules passe par une valeur maximale et décroît de manière exponentielle. L'intensité de la radiation totale ou monochromatique (loi de Stefan ou Planck) étant fonction de la température de la particule, on observe une évolution temporelle du processus LII (Figure IV-3).

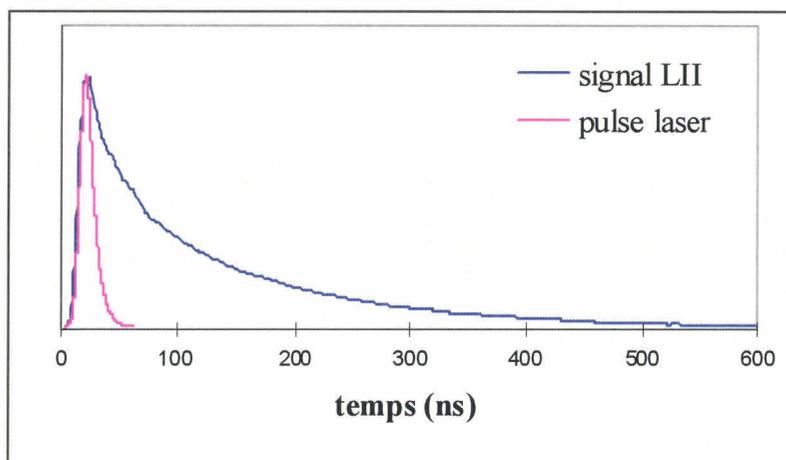


Figure IV-3: Décroissance temporelle du signal LII

Nous démontrerons que les temps caractéristiques de cette évolution temporelle vont dépendre de la taille des particules. En effet, plus une particule est grosse, plus elle se refroidit lentement car la vitesse de refroidissement est fonction du rapport surface / volume. La durée totale du signal LII peut donc être d'une à plusieurs centaines de nanosecondes selon la taille des particules rencontrées sur le trajet du faisceau laser.

IV.2 Récapitulatif des études expérimentales précédentes

Ce paragraphe a pour objectif de présenter l'état d'avancement des recherches sur l'incandescence. Cette technique LII étant en très grande expansion depuis ces six dernières années, un certain nombre d'articles et d'auteurs représentatifs a été sélectionné. Cette liste n'est en rien exhaustive.

IV.2.1 Premiers travaux

La première utilisation de l'incandescence sur des particules est présentée par Weeks et Duley [Week, 1974] dans le cas d'aérosols. Ils constatent que le passage d'une radiation laser intense à travers une atmosphère poussiéreuse conduit à une émission momentanée de lumière visible à partir des particules présentes dans le trajet du faisceau laser. Ils remarquent que cette lumière contient des informations sur la taille et la composition des particules. Ils proposent une mise en équation de l'équilibre thermique qui met en jeu différents transferts de chaleur.

Par la suite, Eckbreth décrit le phénomène de Laser Modulated particulate Incandescence (LMI). Il découvre ce phénomène lors d'expériences de diffusion Raman pulsée dans un tunnel de combustion. La LMI représente alors une source sérieuse d'interférences dans les diagnostics de lumière dispersée, particulièrement pour les procédés spectralement fins comme la diffusion Raman spontanée. Il cherche à évaluer l'intensité du signal LII afin de le soustraire des signaux Raman [Eckbreth, 1984]. Il s'intéresse au phénomène de vaporisation dont il tente de donner une expression mathématique. Il prédit des températures de surface de particule et donne une expression du signal LII sous la forme d'une loi de Planck. Il étudie l'allure de la décroissance temporelle en fonction du flux laser et remarque qu'elle reflète le changement de taille des particules [Eckbreth, 1977].

Plus tard, Melton [Melton, 1984] reprend ces travaux et développe des équations détaillées du phénomène d'incandescence en étudiant le potentiel d'utilisation de cette technique par des calculs de LMI modélisés. A cette occasion, il précise que l'intensité LII est

proportionnelle à $r^{(3+0,154\lambda_{\text{det}}^{-1})}$ et que la fluorescence de C_2 sublimé est proportionnelle à r^3 (r étant le rayon de la particule et λ_{det} la longueur d'onde de détection du signal exprimée en

μm). Il envisage ainsi la possibilité de les utiliser pour mesurer des fractions volumiques de suies. Il démontre aussi qu'il est possible d'obtenir des tailles de particules.

Par la suite, le terme LMI est substitué par LII. Différentes équipes vont étudier cette technique et son potentiel. Les premières études portent sur l'analyse de la proportionnalité entre le signal LII et les fractions volumiques de suies ainsi que sur l'influence des conditions expérimentales. Certains s'orienteront davantage vers l'aspect modélisation. Les principales équipes ayant réalisé un travail conséquent sur l'Incandescence Induite par Laser sont celles de Vander Wal (NASA), Leipertz (Université de Erlangen), Smyth (NIST), Santoro (Université de Pennsylvanie) et leurs collaborateurs.

IV.2.2 Travaux de Vander Wal et coll. (1994-1999)

Les recherches menées par Vander Wal et coll. représentent un travail expérimental important dirigé selon cinq axes.

L'étude des conditions expérimentales d'excitation (longueur d'onde, flux) et de détection (longueur d'onde, durée et délai de collecte par rapport au pulse laser) a permis de réaliser des mesures de fractions volumiques peu affectées par la taille et la température des particules [Vander Wal, 1994, 1996, 1998].

Le calibrage des fractions volumiques par différentes techniques telles que l'extinction [Vander Wal, 1994], la gravimétrie (indépendante des caractéristiques optiques des suies) [Vander Wal, 1996 b], et récemment le CRDS (permettant d'accéder à des quantités très faibles) [Vander Wal, 1999 b], [Vander Wal, 1998], montre que le signal LII est proportionnel aux fractions volumiques de suies.

Une étude morphologique des suies par réalisation de clichés par Microscopie Electronique à Transmission (MET) a permis de suivre l'évolution des suies lors de l'échauffement laser [Vander Wal, 1995]. Vander Wal observe une vaporisation interne des suies qui conduit à une structure en coquille pour des flux laser inférieurs à $10 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour des énergies plus importantes, la sublimation se produit également à l'extérieur de la particule. Des mesures issues de deux pulses laser successifs permettent d'évaluer l'impact de ces changements sur le signal LII en terme de décroissance temporelle et de forme des profils.

Il montre qu'il existe un seuil d'énergie en dessous duquel la vaporisation est négligeable ($0,5 \text{ J.cm}^{-2}$ à 1064 nm) [Vander Wal, 1998 b].

Les mesures de tailles de particules par LII représentent également un aspect intéressant des travaux de Vander Wal. Il démontre que le signal LII est influencé par les tailles de particules primaires (particules sphériques formant les agrégats) [Vander Wal, 1996]. Il étudie la possibilité d'obtenir des tailles de particules par LII [Vander Wal, 1999] en trouvant une loi d'évolution monotone entre la taille (mesurée par Microscopie Electronique par Transmission) et le rapport des signaux LII pris à deux délais différents par rapport au pulse laser. De plus, il propose une autre méthode basée sur une comparaison entre les décroissances temporelles expérimentales et une fonction exponentielle. Seitzman teste son modèle sur les mesures de Vander Wal et trouve un bon accord [Mewes, 1997]. Il propose également d'utiliser la mesure du rapport du signal à deux longueurs d'onde ou deux temps. Il montre par le calcul que l'on a une loi monotone pour le rapport de longueurs d'onde, peu sensible aux variations de température comme l'avaient montré les calculs de Leipertz. Ces résultats modélisés sont en désaccord avec les expériences de Vander Wal qui montrent que le rapport à deux longueurs d'onde donne une loi non monotone fortement influencée par la température. Cela semble provenir de la différence de conductivité thermique des gaz [Smallwood, 2001].

Un dernier champ de recherche concerne l'étude des précurseurs des suies par la détection sélective des HAP et des suies selon la longueur d'onde d'excitation utilisée (266 et 1064 nm). Il propose une localisation de la zone de transformation des espèces gazeuses ou condensées en particules de suies [Vander Wal, 1996c].

IV.2.3 Travaux de Leipertz et coll. (1995-2000)

L'équipe de Leipertz s'est principalement intéressée à la mesure de taille de particule en utilisant la technique dite TIRE-LII (Time REsolved LII). Elle consiste à collecter l'incandescence à deux temps différents lors du refroidissement de la particule et d'en calculer le rapport. Ils déterminent les diamètres par TIRE-LII calibrés à partir d'un modèle basé sur les équations de Melton ([Will, 1995], [Will, 1996]). Ils étudient l'influence des incertitudes des différents paramètres entrant dans le modèle sur la détermination des diamètres par TIRE-LII [Will, 1998] et montrent que l'effet est faible pour l'énergie laser, l'indice de réfraction

des suies, par exemple mais important pour la température des gaz. Le choix des temps considérés peut également avoir un faible impact sur les diamètres obtenus. La correction effectuée sur la base de la non uniformité du faisceau laser ne semble pas nécessaire. Par contre, la température des gaz représente une grandeur très importante.

En complément, ils réalisent la combinaison diffusion élastique / LII pour obtenir différentes informations sur les suies (fraction volumique, diamètre de particules, nombre de particules et d'agrégats) [Will, 1998].

Dans un article récent [Schraml, 2000], ils s'attachent aux processus de sublimation ainsi qu'à la température des gaz et des particules par comparaison des spectres expérimentaux à des courbes de Planck. Ils notent un décalage par rapport aux températures calculées par le modèle, décalage dû à des erreurs commises sur la prise en compte de la sublimation et préconisent d'utiliser des flux laser inférieurs au seuil de sublimation.

IV.2.4 Travaux de Santoro et coll. (1994-1995)

L'équipe de Santoro s'est intéressée aux conditions expérimentales (énergie laser, longueur d'onde d'excitation et de détection) d'utilisation de la technique LII et a développé des mesures LII dans les moteurs. Elle s'est penchée notamment sur l'étude des interférences possibles avec les HAP [Ni, 1995]. Son approche expérimentale est globalement la même que celle de Leipertz en ce qui concerne la combinaison de différentes techniques [Quay, 1994]. Des images ont été réalisées dans des flammes turbulentes et en présence de gouttelettes.

IV.2.5 Travaux de Bockhorn et coll. (1998-2001)

L'équipe de Bockhorn a développé la technique Raylix [Geitlinger, 1998]. Le principe de combinaison de techniques est le même que celui proposé par Leipertz mais ici, le dispositif expérimental est conçu pour réaliser ces mesures simultanément. Un même laser et deux caméras permettent des acquisitions simultanées de signaux **Rayleigh**, **LII** et extinction (**Raylix**).

L'application porte sur des flammes laminaires et turbulentes. Les auteurs mesurent la fraction volumique par LII et la taille des particules par extinction / diffusion. Bockhorn et coll se sont également intéressés à la mesure de taille de particules par LII en comparant des décroissances modélisées et expérimentales collectées par une « Streak » caméra, donnant

l'évolution du signal en fonction du temps. Leur modèle est issu des équations de Melton et Filippov [Bockhorn, 2001].

IV.2.6 Travaux de Smyth et coll. (1994-1996)

Smyth et coll. ont étudié les caractéristiques de la technique d'incandescence et réalisé quelques mesures par LII afin d'analyser la combustion dans des flammes de combustibles variés et de stabilité différente. Les auteurs comparent la technique LII et l'extinction et trouvent un bon accord entre les deux mesures de fractions volumiques [Shaddix, 1994]. Ils réalisent également des mesures de diffusion élastique et obtiennent les tailles et le nombre de densité des particules. Ils ont présenté une étude détaillée sur les conditions de détection de l'incandescence comme la longueur d'onde de détection et le flux laser en apportant des corrections basées sur l'absorption et les caractéristiques du faisceau laser [Shaddix, 1996].

IV.2.7 Utilisation (ponctuelle) de la technique d'incandescence dans d'autres études

Enfin, un certain nombre d'auteurs ont utilisé occasionnellement l'Incandescence Induite par Laser pour caractériser la flamme ou pour comparer cette technique à d'autres. Certains auteurs proposent une détection après le pulse laser pour éliminer les interférences dues à la diffusion élastique et à la fluorescence des HAP en jouant sur la différence de temps de vie de ces phénomènes [Cignoli, 1994]. Le but de cette méthode est d'être adaptée aux systèmes complexes de combustion comme les moteurs où ces interférences sont nombreuses. Cependant, ces chercheurs négligent l'effet de ce délai sur la réponse LII.

L'équipe de Bengsston montre un bon accord entre les mesures de fractions volumiques obtenues par extinction, LII et LIF(C₂)LVS (Laser Induced Fluorescence in C₂ from Laser-Vaporized Soot) [Bengsston, 1995]. Dans un article récent, elle présente une combinaison des techniques LII et d'extinction pour des mesures de fractions volumiques relatives et de taille (TIRE-LII) en utilisant la même caméra pour détecter les différents signaux. L'avantage de ce dispositif par rapport au Raylax est de réaliser les mesures avec un seul détecteur. De plus, la mesure du diamètre par cette technique convient à une plus grande gamme de tailles de particules (moteur, par exemple) que par diffusion / extinction qui est limitée par la théorie de Rayleigh [Axelsson, 2001].

Appel [Appel, 1996] réalise également des tests sur les conditions de détection de l'incandescence (longueur d'onde de détection et temps de détection). Il compare les mesures LII et l'extinction dans différentes flammes et trouve une différence dans l'évolution des deux signaux. Il attribue cela à une évolution de la géométrie de la particule qui influence le signal LII. On peut évoquer aussi une divergence possible de la proportionnalité entre le signal LII et le diamètre de la particule au cube. Les conditions de détection testées par l'équipe d'Appel ne sont pas clairement définies (délai systématique ou non) ce qui permet d'être prudent sur la considération de ces résultats en désaccord avec de nombreux travaux dans ce domaine.

Smallwood présente une méthode originale [Snelling, xxx] d'utilisation de l'incandescence pour obtenir des concentrations. Elle est basée sur l'analyse du signal LII résolu dans le temps à différentes longueurs d'onde. Des mesures de LII sont comparées à des mesures d'extinction dans une flamme de diffusion et à des mesures par gravimétrie dans un moteur diesel. L'accord est relativement bon. La modélisation de la décroissance temporelle du signal LII est également abordée afin d'obtenir des tailles de particules.

Certaines études sur la technique LII ont été menées dans des systèmes plus complexes que des flammes comme les moteurs diesel ([Dec, 1991], [Dec, 1992], [Pinson, 1993]) et les réacteurs d'avion [Black, xxx].

IV.3 Mise en équation du phénomène LII

Différents chercheurs ont proposé une modélisation du phénomène d'Incandescence Induite par Laser (Eckbreth, Melton, Filippov, Dasch, ...). D'une manière générale, les mises en équations du phénomène consistent à formaliser mathématiquement les transferts de chaleur entre un laser, une particule et le milieu environnant. Cette équation comporte souvent cinq termes dont les expressions peuvent varier selon les hypothèses et les théories considérées. Une expression du signal LII est également souvent proposée. Dans la plupart des cas, le but de la modélisation est d'accéder aux tailles de particules

Après une étude bibliographique poussée sur la base théorique des différents modes de transfert de chaleur, nous proposons un modèle détaillé du phénomène LII. Un bilan de l'état des connaissances théoriques actuelles en matière d'Incandescence Induite par Laser sur une particule de suie est également présenté tout au long de ce paragraphe.

La configuration du brûleur utilisé, stabilisant deux fronts de flamme monodimensionnels selon l'axe des fentes permet de proposer, en première approche, un

IV.3.1.1 Calcul de l'accumulation de chaleur H_{AC}

La particule de suie présente une certaine capacité calorifique qui lui permet d'emmagasiner une certaine quantité de chaleur qui se calcule à partir d'une loi simple de la thermodynamique.

$$H_{AC} = m.Cp_p \cdot \frac{dT_p}{dt} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_s \cdot Cp_p \cdot \frac{dT_p}{dt} \quad (\text{en W})$$

équation IV-2

avec Cp_p : chaleur spécifique de la particule (en $J.K^{-1}.kg^{-1}$)

$$Cp_p = \frac{1}{0,012} \cdot \left(16,86 + 0,00477 \cdot T - \frac{85400}{T^2} \right)$$

ρ_s : masse volumique du carbone solide = 1250 kg.m^{-3}

IV.3.1.2 Calcul de l'absorption du flux laser (H_A)

Dans cet échange d'énergie, le pulse laser (d'une durée de 10 à 20 ns) représente la source d'énergie qui entraîne l'augmentation rapide de la température des suies pendant la durée du pulse laser. Ce terme représente la quantité d'énergie apportée par le laser à la particule. Il dépend du flux du faisceau laser mais également de l'efficacité d'absorption de la particule, c'est à dire de son potentiel à absorber l'énergie des photons provenant du laser. En effet, en tant que corps gris, la suie n'absorbe qu'une partie du flux lumineux.

$$H_A = Q_{abs} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot q \quad (\text{en W}) \quad \text{équation IV-3}$$

avec Q_{abs} : efficacité d'absorption de la particule (sans unité)

q : flux laser fonction du temps t (en $W.m^{-2}$)

A partir de la théorie de Rayleigh, on peut établir une expression de cette efficacité en fonction des caractéristiques optiques et du rayon de la particule.

$$Q_{\text{abs}} = 4 \cdot E(m) \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{\lambda_{\text{ex}}} = \frac{24 \cdot n \cdot k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4 \cdot n^2 \cdot k^2} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{\lambda_{\text{ex}}} \quad \text{équation IV-4}$$

avec λ_{ex} : longueur d'onde du laser (en m)

m : indice complexe de réfraction de la suie (sans unité) = $n - ik = 1,57 - 0,56i$ (à 532 nm)

Dans cette expression, le choix de l'indice de réfraction est très délicat. En effet, différentes mesures de cette grandeur ont été réalisées dans différents types de flammes et les résultats sont parfois assez éloignés (cf Annexe IV).

Nous choisissons l'indice le plus utilisé dans la littérature attribué à Dalzell et Sarofim. L'utilisation et l'origine de cet indice sont controversées [Smyth, 1996] mais permet de comparer nos résultats avec certains autres auteurs.

Afin de calculer la puissance absorbée par la suie au cours de l'interaction laser – particule, il faut connaître l'évolution temporelle du flux laser lors du pulse. Pour cela, l'évolution temporelle relative de la puissance dissipée est suivie par photodiode (Figure IV-4). Pour déterminer la puissance maximale au pic (notée P_{pic}), on mesure l'énergie d'un pulse laser au calorimètre (noté E_{calo}). Cette énergie correspond à l'aire sous la courbe $P = f(t)$. On considère alors que cette aire est égale à celle d'un rectangle de largeur Δt (largeur à mi-hauteur de la courbe $P=f(t)$) et de hauteur P_{pic} (Figure IV-4).

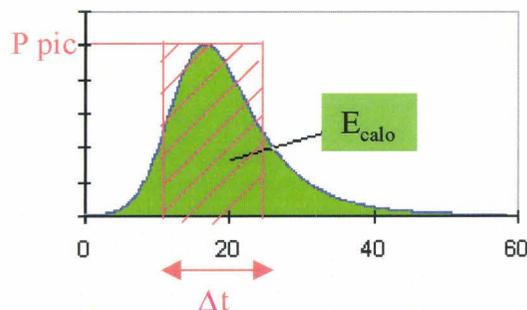


Figure IV-4 : Représentation temporelle de la puissance laser

On a donc :

$$E_{\text{calo}} = \int P(t)dt = \text{aire de la courbe (vert)} \quad \text{équation IV-5}$$

$$= P_{\text{pic}} \cdot \Delta t$$

Pour calculer le flux laser au pic, il faut estimer la section du faisceau laser et on a :

$$q_{\text{pic}} = \frac{P_{\text{pic}}}{\pi \cdot r_L^2} \quad \text{équation IV-6}$$

avec r_L : rayon du faisceau laser

Dans notre cas, nous estimons le diamètre du faisceau à 1064 nm à 1000 μm et $\Delta t = 15$ ns. Si on a $E_{\text{calo}} = 10$ mJ, q_{pic} vaut $8,5 \cdot 10^{11} \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$

On peut représenter q en fonction du temps :

$$q(t) = q_{\text{pic}} \cdot f(t) \quad \text{équation IV-7}$$

avec $f(t)$ une fonction normalisée représentant l'évolution temporelle du pulse laser

Si l'on compare les différents modèles existants, on remarque que le terme d'absorption ainsi que les expressions de l'efficacité d'absorption (Q_{abs} ou K_{abs} selon les articles) sont les mêmes. On peut supposer que dans les articles où ce terme n'est pas détaillé, on utilise la même formule issue de la théorie de Rayleigh.

On peut noter que Filippov [Roth, 1996] considère que l'énergie absorbée à partir du laser l'est sous forme d'augmentation d'énergie interne. Il utilise cette hypothèse pour calculer la température de la particule à la fin du pulse laser.

Dans tous les autres modèles, l'ensemble des flux sont considérés simultanément.

IV.3.1.3 Calcul de la radiation : H_R

Tout corps chaud émet un rayonnement électromagnétique limité aux longueurs d'ondes du rayonnement thermique (proche UV à l'IR). On exprime cette radiation avec la loi fondamentale de Stefan-Boltzmann correspondant à la loi de Planck intégrée sur toutes les longueurs d'ondes pour un corps gris. Les particules de suies vont perdre de l'énergie en rayonnant sur les parois froides du brûleur.

$$H_R = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_e^4 - T_p^4) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (\text{en W}) \quad \text{équation IV-8}$$

avec σ : constante de Stéfan – Boltzmann = $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

T_e : température des parois de l'enceinte du brûleur estimée à 573 K

ε : coefficient d'émissivité = Q_{abs}

Dans les différents modèles, on rencontre la forme intégrée en T^4 de la loi de Stefan (Week, Melton, Filippov, Bockhorn, nous) ou l'intégrale de la loi (Hofeld, Leipertz). Ces deux expressions sont équivalentes.

Etant donné que le paramètre de taille ($2\pi r/\lambda_{\text{ex}}$) est petit devant 1, les particules sont dans le régime de Rayleigh et leur coefficient d'émissivité est égal au coefficient d'absorption d'après la loi de Kirchoff. De plus, on considère qu'il n'y a pas d'interaction radiative entre les particules car elles sont très dispersées (fractions volumiques faibles).

IV.3.1.4 Calcul de la sublimation (H_S)

Lorsque la particule atteint une température suffisamment élevée, elle se sublime à la pression atmosphérique. Ce changement d'état (sublimation, souvent nommé à tort vaporisation) est une étape fortement endothermique. Il semble que la littérature fasse état d'un certain nombre d'erreurs ou d'omissions en ce qui concerne la mise en équation de la sublimation.

Ce flux d'énergie perdue par la particule peut s'exprimer par une loi thermodynamique simple (cf Annexe V).

$$H_s = \frac{\Delta_s H}{M_s} \frac{dm}{dt} \quad (\text{en W}) \quad \text{équation IV-9}$$

avec $\Delta_s H$ = chaleur latente de sublimation (J / mole d'avancement)

M_s = masse molaire du carbone solide ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$\frac{dm}{dt}$ = masse perdue par la particule pendant l'intervalle de temps dt ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

Cette loi est représentative du flux d'énergie nécessaire pour sublimer une mole de carbone solide en différentes espèces gazeuses. On peut noter que seule la masse molaire du carbone solide intervient.

On modifie cette équation afin de l'exprimer en fonction des grandeurs accessibles par le modèle (cf Annexe V). On obtient une expression de H_s fonction du rayon et de la température de la particule :

$$H_s = -\frac{\Delta_s H}{M_s} \left(\frac{M_v}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_p} \right)^{0,5} \cdot P_v^* \cdot \exp \frac{\Delta_s H(T_p - T^*)}{R \cdot T_p \cdot T^*} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad \text{équation IV-10}$$

Récemment, Smallwood [Smallwood, 2001] a relevé les différentes erreurs dans le terme de sublimation apparaissant dans certains modèles. Il analyse l'influence de ces erreurs sur la modélisation du LII en comparant son modèle à celui d'autres auteurs. Deux erreurs principales sont relevées.

La première est relative au choix de la masse molaire du carbone dans l'expression de H_s . Smallwood considère que, comme la chaleur d'évaporation $\Delta_s H$ est l'énergie nécessaire à l'évaporation d'une mole de carbone solide en différentes espèces, on doit utiliser la masse molaire moyenne de la vapeur. Il en conclut que l'utilisation de la masse molaire du carbone solide équivaut à considérer que toute la vapeur est composée de carbone atomique. D'après les calculs d'équilibre thermodynamiques, l'espèce C_3 est la plus abondante [Leider, 1973], il

utilise donc $M_v = 36 \text{ g.mol}^{-1}$. Smallwood utilise un modèle numérique de la masse molaire moyenne en fonction de la température. Il montre que la différence due à l'utilisation de la masse molaire du carbone engendre une surestimation de la perte d'énergie par sublimation d'un facteur 2 à 4 selon la température. L'effet de l'utilisation de M_s à la place de M_v entraîne une diminution de la vaporisation et une température maximale plus basse.

En ce qui concerne cette première erreur mentionnée par Smallwood, nous considérons que ce point de vue n'est pas correct car l'utilisation des lois thermodynamiques conduit bien à considérer le poids moléculaire du carbone quelles que soient les espèces gazeuses générées (C_1 ou mélange). En effet, la chaleur de sublimation est définie pour une mole d'avancement de la réaction et est donc indépendante de la masse molaire des espèces gazeuses (cf Annexe V).

La seconde erreur relevée est l'omission d'un facteur π dans la partie sous la racine dans l'expression de Eckbreth, provenant d'une mauvaise expression de la vitesse moyenne des gaz. Elle entraîne une surestimation de la sublimation d'un facteur 1,8. L'erreur sur la vitesse de sublimation affecte moins le modèle que le choix de la masse de carbone.

De plus, d'autres erreurs sont décelées. Certains modèles utilisent une expression incorrecte de la conductivité thermique de l'air donnée par Melton [Melton, 1984] lié à un oubli de conversion des calories en Joules et la vérification de la référence citée montre que cette expression n'est valable que pour des températures inférieures à 1273 K. Cette erreur a été reprise par d'autres auteurs se basant sur les travaux de Melton. Melton fait également une erreur typographique dans le signe de l'exposant de la chaleur de vaporisation.

Smallwood montre l'influence de l'incertitude sur les grandeurs telles que $E(m)$, M_v , ΔH_v et P_v utilisées dans le modèle est testée sur un temps court afin de négliger la conduction. P_v a peu d'importance, $E(m)$, M_v , et ΔH_v ont une influence sur la taille mais pas sur la température. Le modèle de Smallwood représente bien l'évolution du signal LII en fonction de l'énergie alors que les autres modèles sont très éloignés.

Le modèle de Smallwood et Snelling [Smallwood, 2001] fait intervenir un coefficient d'évaporation. Les propriétés de vaporisation des suies (calculées à partir de l'article de Leider [Leider, 1973]) sont données par des expressions polynomiales.

IV.3.1.5 Calcul du flux de conduction (H_C)

La conduction est un mode de transmission de la chaleur provoquée par la différence de température entre la particule et les gaz. Elle est assimilable à l'écoulement d'un fluide des régions chaudes vers les régions froides mais dont les manifestations dans la matière se traduisent uniquement par des variations de température, sans transfert de matière.

La conduction est souvent associée à un phénomène de convection qui est un mode de transmission de chaleur impliquant un déplacement réel de fluide qui est le résultat d'un phénomène de conduction lié à un transfert de matière.

Dans le cas du LII, la conduction n'est pas accompagnée de convection car la particule est immobile dans les gaz qui la supportent. Lors du phénomène LII, les particules sont considérées homogènes en température. On peut donc négliger la conduction dans la particule elle-même. Si les dimensions des particules sont grandes comparées à la longueur d'onde d'excitation, les gradients de température doivent être pris en compte [Hofeld, 1993].

Les particules de suies détectées par LII sont extrêmement petites, leur diamètre est de l'ordre de grandeur du nanomètre (nanoparticules). Dans ces conditions, il est nécessaire de considérer la théorie cinétique des gaz. Elle nous propose deux expressions du flux de conduction selon les conditions : le régime moléculaire libre dans le cas où la particule est plus petite que le libre parcours moyen (λ_{lpm}) des gaz et le régime continu lorsque la particule est plus grande que λ_{lpm} . L'utilisation de l'un ou l'autre des régimes dépendra donc de la gamme de taille de particule dans le milieu étudié.

Pour déterminer le régime considéré, on utilise la valeur du nombre de Knudsen défini comme :

$$K_n = \frac{\lambda_{lpm}}{r} \quad \text{équation IV-11}$$

avec λ_{lpm} : libre parcours moyen des gaz (m)

Rappelons que le libre parcours moyen (λ_{lpm}) d'une molécule est la longueur de sa trajectoire entre deux collisions successives et sa valeur moyenne peut s'exprimer [Couture, 1992]:

$$\lambda_{\text{lpm}} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n_d \cdot \pi d^2} = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot P \cdot \pi d^2} \quad (\text{en m}) \quad \text{équation IV-12}$$

avec n_d : nombre de molécules par unité de volume (m^{-3})

d : diamètre d'une molécule (m)

P : pression (Pa)

A titre d'exemple, à 2000 K, dans un milieu composé d'azote ($d = 3,75 \text{ \AA}$), $\lambda_{\text{lpm}} = 437 \text{ nm}$.

On considère généralement que la particule est dans :

- un régime moléculaire libre pour $K_n > 10$
- un régime continu pour $K_n < 0,1$
- un régime de transition pour $0,1 < K_n < 10$

Nous nous sommes inspirés de la théorie cinétique des gaz [Kennard, 1938] et des travaux de Filippov et coll. ([Filippov, 1996], [Filippov, 2000]) pour exprimer le flux de conduction selon les régimes en y apportant quelques modifications (cf Annexe V). Dans nos conditions expérimentales (température, taille de particule), on peut décrire le phénomène de conduction par la théorie du régime moléculaire libre pour les petites particules. Pour obtenir un modèle le plus proche possible de la réalité, il faudra prendre en compte ultérieurement le régime de transition.

On utilise :

$$H_c = -4\pi r^2 \cdot \alpha \cdot \mu \cdot \left[\frac{1}{2} \frac{R}{M_v} \cdot (T_p - T_g) + \int_{T_g}^{T_p} c_v(T) dT \right] \quad \text{équation IV-13}$$

avec α : coefficient d'accommodation

μ : masse de gaz transportée par unité de surface par s ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

c_v : chaleur spécifique massique du gaz à volume constant ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Le terme de conduction est le plus délicat à mettre en équation dans le modèle LII. Il en découle des différences remarquables selon les auteurs, en fonction des théories cinétiques des gaz sur lesquelles ils s'appuient.

On retrouve dans la plupart des modèles une expression de la forme :

$$H_C = 4\pi r^2 \cdot \Delta T \cdot K_T$$

avec K_T : coefficient de transfert de chaleur

L'expression de ce coefficient de transfert de chaleur varie selon les auteurs. On peut définir deux approches :

-La première est basée sur la théorie de McCoy et Cha [McCoy, 1974]; elle est utilisée par Melton, Hofeld, Smallwood et Appel.

-La deuxième se trouve dans les équations de Filippov qui sont semblables à celles utilisées dans notre modèle. Filippov présente une première expression en 1996 qu'il complète dans un article récent consacré à la modélisation de la conduction. Dans cet article, il présente les deux régimes : un régime moléculaire libre et un régime continu, mais également un régime de transition basé sur les formules d'interpolation de Fuch. Cette approche semble la plus représentative de la réalité.

IV.3.2 Résolution des équations différentielles

Le bilan énergétique au niveau de la particule peut s'exprimer :

$$H_A + H_C + H_S + H_R = H_{AC} \quad \text{équation IV-1}$$

avec

H_A	$Q_{abs} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot q$
H_C	$-4\pi r^2 \cdot \alpha \cdot \mu \cdot \left[\frac{1}{2} \frac{R}{M_v} \cdot (T_p - T_g) + \int_{T_s}^{T_p} c_v(T) dT \right]$
H_S	$-\frac{\Delta_s H}{M_s} \cdot \rho_v \cdot U_v \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$
H_R	$\sigma \cdot \epsilon \cdot (T_e^4 - T_p^4) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$
H_{AC}	$-\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_s \cdot C_p \cdot \frac{dT_p}{dt}$

ou

$$\frac{dT_p}{dt} = [H_A + H_C + H_S + H_R] \cdot \frac{1}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_s \cdot C_p} \quad \text{équation IV-14}$$

L'équation de conservation de la masse lors de la sublimation est :

$$-\rho_s \cdot \frac{dr}{dt} = \mu \quad \text{équation AV-4}$$

Sa forme développée donne la variation du rayon en fonction du temps :

$$\frac{dr}{dt} = P_v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_v(T_p - T^*)}{R \cdot T_p \cdot T^*}\right) \cdot \left(\frac{W_v}{2 \cdot R \cdot T_p}\right)^{0,5} \cdot \frac{-1}{\rho_s} \quad \text{équation IV-15}$$

On obtient donc un système de deux équations différentielles que l'on peut résoudre afin d'obtenir l'évolution au cours du temps de la température et du rayon de la particule.

Ces données permettent de suivre l'évolution du signal LII et de le représenter en fonction du temps pour des conditions de départ choisies (flux, rayon initial, température des gaz ...).

Pour cela, on utilise une méthode d'intégration simple : la méthode d'Euler. On considère que :

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{X(t) - X(t - dt)}{dt} = f(X, t) \tag{équation IV-16}$$

On choisit un pas de temps dt très petit pour obtenir une évolution précise de la variable X. Dans notre cas, dt = 0.1 ns car des tests réalisés à des pas plus petits donnent les mêmes résultats mais augmentent les temps de calculs.

Dans les expressions de $T_p(t)$ et $r(t)$, on fait intervenir de nombreuses grandeurs fonction du temps. Le pas étant très petit pour effectuer le calcul de $f(X,t)$, on prend comme approximation que $dX(t) = dX(t - dt)$.

$$\left. \begin{aligned} T_p(t) &= T_p(t - dt) + dt \cdot \left[\begin{aligned} &\left(\frac{Q_{abs}(t - dt)}{4} \cdot q(t - dt) \right. \\ &- \alpha \cdot \mu \cdot \left[\frac{1}{2} \frac{R}{M_v} \cdot (T_p - T_g) + \int_{T_g}^{T_p} c_v(T) dT \right] \\ &- \frac{\Delta_s H}{M_s} \left(\frac{M_v}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_p} \right)^{0,5} \cdot P_v \cdot \exp \left(\frac{\Delta_s H (T_p - T^*)}{R \cdot T_p \cdot T^*} \right) \\ &\left. + \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_e^4 - T_p^4(t - dt)) \right) \end{aligned} \right] \cdot 4 \cdot \pi \cdot r(t - dt)^2 \cdot \frac{1}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3(t - dt) \cdot \rho_s \cdot C_p(t - dt)} \\ r(t) &= r(t - dt) + dt \cdot P_v \cdot \exp \left(\frac{\Delta_s H (T_p(t - dt) - T^*)}{R \cdot T_p(t - dt) \cdot T^*} \right) \cdot \left(\frac{M_v}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_p(t - dt)} \right)^{0,5} \cdot \frac{-1}{\rho_s} \end{aligned} \right\} \tag{équation IV-17}$$

De cette façon, on a la valeur de T_p et r à tout instant t.

IV.3.3 Présentation comparative des flux

La Figure IV-1 présente les différents flux exprimés dans le modèle pour une particule de 18 nm de diamètre.

On peut noter l'importance du flux de vaporisation, en particulier au début du signal. Après le pulse laser, le phénomène de LII est dominé par la conduction et la radiation. Ces termes sont donc très importants dans le modèle lors de la détermination du diamètre des particules.

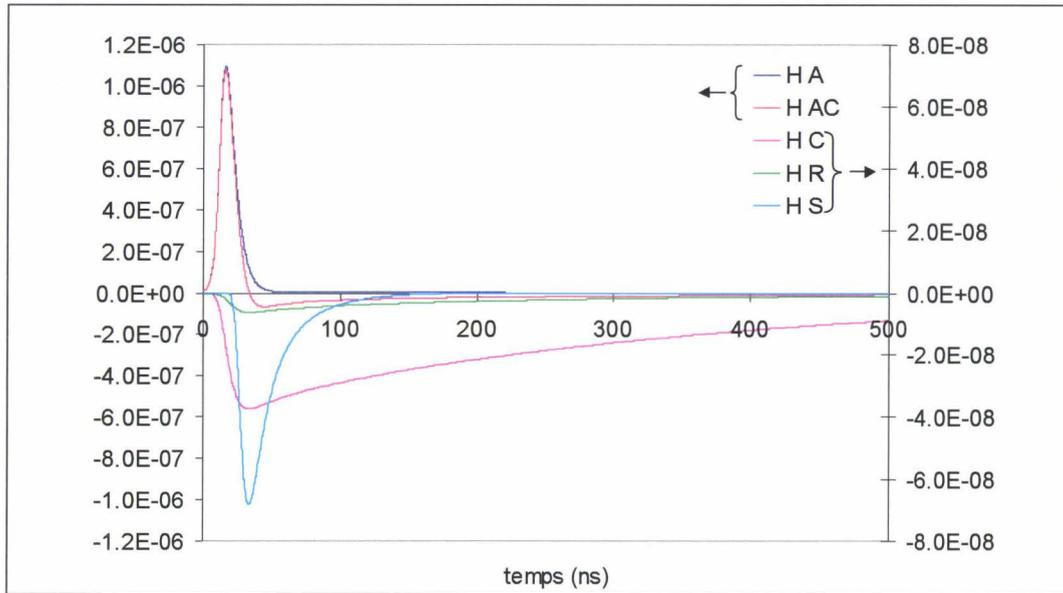


Figure IV-5 : Calcul des différents flux

(H_A = absorption, H_{AC} = accumulation de chaleur, H_C = conduction, H_R = radiation, H_S = sublimation)

IV.3.4 Calcul du signal LII

L'intensité du signal LII peut être calculée par la loi de Planck en prenant en compte la surface de la particule ainsi que son coefficient d'émissivité (inférieur à 1 car on considère la suie comme étant un corps gris).

Dans le cas d'un corps noir, toute l'énergie disponible est absorbée entraînant l'augmentation de température. Toute l'énergie emmagasinée est réémise sous forme de radiation lumineuse. Son coefficient d'absorption et d'émissivité est égal à 1. Le corps noir est un absorbeur et un émetteur idéal d'énergie.

L'expression générale de l'émittance par la loi de Planck est :

$$M(\lambda_{em}, T) = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5} \cdot \frac{1}{\left(\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right)} \quad \text{équation IV-18}$$

avec λ_{em} : longueur d'onde de l'émission (m)

T : température du corps (K)

h : constante de Planck = $6,6245 \cdot 10^{-34}$ J.s

k : constante de Boltzman = $1,38033 \cdot 10^{23}$ J.K⁻¹

c : vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

Pour un corps gris, seule une partie de l'énergie est absorbée et réémise sous forme de signal lumineux. Son coefficient d'absorption et d'émissivité est inférieur à 1.

D'après la loi de Kirchoff, le coefficient d'absorption est égal à celui d'émission, l'énergie diffusée étant négligeable dans le cas de petites particules ($Q_{abs} = Q_{em}$).

Si on applique cette loi à une particule de suie sphérique dont le rayon et la température varient en fonction du temps, le signal LII est proportionnel à une expression du type :

$$S_{LII}(t) \propto \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5} \cdot Q_{abs} \cdot \left[\frac{1}{\left(\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right)} \right] 4 \cdot \pi \cdot r(t)^2 \quad \text{équation IV-19}$$

avec r : rayon de la particule (en m)

T_p : température de la particule (en K)

$$Q_{abs} = \frac{24 \cdot n \cdot k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4 \cdot n^2 \cdot k^2} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{\lambda_{ex}}$$

On a donc pour un ensemble N_p de particules sphériques de rayon r présentent dans le milieu sondé :

$$S_{LII}(t) \propto N_p \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5 \lambda_{ex}} \cdot \frac{24 \cdot n \cdot k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4 \cdot n^2 \cdot k^2} \cdot \left[\frac{1}{\left(\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k \cdot T_p(t)}\right) - 1 \right)} \right] \cdot 8 \cdot \pi^2 \cdot r(t)^3$$

équation IV-20

On constate que le signal LII dépend du rayon à la puissance cubique à un temps t et de N_p ainsi que des conditions expérimentales comme l'énergie laser, la longueur d'onde de détection et les conditions de collection du signal. D'autre part, $T_p(t)$ est également fonction du rayon de la particule (équation IV-17), il est donc difficile d'établir une relation directe entre le signal LII et le rayon. Cet aspect sera discuté dans le paragraphe IV.4.1.

En conclusion, notre modèle nous permet de calculer la température et le rayon de la particule en fonction du temps (équation IV-17) et donne une description temporelle de l'évolution du signal LII modélisé (équation IV-20).

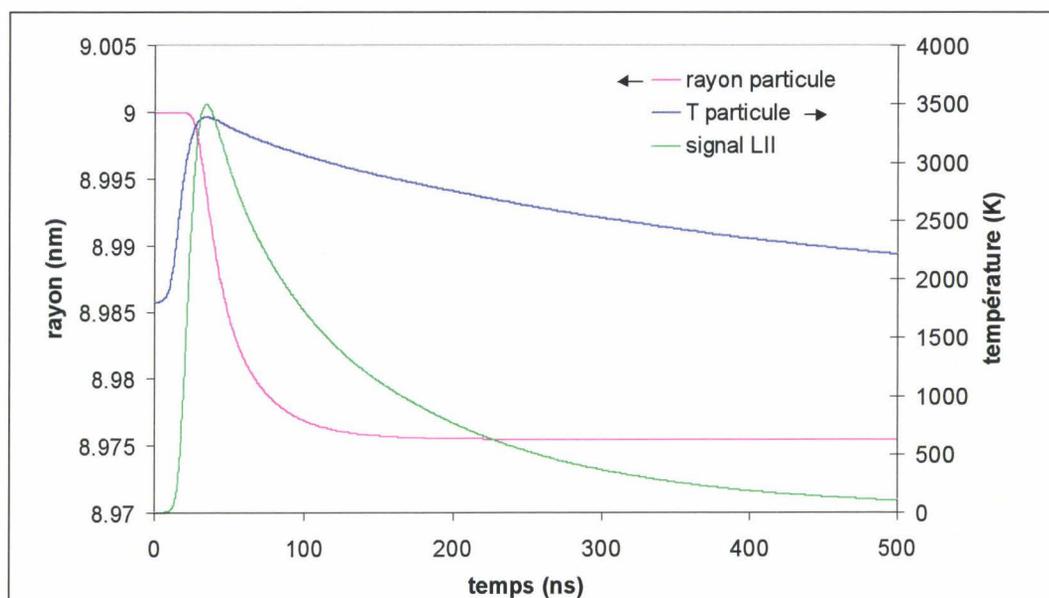


Figure IV-6 : Calcul du signal LII

Ce modèle permet tout d'abord une bonne compréhension du phénomène d'incandescence induite par laser. Il permet d'estimer l'influence des différents flux d'énergie sur l'évolution de la température et du rayon de la particule.

De plus, la comparaison des signalux LII modélisés et expérimentaux permet de proposer une valeur du diamètre des particules primaires de suie.

Dans les autres modèles, l'expression du signal LII, sous forme d'une expression de la loi de Planck, peut être différente selon les hypothèses choisies. Nous exprimons le signal LII pour un diamètre de particule correspondant au diamètre moyen dans le milieu étudié. Il sera intéressant de prendre en compte une distribution de particules comme Eckbreth, Melton, Hofeld ou de la distribution spatiale de l'énergie du laser comme Filippov.

IV.4 Potentiel d'utilisation de la technique LII

IV.4.1 Fraction volumique de suies

Le signal LII à un temps t est proportionnel :

- des paramètres liés aux conditions de fonctionnement de la technique,
- aux constantes physicochimiques choisies,
- à la température de la particule au temps t ,
- au rayon de la particule au temps t .

La température et le rayon étant deux variables liées, il est difficile de voir directement sur l'expression du signal LII sa dépendance vis à vis du rayon de la particule. Généralement, on admet la proportionnalité entre le signal LII et le rayon initial au cube. Ainsi, le signal LII est supposé proportionnel à la fraction volumique ($\propto N_p \cdot r^3$). Pour vérifier cette hypothèse, nous utilisons notre modèle afin de tester l'influence du diamètre initial sur le signal LII au pic et sur le signal LII total (intégré sur toute sa durée de vie).

On peut chercher à établir une relation du type :

$$S_{LII} = K \cdot r^n \quad \text{équation IV-21}$$

avec : S_{LII} : signal LII collecté

K : constante

r : rayon initial de la particule

n : coefficient

La transformée logarithmique de cette expression est :

$$\ln S_{LII} = K' + n \cdot \ln r \quad \text{équation IV-22}$$

La Figure IV-7 donne la représentation graphique de cette équation en utilisant le signal LII calculé au pic et pour le signal LII total calculé (intégré temporellement) pour une gamme de rayons allant de 5 à 100 nm.

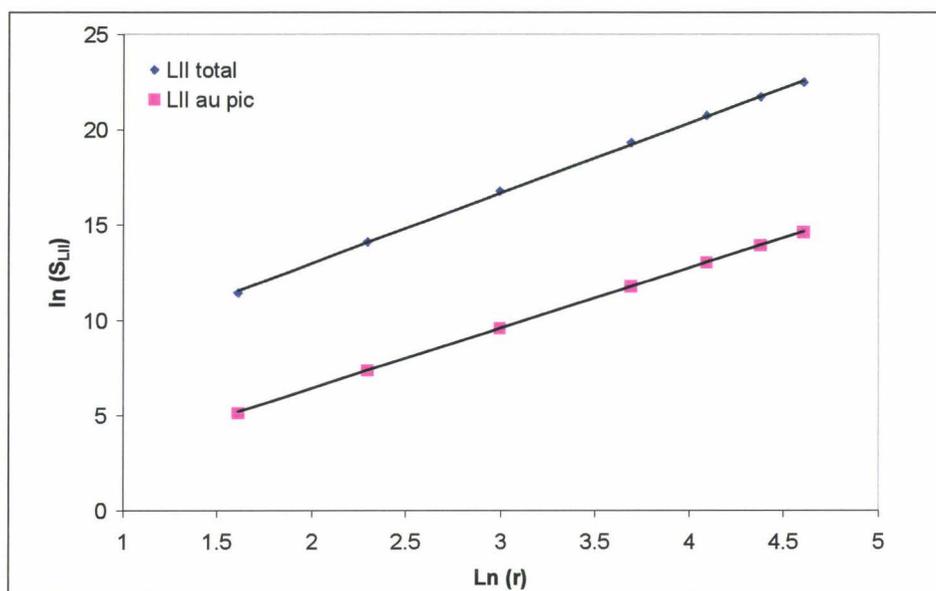


Figure IV-7 : Evolution du signal LII en fonction du rayon de la particule

Dans les deux cas, on observe une dépendance linéaire avec un coefficient de corrélation supérieure à 0.9995. La pente nous donne le coefficient n :

$n = 3.16$ pour le signal au pic

$n = 3.68$ pour le signal LII total

On trouve des résultats proches de ceux de Melton [Melton, 1984] qui démontre que le signal LII au pic est proportionnel à $r^{(3+0,154\lambda_{\text{det}}^{-1})}$ dans les conditions d'établissement de son modèle. Pour λ_{det} entre 0,7 et 0,4 μm , la puissance varie de 3.22 à 3.38

En toute rigueur, il n'est donc pas exact d'établir une relation de proportionnalité entre le signal LII et la fraction volumique. Cependant, pour des flammes comportant de faibles variations de tailles de particules, on peut minimiser l'erreur commise en effectuant la mesure LII au pic du signal (valeur de n proche de 3) et obtenir ainsi un lien direct entre le signal LII et la fraction volumique. Soulignons qu'il est important de réaliser les mesures de calibrage dans une flamme ayant les mêmes tailles de particules.

D'autres chercheurs ont montré cette proportionnalité expérimentalement en comparant les mesures LII avec d'autres techniques permettant d'accéder à la fraction volumique absolue comme l'extinction ou la gravimétrie (cf paragraphe V.2.1).

Nous utiliserons le « prompt » LII (signal LII mesuré au pic avec une petite largeur temporelle) pour obtenir des fractions volumiques relatives de suies dans les flammes étudiées. Nous calibrerons ce signal par d'autres techniques (extinction et CRDS) afin d'obtenir des valeurs absolues.

IV.4.2 Taille des particules de suie

L'allure de la décroissance temporelle du signal LII est représentative du diamètre de la particule (IV-21). D'autres auteurs ont aussi montré cette dépendance en se basant sur des résultats expérimentaux [Vander Wal, 1999] ou des modèles (cf paragraphe IV.2)

Dans notre cas, nous choisirons de comparer notre modèle mathématique basé sur les équations du paragraphe V.3 aux décroissances expérimentales afin de proposer un diamètre de particule.

On peut également utiliser le rapport des signaux à deux temps différents pour calculer le diamètre. Expérimentalement, l'utilisation du rapport des signaux à deux temps présente de nombreux avantages du point de vue de la résolution spatiale et de la rapidité d'analyse.

IV.5 Conclusion

Nous avons développé un modèle mathématique capable de décrire le phénomène LII en considérant tous les processus d'échanges thermiques et radiatifs. Nous avons mis en évidence les lacunes de la littérature dans ce domaine. La mise en équation des différents échanges issus de l'Incandescence Induite par Laser permet une meilleure connaissance du phénomène et met en évidence les caractéristiques des suies sondées. Ainsi, on montre que le signal LII est proportionnel à la fraction volumique de suie et que l'allure de la décroissance temporelle du signal LII est liée à la taille des particules. La modélisation de la décroissance temporelle du signal LII sera utilisée dans le chapitre suivant pour déterminer des tailles de particules.

CHAPITRE V

*Étude expérimentale du LII
et calibrage*

CHAPITRE V : Etude expérimentale du LII et calibrage

Le signal LII peut être utilisé facilement en vue de caractériser les suies. Nous étudions dans ce chapitre l'effet de différentes conditions expérimentales sur les grandeurs mesurées par LII : fraction volumique et diamètre de particules. Nous déterminons les conditions qui permettent une mesure correcte de ces grandeurs et analysons les causes d'erreurs. Gardons à l'esprit qu'une flamme est un système complexe contenant de nombreuses espèces et que l'introduction d'un faisceau laser peut perturber le milieu réactionnel.

Afin de simplifier l'écriture, nous noterons dans la suite du mémoire LII $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{dét}}$ pour désigner le signal LII issu d'une excitation à la longueur d'onde λ_{ex} et détecté à la longueur d'onde $\lambda_{\text{dét}}$.

V.1 Mesure des fractions volumiques

Il s'agit ici de tester l'influence des conditions expérimentales sur l'allure des profils de prompt LII (pendant le pulse laser) considéré comme proportionnel aux fractions volumiques.

V.1.1 Dispositif expérimental

Pour réaliser ces mesures, le faisceau laser est focalisé au-dessus du brûleur perpendiculairement aux fentes. Nous pouvons translater le brûleur verticalement pour obtenir les profils de suies à différentes hauteurs.

Le flux de photons LII est spectralement dispersé puis collecté par la caméra et enfin visualisé sur ordinateur. Les profils du signal LII sont obtenus sur une bande passante spectrale sélectionnée sur l'image (comme pour les mesures de diffusion Raman, par exemple).

V.1.2 Tests sur le temps de détection

L'influence du temps de détection (durée et délai d'ouverture de la porte de la caméra par rapport au pulse laser) sur l'allure du profil du signal LII a été étudiée. Le terme trivial « porte » de la caméra est clairement défini Figure III-11.

La Figure V-1 présente les résultats obtenus dans la flamme 60 % pour différents délais.

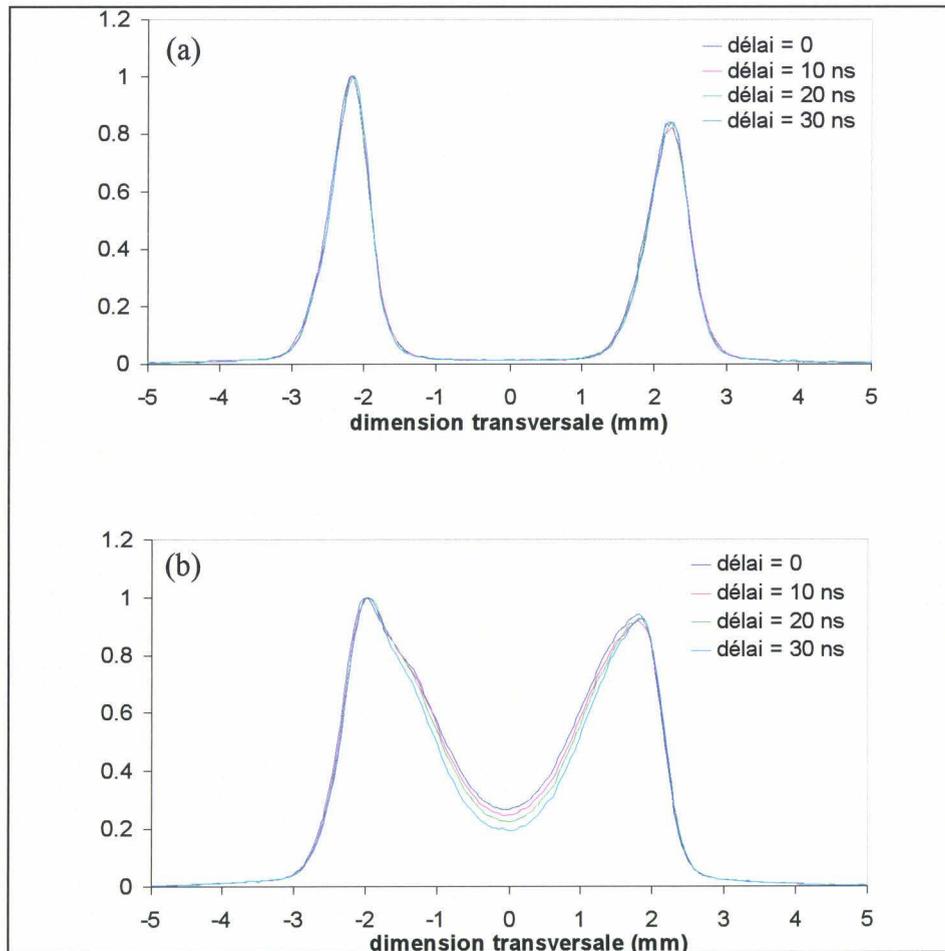


Figure V-1 : Influence de la position de la porte de la caméra sur les profils LII (durée : 20 ns, LII 1064 / 410, (a) 11 mm, (b) 13 mm)

On constate que la forme des profils LII est dépendante de la position de la porte pour une hauteur de 13 mm. Cette influence est donc fonction de la hauteur dans la flamme. Afin d'analyser ce phénomène, la décroissance temporelle du signal LII a été enregistrée par un photomultiplicateur à différentes positions transversales dans la flamme (Figure V-2).

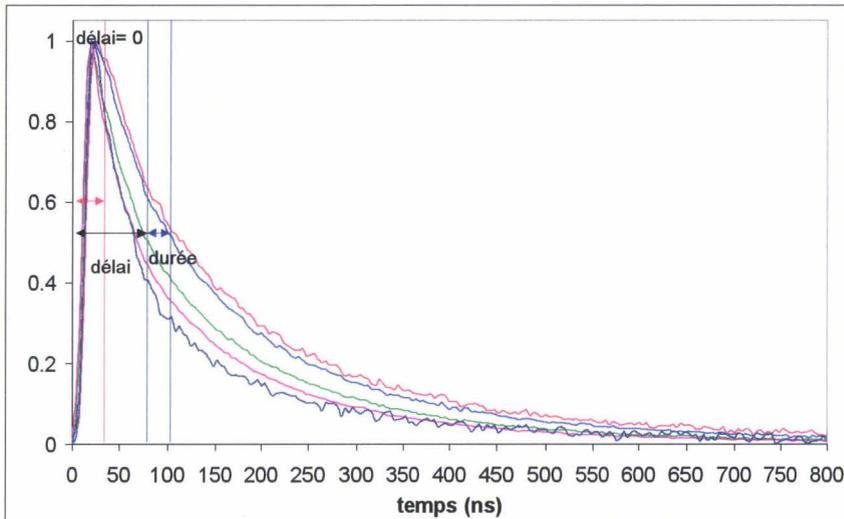


Figure V-2 : Décroissance temporelle du signal LII collecté à différentes positions transversales (HAB = 13 mm)

On constate que le signal évolue différemment après les 20-30 premières nanosecondes et que cet écart s'accroît avec le temps. Cet effet est lié à une évolution du diamètre des particules de suies au sein de la flamme. La mesure des fractions volumiques peut être réalisée indépendamment de l'effet du rayon de la suie en sélectionnant les conditions suivantes :

- une détection du LII pendant le pulse
- une ouverture de porte de l'ordre de 20 ns.

Une ouverture plus longue de la porte augmente le signal et la sensibilité des mesures. Cette procédure n'affecte pas les profils dans le cas de faibles variations de tailles de particule. C'est ce qu'a observé Vander Wal [Vander Wal, 1996] en faisant varier l'ouverture entre 25 et 100 ns. Cependant cette méthode n'est pas préconisée pour l'étude de flammes dont les tailles de particules sont inconnues. De ce fait, l'ouverture de la porte est réduite à 20 ns dans notre étude. Notons que cette faible ouverture permet de limiter la contribution de l'émission de la flamme.

V.1.3 Tests sur la longueur d'onde d'excitation et détection

Nous avons choisi de comparer deux longueurs d'onde d'excitation (532 nm et 1064 nm) et trois longueurs d'onde de détection.

L'excitation à 1064 nm est plus délicate à mettre en œuvre car le faisceau laser est invisible. Néanmoins, il est possible de localiser l'impact du faisceau en utilisant des papiers photosensibles à l'infrarouge (IR). Les longueurs d'onde de détection ont été choisies en dehors des zones de bandes de Swan ou de raies Raman (410, 590 et 650 nm).

Nous présentons un spectre d'émission LII obtenu pour une excitation à 532 nm sur la Figure V-3. On peut remarquer sur le spectre une coupure vers 532 nm due à l'utilisation d'un filtre diélectrique placé devant le spectrographe. Ce dispositif nous permet d'améliorer le rapport signal/ bruit (Rayleigh atténuée). La diminution du signal observée au-delà de 650 nm est due à l'efficacité décroissante de détection du système de collection. Dans cette zone, la contribution de l'émissivité de la flamme est plus importante.

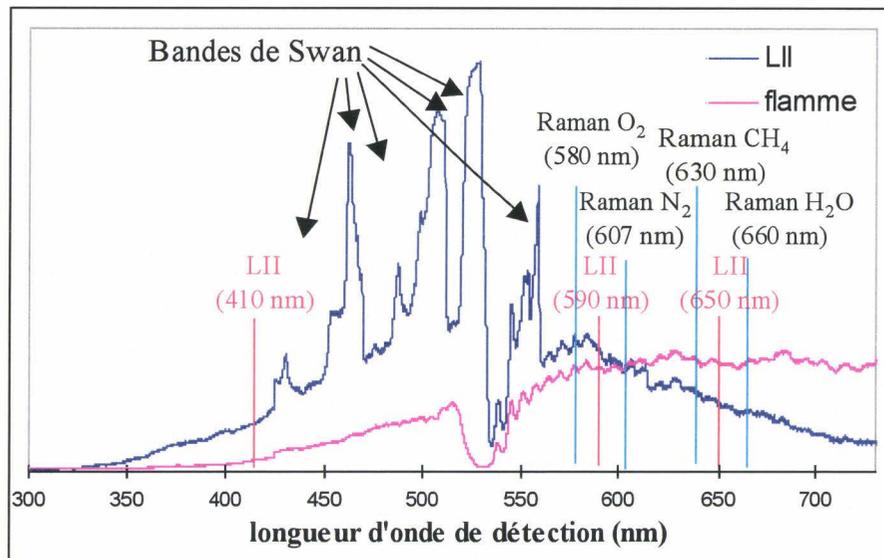


Figure V-3: Spectre d'émission de la LII et de la flamme ($\lambda_{ex} = 532$ nm)

Les Figures V-4 et 5 présentent l'allure du profil LII pour différentes longueurs d'ondes d'excitation et de détection :

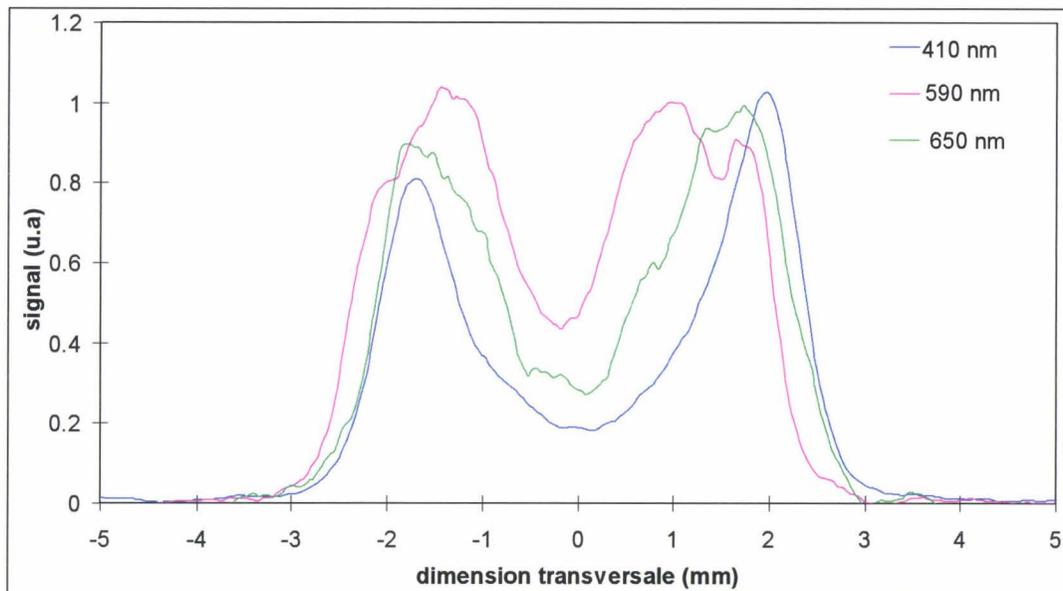


Figure V-4: Influence de la longueur d'onde de détection sur les profils LII

(flamme 60 %, 11 mm, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$)

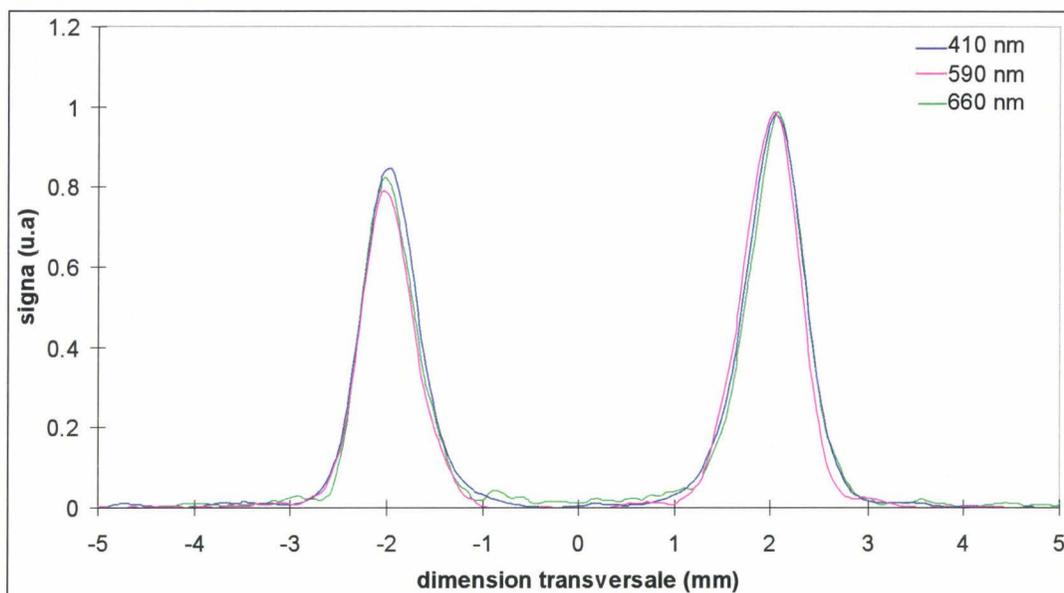


Figure V-5 : Influence de la longueur d'onde de détection sur les profils LII

(flamme 60 %, 11 mm, $\lambda_{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$)

L'observation de la Figure V-4 montre que l'allure du profil LII évolue avec la longueur d'onde de détection pour une excitation à 532 nm. Au centre du brûleur, l'intensité de la LII augmente avec la longueur d'onde de détection. Le signal LII étant proportionnel à la fraction volumique, la variation de signal observée au centre du brûleur est imputable à un

phénomène radiatif parasite autre que l'incandescence. En excitant à 1064 nm, aucun signal n'est observé au centre du brûleur. Le phénomène parasite présent à $\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm, quelle que soit la longueur d'onde de détection, est probablement dû à la fluorescence des HAP qui se forment effectivement dans cette région ([Smyth, 1997] [Prado, 1984]). Différentes études ont porté sur les propriétés des HAP et elles tendent à montrer qu'un faisceau laser dans le visible peut exciter leur fluorescence ([Prado, 1984], [Gomez, 1987]). De plus, une excitation à 1064 nm correspond à une énergie relativement faible ne permettant d'exciter que de grosses molécules comme les HAP. Les spectres d'excitation des molécules ou radicaux diatomiques présents dans la flamme sont plutôt centrés vers 300 nm. Cependant, la gamme spectrale d'émission des HAP est peu connue. L'augmentation de la longueur d'onde d'excitation [Beretta, 1985], du poids moléculaire de l'espèce [Coe, 1981], [Di Lorenzo, 1981]), de la température ([Coe, 1981] [Ossler, 2001]), induisent un déplacement du spectre vers les longueurs d'ondes élevées. Certains auteurs [Ni, 1995] supposent que pour une excitation à 532 nm, la fluorescence des HAP commence vers 500 nm et détectent le signal LII en dessous de cette limite. La Figure V-4 montre clairement que cette fluorescence est toujours présente. Le faisceau à 1064 nm quant à lui est insuffisamment énergétique pour permettre une excitation des HAP.

Afin de vérifier que le signal parasite est bien de la fluorescence, le délai d'ouverture de la caméra CCD a été retardé afin de différencier la fluorescence, phénomène à temps de vie court (< 20 ns) du signal LII, phénomène plus long. Sur la Figure V-6, on présente quatre profils obtenus pour différents délais d'ouverture de caméra.

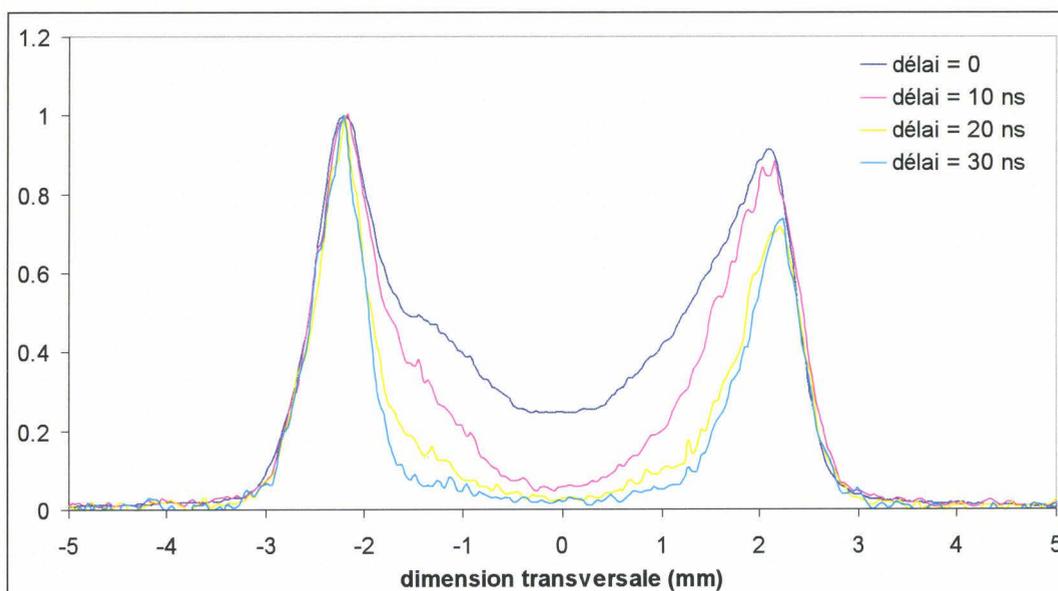


Figure V-6 : Influence du décalage de la porte sur le profil à 532 nm

Lorsque le délai atteint 20 à 30 ns, le profil n'évolue plus et on n'observe plus de signal au centre du brûleur conformément aux résultats obtenus avec une excitation à 1064 nm. Le signal parasite est donc un signal court de type fluorescence.

Cette étude montre la difficulté d'obtenir des résultats quantitatifs à 532 nm, longueur d'onde pourtant encore utilisée dans la littérature ([Ni, 1995], [Geitlinger, 1998]). Il est préférable de travailler à une longueur d'onde d'excitation de 1064 nm avec une longueur d'onde de détection indifférente pour faire une mesure quantitative des fractions volumiques de suies dans une flamme. Cependant, nous verrons que le signal de fluorescence, généré par une excitation à 532 nm peut être mis à profit pour localiser les HAP. Pour cela, nous avons réalisé un montage permettant des excitations successives à 1064 et 532 nm (cf chapitre VI).

V.1.4 Conditions expérimentales choisies

Les tests précédents nous ont conduit à sélectionner des conditions expérimentales suivantes :

- un délai d'ouverture nul par rapport au pulse laser afin de s'affranchir de l'effet du diamètre des particules.
- une durée d'ouverture de la caméra d'environ 20 ns pendant la durée du pulse laser (prompt LII) afin de limiter le bruit induit par l'émission de la flamme.
- une excitation à 1064 nm couplée à une détection à 410 nm qui limite l'émission de la flamme.
- une énergie laser élevée (100 mJ/ pulse) afin d'augmenter le rapport signal/bruit. Des tests réalisés entre 1 et 110 mJ ont montré une parfaite concordance des profils. Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés dans la littérature [Vander Wal, 1998]. Notons que l'influence du profil spatial du faisceau laser n'a pas été considérée dans cette étude. Seul le flux total est mesuré.
- la résolution spatiale le long de l'axe laser est imposée par le grandissement du système optique (1/2) et par la taille des pixels de la caméra soit une résolution globale de 44 μm . Dans la direction verticale, la résolution est définie par l'ouverture de la fente du

spectrographe et par le grandissement soit 600 μm , bon compromis entre une bonne résolution spatiale et un bon rapport signal / bruit.

Les résultats de profils de suies dans différentes flammes dans ces conditions expérimentales sont présentés dans les paragraphes V.5.2 et VI.2.1.

V.2 Calibrages de fractions volumiques

V.2.1 Comparaison des méthodes de calibrage utilisées

Les mesures LII sont généralement calibrées par extinction ([Vander Wal, 1994], [Shaddix, 1994], [Choi, 1998], [Axelsson, 2001] [Geitlinger, 1998], ...), parfois par gravimétrie [Vander Wal, 1996 b] et récemment par CRDS [Vander Wal, 1998 d].

Nous avons choisi de comparer deux techniques de calibrage : l'extinction et le CRDS. Il est intéressant de comparer ces deux méthodes car elles reposent sur le même principe (extinction du faisceau laser sur son trajet) mais elles ont des approches et des caractéristiques très différentes du point de vue :

-de la grandeur mesurée :

- atténuation de l'intensité incidente (technique d'extinction)
- variation du temps de vie de la cavité optique (technique CRDS)

- de la gamme de fractions volumiques accessibles :

· l'extinction est utilisable sur une large gamme de valeurs mais n'est pas très précise pour des faibles fractions volumiques (atténuation faible). Dans le cas de flammes de taille modérée, le calibrage par extinction est peu sensible car la longueur d'absorption est petite (limite : \approx ppm). La quantification de faibles fractions volumiques détectée par LII nécessite une extrapolation.

· la technique CRDS est très sensible donc bien adaptée à des mesures de fractions volumiques faibles mais peu adaptée à des fractions volumiques élevées. Cet aspect sera discuté dans le paragraphe V.2.3.

De nombreuses études portent sur l'extinction et son utilisation pour calibrer le LII est très répandue alors que le CRDS est une technique très récente et utilisée par un seul auteur ([Vander Wal, 1998d] [Vander Wal, 1999b]) pour mesurer des fractions volumiques de suies et pour calibrer le signal LII.

La mesure des fractions volumiques par ces deux techniques fait intervenir l'indice de réfraction des suies. Les variations de tailles et de morphologies des particules peuvent entraîner des variations dans les propriétés optiques des suies. Il semble que cela n'influe pas sur les mesures dans des flammes classiques [Lamprecht, 1999] mais cela peut être gênant dans des systèmes complexes (moteurs diesel).

V.2.2 Calibrage par extinction

Les mesures par extinction ont été réalisées avec un laser He-Ne continu à 632,8 nm (détail du dispositif expérimental : III-5-1). Le faisceau est focalisé dans la flamme et détecté en sortie du brûleur sur une photodiode (PhD 2) placée dans l'axe du faisceau.

Une autre photodiode (PhD 1), mesure l'intensité du faisceau avant son passage dans la flamme. Elle permet de corriger le signal issu de la photodiode 2 des fluctuations de l'intensité du laser au cours du temps. Les valeurs des intensités recueillies par les photodiodes sont visualisées sur un oscilloscope et enregistrées sur ordinateur. Pour obtenir plus de précision sur la mesure, nous avons utilisé une détection synchrone permettant de séparer l'émission de la flamme du faisceau laser et d'amplifier le signal.

La technique d'extinction donnant une mesure intégrée sur tout le trajet du faisceau, on positionne le laser parallèlement aux fentes afin qu'il traverse le brûleur dans un milieu homogène en fraction volumique. Pour obtenir des profils transversaux, le brûleur est déplacé latéralement.

La Figure V-7 présente une série de mesures correspondant à l'obtention d'un profil à une hauteur donnée dans une flamme. L'axe des x représente le nombre de mesures effectuées pour réaliser ce profil. Il est assimilable à un axe de positions transversales du brûleur. On voit donc l'évolution de l'intensité laser en fonction du temps (signal PhD1) et l'évolution de l'intensité transmise après passage dans la flamme hors suie et dans les suies (PhD 2). Nous présentons également le signal de la photodiode 2 corrigé des fluctuations de l'intensité laser. Cette correction est nécessaire pour appliquer de façon correcte la loi de Beer-Lambert.

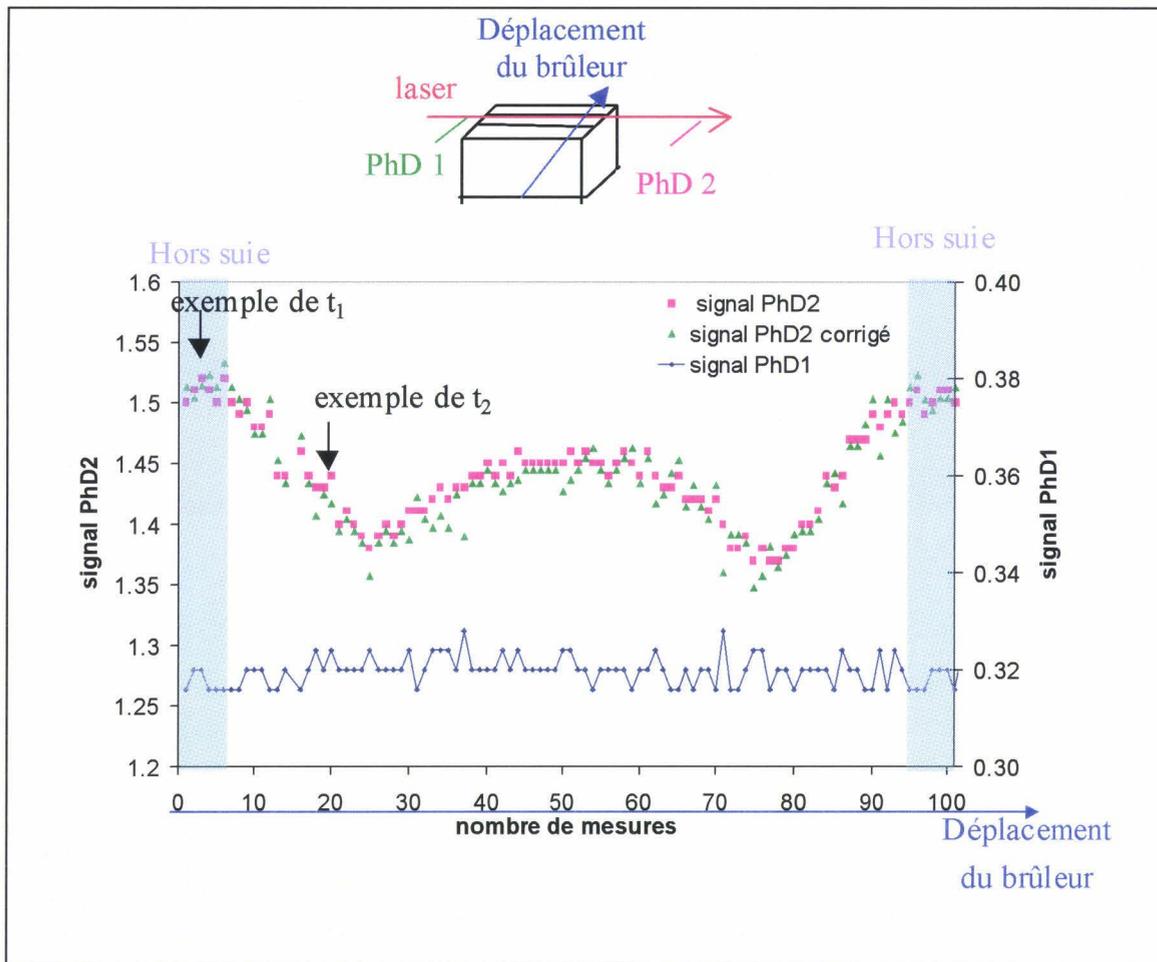


Figure V-7 : Données brutes obtenues par extinction (flamme 80 %, 14 mm)

A partir de ces mesures, on peut calculer la fraction volumique de suies correspondant à l'atténuation de signal en appliquant la loi de Beer-Lambert pour des milieux optiquement fins. Cette loi s'applique normalement à la mesure de l'intensité du signal I_0 avant et I après la traversée du milieu absorbant :

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\int_0^L K_{\text{ext}}(l).dl = \frac{K_e(\lambda)}{\lambda} \cdot f_v \cdot L \quad \text{équation V-1}$$

Dans notre cas, afin de prendre en compte une atténuation liée à la flamme hors suie, nous utilisons la mesure du signal laser en absence de suie après le milieu absorbant comme référence et nous utilisons le signal de la photodiode 1 pour corriger les signaux des fluctuations de l'énergie du faisceau laser.

On pose :

$I_1^{\text{sans suie}}(t_1)$: le signal de la photodiode 2 dans la flamme hors suie pris au temps t_1 .

$I_1^{\text{suie}}(t_2)$: le signal de la photodiode 2 dans les suies pour la mesure des fractions volumiques pris au temps t_2

En réalité, on mesure donc:

$$\ln\left(\frac{I_1^{\text{suie}}(t_2)}{I_0(t_2)} \cdot \frac{I_0(t_1)}{I_1^{\text{sans suie}}(t_1)}\right) = \frac{K_e(\lambda)}{\lambda} \cdot f_V \cdot L \quad \text{équation V-2}$$

La Figure V-8 est un exemple de profil obtenu dans la flamme 80% à 14 mm.

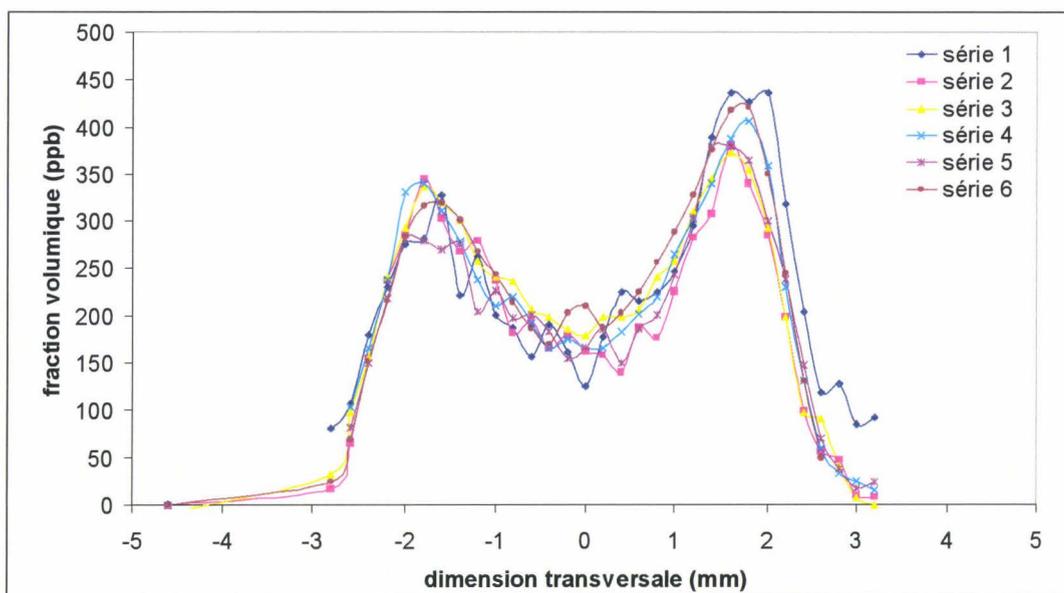


Figure V-8: Exemple de mesure de fractions volumiques par extinction

(HAB = 14 mm, flamme 80 %)

A cause de la faible sensibilité de la technique d'extinction, les quantités de suies présentes dans les flammes inférieures à 60 % ne sont pas mesurables. La limite basse de détection correspond environ au pic de fraction volumique de suies dans la flamme à 60 % de méthane dans l'azote soit $K_{\text{ext}} = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$.

V.2.3 Calibrage par CRDS

Les mesures CRDS ont été réalisées avec un laser YAG permettant de générer une excitation à 532 nm ou à 1064 nm. Le brûleur est placé au centre d'une cavité composée de deux miroirs hautement réfléchissants (détail du dispositif expérimental : III-5-2). Pour chaque pulse laser, on recueille à la sortie de la cavité un signal lumineux sur un photomultiplicateur à 532 nm et sur une photodiode à 1064 nm. Cette décroissance temporelle est enregistrée sur un oscilloscope numérique puis transférée sur ordinateur. Un traitement mathématique donne, en temps réel, le temps de vie du signal dans la cavité.

A partir des temps de vie dans la cavité, la fraction volumique de suies correspondant à chaque temps de vie peut être calculée.

Lorsque la cavité est vide, on a :

$$\frac{1}{\tau_{\text{vide}}} = \frac{c}{d}(1 - R) \quad \text{équation V-3}$$

avec τ_{vide} : temps de vie du signal en absence de suies

Dans notre cas, la mesure de τ_{vide} est réalisée dans la flamme en absence de suie, c'est à dire sur les bords de la flamme afin de tenir compte des effets produits par la flamme sur la cavité.

Lorsqu'une flamme contenant des suies est placée dans la cavité, le temps de vie s'exprime sous la forme :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c}{d} \left(1 - R + \frac{K_e(\lambda) \cdot f_v \cdot L}{\lambda} \right) \quad \text{équation V-4}$$

avec τ : temps de vie du signal dans la flamme contenant des suies

La différence permet d'accéder à la fraction volumique des suies :

$$\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{\text{vide}}} \right) \cdot \frac{d}{c} = \frac{K_e(\lambda)}{\lambda} \cdot f_v \cdot L \quad \text{équation V-5}$$

La technique CRDS donnant une mesure intégrée sur tout le trajet du faisceau, on positionne le laser pour qu'il traverse le brûleur dans un milieu homogène en fraction volumique, parallèlement aux fentes, comme pour l'extinction.

On déplace latéralement le brûleur pour effectuer des profils transversaux (Figure V-9).

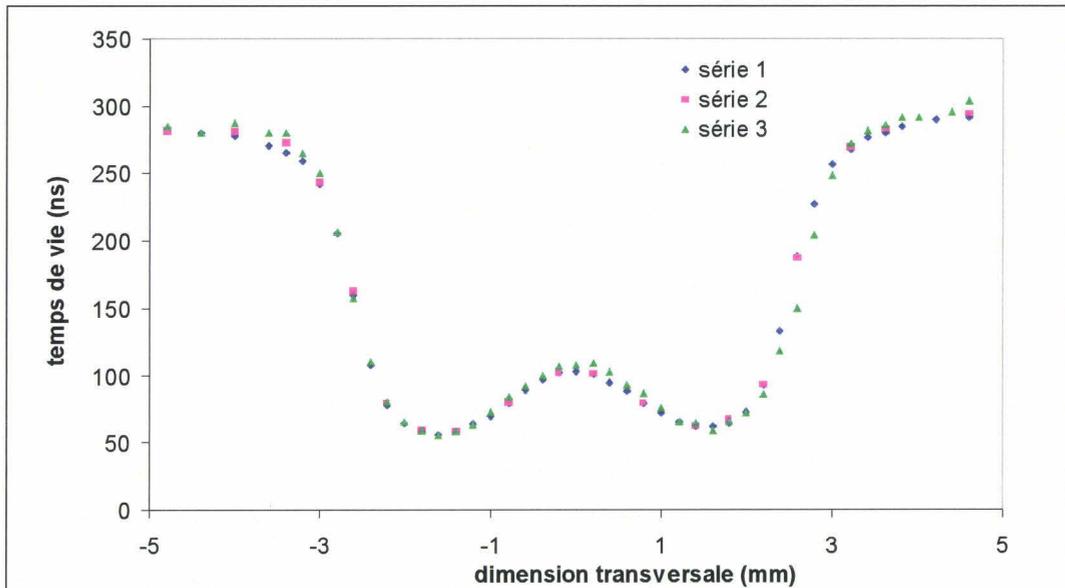


Figure V-9 : Données brutes obtenues par CRDS à 532 nm (flamme 60 %, 11 mm)

On peut observer une excellente reproductibilité lors de cette série de trois profils. Sur la base des équations V.6 et 7, on peut calculer la fraction volumique des suies. Les résultats sont représentés Figure V-10.

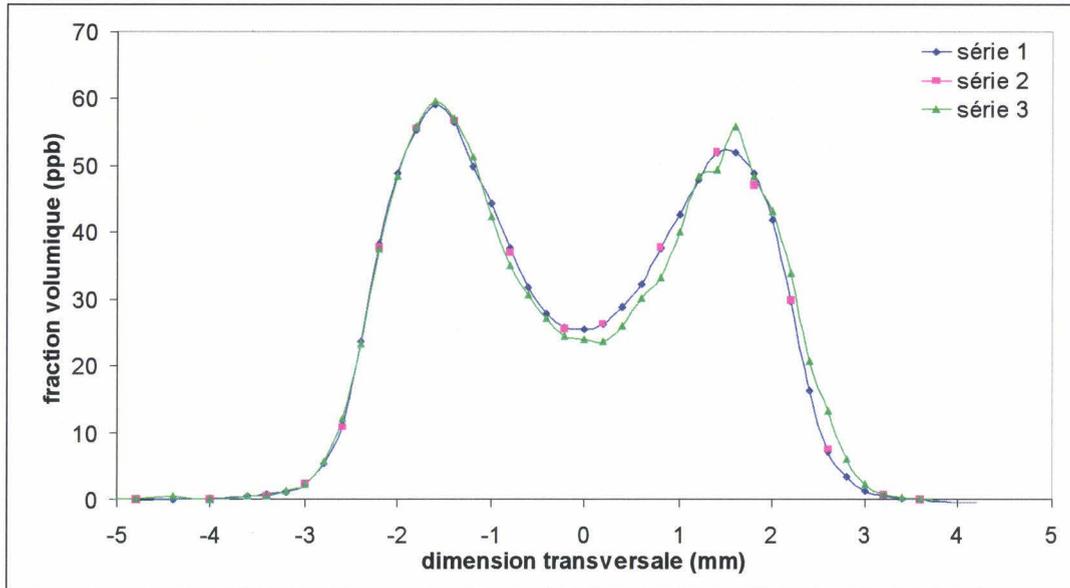


Figure V-10: Exemple de mesure de fractions volumiques par CRDS à 532 nm (flamme 60 %, 11 mm)

La technique CRDS étant très sensible, le choix des flammes utilisées pour le calibrage s'est porté vers les flammes à 40 % et 60 %. La limite haute du CRDS est au maximum de suie de la flamme 60 % à 16 mm. A cette position, le temps de vie du signal CRDS est proche de la durée du pulse laser. Au-delà, les mesures nécessitent une déconvolution non entreprise dans ce travail. Par contre, cette position correspond au seuil de sensibilité de l'extinction.

V.2.4 Comparaison des techniques de calibrage

Nous allons effectuer une comparaison des profils obtenus par LII, CRDS et extinction dans différentes conditions.

V.2.4.1 Comparaison LII/extinction

La Figure V-11 présente pour la flamme 80 % à 14 mm :

- le profil LII (excitation : 1064 nm, détection 632 nm)
- le profil LII (excitation : 532 nm, détection 632 nm, signal dépolarisé pour s'affranchir du signal Raman du méthane)
- le profil d'extinction à 632 nm

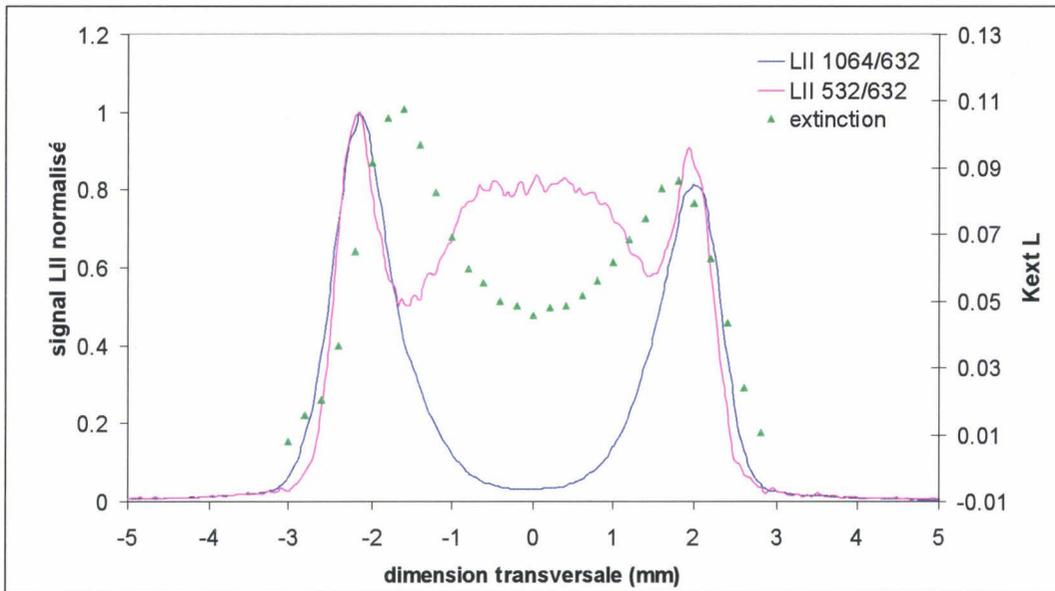


Figure V-11 : Comparaison LII/extinction (flamme 80 %, 14 mm)

Au centre du brûleur, les profils sont nettement différents : l'extinction donne une fraction volumique d'environ 150 ppb alors que le signal LII à 1064/ 632 indique une absence de suie. Nous pouvons attribuer ce signal à un problème de résolution spatiale de l'extinction et/ou de l'absorption par les HAP. Certains articles portant sur l'étude des HAP reportent des spectres d'absorption allant jusqu'à 700 nm ([Clar, 1964], [Harris, 1986], [Weiner, 1989]). Les caractéristiques du spectre (forme et position spectrale) dépendent de la taille et de la température des HAP. Dans notre cas, il est difficile de conclure.

V.2.4.2 Comparaison LII/CRDS

Compte tenu des incertitudes sur la détermination des indices de réfraction, les comparaisons présentées sont basées sur le coefficient d'extinction :

$$K_{\text{ext}}L = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{\text{vide}}} \right) = \frac{K_e(\lambda) \cdot f_v \cdot L}{\lambda} \quad \text{équation V-6}$$

Rappelons que l'indice de réfraction intervient dans le coefficient $K_e(\lambda)$.

La Figure V-12 présente des profils de $K_{\text{ext}} \cdot L$ obtenus par CRDS à 532 nm et 1064 nm ainsi que les profils de LII à 1064 nm.

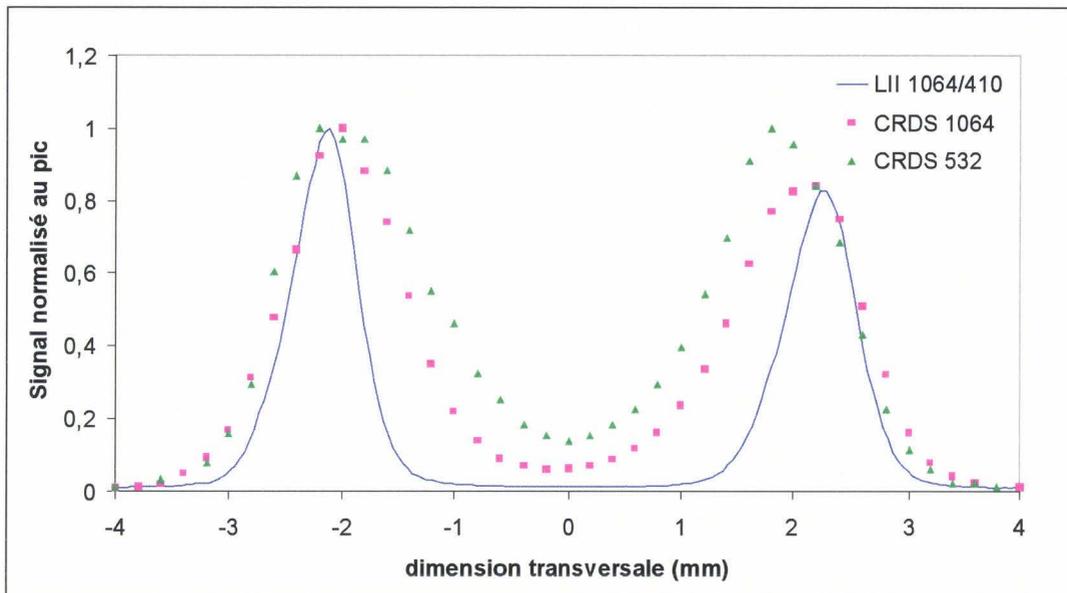


Figure V-12 : Comparaison de profils obtenus par LII et CRDS (flamme 60 %, 8 mm)

Ces profils sont théoriquement représentatifs de la fraction volumique de suies dans la flamme, or on constate que les profils expérimentaux sont tous différents.

Etant données les études précédentes, on peut penser que le signal CRDS au centre du brûleur à 532 nm et 1064 nm est lié à la présence des HAP. Cependant, les HAP ont une très faible absorption à 1064 nm et nous pensons donc que d'autres phénomènes peuvent intervenir :

- la résolution spatiale selon la dimension transversale. On réalise les mesures CRDS longitudinalement et le LII transversalement.
- la résolution spatiale selon la hauteur liée à la stabilité de la flamme et au choix du zéro.

Une mauvaise résolution peut entraîner une forte déformation du profil en particulier entre 11 et 13 mm où la réactivité est grande car les deux fronts de flamme se rejoignent. Cette résolution est directement liée au diamètre du faisceau laser. Celui-ci est plus grand à 1064 nm qu'à 532 nm car nous n'avons pu utiliser le diaphragme (cf paragraphe II.4.2) car le flux laser utilisé l'aurait détérioré.

- Le caractère non parfaitement homogène des flammes selon l'axe des fentes. Ce dernier aspect est détaillé dans le paragraphe suivant.

L'effet des HAP sur des mesures CRDS à 532 nm a été évoqué par Vander Wal [Vander Wal, 1998d] pour expliquer un décalage avec des mesures LII intégrées.

V.2.4.3 Problèmes liés aux mesures longitudinales

Afin d'expliquer la présence d'extinction au centre du brûleur, y compris à 1064 nm, observée lors des mesures longitudinales par CRDS et extinction, nous avons représenté différentes coupes de la flamme à partir de l'observation visuelle ou par photographie. On constate que la flamme n'est pas parfaitement homogène surtout lorsque l'on s'approche de ses extrémités (Figure V-13).

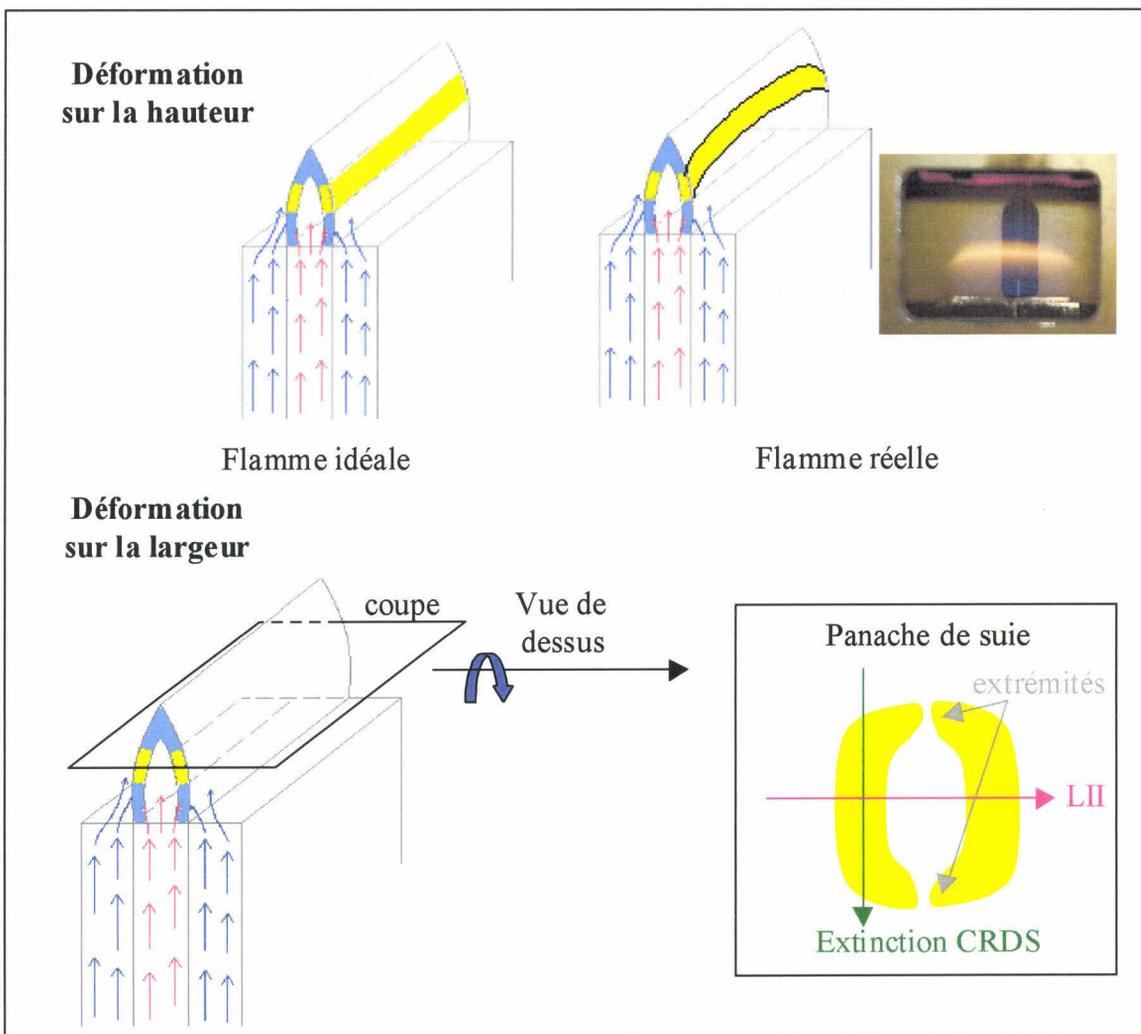


Figure V-13 : Déformations de la flamme

A ces endroits, la flamme a tendance à se refermer, c'est à dire que les deux panaches de suies tendent à se rejoindre. Ceci affecte bien sûr la mesure d'extinction intégrée longitudinalement selon l'axe des fentes et a pour conséquence :

- une longueur effective d'extinction plus petite que prévue
- la présence d'extinction dans la partie centrale du brûleur. Cette extinction est due aux suies (à 1064 nm) mais aussi aux HAP (532 nm).

Notons que dans les flammes sans suie, la présence d'absorption dans la partie centrale avait déjà été observée lors de mesures CRDS sur le radical OH [Mercier, 1999]. Cet effet d'inhomogénéité était cependant moins marqué dans ce type de flamme.

V.2.4.4 Comparaison LII / extinction / CRDS

Afin de pouvoir tout de même comparer les profils obtenus par LII, extinction et CRDS longitudinal, on se base sur les résultats de la flamme 60 % à 16 mm (Figure V-14).

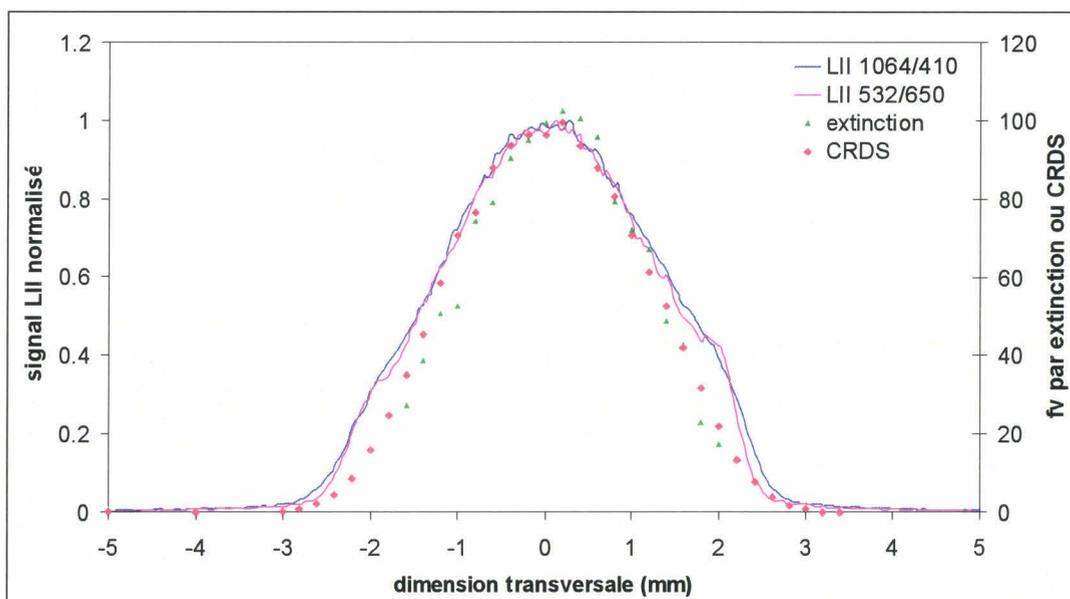


Figure V-14 : Comparaison LII/extinction/CRDS

Cette hauteur correspond à une zone de la flamme où les HAP ont été consommés. De plus, l'exigence de résolution spatiale et de parfaite homogénéité y est moindre (profil

large : 35 mm à mi-hauteur) et les effets de « fermeture » de la flamme mentionnés précédemment n'y sont pas visibles sauf peut-être sur les bords où on observe des différences entre le LII et les deux autres techniques.

Dans ces conditions, on se situe au seuil de sensibilité de l'extinction et au seuil de détermination du temps de vie par CRDS. Les différents profils présentent un bon accord, y compris pour les profils LII à 532 nm, indiquant l'absence de HAP. On peut donc conclure qu'en absence d'espèces interférentes, les trois méthodes donnent des profils similaires, il est donc possible de calibrer le signal LII par extinction ou par CRDS.

La technique CRDS étant plus sensible que l'extinction et les quantités de suies étant relativement faibles dans les flammes étudiées, nous choisissons de calibrer le signal LII par CRDS.

V.2.4.5 Mesures transversales

Afin de s'affranchir des problèmes de résolution spatiale, des mesures CRDS intégrées selon l'axe transversal ont été réalisées en plaçant les fentes du brûleur perpendiculairement au faisceau laser. Ces mesures intégrées sont comparables à celles obtenues à partir de l'intégration des profils transversaux établis par LII. En effet, si on considère la perte par passage mesurée par CRDS selon l'axe transversal à une certaine hauteur (Figure V-15),

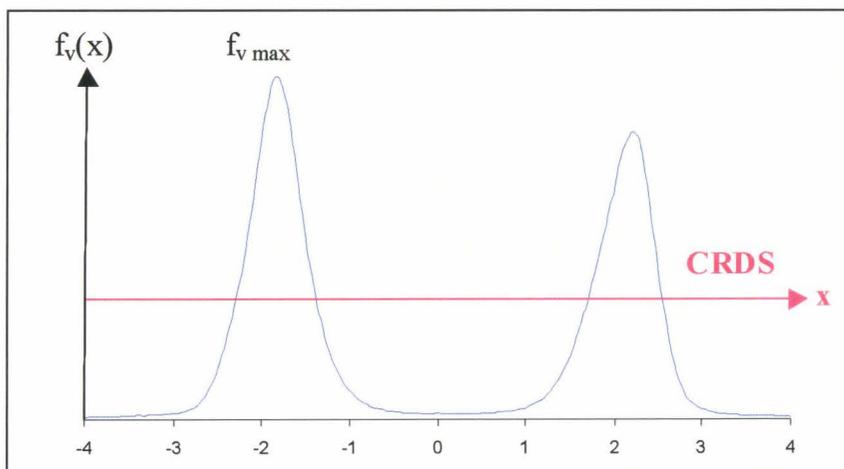


Figure V-15 : Représentation de la mesure intégrée par CRDS

elle s'exprime sous la forme :

$$\begin{aligned} \int K_{\text{ext}}(x) dx &= \frac{K_e(\lambda)}{\lambda} \int f_v(x) dx \\ &= \frac{K_e(\lambda)}{\lambda} \cdot f_{v \text{ max}} \int \frac{f_v(x)}{f_{v \text{ max}}} dx \end{aligned} \quad \text{équation V-7}$$

où $f_{v \text{ max}}$ représente le pic de fraction volumique de suie à cette hauteur et $f_v(x)$ est la fraction volumique locale à la position x . Le signal LII à une certaine position transversale x est, lui aussi, proportionnel à la fraction volumique de suie :

$$S_{\text{LII}}(x) = K_{\text{LII}} \cdot f_v(x) \quad \text{équation V-8}$$

L'intégration du profil transversal du signal LII conduit alors à :

$$\int \frac{S_{\text{LII}}(x)}{S_{\text{LII max}}} dx = \int \frac{f_v(x)}{f_{v \text{ max}}} dx = A_{\text{N LII}} \quad \text{équation V-9}$$

avec $S_{\text{LII max}}$ la valeur maximale du signal LII au pic à la hauteur considérée et $A_{\text{N LII}}$ l'aire du profil transversal obtenu par LII normalisé par rapport au pic.

La comparaison des deux expressions V.9 et V.11 conduit donc à la détermination du pic de fraction volumique qui permet de calibrer les profils LII.

$$f_{v \text{ max}} = \frac{K_{\text{ext trans}} L \cdot \lambda}{K_e(\lambda)} \cdot \frac{1}{\int \frac{S_{\text{LII}}(x)}{S_{\text{LII max}}} dx} = \frac{K_{\text{ext trans}} L \cdot \lambda}{K_e(\lambda)} \cdot \frac{1}{A_{\text{N LII}}} \quad \text{équation V-10}$$

De manière à comparer l'évolution avec la hauteur du signal CRDS (ou d'extinction) et du signal LII à 1064 nm, nous avons, dans un premier temps, comparé les mesures de $K_{\text{ext trans}}$ avec l'aire du profil LII (non normalisé) $A_{\text{N LII}} \cdot S_{\text{LII max}}$. La Figure V-16 présente les résultats obtenus dans la flamme 60 %.

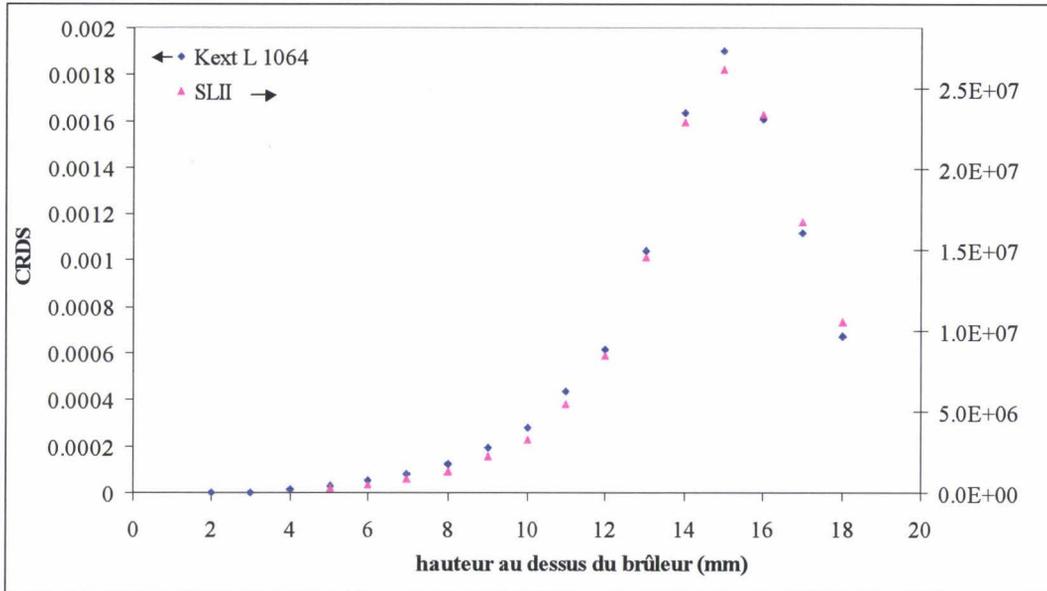


Figure V-16 : Comparaison de l'évolution des signaux LII et CRDS en fonction de la hauteur

On observe un très bon accord entre les deux évolutions. On peut donc calibrer le LII par le CRDS. Cependant, étant donné le manque de mesures d'indice de réfraction des suies à 1064 nm, nous avons choisi de prendre comme point de référence absolue la mesure CRDS transversale réalisée à 532 nm à 16 mm dans la flamme 60 % soit 162 ppb au pic. A cette hauteur, nous n'avons pas visualisé de HAP.

V.2.4.6 Corrections liées à l'absorption

Nous étudions un éventuel effet d'absorption du faisceau laser (atténuation de l'énergie du faisceau) et des photons LII sur le trajet de détection (trapping). Pour cela, on évalue le pourcentage de signal perdu par l'un ou l'autre de ces phénomènes grâce à l'expression :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{K_c(\lambda)}{\lambda} \cdot f_v \cdot L} \tag{équation V-11}$$

Certaines études font état de ce type de correction : [Choi, 1998] pour l'absorption, [Vander Wal, 1996 b] pour le trapping.

Atténuation du faisceau laser (à 1064 nm) :

- Dans le cadre de la mesure de l'atténuation du faisceau, on considère que I_0 est le signal laser avant la flamme et I le signal laser après la flamme
- La longueur d'absorption transversale a été estimée à 6 mm conformément à l'allure des profils LII transversaux (Figure V-11, 12, 13).
- On utilise la formule d'extinction reliant l'atténuation du signal pour une fraction volumique donnée appliquée à 1064 nm. La fraction volumique reportée sur l'axe des x (Figure IV-18) correspond à la moyenne des fractions volumiques dans la flamme à la hauteur considérée.

A titre d'exemple, nous avons reporté le point correspondant à la position de calibrage en estimant la fraction volumique moyenne à cette hauteur.

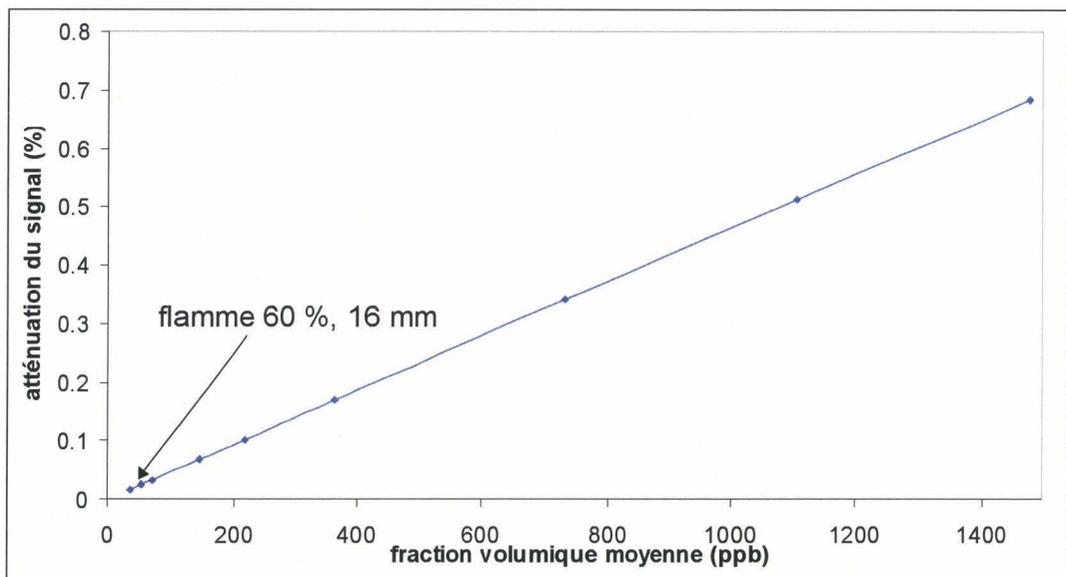


Figure V-17 : Absorption du faisceau laser

Même pour des fractions volumiques supérieures à 1000 ppb, l'atténuation est inférieure à 1 %. Dans ces conditions, nous négligerons cet effet sur la mesure des fractions volumiques par LII.

Phénomène de trapping :

On estime le pourcentage de réabsorption des photons LII (à 410 nm) avant leur arrivée sur le détecteur. l'absorption des photons LII avant leur détection grâce à l'équation IV-13 en considérant le trajet de détection de 1,75 cm (soit la moitié de la flamme) car le faisceau est positionné au milieu de la flamme lors des mesures LII. Pour cela, nous avons utilisé l'expression de l'extinction en assimilant I_0 au signal LII au niveau du volume sondé ($S_{LII \text{ réel}}$) et I le signal collectable par le détecteur ($S_{LII \text{ détecteur}}$).

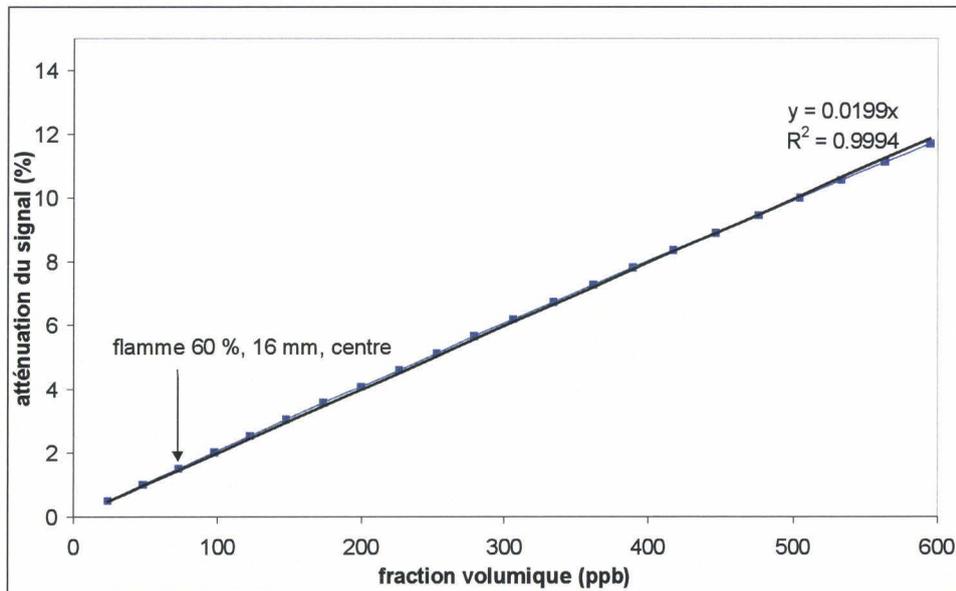


Figure V-18 : Trapping des photons LII

On constate que le trapping peut provoquer une atténuation conséquente du signal; nous allons considérer qu'elle est linéaire sur la gamme de suies étudiée (en fait, fonction logarithmique). En effet, on peut admettre :

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - e^{-K_{\text{ext}} \cdot L} \approx K_{\text{ext}} \cdot L \quad \text{équation V-12}$$

avec A = atténuation du signal

On a donc :

$$\begin{aligned} S_{\text{LII réel}} &= S_{\text{LII détecteur}} + K_{\text{ext}} \cdot L \cdot S_{\text{LII réel}} \\ &= \frac{S_{\text{LII détecteur}}}{(1 + K_{\text{ext}} \cdot L)} \end{aligned}$$

équation V-13

Cependant, pour les niveaux de suies présents dans les flammes étudiées, on peut considérer que $K_{\text{ext}} \cdot L$ est négligeable devant 1.

V.3 Influence des conditions expérimentales sur les mesures de taille de particule

Il s'agit ici de tester l'influence des conditions expérimentales sur l'allure des décroissances temporelles du signal LII en relation avec les mesures de taille de particules. Toutes les études sur les décroissances temporelles ont donc été réalisées avec une excitation à 1064 nm afin de supprimer l'influence des HAP.

V.3.1 Potentialité de la méthode

L'évolution temporelle du signal LII est liée à la taille des particules exposées. Nous présentons dans ce paragraphe l'utilisation de cette caractéristique afin de déterminer au mieux les diamètres de particules de suies dans les flammes.

Expérimentalement, le faisceau laser est focalisé au-dessus du brûleur parallèlement aux fentes de façon à traverser un milieu homogène en taille de particule. Le brûleur peut être déplacé latéralement et en hauteur pour prendre des mesures à différentes positions dans la flamme. Le dispositif expérimental est décrit dans le chapitre II. On visualise le signal en fonction du temps grâce à un photomultiplicateur relié à un oscilloscope. La Figure V-19 présente les allures des décroissances temporelles enregistrées à une hauteur donnée dans une flamme pour différentes positions transversales.

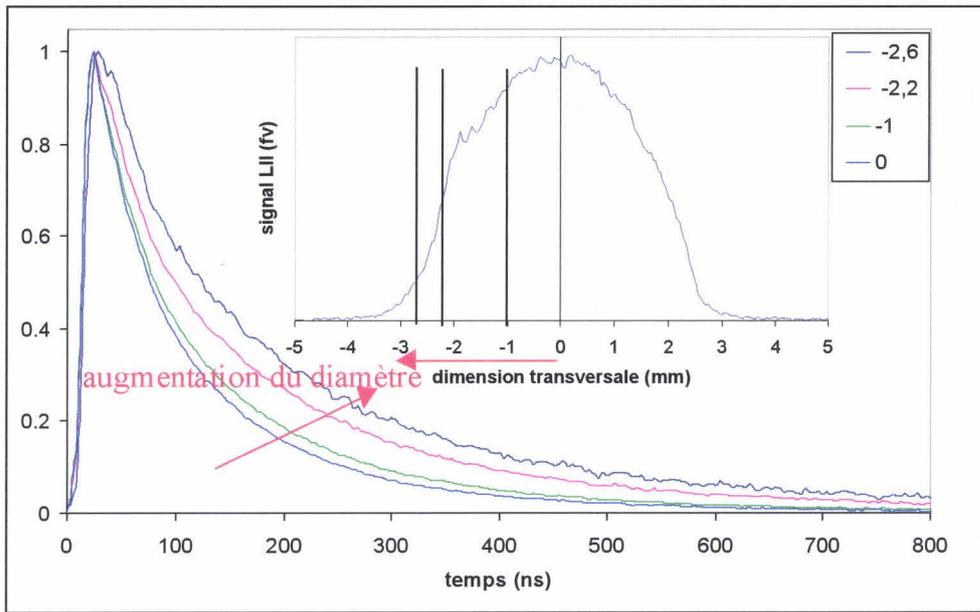


Figure V-19 : Décroissances temporelles à différentes positions latérales dans une flamme

Les décroissances temporelles sont différentes selon la position transversale. Afin de les utiliser pour suivre l'évolution du diamètre des particules, il faut optimiser les conditions de détection.

V.3.2 Influence de la longueur d'onde de détection

Nous avons testé l'influence de la longueur d'onde de détection sur l'allure des décroissances prises à différents endroits dans une flamme. Nous représentons Figure V-20

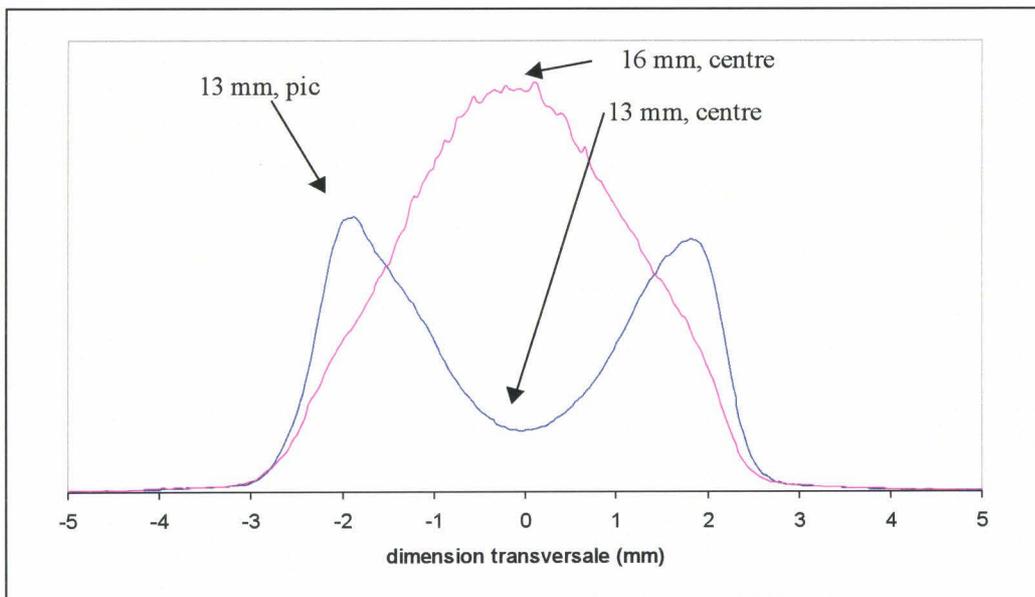


Figure V-20 : Positions choisies dans la flamme pour réaliser les tests

les trois positions choisies, repérées sur les profils de fractions volumiques obtenus par « prompt LII ».

Les Figures V-21 et 22 présentent les décroissances temporelles pour ces positions à deux longueurs d'onde de détection (410 nm et 650 nm).

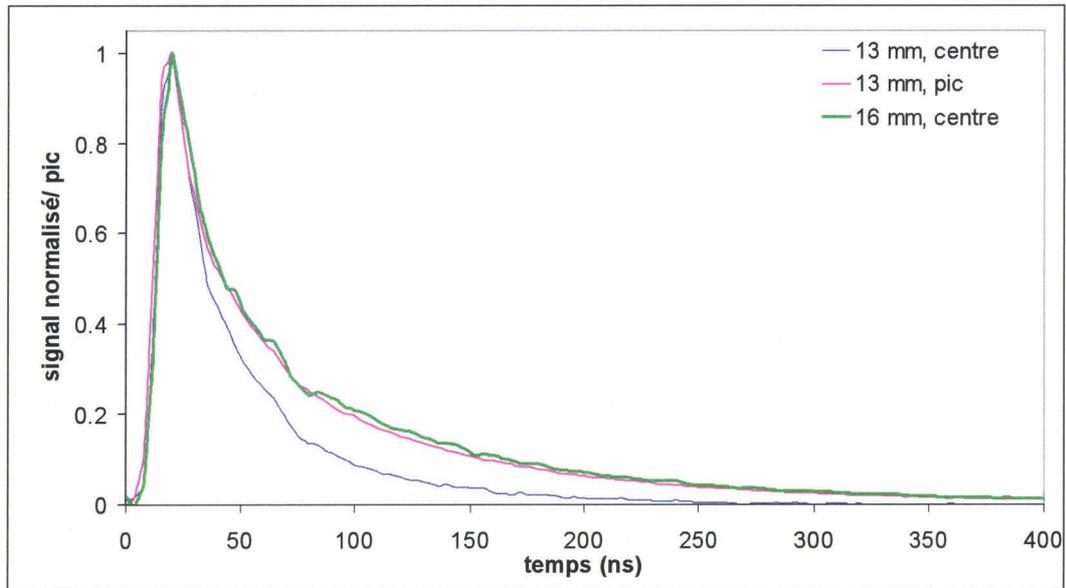


Figure V-21 : Allure de décroissances temporelles à 410 nm

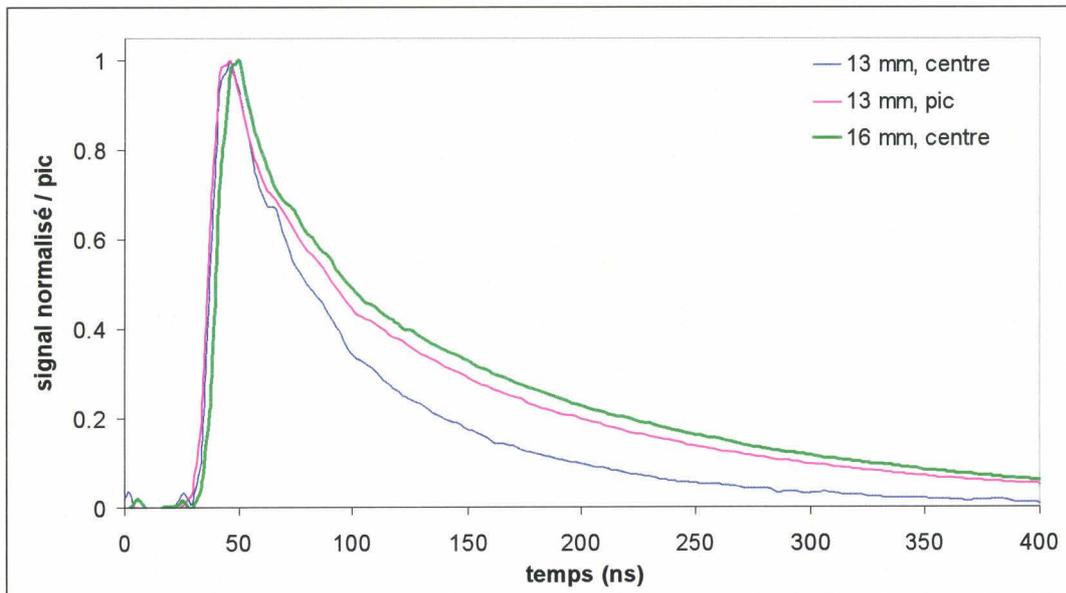


Figure V-22 : Allure de décroissances temporelles à 650 nm

Les décroissances sont mieux discernables à 650 nm et ont une durée de vie plus importante. Les spectres d'émission des suies se déplacent vers les longueurs d'ondes plus importantes quand la température diminue. A 650 nm, les décroissances sont plus sensibles aux effets de tailles de particule.

V.3.3 Influence de l'énergie laser

Nous observons l'évolution de la décroissance temporelle du LII en fonction de l'énergie du faisceau laser pour une position donnée dans une flamme (Figure V-23).

Une augmentation d'énergie permet d'obtenir un meilleur rapport signal / bruit mais fait chuter les temps de décroissance car elle favorise la vaporisation de la particule et donc la diminution du diamètre de particule. L'observation de ces seules courbes ne permet pas de choisir les conditions d'énergie optimales pour réaliser des mesures de taille de particule.

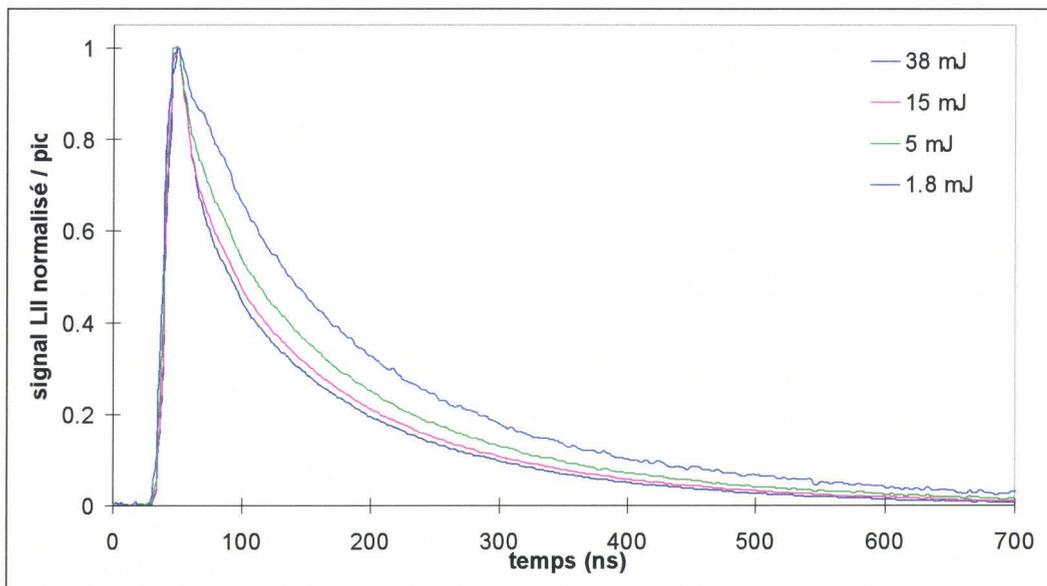


Figure V-23: Influence de l'énergie laser sur l'allure temporelle à une position donnée

Pour avoir des informations supplémentaires, nous avons comparé les décroissances aux trois positions présentées Figure V-20 (supposant trois tailles de particules) pour deux énergies différentes (Figure V-24 et 25).

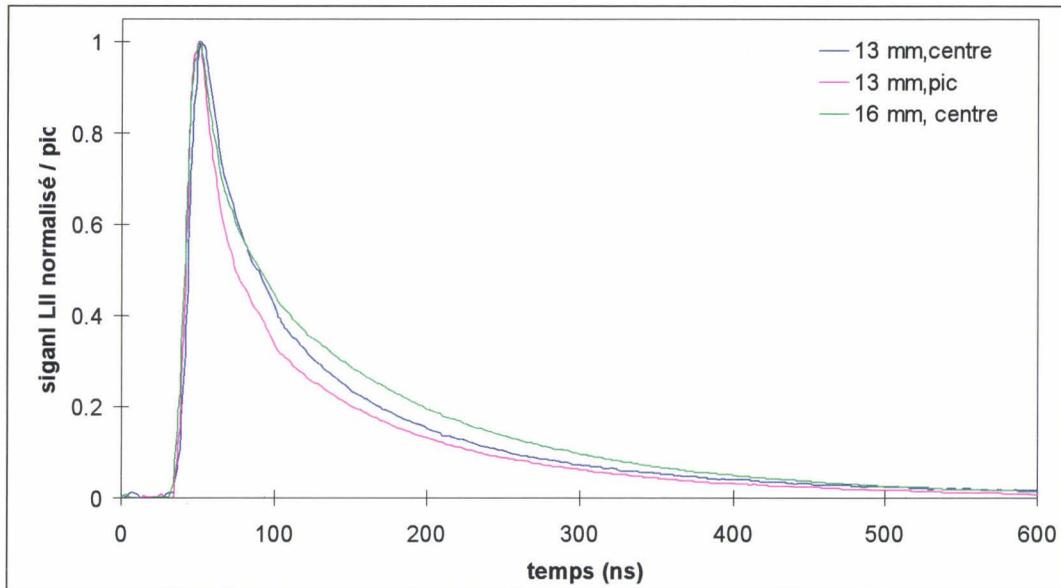


Figure V-24 : Allures de décroissances à 38 mJ

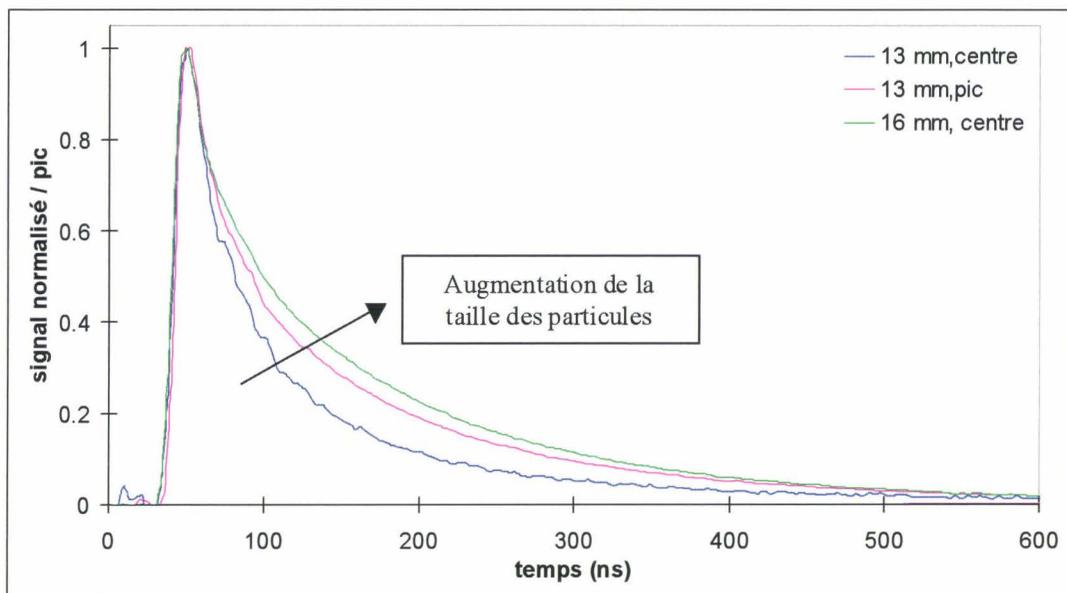


Figure V-25 : Allures de décroissances à 10 mJ

Compte tenu de la géométrie du brûleur, l'ordre des décroissances à 10 mJ est représentatif des tailles de particules. Cet ordre est bouleversé à 38 mJ, il est donc impossible de réaliser des mesures de taille de particule dans ces conditions.

Il semble donc qu'il existe un seuil énergétique à l'utilisation du signal LII pour la détermination des diamètres de particules.

Afin de mettre en évidence le seuil de vaporisation qui affecte les profils temporels, nous représentons l'évolution du signal LII intégré en fonction de l'énergie du faisceau laser.

Il existe deux régimes visibles sur ce graphique : une partie relativement linéaire de 0 à 10 mJ ($8,1 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$) puis un plateau au-dessus de 15 mJ.

Jusqu'à 8 mJ, on observe une évolution linéaire du signal LII avec l'énergie laser. Ensuite, on peut observer l'apparition d'un seuil de « saturation ». Ce phénomène a été observé par Quay et Shaddix ([Quay, 1994], [Shaddix, 1996]). Certains observent une diminution du signal après un plateau ([Vander Wal, 1998 b], [Ni, 1995]) d'autres une augmentation [Bengtsson, 1995] pour des énergies élevées. Les changements de régimes sont observés globalement entre 1 et $3 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$. Les variations peuvent provenir des caractéristiques différentes des lasers utilisés (temporelle, spatiale, ...).

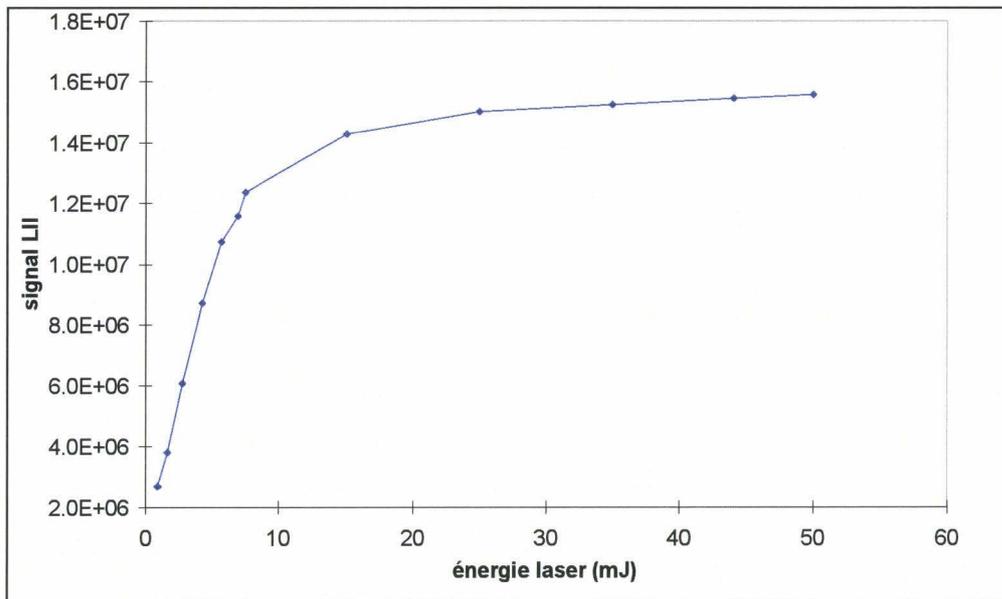


Figure V-26: Evolution du signal LII avec l'énergie

Sur la base de la modélisation du signal LII, on voit qu'une augmentation de l'énergie laser entraîne une augmentation de la température de particule et donc du signal LII. Pour des énergies supérieures à un certain seuil, les températures atteintes par la particule permettent une vaporisation importante de la matrice carbonée et une chute de la surface donc de l'émission lumineuse. On a donc compétition entre les phénomènes de radiation et de vaporisation. D'après toutes ces observations, on peut donc conclure qu'il faut travailler à des énergies relativement basses ($\leq 15 \text{ mJ}$) pour ne pas vaporiser excessivement.

V.3.4 Récapitulatif des conditions expérimentales choisies

D'après les expériences décrites précédemment, nous choisirons de prendre des décroissances temporelles en vue de mesurer des tailles de particules dans les conditions suivantes :

- excitation à 1064 nm,
- détection à 650 nm afin d'obtenir une meilleure sensibilité de détection,
- excitation à une énergie de 10 mJ, compromis entre une vaporisation faible et un signal LII suffisamment intense permettant une bonne sensibilité, même pour des niveaux de signal faible.

Nous avons réalisé des mesures de décroissances temporelles LII dans différentes flammes dans ces conditions expérimentales. Les résultats sont présentés dans le paragraphe V.5.

V.4 Calibrage de taille de particule

La comparaison de variations de vitesse de décroissance nous renseigne immédiatement sur les différences de tailles à différentes positions dans la flamme. Il est plus intéressant, et il semble possible également, d'accéder à des tailles exactes de particules par l'analyse plus approfondie du phénomène d'incandescence induite par laser par l'intermédiaire d'un modèle. En comparant les résultats modélisés et expérimentaux, on peut obtenir les tailles de particules.

Il faut néanmoins valider le modèle. Pour cela, nous avons réalisé des prélèvements de suies dans une flamme que nous avons analysés par Microscopie Electronique à Transmission. Les clichés obtenus permettent de faire des mesures de tailles de particules.

V.4.1 Prélèvements thermophorétiques, microscopie

Nous avons repris le système de prélèvement décrit par Megaridis [Megaridis, 1987]. Les conditions expérimentales de temps de séjour de la grille dans la flamme doivent être adaptées à nos conditions de combustion. Les quantités de suies contenues dans nos flammes sont faibles et le temps d'exposition de la grille doit être choisi pour que celle-ci soit suffisamment chargée en particules afin d'estimer leurs tailles. Néanmoins, un

chevauchement des particules trop important rendrait la mesure impossible. Pour cela, nous avons fait une étude préliminaire pour déterminer les conditions optimales de prélèvements. Nous avons choisi un temps d'exposition de 100 ms. La Figure V-27 présente une image de cliché pris dans ces conditions.

A partir de ces clichés, on peut mesurer les tailles de particules à l'endroit de la flamme où le prélèvement a été réalisé. Nous avons estimé ainsi le diamètre moyen des particules à 16 mm au centre de la flamme 60 % soit 18 nm.



Figure V-27: Exemple de cliché obtenu par microscopie (flamme 60 %, 16 mm)

On peut remarquer, à titre indicatif, que les suies sont sous forme de chapelets à cette hauteur ce qui n'est pas le cas un peu plus bas (13 mm) dans cette même flamme (Figure V-28)

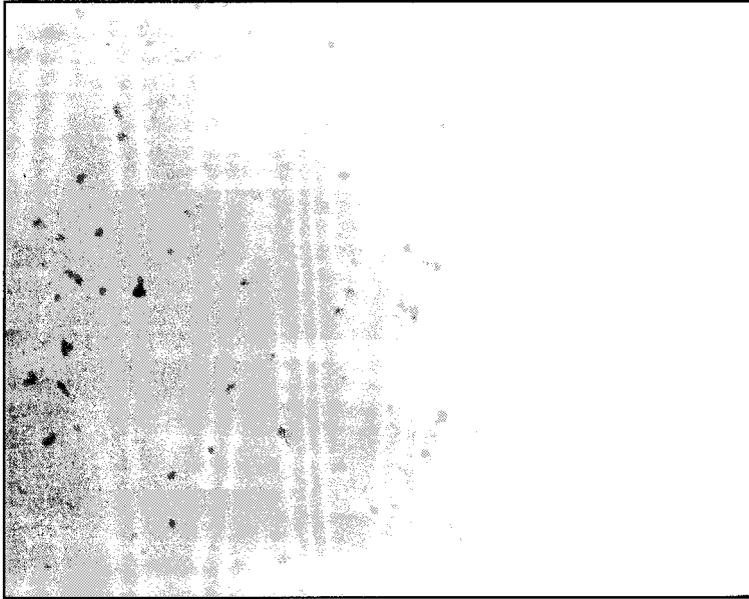


Figure V-28: cliché de microscopie (flamme 60 %, 13 mm)

V.4.2 Utilisation du modèle

Le modèle utilisé pour représenter l'évolution temporelle du signal LII est décrit au chapitre IV. Il est possible de faire varier différents paramètres. Dans le cadre de cette étude, on fixe la longueur d'onde d'excitation et de détection, ainsi que le flux laser, correspondant aux conditions expérimentales de détection des décroissances.

Dans notre modèle, deux paramètres sont mal définis.

- Premièrement, le coefficient d'accommodation noté α peut prendre une large gamme de valeur (de 0,3 à 0,9). Il représente l'efficacité collisionnelle des molécules d'azote à la surface de la particule en terme d'échange d'énergie lors de la collision. On a fixé ce coefficient à 0.4 en accord avec les récents travaux de Phillipov [Phillipov, 2000].
- Deuxièmement, l'énergie absorbée par la particule lors de son exposition au flux laser est délicate à estimer car les caractéristiques optiques des suies sont mal connues et la distribution spatiale d'énergie du faisceau laser n'a pas été prise en compte. Nous avons ajusté dans notre modèle un coefficient de 0.1 appliqué au flux absorbé par la particule noté H_a afin de faire coïncider le signal expérimental et celui calculé pendant l'exposition au flux laser.

Sur la Figure V-29, nous montrons la comparaison entre les signaux LII :

- modélisé (pour un diamètre de 18 nm et une température de gaz de 1800 K)
- expérimentaux pris à 16 mm dans la flamme 60 % où les clichés de microscopie électronique indiquent un diamètre moyen de 18 nm.

On peut noter le parfait accord entre les deux signaux, notamment après le pic. Ceci valide donc le modèle en vue de la détermination du diamètre de particule.

Sur cette figure, nous indiquons l'évolution de la température calculée de la particule. Le pic de température est d'environ 3400 K. Dans ces conditions, étant donnée la température de sublimation du graphite à pression atmosphérique (environ 3900 K), on peut dire que le taux de sublimation de la particule est négligeable. En effet, le pourcentage de réduction du diamètre, donné par le modèle, est inférieur à 0.5 %.

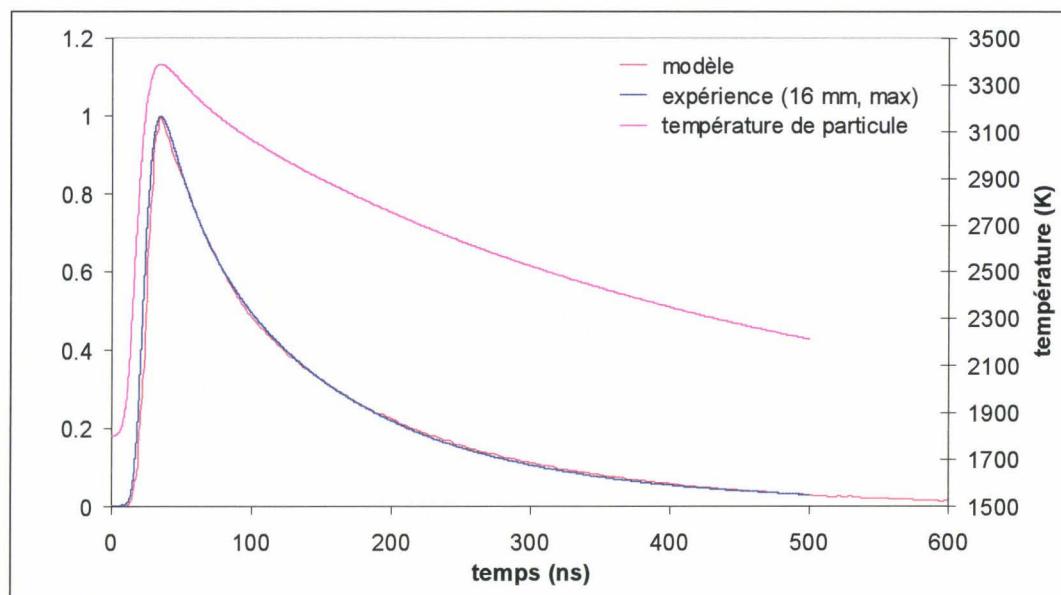


Figure V-29 : Comparaison expérience / modélisation

La Figure V-30 montre l'effet du diamètre de particule sur les décroissances obtenues grâce au modèle.

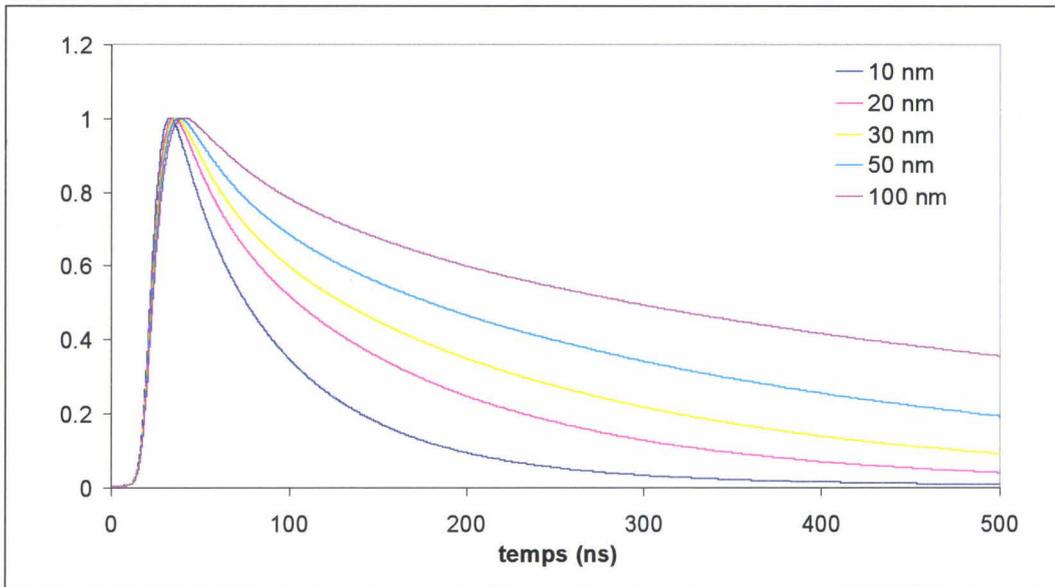


Figure V-30 : Influence de la taille sur les signaux modélisés

Pour des diamètres de particule allant de 10 à 100 nm, on se situe dans la gamme des « nanoparticules » où le modèle montre bien sa sensibilité étant donné les temps caractéristiques de décroissance largement affectés par le diamètre des particules.

On peut noter que la position temporelle du pic LII change peu avec le diamètre des particules. Ceci montre la nécessité de détecter le « prompt » LII sur une largeur temporelle de quelques nanosecondes.

Il est possible de calculer plus rapidement le diamètre des particules en se basant sur deux signaux LII :

- l'un juste après le pulse,
- l'autre après quelques centaines de nanosecondes afin d'obtenir une bonne dynamique

Cette méthode a déjà été utilisée et validée par Vander Wal [Vander Wal, 1999] grâce à une comparaison avec des mesures par microscopie électronique. Il a trouvé une loi monotone entre les tailles de particules et le rapport de signaux LII à deux temps. Voici les résultats de différents choix d'intervalles obtenus à partir du modèle (signal LII au temps 2 / signal LII au temps 1) .

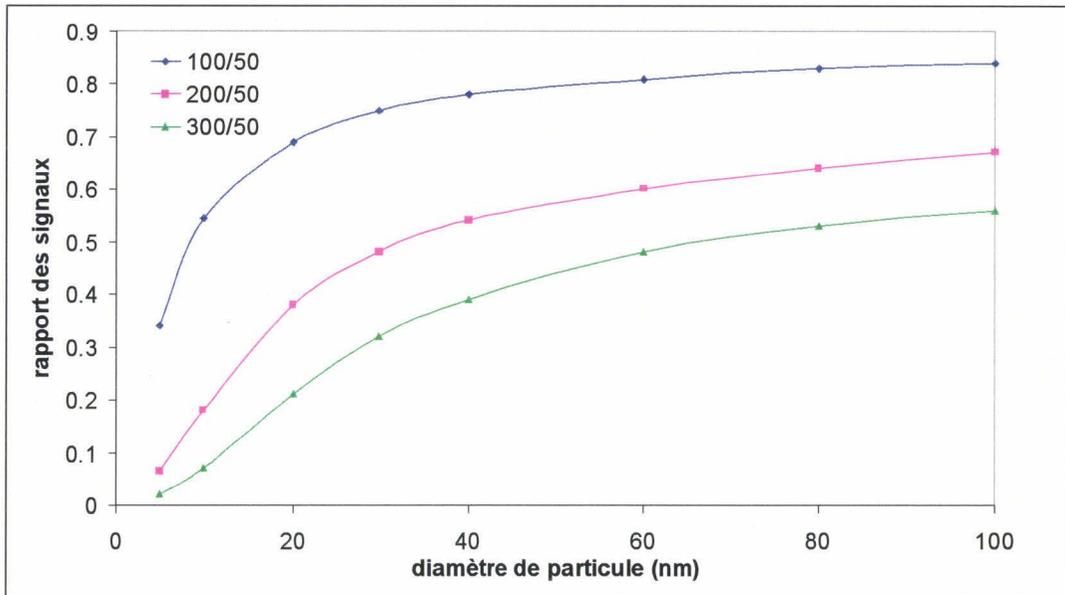


Figure V-31 : Rapport des signaux LII modélisés à deux temps (exprimés en ns)

On choisit le rapport qui donne la meilleure dynamique sur la gamme de taille étudiée (de 1 à 100 nm) soit le rapport signal LII à 200 ns / signal LII à 50 ns. La fonction représentée Figure V-32 permet l'obtention de la taille de la particule à partir de la valeur du rapport des deux signaux. Cette courbe est donnée pour une température de gaz de 1800 K. Il faudra, dans l'avenir, développer un faisceau de courbes pour différentes températures, ce qui constituera une abaque pratique pour la détermination des diamètres quelque soit la température.

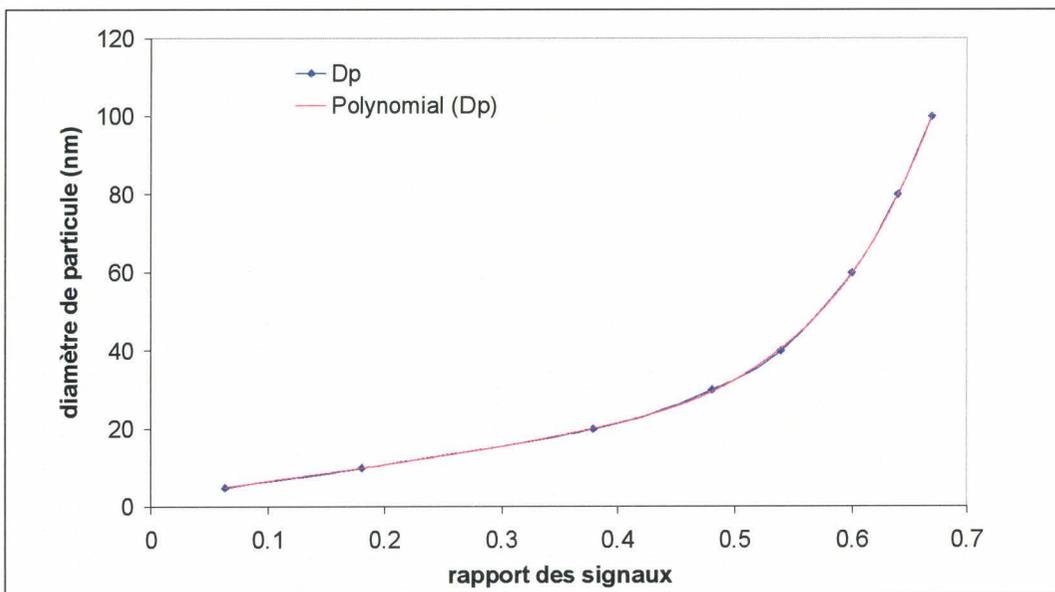


Figure V-32 : Evolution du rapport des signaux 200/50 avec le diamètre de particule

Pour mesurer expérimentalement les tailles de particule plus rapidement, il est également possible de prendre deux images avec la caméra en changeant le délai d'ouverture. Sur la base d'un calcul du rapport des deux images et de la fonction polynomiale, on peut reconstituer une image de tailles de particule. Cela est faisable dans des systèmes laminaires. Le fait d'utiliser la caméra à deux temps permet également de traverser une flamme dans une direction où le rayon des particules varie. On récupère alors une information sur la taille sur chaque pixel correspondant à une petite zone dans la flamme.

V.5 Résultats

V.5.1 Sensibilité et dynamique de la technique

Fraction volumique par « prompt » LII

Dans les conditions expérimentales utilisées, la limite de détection correspond à environ 0,1 ppb mais le signal est très bruité et l'incertitude importante. Cette valeur de fraction volumique est très basse et accessible localement par LII alors que les techniques d'extinction nécessitent une longueur d'absorption suffisante. En augmentant le temps d'ouverture de la caméra, il semble possible de baisser cette limite.

Toutefois, il est important de noter que les mesures absolues de fractions volumiques sont liées à un calibrage par CRDS dépendant de l'indice de réfraction. L'incertitude sur la mesure de l'indice de réfraction peut être de deux ordres : le pourcentage d'erreur sur la valeur donnée (généralement de 5 % sur n et de 5 à 20 % sur k [Lee, 1981], [Charalampopoulos, 1987]) mais également la dispersion des indices donnés dans la littérature (estimé à ± 20 % sur $E(m)$ d'après la gamme d'indice à 532 nm [Smyth, 1996]) entraînant une incertitude globale maximale sur f_v d'environ ± 30 %.

L'erreur induite par la mesure LII est quant à elle très faible et liée uniquement au bruit soit environ ± 2 %.

En ce qui concerne la limite supérieure de fractions volumiques, elle sera déterminée en fonction de l'absorption du signal LII (trapping). En cas d'absorption excessive, le LII peut être complètement absorbé. Cette limite sera également fonction de l'énergie laser, plus elle

sera grande, mieux on détectera le signal LII mais on ne peut dépasser un certain niveau d'énergie car il y a des phénomènes de claquage (plasma stabilisé sur les suies ou sur les gaz) qui peuvent apparaître et détériorer les appareils de mesure.

A titre indicatif, une fraction volumique de 2 ppm crée une absorption par trapping de 34 %. Des mesures allant jusqu'à 10-12 ppm (88 % de trapping dans nos conditions) sont reportées dans la littérature ([Quay, 1994], [Shaddix, 1996]) dans des brûleurs coannulaires.

Taille de particule

En ce qui concerne les diamètres de particules, la limite de mesure sera imposée par l'intensité du signal : un signal faible entraîne une décroissance très bruitée (Figure V-33) qui n'est pas comparable à un signal modélisé. On estime la limite de mesure à 5 % de fluctuation sur le signal.

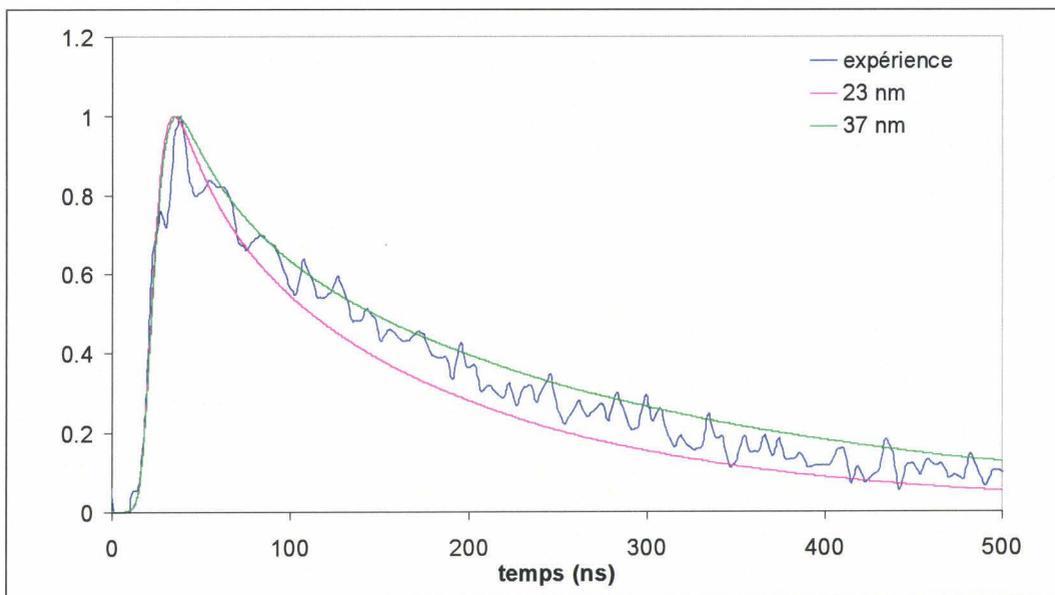


Figure V-33 : Limite de mesure de taille de particule

La précision sur la mesure du diamètre est liée :

- à l'erreur d'estimation de la taille des particules par microscopie (± 2 nm),
- au modèle qui est basé sur des paramètres optiques et thermophysiques
- à l'utilisation de la loi monotone si tel est le cas (± 1 nm).

Une étude systématique de comparaison de clichés et de mesures du diamètre par LII serait nécessaire pour l'évaluer plus précisément.

De plus, la mesure de la température de la particule avant l'impact laser (assimilable à la température des gaz dans le cas de petites particules) est nécessaire pour utiliser correctement le modèle. A titre indicatif, une variation de température de ± 200 K peut entraîner des variations de ± 10 % du diamètre

V.5.2 Comparaison avec d'autres techniques

Nous pouvons comparer le LII avec les techniques que nous avons décrites au chapitre I et voir ses avantages et ses inconvénients.

V.5.2.1 Avantages du LII

En ce qui concerne les mesures de fractions volumiques, le LII est décrit comme une technique très sensible, par rapport à l'extinction par exemple, permettant d'accéder à des fractions volumiques très faibles (de l'ordre du ppb).

De plus, elle permet d'obtenir une très bonne résolution spatiale avec un système de détection adapté. Contrairement à des techniques comme l'extinction ou le CRDS, qui donnent une mesure intégrée sur le trajet du faisceau, on peut observer le LII à 90° par rapport au faisceau et voir l'évolution instantanée du signal tout le long du trajet du faisceau ou dans un plan laser avec une excellente résolution spatiale.

Pour les mesures de taille de particules, le LII permet d'accéder facilement à l'évolution de la taille par l'étude de la décroissance temporelle. Selon le système expérimental utilisé, on aura une résolution spatiale de qualité variable. L'utilisation d'un photomultiplicateur donnera la décroissance moyenne sur le trajet observé alors que l'étude du signal à deux temps par une caméra donnera une très bonne résolution. Une « Steak » caméra permet d'allier une bonne résolution et l'étude de toute la décroissance temporelle (un axe de l'image fonction du temps).

On peut donc obtenir facilement deux types d'informations à partir d'une seule technique, ce qui est plus simple que la combinaison de deux techniques comme l'extinction/diffusion.

Notons que ce dispositif est relativement simple à mettre en place en utilisant un laser pulsé et un système de détection approprié, on peut faire du LII.

V.5.2.2 Inconvénients du LII

Le principal inconvénient du LII est qu'il donne des informations relatives nécessitant un calibrage par d'autres techniques. Citons par exemple le calibrage de la fraction volumique par extinction. Cette mesure nécessite l'utilisation de l'indice de réfraction des suies, soumis encore à des polémiques.

Pour obtenir des tailles de particules, il faut utiliser un modèle et prendre en compte alors la validité du modèle et les erreurs qu'il peut induire.

On peut également réaliser des prélèvements mais on peut difficilement évaluer la perturbation créée par la sonde et l'évolution de l'échantillon avant son analyse. On ne sait donc pas si les suies prélevées et analysées sont les mêmes que celles présentes *in situ*. créant Certaines études montrent tout de même que la perturbation est faible [Megaridis, 1987].

Le choix des conditions expérimentales est crucial pour faire des mesures correctes par LII. Les erreurs liées à des interférences ou des conditions limites peuvent entraîner des mesures complètement faussées.

On peut également soulever le problème de l'absorption du faisceau laser et du trapping (réabsorption du signal sur le trajet de détection) en présence de quantité trop importante de suies ce qui limiterait la technique à des gammes relativement basse de fractions volumiques.

V.5.3 Résultats dans une flamme

Nous choisissons ici de montrer les résultats de mesures de fractions volumiques et de taille de particules dans la flamme 60 %, les résultats obtenus dans la flamme 40 % sont présentés dans le chapitre VI. La Figure V-34 est une image reconstituée sur la base des profils transversaux.

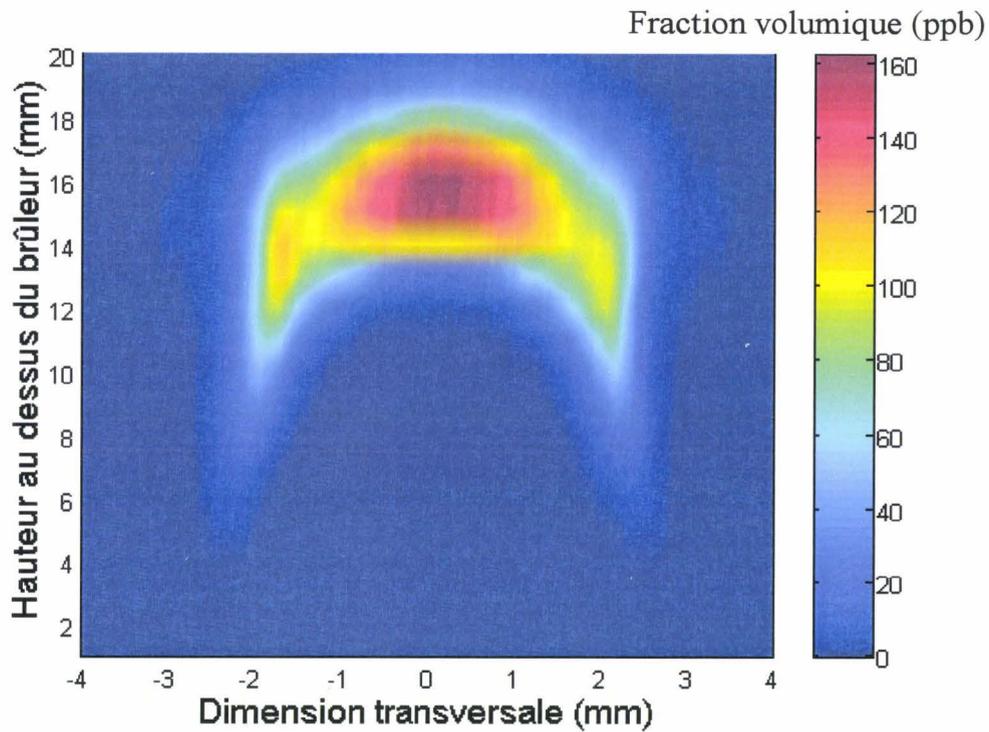


Figure V-34 : Résultats de mesures de fractions volumiques par LII dans la flamme à 60 %

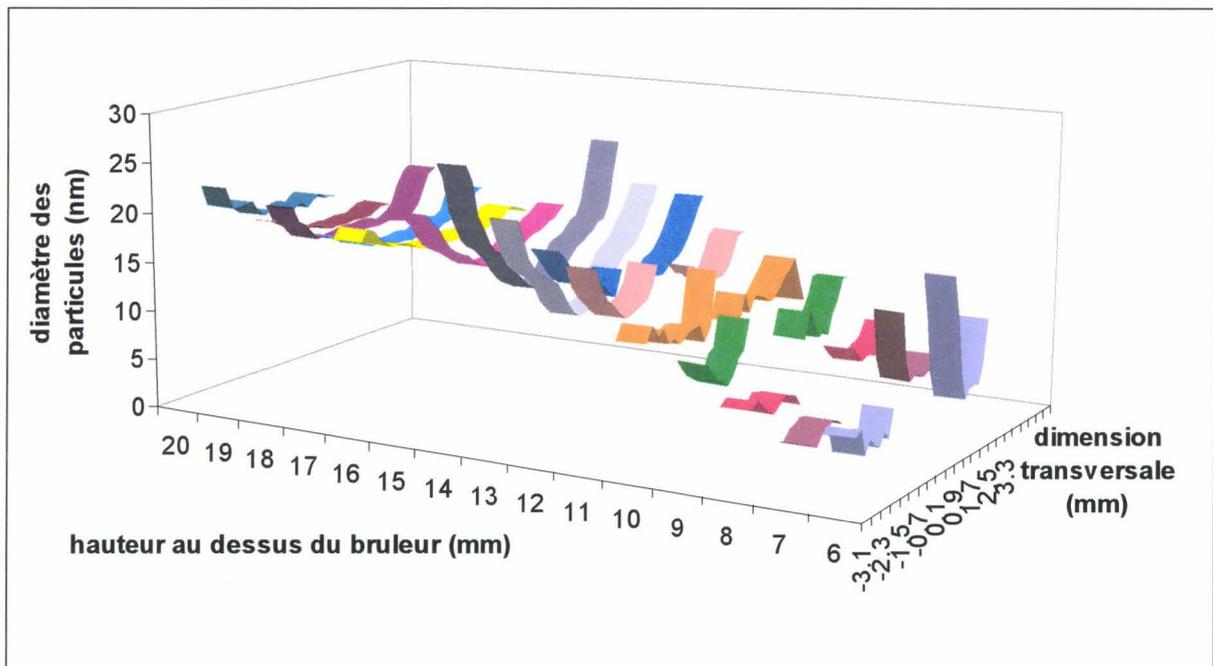


Figure V-35: Résultats de mesures de diamètres de particules par LII dans la flamme 60 %

On observe une augmentation de la fraction volumique avec la hauteur accompagnée d'un passage de deux zones de localisation à une zone. Les suies disparaissent par oxydation vers une hauteur de 20 mm.

En ce qui concerne les tailles de particules, on observe une légère augmentation de la taille avec la hauteur. Les mesures de tailles n'ont pas pu être réalisées dans les zones où le signal était trop faible, c'est à dire sur les cotés des profils de fractions volumiques et au centre pour les hauteurs les plus basses. Notons que nous avons considéré une température moyenne de 1800 K dans la flamme ce qui peut entraîner une surestimation des diamètres dans les zones plus chaudes de la flamme (sur les côtés des profils LII, par exemple).

V.6 Conclusion

La mesure du signal LII permet d'obtenir la fraction volumique des suies et les diamètres de particules dans les flammes. Ces mesures nécessitent cependant des précautions particulières d'acquisition en terme de longueur d'onde d'excitation, de détection et d'énergie laser utilisée. L'obtention de valeurs absolues de fractions volumiques s'accompagne obligatoirement d'un calibrage, réalisé par CRDS. L'élaboration d'un modèle, ajusté sur une mesure directe du diamètre par prélèvements analysés par microscopie permet de déterminer les diamètres de particules pour les tailles de particules.

L'Incandescence Induite par Laser s'avère être une technique de mesure très sensible des grandeurs caractéristiques des suies avec une excellente résolution spatiale. Une utilisation originale des signaux LII à deux longueurs d'onde d'excitation sera également présentée dans le chapitre VI sur la base des observations du paragraphe V.1.

CHAPITRE VI

Evolution des HAP et des suies

Chapitre VI : Evolution des HAP et des suies

Nous étudions dans ce chapitre l'évolution des différentes espèces chimiques dosées dans une flamme afin de mieux comprendre la formation des suies. Nous nous attacherons en particulier à décrire une méthode permettant de localiser les HAP. Nous comparons également la localisation des espèces carbonées et des composés oxydants dans une flamme (40 %).

VI.1 Méthode de détection des HAP

Les études de structure de flamme portant sur la cinétique de formation des HAP sont généralement entreprises avec des méthodes de prélèvement par sonde associée à une détection par Chromatographie en Phase Gaz couplée à un spectromètre de masse, par exemple.

Sur le plan de la détection optique de ces espèces, différents travaux relatent des émissions « parasites » induites lorsqu'un rayonnement laser est focalisé dans les zones de flammes riches en HAP. Ces émissions parasites sont généralement attribuées à la fluorescence des HAP (cf V.1.3). Certains auteurs commencent à étudier le potentiel de ces émissions pour caractériser les HAP ([Böhm, 2000], [Böhm, 2001]).

Il n'existe pratiquement aucune étude spectroscopique des HAP à haute ou moyenne température en phase gaz, citons toutefois le travail de Ossler [Ossler, 2001] qui a étudié l'évolution des spectres de quelques HAP gazeux avec la température. De plus, les spectres de HAP obtenus dans des systèmes complexes tels qu'une flamme, sont difficilement attribuables à une espèce particulière étant donné leur recouvrement spectral. Certains auteurs suggèrent que les émissions aux plus grandes longueurs d'onde seraient dues à des HAP comportant un grand nombre de cycles. Les signaux de fluorescence semblent donc exploitables notamment pour localiser les HAP. Par contre, leur interprétation sur le plan quantitatif et sélectif reste délicate, d'autant qu'aucune information sur le comportement des rendements quantiques $A/A+Q$ des HAP dans les flammes n'existe pas.

Les méthodes optiques de détection des HAP même qualitatives sont toutefois intéressantes en vue d'application à des flammes turbulentes ou dans des chambres de moteur, par exemple. Dans ce paragraphe, nous décrivons la méthode originale que nous avons utilisée pour localiser les HAP et obtenir certaines informations sur leurs caractéristiques optiques. La méthode est basée sur l'observation de l'évolution des signaux d'émission

(fluorescence, incandescence ...) récoltés après excitation laser à deux longueurs d'onde d'excitation. En effet, l'utilisation d'un faisceau laser à 532 nm permet l'excitation des HAP et des suies alors qu'à 1064 nm, seules les suies interagissent avec le faisceau laser.

VI.1.1 Utilisation du signal LII

Le signal LII issu d'une excitation à 1064 nm est directement proportionnel à la quantité de suies présentent dans la flamme (cf V) car il n'est affecté par aucune interférence, on peut donc poser :

$$S_{1064} = S_{\text{LII } 1064} = K(1064) \cdot f_v \quad \text{équation VI-1}$$

Dans le cas d'une excitation à 532 nm, on admettra que le signal de fluorescence parasite est imputable à la fluorescence des HAP qui s'additionne au signal LII des suies. On a alors :

$$\begin{aligned} S_{532} &= S_{\text{LII } 532} + S_{\text{fluo HAP } 532} \\ &= K(532) \cdot f_v + S_{\text{fluo HAP } 532} \end{aligned} \quad \text{équation VI-2}$$

La comparaison des deux expressions nous permet d'extraire le signal de fluorescence des HAP :

$$\begin{aligned} S_{\text{fluo HAP } 532} &= S_{\text{LII } 532} - K(532) f_v \\ &= S_{\text{LII } 532} - S_{\text{LII } 1064} \cdot \frac{K(532)}{K(1064)} \end{aligned} \quad \text{équation VI-3}$$

Pour cela, il est cependant nécessaire de connaître le rapport des coefficients de réponse K. Sa détermination peut être réalisée à partir du rapport des signaux LII obtenus à

1064 nm et 532 nm dans une zone de la flamme exempte de HAP ($S_{\text{fluo HAP } 532} = 0$). Cette condition est obtenue notamment pour une hauteur de flamme de 16 mm (flamme 60 %) où nous avons déjà montré le parfait accord entre les profils réalisés par CRDS / extinction / LII à différentes longueurs d'ondes (V.2.2.4). Le rapport des signaux LII est représenté Figure VI-1. Il est égal à :

$$\frac{S_{1064}}{S_{532}} = \frac{S_{\text{LII } 1064}}{S_{\text{LII } 532}} = \frac{K(1064)}{K(532)} \quad \text{équation VI-4}$$

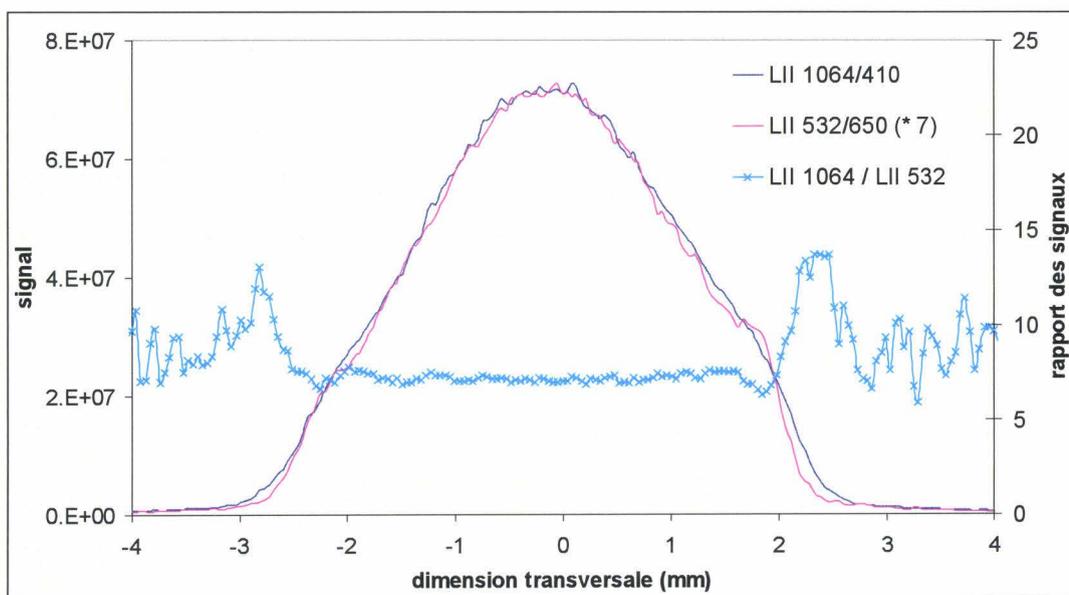


Figure VI-1 : Profils LII à deux excitations (flamme 60 %, 16 mm)

On remarque que le rapport des signaux est constant en traversant la flamme ce qui signifie que les caractéristiques optiques des suies ne varient pas dans la flamme et que l'on peut utiliser cette constante pour retrouver le signal des HAP.

On pose

$$K_1 = \frac{K(1064)}{K(532)} = 7,2 \text{ à } 650 \text{ nm} \quad \text{équation VI-5}$$

Dans une zone où les HAP sont présents, il est donc possible de déduire leur signal de fluorescence à partir de:

$$S_{\text{fluo HAP } 532} = S_{532} - \frac{S_{1064}}{K_1} \quad \text{équation VI-6}$$

Nous avons vu que la forme du profil LII dépendait de la longueur d'onde de détection pour une excitation à 532 nm (IV.1.3). Nous avons calculé K_1 pour une détection à 410 nm et 650 nm afin de voir l'influence de la longueur d'onde de détection (pour une excitation à 532 nm) sur le profil des HAP. La Figure VI-2 montre le résultat de la soustraction de l'équation VI-6 obtenu pour différentes hauteurs dans la flamme 60 % pour ces deux longueurs d'onde de détection.

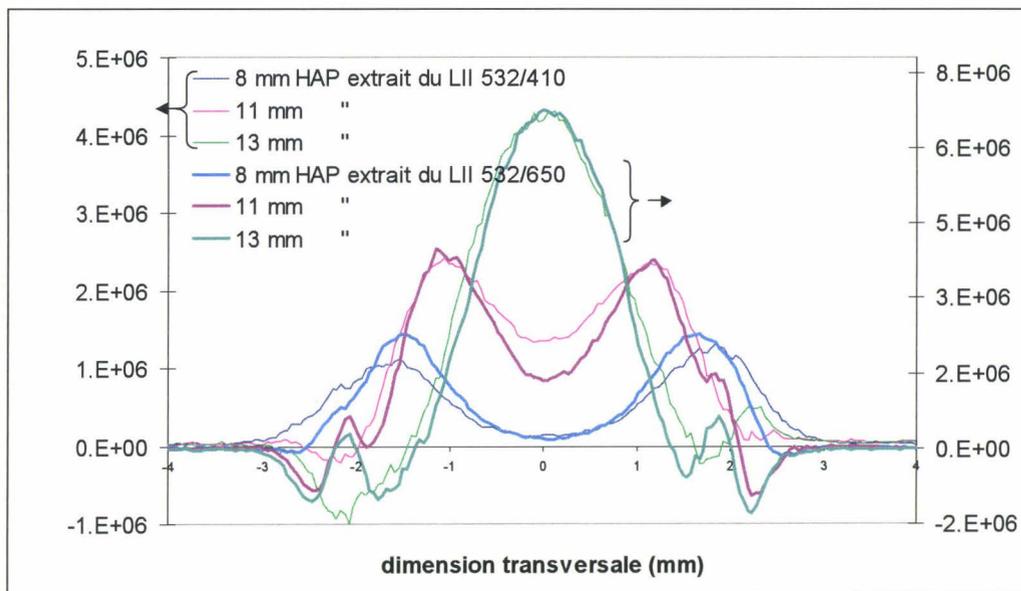


Figure VI-2 : Profils des HAP en fonction de la longueur d'onde de détection

On peut remarquer que l'on peut localiser précisément les HAP et suivre leur évolution globale en fonction de la hauteur. On note cependant une certaine imprécision sur les bords des profils liée au bruit et au faible niveau de signal à ces endroits.

L'évolution du signal des HAP à 410 nm ou 650 nm est équivalente. Cette caractéristique nous donne quelques informations sur les HAP. En effet, si on fait l'hypothèse que l'excitation de fluorescence des HAP suit une loi de type :

$$S_{\text{FIL}} = G \cdot N_1^0 \cdot B_{12} \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q + P} \cdot V \cdot \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot E_L \quad \text{équation III-17}$$

On obtient alors :

$$S_{\text{fluo HAP}} \propto \sum_k N_j^0(\text{HAP } k) \cdot B_{ij}^k \cdot \frac{A_{ij}^k}{A_{ij}^k + Q_{ij}^k}$$

équation VI-7

avec : $N_j^0(\text{HAP } k)$: population (m^{-3}) du niveau rovibrationnel (j) de l'état initial j du HAP k

B_{ij}^k : coefficient d'Einstein d'absorption

A_{ij}^k : coefficient d'Einstein d'émission spontanée

Q_{ij}^k : taux de quenching

D'après la littérature, il semble que les HAP les plus gros ont un spectre de fluorescence décalé vers les plus grandes longueurs d'onde [Coe, 1981]. Or, le fait que les profils reconstitués des HAP obtenus à 410 nm et 650 nm coïncident parfaitement semble indiquer que les HAP à l'origine de la fluorescence collectée à ces longueurs d'onde seraient de même nature. Cependant, il est possible que l'écart entre les longueurs d'onde de détection étudiées ici ne soit pas assez important pour observer le phénomène de décalage de spectre selon le type de HAP.

Le rapport des rendements de fluorescence moyen $\frac{\sum_k A_{ij}^k}{\sum_k (A_{ij}^k + Q_{ij}^k)}$ à 410 et 650 nm peut

être obtenu à partir du rapport des signaux de fluorescence des HAP. On obtient un rendement à 650 nm 1,6 fois plus grand qu'à 410 nm. Notons enfin, qu'en absence de données précises sur le rendement quantique des HAP, il est difficile d'admettre une relation de proportionnalité directe entre le signal de fluorescence et la concentration des HAP.

VI.1.2 Utilisation du CRDS

De même que pour le LII, la différence d'allure observée lors d'une absorption à 532 nm et 1064 nm est exploitée pour obtenir le profil des coefficients d'absorption dus aux HAP.

A 1064 nm, la décroissance temporelle du signal en sortie de cavité est liée à l'absorption des suies :

$$K_{\text{ext } 1064} \cdot L = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau_{1064}} - \frac{1}{\tau_{\text{vide } 1064}} \right) = \frac{K_e(1064) \cdot f_v \cdot L}{1064 \cdot 10^{-9}} \quad \text{équation VI-8}$$

A 532 nm, les HAP absorbent une partie du faisceau et contribuent également à la perte par passage totale :

$$K_{\text{ext } 532} \cdot L = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau_{532}} - \frac{1}{\tau_{\text{vide } 532}} \right) = \frac{K_e(532) \cdot f_v \cdot L}{532 \cdot 10^{-9}} + K_{\text{abs HAP } 532} \cdot L \quad \text{équation VI-9}$$

On peut donc accéder à l'absorption liée aux HAP par soustraction :

$$\begin{aligned} K_{\text{abs HAP } 532} \cdot L &= K_{\text{ext } 532} \cdot L - \frac{K_e(532) \cdot f_v \cdot L}{532 \cdot 10^{-9}} \\ &= K_{\text{ext } 532} \cdot L - K_{\text{ext } 1064} \cdot L \cdot \frac{K_e(532)}{K_e(1064)} \cdot \frac{1064}{532} \end{aligned}$$

équation VI-10

Notons que cette perte totale due aux HAP peut s'écrire :

$$K_{\text{abs HAP } 532} \cdot L = \sum_k \sigma_{ij}^k \cdot N_{\text{HAP}}^k \cdot L$$

équation VI-11

où σ_{ij}^k est la section efficace d'absorption de l'espèce k et N sa concentration.

L'information extraite est donc quantitative. Toutefois, sa détermination nécessite le calcul du rapport $\frac{K_e(532)}{K_e(1064)}$ obtenu comme précédemment à partir des mesures réalisées dans une zone exempte de HAP. Nous choisissons d'estimer cette grandeur expérimentalement plutôt que de la calculer à partir d'indices donnés dans la littérature car il existe très peu de mesures à 1064 nm et les incertitudes restent importantes.

Dans une zone de la flamme sans HAP, les variations de temps de vie ne sont dues qu'aux suies.

$$\frac{K_{\text{ext } 1064}}{K_{\text{ext } 532}} = \frac{K_e(1064)}{K_e(532)} \cdot \frac{532}{1064}$$

équation VI-12

L'allure des profils issus d'une excitation à 532 nm et 1064 nm est la même (Figure VI-3) et le rapport des signaux CRDS est constant ce qui signifie que leurs caractéristiques optiques d'absorption ne varient pas dans la flamme.

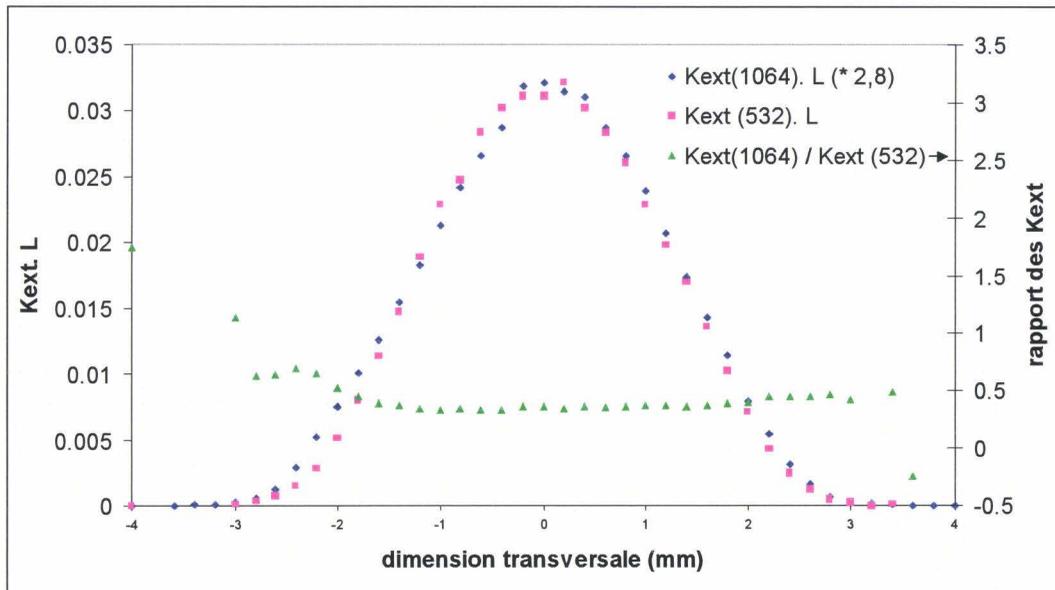


Figure VI-3 : Profils CRDS à deux excitations (flamme 60 %, 16 mm)

On en déduit

$$K_2 = \frac{K_e(1064)}{K_e(532)} = 0,7$$

A titre indicatif, ce rapport nous permet d'obtenir une valeur d'indice de réfraction à 1064 nm compte tenu d'une valeur imposée de l'indice à 532 nm.

On obtient $E(m) = 0,182$ à 1064 nm en considérant $E(m) = 0,26$ à 532 nm, correspondant à l'indice de réfraction attribué à Dalzell et Sarofim. Ce résultat est comparé avec ceux de la littérature en Annexe IV et semble cohérent.

Dans une zone où les HAP sont présents, il est possible de déterminer leur coefficient d'absorption moyen :

$$K_{\text{abs HAP } 532} \cdot L = \sum_k \sigma_{ij}^k \cdot N_{\text{HAP}}^k \cdot L = K_{\text{ext } 532} \cdot L - \frac{1064}{532 \cdot K_2} K_{\text{ext } 1064} \cdot L \quad \text{équation VI-13}$$

Le coefficient d'absorption maximal observé dû aux HAP est de 0,04% / mm pour une flamme où les teneurs en suies sont de l'ordre de 160 ppb.

Contrairement à la détection des HAP par fluorescence, l'interprétation du signal CRDS en terme de concentration de HAP est plus directe puisque le rendement quantique n'intervient pas. Si l'on admet que le coefficient d'absorption des HAP majoritaires ont des valeurs proches, la variation du signal CRDS est directement proportionnelle à celle de la concentration des HAP. D'autre part, ajoutons que la technique CRDS conduit à la valeur absolue du coefficient d'absorption des HAP.

VI.1.3 Comparaison LII /CRDS

La Figure VI-4 montre la comparaison des signaux obtenus par LII et CRDS. On constate que la qualité des profils issus des mesures CRDS est affectée d'un bruit plus important mais globalement, la dynamique est la même entre les profils CRDS et LII. Ceci indique une faible variation du rendement quantique global dans la flamme (radialement et en hauteur). Le signal de fluorescence semble donc être représentatif des quantités de HAP dans la flamme au même titre que le CRDS sous réserve que les B_{ij}^k soient proches.

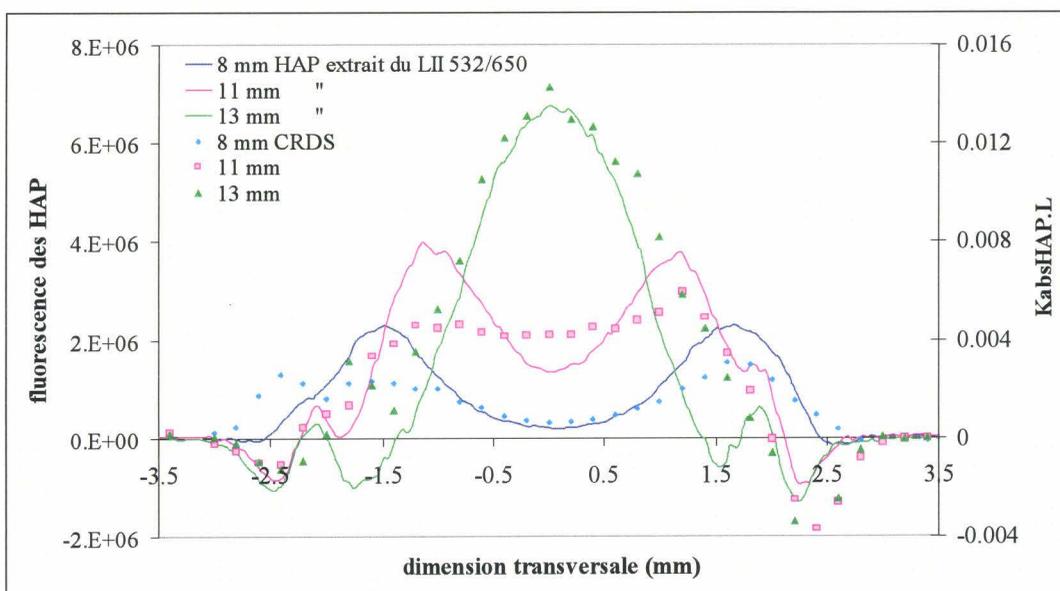


Figure VI-4 : Comparaison des profils des HAP obtenus par LII et CRDS (flamme 60 %)

Afin de s'affranchir des effets liés à l'inhomogénéité de la flamme pouvant fausser les mesures CRDS longitudinales (cf IV.2), nous comparons l'évolution des HAP dans la flamme grâce à des mesures CRDS transversales. Pour cela, on réalise des mesures transversales à 532 nm et 1064 nm représentatives respectivement de l'absorption des suies et des HAP d'une part et des suies seules d'autre part.

De la même façon que précédemment, il est possible d'extraire le signal intégré sur la dimension transversale des HAP, le laser traversant un milieu hétérogène :

$$\int K_{\text{abs HAP } 532} \cdot dl = \int K_{\text{ext } 532} \cdot dl - \frac{1064}{532 \cdot K_2} \int K_{\text{ext } 1064} \cdot dl \quad \text{équation VI-14}$$

La Figure VI-5 présente les résultats obtenus dans la flamme 60 %. Notons que nous avons choisi de faire correspondre les profils réalisés à 532 nm et 1064 nm à 16 mm, hauteur à laquelle les différentes études précédentes ont montré l'absence de HAP.

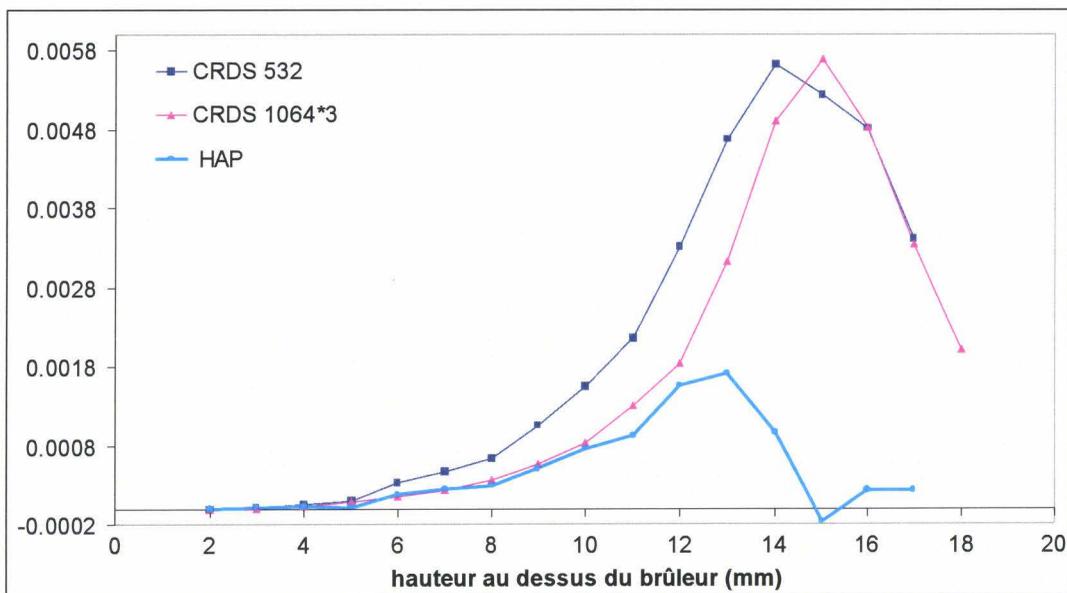


Figure VI-5 : Mesures CRDS transversales (flamme 60 %)

On observe une évolution différente selon la longueur d'onde utilisée montrant bien que les HAP absorbent à 532 nm dans les zones où ils sont présents.

Des mesures intégrées à 532 nm, dans un brûleur coannulaire, ont été réalisées par Vander Wal [Vander Wal, 1998d]. Il observe également une légère différence entre l'évolution des mesures CRDS à 532 nm et LII à 1064 nm et évoque, entre autre, l'hypothèse de l'influence des HAP. La comparaison directe de mesures CRDS effectués à 532 nm et 1064 dans ce travail confirme cette hypothèse.

Nous pouvons comparer cette évolution à la fluorescence des HAP obtenue de manière analogue par soustraction des valeurs LII à 532 nm et 1064 nm intégrées selon la dimension transversale sur les profils obtenus par LII (Figure VI-6).

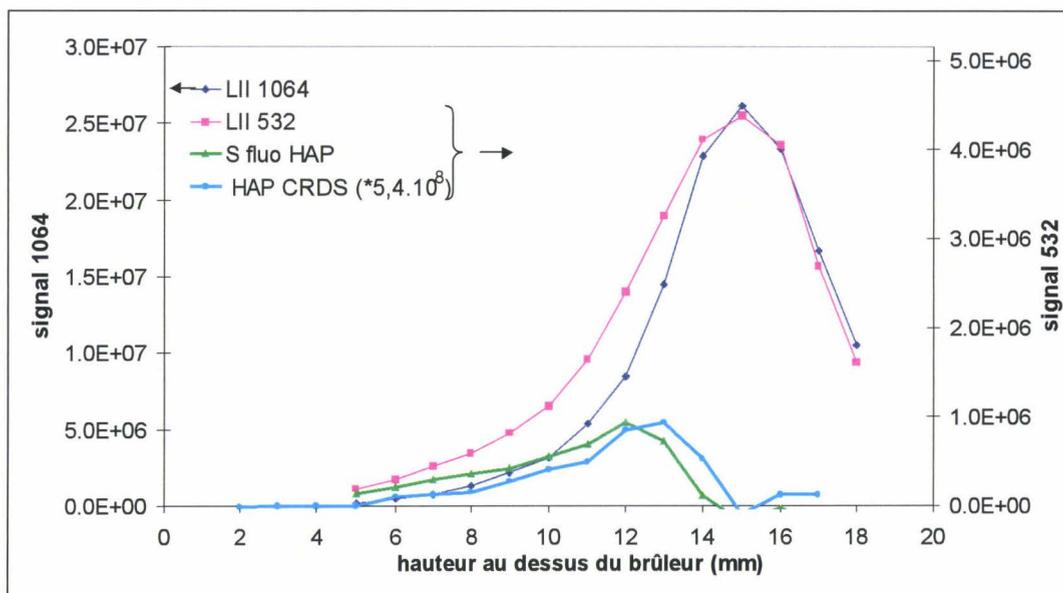


Figure VI-6 : Evolution intégrée du signal LII et de la fluorescence des HAP

On peut observer quelques différences entre les profils des HAP obtenus par CRDS et LII. Cependant, dans nos flammes, il semble que la fluorescence des HAP et l'absorption des HAP aient une évolution similaire.

La méthode de détection des HAP a été réalisée sur une autre flamme étudiée (flamme 40 %, cf paragraphe VI.2.1). Nous avons constaté que la forme du profil de HAP reconstitué et intégré le long de l'axe transversale de la flamme variait notablement en comparaison avec celui des suies. La raison provient de la variation de la contribution des signaux HAP à celui des suies en fonction du type de flamme. A titre indicatif, cette contribution est quatre fois plus importante dans la flamme 40 % que dans celle à 60 %.

Ceci montre l'importance de bien prendre en compte les HAP, et ce, de façon systématique.

VI.2 Evolution des espèces réactives

Nous présentons dans ce paragraphe les différents résultats obtenus dans la flamme 40 %. Des mesures de diffusion Raman / Rayleigh, de fluorescence et de LII ont été réalisées dans cette flamme. Elles permettent d'obtenir les profils de fractions molaires de CH_4 , N_2 , O_2 , H_2O et CO_2 , les profils de température, les profils de concentration absolue de CH et OH , les profils de fractions volumiques et de tailles de particules de suies ainsi que la localisation des HAP. Les images reconstituées des différentes évolutions des espèces dans la flamme en fonction de la hauteur sont présentées en Annexe VI. Nous choisissons de montrer ici des profils.

VI.2.1 Implication des HAP dans la formation des suies

Etant donnée la méthode présentée précédemment, il est possible de comparer l'évolution des HAP et des suies en fonction de la hauteur à partir des mesures LII aux deux longueurs d'ondes d'excitation étudiées (532 nm et 1064 nm).

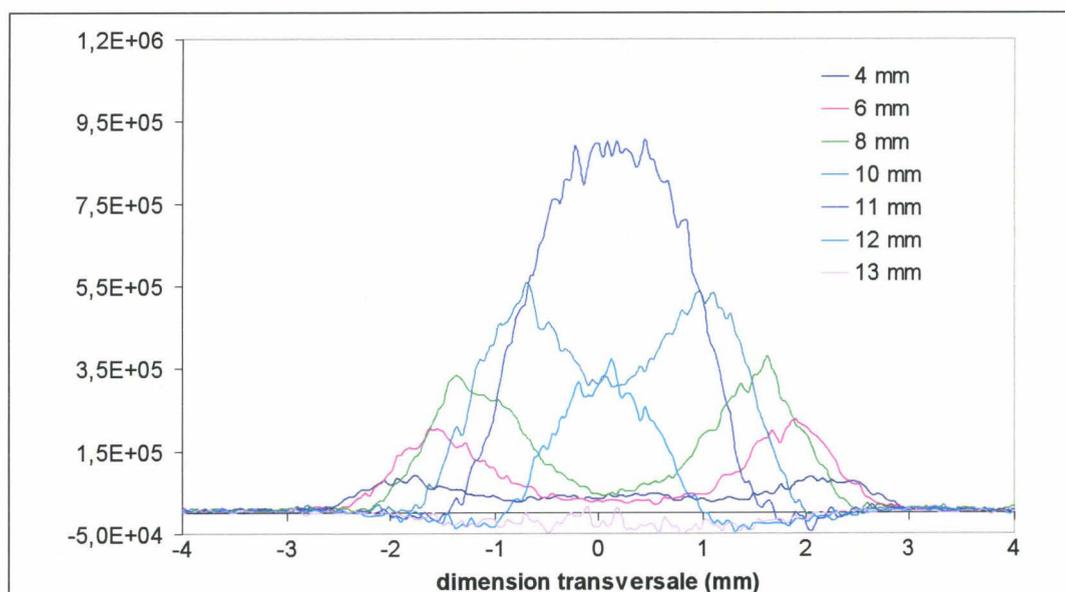


Figure VI-7 : Evolution des profils des HAP (flamme 40 %)

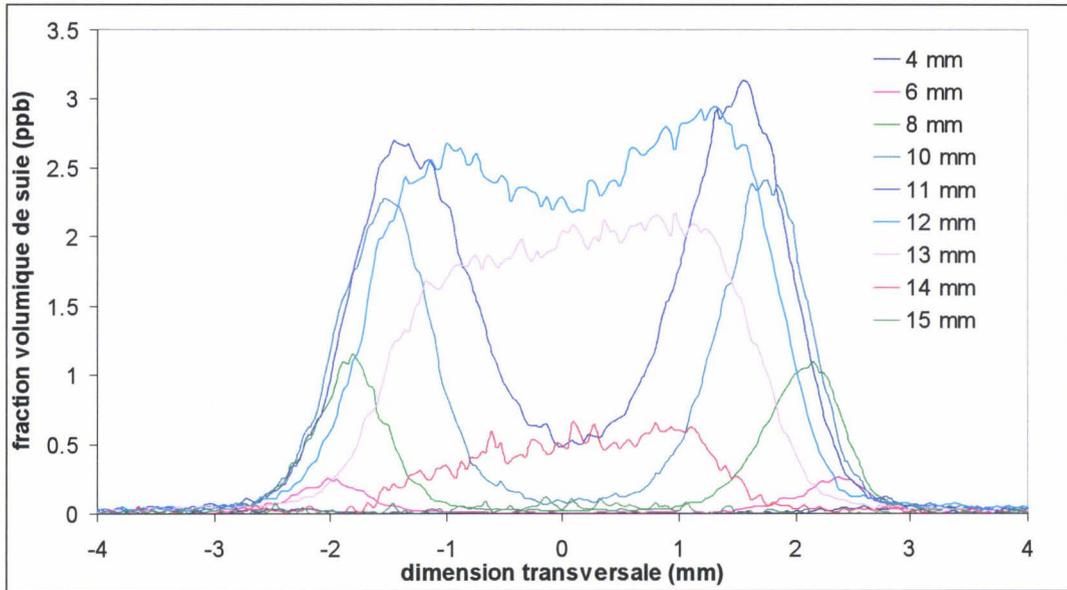


Figure VI-8 : Evolution des profils de suie (flamme 40 %)

On constate que les HAP sont formés avant les suies et consommées avant le maximum de fractions volumiques de suies (Figure VI-9). Notons que le signal reconstitué des HAP correspondrait à une absorption de l'ordre de 0,006 % / mm pour une flamme produisant un maximum d'environ 3 ppb de suies.

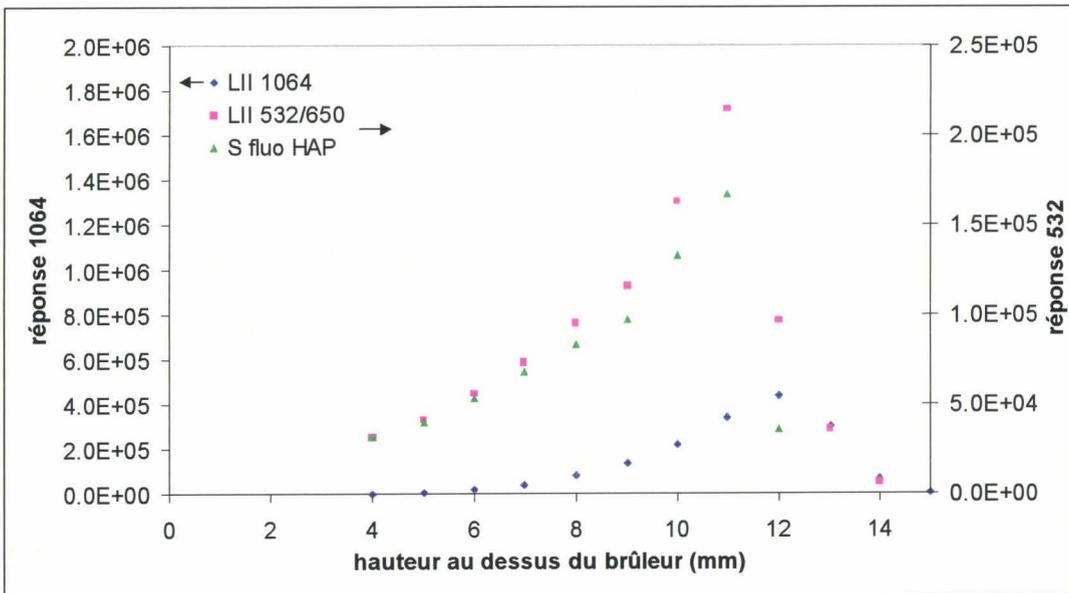


Figure VI-9 : Evolution des HAP et des suies en fonction de la hauteur au-dessus du brûleur (flamme 40 %)

Nous disposons également des tailles de particules dans des zones où le signal LII est suffisamment intense pour réaliser la mesure de la décroissance temporelle.

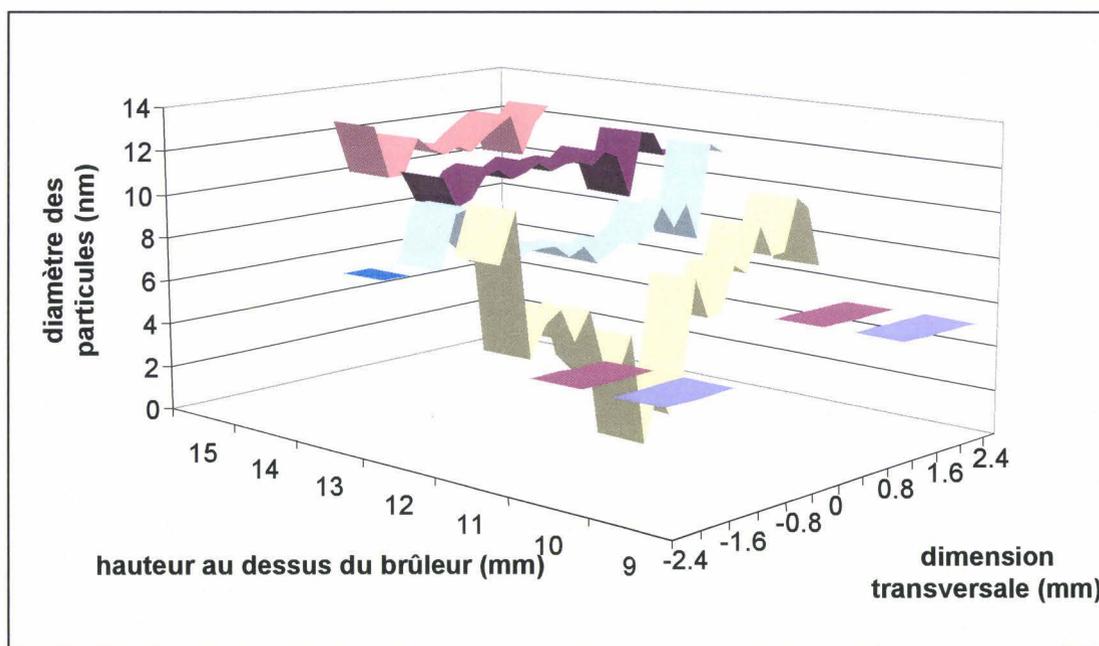


Figure VI-10 : Evolution de la taille des particules (flamme 40 %)

On constate que la gamme de taille de particule est faible. La taille des particules augmente avec la hauteur et diminue avant la disparition des suies.

VI.2.2 Evolution des espèces carbonées

Afin de comparer les évolutions relatives des différentes espèces, nous avons représenté différents profils pour des hauteurs données dans la flamme 40 %. Les profils de chaque espèce ont été normalisés par rapport au maximum de l'espèce dans la flamme sauf pour les espèces mesurées par diffusion Raman pour lesquelles on présente directement la fraction molaire.

Nous comparons dans ce paragraphe l'évolution des espèces carbonées : méthane, CH, HAP et suies (l'évolution du dioxyde de carbone est représentée en Annexe VI).

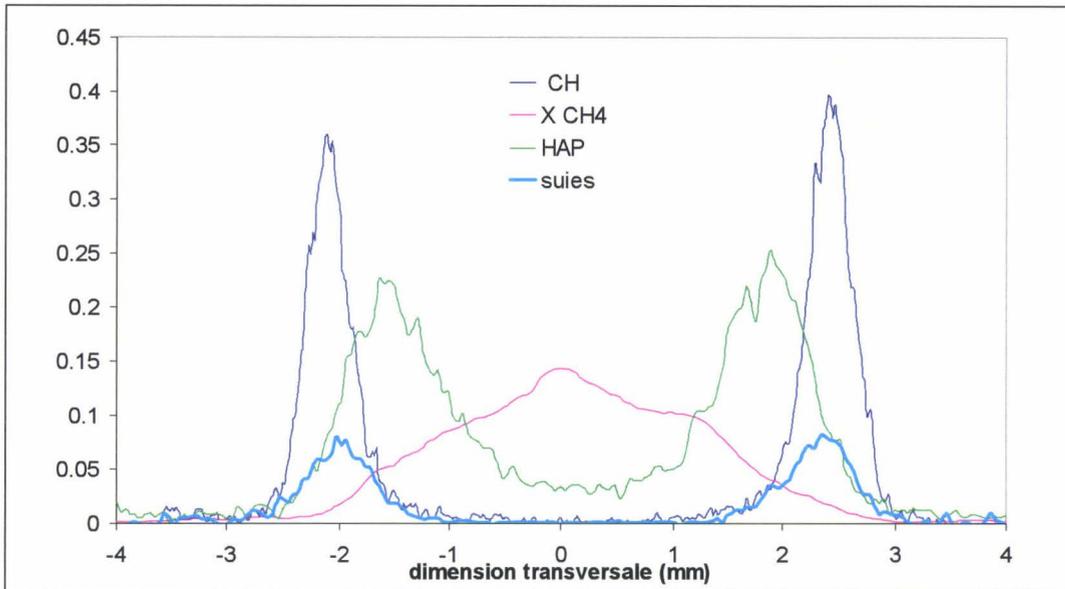


Figure VI-11 : Evolution des espèces carbonées (flamme 40 %, 6 mm)

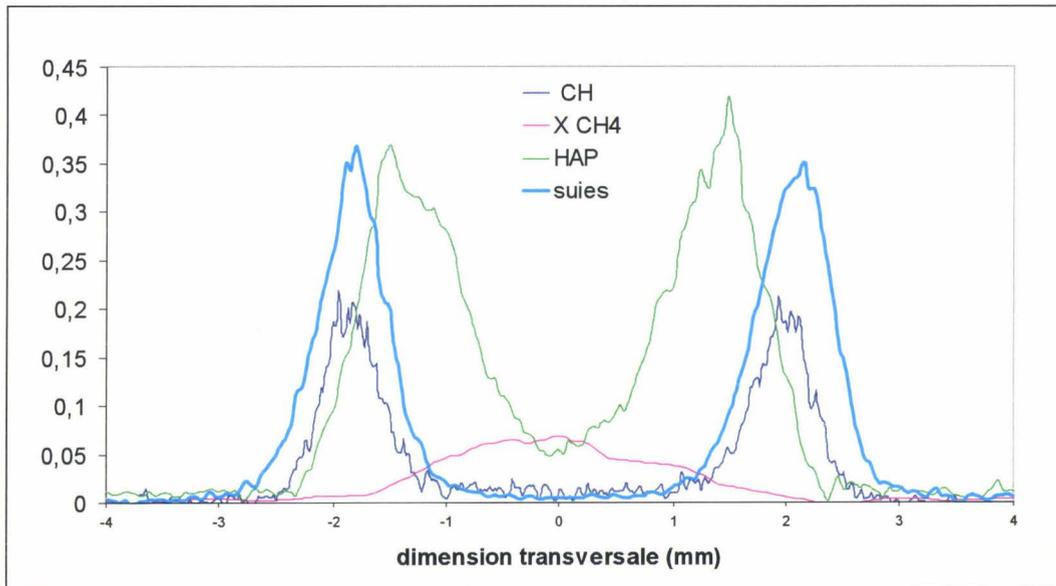


Figure VI-12 : Evolution des espèces carbonées (flamme 40 %, 8 mm)

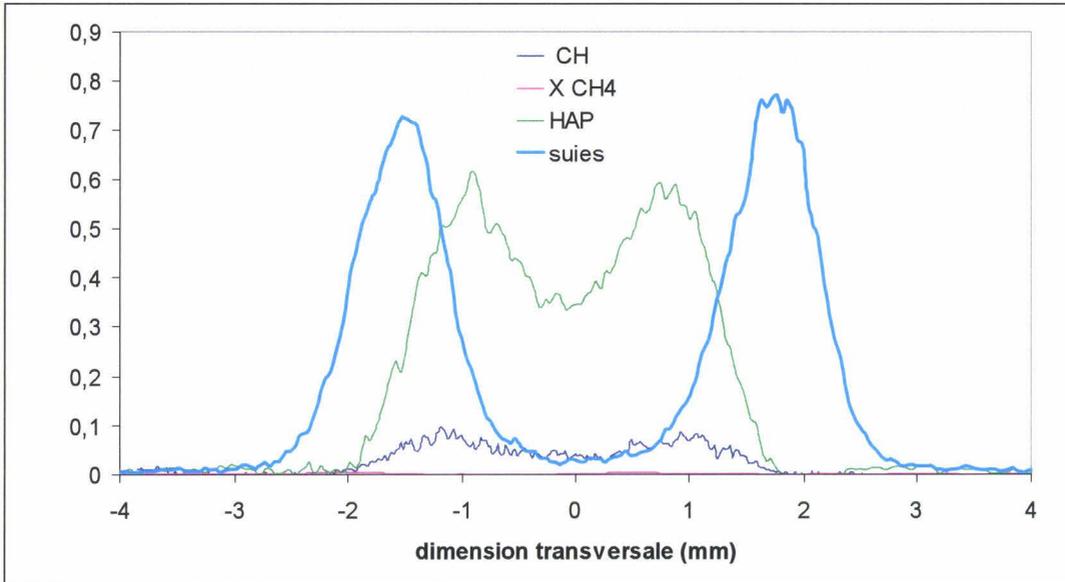


Figure VI-13 : Evolution des espèces carbonées (flamme 40 %, 10 mm)

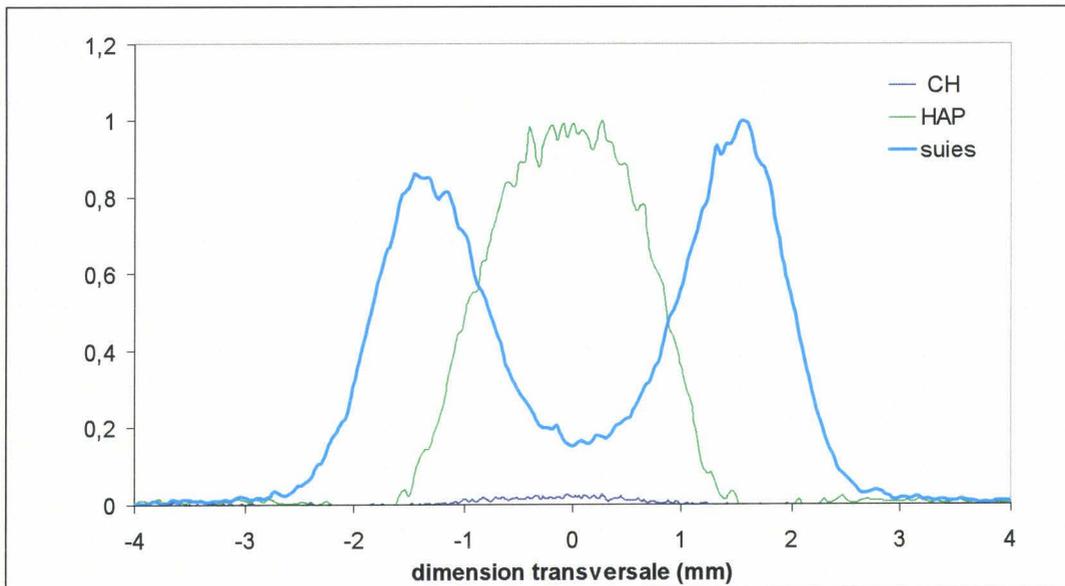


Figure VI-14 : Evolution des espèces carbonées (flamme 40 %, 11 mm)

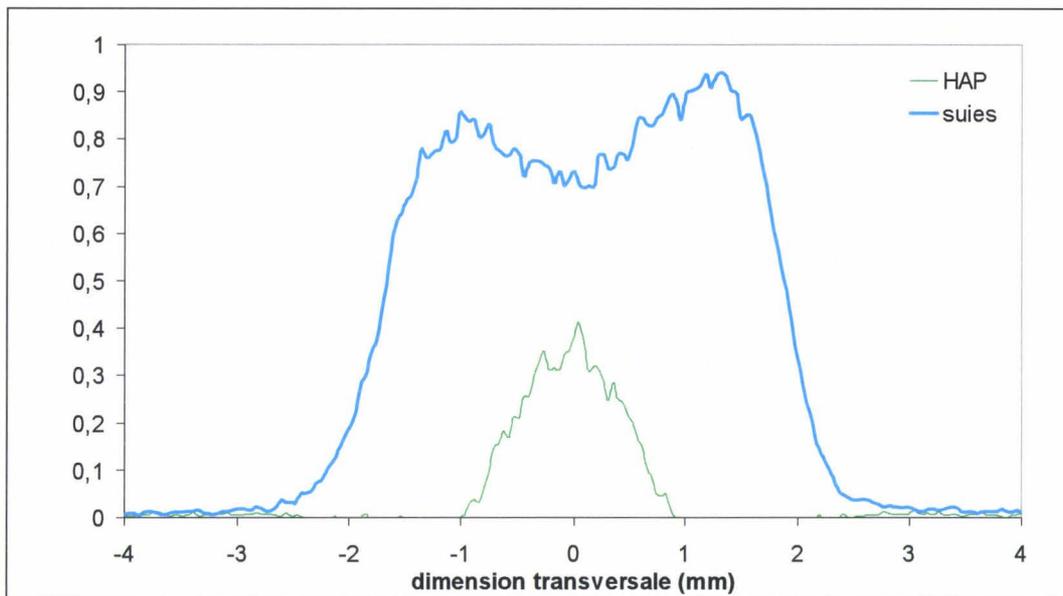


Figure VI-15 : Evolution des espèces carbonées (flamme 40 %, 12 mm)

A partir de ces différents profils, on peut faire quelques observations :

- pour toutes les espèces (hors méthane), on observe deux zones de présence pour les premières hauteurs qui se rejoignent pour ne former qu'une zone pour des hauteurs plus importantes. La forme de ces profils est liée à la géométrie du brûleur qui génère deux fronts de flamme se rejoignant en hauteur pour ne former qu'un seul front,
- le méthane est injecté au centre du brûleur, d'où une zone centrale de présence du méthane. Cette espèce est la première à disparaître,
- les pics de CH coïncident avec celui des suies pour les premières hauteurs puis sa concentration diminue rapidement,
- les HAP sont formés entre les pics des suies, leur maximum apparaît avant celui des suies puis les HAP sont consommés alors que la fraction volumique des suies continue d'augmenter,
- les suies représentent l'espèce qui disparaît en dernier

Le dioxyde de carbone, non présenté sur les graphiques pour plus de clarté, est présent de chaque côté des pics de suies (Annexe VI) pour les premières hauteurs puis est formé au centre de la flamme lorsque les suies disparaissent.

L'évolution des profils semble montrer que la formation des suies passe par la formation de radicaux carbonés et de HAP que l'on peut considérer comme leurs précurseurs.

VI.3 Etude qualitative des étapes d'oxydation des suies

De la même façon que pour les espèces carbonées, on étudie dans ce paragraphe l'évolution des espèces oxydantes (OH et O₂) que l'on compare à celle des suies et de leurs précurseurs, les HAP. La température est également présentée à titre indicatif.

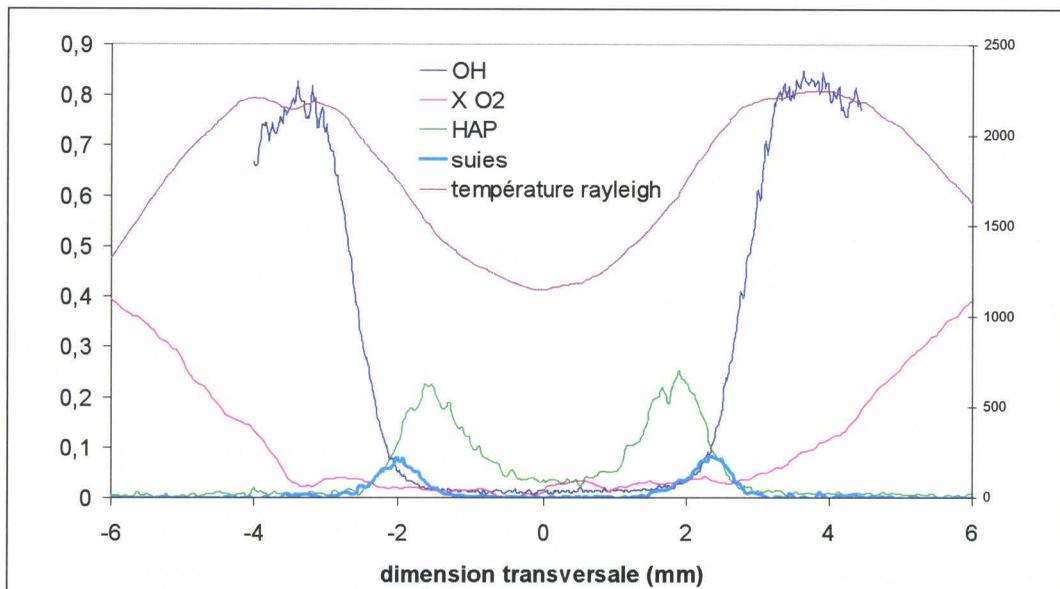


Figure VI-16 : Evolution des espèces oxygénées et des suies (flamme 40 %, 6 mm)

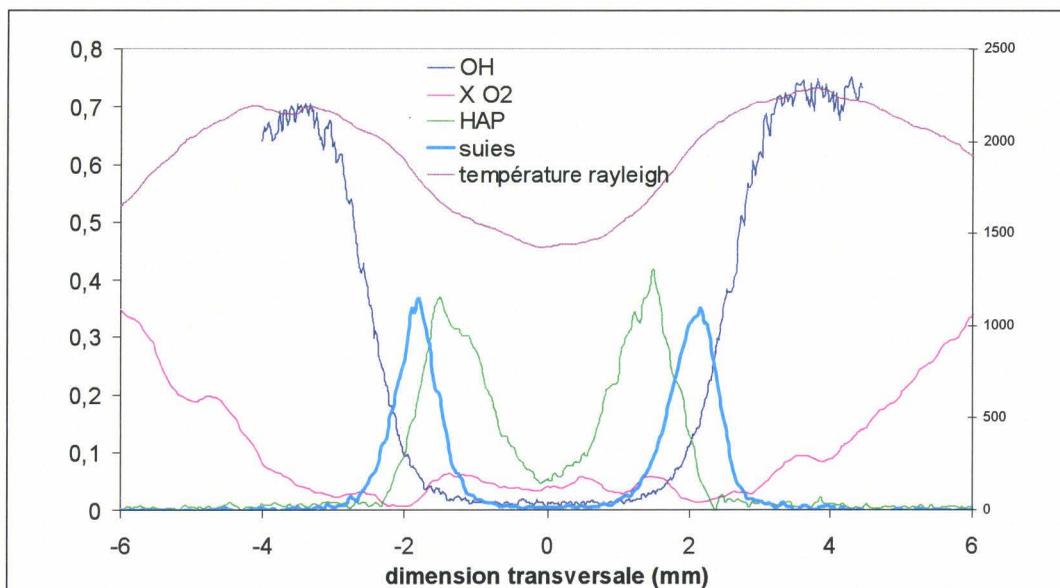


Figure VI-17 : Evolution des espèces oxygénées et des suies (flamme 40 %, 8 mm)

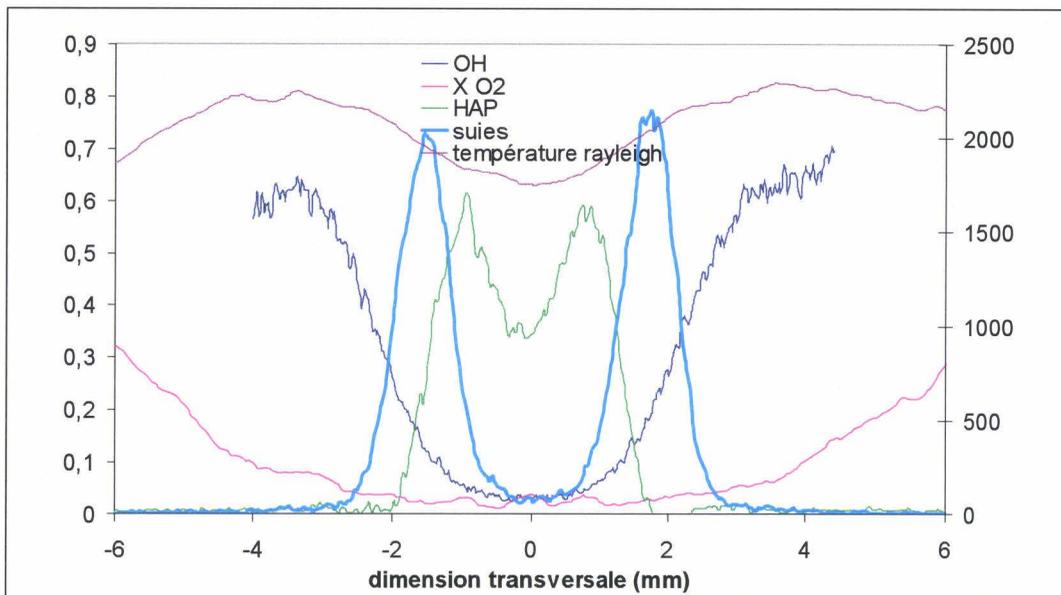


Figure VI-18 : Evolution des espèces oxygénées et des suies (flamme 40 %, 10 mm)

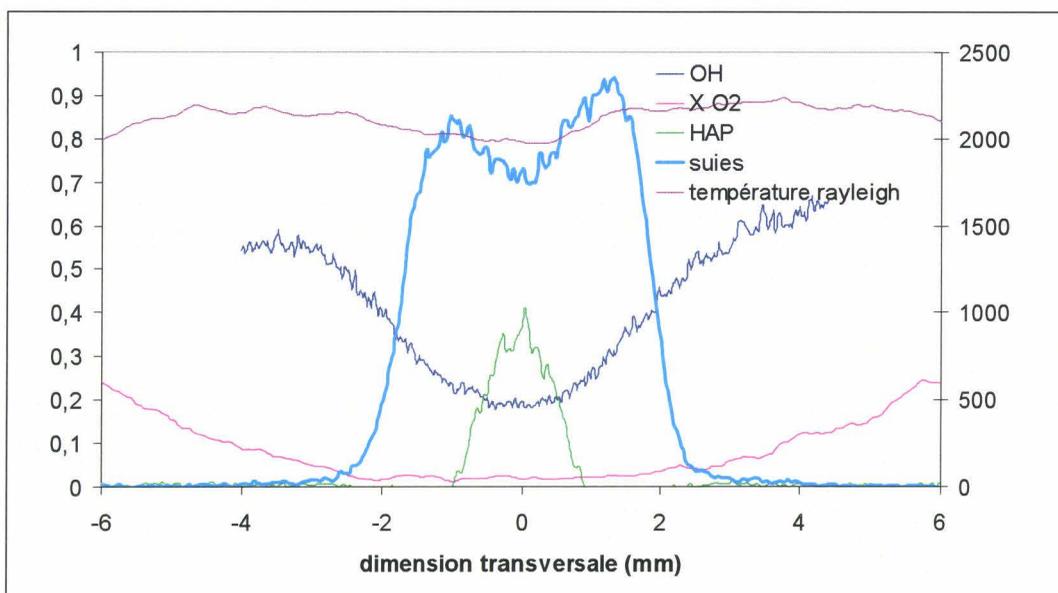


Figure VI-19 : Evolution des espèces oxygénées et des suies (flamme 40 %, 12 mm)

On peut remarquer que :

- l'évolution des profils des espèces oxygénées est la même que celle des espèces carbonées (deux zones distinctes qui finissent par se rejoindre avec la hauteur)
- l'oxygène est injecté dans les fentes latérales du brûleur, d'où sa localisation.

- les pics de OH coïncident avec les pics de température et sont à l'extérieur des pics de fraction volumique des suies
- les suies disparaissent lorsque OH apparaît au centre du brûleur.

On constate que le radical OH limite l'évolution des suies et semble représenter une espèce importante dans leur oxydation. Cela semble en accord avec l'étude menée par Haudiquert sur l'oxydation des suies [Haudiquert, 1996]. Dans les premiers millimètres, les HAP continuent de croître au centre de la flamme et semblent être « protégées » de l'oxydation de OH par les suies. Ensuite, les HAP semblent diminuer au profit des suies.

Après 12 mm, nous ne disposons pas de mesures de OH, cependant, l'évolution des profils de OH de la flamme 20 %, plus courte semble montrer que OH se propage plus haut au centre de la flamme. Cela semble en concordance avec la diminution puis la disparition des suies après 13 mm.

VI.4 Conclusion

L'observation de la différence d'évolution de la forme de profils, entre une excitation à 532 nm et une excitation à 1064 nm, en utilisant la technique de l'Incandescence Induite par Laser ou le CRDS nous a conduit à mettre au point une méthode de localisation des HAP dans les flammes. Cela nous a permis également d'obtenir des renseignements sur leurs caractéristiques d'absorption ou de fluorescence.

La comparaison de l'évolution de différentes familles d'espèces (carbonées et oxygénées) présentes dans la flamme permet de mieux comprendre la formation et la disparition des suies au sein de celle-ci. Pour réaliser une analyse chimique plus poussée de ces informations, il faudrait tenir compte des processus physiques, comme la diffusion, influant sur la combustion dans une flamme de diffusion.

*CONCLUSION
ET
PERSPECTIVES*

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Lors de ce travail, nous avons développé des nouvelles méthodes de détection d'espèces gazeuses et de nanoparticules de suies par diagnostics laser dans des flammes d'hydrocarbures.

Nous avons mis en place un nouveau dispositif d'imagerie permettant de réaliser des cartographies quantitatives d'espèces gazeuses réactives dans des flammes au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion. Nous avons également implanté une technique très attractive, l'Incandescence Induite par Laser, qui permet la caractérisation des nanoparticules de suies en terme de fraction volumique et de diamètre de particule. De plus, le champ d'utilisation de la technique de Cavity Ring Down Spectroscopy a été étendu au dosage des suies au laboratoire.

Par une excitation laser dans le visible (532 nm), nous avons collecté les signaux de diffusion Raman et Rayleigh en présence de particules de suies. Dans ces conditions, nous avons montré que des mesures de fractions molaires d'espèces gazeuses majoritaires pouvaient être réalisées en utilisant les propriétés de polarisation de la lumière diffusée. Cette technique nous permet d'accéder également à la température de la phase gaz entourant les particules de suies.

Avec ce dispositif d'imagerie par une excitation laser dans le domaine de l'ultraviolet, les radicaux OH et CH ont été détectés. Des nouveaux schémas d'excitation / détection de la fluorescence de ces radicaux ont été sélectionnés dans une gamme spectrale étroite autour de 310 nm. Aussi, en conservant une configuration laser identique, des cartographies quantitatives de la concentration de ces deux radicaux ont été obtenues avec un excellent rapport signal sur bruit même dans les zones de la flamme où les suies sont présentes. A notre connaissance, pour le radical CH présent en très faible quantité (quelques ppm), ces résultats constituent les premières mesures de CH en présence de suies.

L'Incandescence Induite par Laser des suies est une technique récente qui connaît un développement important sur le plan international. Elle permet d'accéder, dans certaines

conditions, aux fractions volumiques et aux diamètres des nanoparticules de suies. Cependant, l'analyse quantitative des signaux étant très complexe, nous avons adopté une double approche expérimentale et théorique pour décrire le phénomène.

Nous nous sommes attachés à une étude minutieuse des différentes conditions de détection du signal LII afin de déterminer les conditions les plus adéquates à la détermination de fractions volumiques de suies et de diamètres de particules.

De plus, afin de calibrer les fractions volumiques relatives obtenues par LII, nous avons étendu la technique CDRS au cas des particules carbonées. Cette technique extrêmement sensible nous a permis d'atteindre des fractions volumiques inférieures à 10^{-9} (ppb). Dans ces conditions, le couplage LII/CRDS permet de doser des quantités très faibles de suies avec une résolution spatiale extrêmement intéressante.

L'utilisation d'une double excitation à 532 et 1064 nm permet de distinguer les HAP des suies. Ainsi, par exemple, nous avons clairement montré l'implication des HAP dans le signal LII lors d'une excitation à 532 nm. En utilisant la technique de l'Incandescence Induite par Laser ou le CRDS, l'observation de la différence de forme des profils par excitation à deux couleurs nous a conduit à mettre au point une méthode originale de localisation des HAP dans les flammes, cela nous a permis également d'obtenir des renseignements sur leurs caractéristiques d'absorption ou de fluorescence.

Enfin, grâce à une modélisation rigoureuse des phénomènes d'échanges thermiques gouvernant le processus d'Incandescence Induite par laser, il est possible d'accéder au diamètre des particules en analysant la décroissance temporelle du signal LII. En prélevant des particules de suies par sonde thermophorétique, des clichés de microscopie électronique par transmission ont permis de valider notre modèle. Un développement ultérieur du dispositif d'imagerie pourrait produire des images bidimensionnelles du diamètre de particules sur la base d'une double détection différemment retardée.

Ce travail de thèse aura conduit à l'implantation de techniques d'imagerie laser au laboratoire appliquées à l'étude des flammes de diffusion générant des suies afin d'obtenir des cartographies quantitatives d'espèces gazeuses et de particules.

En ce qui concerne l'Incandescence Induite par Laser, nous avons démontré le potentiel de cette technique novatrice présentant de nombreux avantages tels qu'une grande sensibilité aussi bien pour accéder aux fractions volumiques (< ppb) que pour les tailles de particule (de l'ordre du nanomètre) et une excellente résolution spatiale.

Afin d'enrichir cette base, il est envisagé d'étendre la technique CRDS à la mesure quantitative de différentes espèces aromatiques et d'étudier l'interaction particules – HAP par une technique d'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse dans le cadre d'un projet du CERLA (Centre d'études et de recherches lasers et applications).

La possibilité nouvelle de détecter des nanoparticules de suies présentes en très faible quantité (ordre de grandeur du ppb en fraction volumique) ouvre, pour le laboratoire, de nouveaux champs de recherche dans le domaine des mécanismes de formation et de réduction des émissions particulières et plus généralement de la pollution atmosphérique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les articles cités dans ce mémoire le sont sous la forme [premier auteur, année de publication].

A

[Appel, 1996] J. Appel, B. Jungfleisch, M. Marquardt, R. Suntz, H. Bockhorn
Assessment of Soot Volume Fractions from Laser-Induced-Incandescence by Comparison with Extinction Measurements in Laminar Premixed Flat Flames
Oral presentation at The Twenty-Sixth International Symposium on Combustion (1996)

[Appel, 2000] J. Appel, H. Bockhorn and M. Frenklach
Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics : Laminar Premixed Flames of C₂ Hydrocarbons
Combustion and Flame 121 p 122-136 (2000)

[Axelsson, 2000] B. Axelsson, R. Collin, P. E. Bengtsson
Laser-induced incandescence for soot particle size measurements in premixed flat flames
Applied Optics 39, pp. 3683-3690 (2000)

[Axelsson, 2001] B. Axelsson, R. Collin, P. E. Bengtsson
Laser-induced incandescence for soot particle size and volume fraction measurements using on-line extinction calibration
Applied Physics B 72, pp. 367-372 (2001)

B

[Barlow, 1994] R. S. Barlow and C. D. Carter
Raman /Rayleigh / LIF Measurements of Nitric Oxide Formation in Turbulent Hydrogen Jet Flame
Combustion and Flame 97 : 261-280 (1994)

[Baron, 1986] M.-H Baron, M. Bridoux, J. Corset, M. delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, B. Marchon, E. Picquenard, O. Poizat, A. Régis, M-C Vitorge
Spectrométrie Raman
Techniques de l'ingénieur N°.4, p.2865 (1986)

[Bastin, 1989] E. Bastin
Etude du mécanisme de formation des précurseurs des particules de suie dans des flammes C₂H₂ / O₂ / Ar
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1989)

[Bengtsson, 1990] P-E Bengtsson, M. Alden
Optical Investigation of Laser-Produced C₂ in Premixed Sooty Ethylene Flames
Combustion and Flame 80 : 322-328 (1990)

[Bengtsson, 1995] P-E Bengtsson, M. Alden

*Soot-visualization strategies using laser techniques**Laser-induced fluorescence in C₂ from laser-vaporized soot and laser-induced soot incandescence*

Applied Physics B 60, pp. 51-59 (1995)

[Beretta, 1985] F Beretta, V. Cincotti, A. D'Alessio, and P Menna*Ultraviolet and Visible Fluorescence in the Fuel Pyrolysis Regions of Gaseous Diffusion Flames*

Combustion and Flame 61 : 211-218 (1985)

[Berlman, 1971] I. B. Berlman*Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*

Academic Press (1971)

[Bittner, 1981] J.D. Bittner and J.B. Howard*Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene / oxygen / Argon flame*

Eighteenth Symposium (International) on Combustion, p 1105-1115 (1981)

[Black, xxx] J. D. Black*Laser Induced Incandescence Measurements of Particles in Aero-Engine Exhausts***[Bockhorn, 2001]** H. Bockhorn, B. Jungfleisch, T. Lehre, R. Suntz*Simultaneous Assessment of Particle Size Distributions and Gas Temperatures from Time-Resolved Laser-Induced Incandescence*

European Congress of Chemical Engineering (ECCE) (2001)

[Böhm, 1999] H. Böhm and H. Jander*PAH formation in acetylene-benzene pyrolysis*

Phys. Chem. Phys. Chem. Vol 1, p 3775-3781 (1999)

[Böhm, 2000] H. Böhm and F. Lacas*On Extinction Limits and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Strained Counterflow Diffusion Flames*

Proceeding of Combustion Institute, vol. 28, P.2627-2624 (2000)

[Böhm, 2001] H. Böhm, K. Kohse-Höinghaus and F. Lacas, C. Rolon, N. Darabiha, S. Candel*On PAH Formation in Strained Counterflow Diffusion Flames*

Combustion and Flame, vol 124, p. 127-136 (2001)

[Bonne, 1965] U. Bonne, K. H. Homann and H. GG. Wagner*Carbon formation in premixed flames*

tenth Symposium (International) on Combustion, p 503-512 (1965)

[Brockhincke, 1995] A. Brockhincke, P Andresen, K. Kohse-Höinghaus*Quantitative one-dimensional single-pulse multi-species concentration and temperature measurement in the lift-off region of a turbulent H₂/air diffusion flame*

Applied Physics B 61, pp.533-545 (1995)

[Brockhincke, 1995] A. Brockhincke

Analyse der zeitlichen und örtlichen Struktur turbulenter Verbrennungsprozesse mit Hilfe laserspektroskopischer Verfahren

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades des Fakultät für Physik der Universität Bielefeld (1995)

[Brockhinke, 1998] A. Brockhinke, A. T. Hartlieb, K. Kohse-Höinghaus, D. R. Crosley

Tunable KrF laser-induced fluorescence of C₂ in a sooting flame

Appl. Phys. B 67, p. 659-665 (1998) (cité également dans le chapitre II)



[Brookes, 1999] S. J. Brookes and J. B. Moss

Measurements of Soot Production and Thermal Radiation From Confined Turbulent Jet Diffusion Flames of Methane

Combustion and Flame, vol 116, p. 49-61 (1999)

[Bünger, 2000] J. Bünger, J. Krahl, K. Baum, O. Schröder, M. Müller, G. Westphal, P. Ruhнау, T. Schulz and E. Hallier

Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel

Archives of Toxicology (Springer-Verlag), vol 74, n°8, p.490-498 (2000)

C

[Carter, 1998] C. D. Carter, J. M. Donbar and J. F. Driscoll

Simultaneous CH planar laser-induced fluorescence and particle imaging velocimetry in turbulent nonpremixed flames

Appl. Phys. B 66, 129-132 (1998)

[Cattolica, 1984] R. J. Cattolica and D. Stepowski, D. Puerchberty, and M. Cottureau

Laser-Induced Fluorescence of CH molecule in a low-pressure Flame

J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, vol. 32, n°4, p.363-370 (1984)

[Charalampopoulos, 1987] T. T. Charalampopoulos and J. D. Felske

Refractive Indices of Soot Particles Deduced from In-Situ Laser Light Scattering Measurement

Combustion and Flame, vol 68, p. 283-294 (1987)

[Cheng, 1991] T.S. Cheng, J. A. Wehrmeyer, R. W. Pitz

Laser Raman diagnostics in subsonic and supersonic turbulent jet diffusion flames

NASA Contractor report 189544- GRANT NAGI-770 (1991)

[Chippet, 1978] S. Chippet and W.A Gray

The Size and Optical Properties of Soot Particles

Combustion and Flame, vol 31, p. 149-159 (1978)

[Choi, 1994] M. Y. Choi, A. Hamins, G. W. Mulholland, and T. Kashiwagi

Simultaneous Optical Measurement of Soot Volume Fraction and Temperature in Premixed Flames

Combustion and Flame 99 : 174-186 (1994)

[Choi, 1995] Y. Choi, M. W. Mulholland, A. Hamins and T. Kashiwagi

Comparisons of the Soot Volume Fraction Using Gravimetric and Light Extinction Techniques

Combustion and Flame 102 : 161-169 (1995)

[Choi, 1998] M.Y. Choi, and K A. Jensen

Calibration and Correction of Laser-Induced Incandescence for Soot Volume Fraction Measurements

Combustion and Flame 112 : 485-491 (1998)

[Cignoli, 1994] F. Cignoli, S. Benecchi, and G. Zizak

Time-delayed detection of laser-incandescence for two-dimensional visualization of soot in flames

Applied Optics vol. 33, n°. 24, pp. 5778-5782 (1994)

[Clar, 1964] E. Clar

Polycyclic Hydrocarbons

Academic press (1964)

[Coe, 1981] D. S. Coe, B. S. Haynes, and J. I. Steinfeld

Identification of a Source of Argon-Ion-Laser Excited Fluorescence in Sooting Flames

Combustion and Flame 43 : 211-214 (1981)

[Cole, 1984] J.A. Cole, J.D. Bittner, J.P. Longwell and J.B. Howard

Formation Mechanisms of Aromatic Compounds in Aliphatic Flames

Combustion and Flame 56 p 51-70 (1984)

[Colkey, 1994]

Reaction Mechanisms for Toluene Pyrolysis

Twenty-fifth Symposium (International) on Combustion, p. 883-891(1994)

[Couture, 1992] L. Couture, R. Zitoun

Physique Statistique

Edition Ellipse

D

[D'Alessio, 1975] A. D'alessio, A. Di Lorenzo, A. F. Sarofim, F. Beretta, S. Masi, and C. Venitozzi

Soot formation in methane-oxygen flames

Fifteenth Symposium (International) on Combustion, p 1427-1438 (1975)

[D'Alessio, 1992] A D'Alessio, A. D'Anna, A. D'Orsi, P. Minulto, R. Barbella, and A. Ciajolo

Precursor formation and soot inception in premixed flames

Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, p 973-980 (1992)

[Dalzell, 1969] W. H. Dalzell and A. F. Sarofim

Optical Constants of Soot and Their Application to Heat-Flux Calculations

Journal of Heat Transfer, p. 100-104 (1969)

[Dalzell, 1970] W. H. Dalzell, G. C. Williams, and H. C. Hottel
A Light-Scattering Method for Soot Concentration Measurements
Combustion and Flame , vol 14, p. 161-170 (1970)

[Dasch, 1984] C. J. Dasch
Continuous-wave probe laser investigation of laser vaporization of small particles in a flame
Applied Optics, vol. 23, n°. 13, p. 2209-2215 (1984)

[Dec, 1991] A. O. zur Loye, D. L. Siebers
Soot Distribution in a D. I. Diesel Engine Using 2-D Laser-Induced Incandescence Imaging
J. E. Dec
SAE 910224

[Dec, 1992] J. E. Dec
Soot Distribution in a D. I. Diesel Engine Using 2-D Imaging of Laser-Induced Incandescence, Elastic Scattering, and Flame luminosity
SAE 920115

[De Iuliis, 1998] S. De Iuliis, F. Cignoli, S. Benecchi, and G. Zizak
Determination of Soot parameters by two angle scattering-extinction technique in an ethylene diffusion flame
Applied Optics, vol. 37, p.7865-7874 (1998)

[De Iullis, 1998 b] S. De Iuliis, M. Barbini, S. Benecchi, F. Cignoli, and G. Zizak
Determination of the Soot Volume Fraction in an Ethylene Diffusion Flame by Multiwavelength Analysis of Soot Radiation
Combustion and Flame 115 : p 253-261 (1998)

[Dibble, 1987] R. W. Dibble and A. R. Masri and R. W. Bilger
The Spontaneous Raman Scattering Technique Applied to Nonpremixed Flames of Methane
Combustion and Flame 67 : 189-206 (1987)

[Di Lorenzo, 1981] A. Di Lorenzo, A. D'Alessio, V. Cincotti, S. Masi, P. Menna and C. Venitozzi
UV absorption, laser excited fluorescence and direct sampling in the study of the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in rich CH₄ / O₂ flames
Eighteenth Symposium (International) on Combustion, p 485-491 (1981)

[Dobbins, 1990] R. A. Dobbins, R. J. Santoro, H. G. Semerjian
Analysis of Light Scattering from Soot Using Optical Cross Sections for Aggregates
Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, p 1525-1532 (1990)

[Dupont, 2001] L. Dupont
Etude expérimentale et modélisation cinétique de la dégradation thermique des composés organiques volatils benzène, toluène et paraxylène dans des flammes de méthane
Thèse de Doctorat de l'Université de Lille (2001)

E

[Eckbreth,1977] A.C. Eckbreth

Effects of laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics
Journal of Applied Physics, vol. , no. 11, pp. 4473-4479 (1977)

[Eckbreth, 1988] A. C. Eckbreth
Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species
Abacus Press (1988)

F

[Filippov, 1996] A.V. Filippov and P. Roth
Laser-Induced Incandescence method for ultrafine particle sizing
J. Aerosol Sci., suppl 1, p S699-S700 (1996)

[Filippov, 2000] A.V. Filippov and D. E. Rosner
Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the Knudsen transition regime
International Journal of Heat and Mass Transfer 43, p 127-138 (2000)

[Frenklach, 1984] M. Frenklach and D. W. Clary
W. C. Gardiner and S. E. Stein
Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-tube Pyrolysis of Acetylene
Twentieth Symposium (International) on Combustion, p 887-901 (1984)

[Frenklach, 1990] M. Frenklach and H. Wang
Detailed modeling of soot particle nucleation and growth
Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, p 1559-1566 (1990)

G

[Gadiou, 2000] R. Gadiou
Mécanismes de formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des suies
Ecole de Combustion (2000)

[Garo, 1984] A. Garo
Mécanismes de Formation et de Destruction des Particules de Carbone dans une flamme de Diffusion Laminaire Méthane-Air
Thèse de Doctorat de Haute-Alsace (1984)

[Geitlinger, 1998] H. Geitlinger, Th. Streibel, R. Suntz and H. Bockhorn
Two-dimensional imaging of soot volume fractions, particle number densities, and particle radii in laminar and turbulent diffusion flames
Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, p. 1613-1621 (1998)

[Gomez, 1987] A. Gomez, M. G. Littman and I. Glassman
Comparative Study of Soot Formation on the Centerline of Axisymmetric Laminar Diffusion Flames : Fuel and Temperature Effects
Combustion and Flame 70 : 225-241 (1987)

[Grünefeld, 1995] G. Grünefeld, V. Beuhausen and P. Andresen
Interference-free UV-Laser-Induced Raman and Rayleigh Measurements in Hydrocarbon Combustion Using Polarisation Properties
Applied Physics B 61, pp.473-478 (1995)

H

[Habib, 1986] Z. G. Habib
Etude radiative d'une flamme de charbon pulvérisé
Mesures de température
Thèse de doctorat de l'université de Rouen (1986)

[Harris, 1986] S. J. Harris and A. M. Weiner
Soot Particle Inception Kinetics in a Premixed Ethylene Flame
Combustion and Flame 64 : 65-81 (1986)

[Haudiquert, 1996] M. Haudiquert-Talbaut
Etude de la formation et de l'oxydation des suies dans des flammes de diffusion laminaires d'éthylène
Approche expérimentale et numérique
Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen (1996)

[Haynes, 1981] B. S. Haynes and H. G. Wagner
Soot Formation
Prog. Energy Combust. Sci., vol. 7, p. 229-273 (1981)

[Hessler, 2001] J. P. Hessler, S. Seifert, R. E. Winans and T. H. Fletcher
Small-angle X-ray studies of soot inception and growth
Faraday Discussion, vol 119 (2001)

[Herzberg, 1963] G. Herzberg
Spectra of Diatomic Molecules
D. Van Nostrand Compagny

[Hirano, 1992] A. Hirano, M. Ippommastu and M. Tsujishita
Two-dimensional digital imaging of the CH distribution in a natural gas / oxygen flame at atmospheric pressure and detection of A-state emission by means of C-state excitation
Optics Letters, Vol 17, n° 4 (1992)

[Hofeld, 1993] D. L. Hofeldt
Real-Time Soot Concentration Measurement Technique for Engine Exhaust Streams
SAE 930079

[Hoffman, 1996] D. Hoffman, K.-U. Münch, and A. Leipertz
Two-dimensional temperature determination in sooting flames by filtered Rayleigh scattering
Optics Letters, vol. 21, n° 7, p 525-527 (1996)

[Homann, 1967] K. H. Homann and H. GG. Wagner
Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames

eleventh Symposium (International) on Combustion, p 371-379 (1967)

[Homman, 1984]

Twentieth Symposium (International) on Combustion, p 857- (1984)

[Hwang, 2001] J. Y. Hwang and S. H. Chung

Growth of Soot Particles in Counterflow Diffusion Flames of Ethylene

Combustion and Flame 125 p 752-762 (2001)

K

[Kellerer, 2000] H. Kellerer, R. Koch, and S. Wittig

Measurements of the Growth and Coagulation of Soot Particles in a High-Pressure Shock Tube

Combustion and Flame 120 p 188-199 (2000)

[Kent, 1981] J. H. Kent H. Jander and H. Gg. Wagner

Soot Formation in a Laminar Diffusion Flame

Eighteenth Symposium (International) on Combustion, p 1117-1126 (1981)

[Kent, 1982] J. H. Kent and H. Gg. Wagner

Soot Measurement in Laminar Ethylene Diffusion Flames

Combustion and Flame 47 p 53-65 (1982)

[Kohse, 1994]

Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems

Prog. Energy Combustion Sci. 20, p. 203-279 (1994)

[Kolb, 1988] T. Kolb, P. Jansohn and W. Leuckel

Reduction of Nox Emission in Turbulent Combustion by Fuel-staging / Effects of Mixing and Stoichiometry

Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, p 1193 (1988)

[Köllner, 1990] M. Köllner, P. Monkhouse, J. Wolfrum

Time-resolved LIF of OH ($A^2\Sigma^+$, $v'=1$ and $v'=0$) in atmospheric pressure flames using picosecond excitation

Chem. Phys. Letter 168, p 355-360 (1990)

[Köylü, 1996] U. O. Köylü

Quantitative Analysis of In Situ Optical Diagnostics for Inferring Particle / Aggregate Parameters in Flames : Implications for Soot Surface Growth and Total Emissivity

Combustion and Flame 109 : p 488-500 (1996)

L

[Lamprecht, 1999] A. Lamprecht, W. Eimer, and K. Kohse-Höinghaus

Dynamic Light Scattering in Sooting Premixed Atmospheric-Pressure Methane-, Propane-, Ethene-, and Propene-Oxygen Flames
Combustion and Flame 118 : 140-150 (1999)

[Lapp, 1977] M. Lapp and C. M. Penney
Raman Measurements on flames
Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, vol. 3, pp. 204-261 (1977)

[Laurendau, 1988] N.M. Laurendeau
Temperature measurements by light-scattering methods
Prog. Energy Combust. Sci., vol. 14, pp. 147-170 (1988)

[Lee, 1981] S. C. Lee and C. L. Tien
Optical Constants of Soot in Hydrocarbon Flames
Eighteenth Symposium (International) p.1159-1166 (1981)

[Leider, 1973] H.R., O.H. Krikorian and D. A. Young
Thermodynamic Properties of Carbon up to the Critical Point
Carbon, vol. 11, p.555-563 (1973)

[Luque, 1996] J. Luque, D. R. Crosley
Absolute CH concentration in low pressure flames measured with laser-induced fluorescence
Appl. Phys. B vol 63, p. 91(1996)

[Luque, 1998] J. Luque, D. R. Crosley
LIFBASE : Database and spectral simulation program, version 1.2
SRI International Report MP 98-021

[Luque, 2000] J. Luque, R. J. H. Klein-Douwel, J. B. Jeffries, D. R. Crosley
Collisional processes near the CH B²Σ⁻ v' = 0, 1 predissociation limit in laser-induced fluorescence flame diagnostics
Appl. Phys. B vol 71, n°1, 85-94 (2000)

M

[Marinov, 1998] N.M. Marinov, W.J. Pitz and C.K. Westbrook
Modeling of Aromatic and polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames
Combustion and Flame 114 p 192-213 (1998)

[Masri, 1987] A.R. Masri and R. W. Bilger and R. W. Dibble
« Fluorescence » Interference with Raman Measurements in Nonpremixed Flames of Methane
Combustion and Flame 68 : 109-119 (1987)

[McCoy, 1974] B. J. McCoy and C. Y. Cha
Transport Phenomena in the Rarefied Gas Transition Regime
Chemical Engineering Science, vol. 29, p. 381-388 (1974)

[McKinnon, 1992] J. T. McKinnon and J. B. Howard

The roles of PAH and acetylene in soot nucleation and growth

Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, p 965-971 (1992)

[Megaridis, 1987] C. M. Megaridis

Thermophoretic Sampling and Soot Aerosol Dynamics of an Ethene Diffusion Flame

Thèse de Doctorat de l'Université de Brown (USA) (1987)

[Melton, 1984] L.Y. Melton

Soot diagnostics based on laser heating

Applied Optics, vol. 23, n° 13 (1984)

[Mercier, 1999] X. Mercier, E. Therssen, J. F. Pauwels and P. Desgroux

Cavity ring-down measurements of OH radical in an atmospheric premixed and diffusion flames. A comparison with laser-induced fluorescence and direct laser absorption

Chemical Physics Letters 299 p.75-83 (1999)

[Mercier, 1999 b] X. Mercier, P. Jamette, J. F. Pauwels and P. Desgroux

Absolute CH concentration measurements by cavity ring-down spectroscopy in an atmospheric diffusion flame

Chemical Physics Letters 305 p. 334-342 (1999)

[Mercier, 2000] X. Mercier

Mesure de Concentrations Absolues d'Espèces Réactives Minoritaires dans les flammes par la Technique d'Absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy

Thèse de Doctorat de l'Université de Lille (2000)

[Miller, 1989] J. A. Miller and C. T. Bowman

Progress in Energy and Combustion Science, 15, 287 (1989)

[Miller, 1982] J. H. Miller, W. G. Mallard, and K. C. Smyth

The Observation of Laser-Induced Visible Fluorescence in Sooting Diffusion Flame

Combustion and Flame 47 : p 205-214 (1982)

[Miles, 1999] P. C. Miles

Raman line imaging for spatially and temporally resolved mole fraction measurements in internal combustion engines

Applied Optics, vol. 38, n°9, p. 1714-1732 (1999)

[Mewes, 1997] B. Mewes and J. M. Seitzman

Soot volume fraction and particle size measurements with laser-induced incandescence

Applied Optics, vol. 36, n° 3 (1997)

[Moreau, 2001] C. Moreau, E. Therssen, P. Desgroux, and J.F. Pauwels,

A. Chapput and M. Barj

Quantitative measurements of CH radical in atmospheric sooting diffusion flames.

Applied Physics B (soumis)

-
- [Ni, 1995] T. Ni, J. A. Pinson, S. B. Gupta, and R. J. Santoro
Two-dimensional imaging of soot volume fraction by use of laser-induced incandescence
Applied Optics, vol. 34, n° 30 (1995)
- [Nooren, 2000] P. A. Nooren, M. Versluis, T. H. van der Meer, R. S. Barlow, J. H. Franck
Raman-Rayleigh-LIF measurements of temperature and species concentrations in the Delft piloted turbulent jet diffusion flame
Applied Physics B 71, pp.95-111 (2000)
- [Norton, 1991] T. S. Norton and K. C. Smyth
Laser-Induced Fluorescence of CH in a Laminar CH₄/Air Diffusion Flame : Implications for Diagnostic Measurements and Analysis of Chemical Rates
Combust. Sci. and Tech., vol. 76, pp. 1-20 (1991)
- [Northon, 1993] T. S. Norton and K. C. Smyth, J. H. Miller, and M. D. Smooke
Comparison of Experimental and Computed Species Concentration and Temperature Profiles in Laminar, Two-Dimensional Methane/Air Diffusion Flames
Combust. Sci. and Tech., vol. 90, pp. 1-34 (1993)

O

- [O'Keefe, 1988] A. O'Keefe and D.A.G Deacon
Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser source
Review of Scientific Instrumentation, vol. 59, P. 2544 (1988)
- [Osborne, 2000] R. J. Osborne, J. A. Wehrmeyer, and R. W. Pitz
A comparison of UV Raman and Visible Raman Techniques for Measuring Non-Sooting Partially Premixed Hydrocarbon Flames
AIAA 2000-0776
- [Ossler, 2001] F. Ossler, T. Metz, M. Alden
Picosecond laser-induced fluorescence from gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures
I. Cell measurements
Appl; Phys. B 72, p 465-478 (2001)

P

- [Pascal, 1968] P. Pascal
Nouveau traité de chimie minérale
Tome VIII, premier fascicule, éditions Masson (1968)
- [Pearse, 1963] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon
The Identification of Molecular Spectra
Chapman Hall (1963)

[Pinson, 1993] J. A. Pinson, D. L. Mitchell, R. J. Santoro, and Thomas A. Litzinger
Quantitative, Planar Soot Measurements in a D. I. Diesel Engine Using Laser-Induced Incandescence and Light Scattering
 SAE technical paper 932650

[Prado, 1981] G. Prado, J. Jacoda, K. Neoh and J. Lahaye
A Study of Soot Formation in Premixed Propane/Oxygen Flames by In-situ Optical Techniques and Sampling Probes
 Eighteenth Symposium on Combustion, pp. 1127-1136 (1981)

[Prado, 1984] G. Prado, A. Garo, A. Ko and A. Sarofim
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Formation and Destruction in a Laminar Diffusion Flame
 Twentieth Symposium on Combustion, pp. 989-996 (1984)

[Puri, 1992] R. Puri, M. Moser and R. J. Santoro and K. C. Smyth
Laser-induced fluorescence measurements of OH Concentrations in the Oxidation region of Laminar, Hydrocarbon Diffusion Flame
 Twenty-Fourth Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p. 1015-1022 (1992)

Q

[Quay, 1994] B. Quay, T. W. Lee, T. Ni, and R. J. Santoro
Spatially Resolved Measurements of Soot Volume Fraction Using Laser-Induced Incandescence
 Combustion and Flame 97 : 384-392 (1994)

R

[Rabenstein, 1998] F. Rabenstein and A. Leipertz
One-dimensional, time-resolved Raman measurements in a sooting flame made with 355-nm excitation
 Applied Optics, vol. 37, no. 21, pp. 4937-4943 (1998)

[Rensberger, 1988] K. J. Rensberger, M. J. Dyer and R. A. Coppeland
Time-Resolved CH ($A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$) Laser-Induced Fluorescence in Low Pressure Hydrocarbon Flames
 Applied Optics, vol. 27, p. 3679 (1988)

[Richter, 2000] H. Richter, J.B. Howard
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways
 Progress in Energy and Combustion Science 26, p. 565-608 (2000)

[Richter, xxx] H. Richter, T.G. Benish, O. A. Mazzyar, W. H. Green and J. H. Howard
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame

[Roth, 1996] P. Roth and A.V. Filippov

In Situ ultrafine particle sizing by a combinaison of pulsed laser heatup and particle thermal emission

J. Aerosol Sci., vol 27, n°1, p 95-104 (1996)

S

[Santoro, 1983] R. J. Santoro, H. G. Semerjian, and R. A. Dobbins

Soot Particle Measurements in Diffusion Flames

Combustion and Flame 51 : 203-218 (1983)

[Schraml, 2000] S. Schraml, S Dankers, K. Bader, S. Will and A. Leipertz

Soot Temperature Measurements and Implications for Time-Resolved Laser-Induced Incandescence (TIRE-LII)

Combustion and Flame 120 : 439-450 (2000)

[Shaddix, 1994] C.R. Shaddix, J. E. Harrington, and K. C. Smyth

Quantitative Measurements of Enhanced Soot Production in a Flickering Methane/Air Diffusion Flame

Combustion and Flame 99 : 723-732 (1994)

[Shaddix, 1996] C. R. Shaddix and K. C. Smyth

Laser-Induced Incandescence Measurements of Soot Production in Steady and Flickering Methane, Propane, and Ethylene Diffusion Flames

Combustion and Flame 107 : 418-452 (1996)

[Smallwood, 2001] G. J. Smallwood, D. R. Snelling, F. Liu, O. L. Gulder,

Clouds over soot evaporation : Errors in modeling laser-induced incandescence of soot

Journal of heat transfer, vol. 123 , no 4 , pp. 814 - 818 (2001)

[Smedley, 1992] J. M. Smedley, A. Williams, and K. D. Bartle

A Mechanism for the Formation of Soot Particles and Soot Deposits

Combustion and Flame 91 p 71-82 (1992)

[Smyth, 1985] K. C. Smyth, J. H. Miller, R. C. Dorfman, W. G. Mallard, and R. J. Santoro

Soot Inception in a Methane/Air Diffusion Flame as Characterized by Detailed Species Profiles

Combustion and Flame 62 : p157-181 (1985)

[Smyth, 1985 b] K. C. Smyth and P. H. Taylor

Detection of the methyl Radical in a Methane/air Diffusion Flame by Multiphoton Ionization Spectroscopy

Chemical Physics Letters, vol. 122, No. 5, p. 518-522 (december 1988)

[Smyth, 1990] K. C. Smyth and P. J. H. Tjossem, A. Hamins and J. H. Miller

Concentration Measurements of OH and Equilibrium Analysis in a Laminar Methane-Air Diffusion Flame

Combustion and Flame 79 : p366-380 (1990)

[Smyth, 1996] K. C. Smyth and C. R. Shaddix

The Elusive History of $m=1,57-0,56$ for the Refractive Index of Soot
Combustion and Flame 107 : 314 -320 (1996)

[Smyth, 1997]] K. C. Smyth, C. R. Shaddix and D. A. Everest
Aspect of Soot Dynamics as Revealed by Measurements of Broadband Fluorescence and Flame Luminosity in Flickering Diffusion flame
Combustion and Flame 111 : 185-207 (1997)

[Snelling, xxx] D.R. Snelling, G. J. Smallwood, and Ö. L. Gülder
Soot Volume Fraction Characterization Using the Laser-Induced Incandescence Detection Method

[Stagg, 1993] B. J. Stagg and T. T. Charalampopoulos
Refractive Indices of Pyrolytic Graphite, Amorphous Carbon, and Flame Soot in the Temperature Range 25 ° to 600 °
Combustion and Flame , vol 94, p. 381-396 (1993)

[Syed, 1990] K. J. Syed, C. D. Stewart, J. B. Moss
Modelling soot formation and thermal radiation in buoyant turbulent diffusion flames
Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, p 1533-1541 (1990)

T

[Tamura, 1998] M. Tamura, P. A. Berg, J. E. Harrington, J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith and D. R. Crosley
Collisional Quenching of CH(A), OH(A), and NO(A) in Low Pressure Hydrocarbon Flames
Combustion and Flame , vol 114, p. 502-514 (1998)

[Tompkins, 1969] E. E. Tompkins and R. Long
The flux of polycyclic aromatic hydrocarbons and of insoluble material in pre-mixed acetylene-oxygen flames
Symposium (International) on Combustion, p 625-634 (1969)

[Tsujishita, 1993] M. Tsujishita, M. Ippommastu and A. Hirano
Visualisation of CH Molecule by Exciting C2S+ (n = 1) State in Turbulent Flames by Planar Laser-Induced Fluorescence
Jpn. J. Appl. Phys., Vol 32, pp 5564-5569 (1993)

V

[Vander Wal, 1994] R.L. Vander Wal, K J Weiland
Laser-induced incandescence : Development and characterization towards a measurement of soot-volume fraction
Applied Physics B 59, 445-452 (1994)

[Vander Wal, 1995] R.L. Vander Wal, M. Y. Choi and K-O Lee
The Effects of Rapid Heating of Soot: Implications When Using Laser-Induced Incandescence for Soot Diagnostics
Combustion and Flame 102 : 200-204 (1995)

[Vander Wal, 1996] R. L. Vander Wal
Laser-induced incandescence : detection issues
Applied Optics vol. 35, n°. 33, p 6548-6559 (1996)

[Vander Wal, 1996 b] R.L. Vander Wal, Z. Zhou and M. Y. Choi
Laser-Induced Incandescence Calibration via Gravimetric Sampling
Combustion and Flame 105 : 462-470 (1996)

[Vander Wal, 1996 c] R. L. Vander Wal
Soot precursor material : visualisation via simultaneous LIF-LII and characterization via TEM
Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion (1996)

[Vander Wal, 1997] R. L. Vander Wal, K. A. Jensen and M. Y. Choi
Simultaneous Laser-Induced Emission of Soot and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Within a Gas-Jet Diffusion Flame
Combustion and Flame 109 : 399-414 (1997)

[Vander Wal, 1998] R.L. Vander Wal , T. M. Ticich, A. B. Stephens
Optical and microscopy investigations of soot structure alterations by laser-induced incandescence
Applied Physics B 67, 115-123 (1998)

[Vander Wal, 1998 b] R.L. Vander Wal and K. A. Jensen
Laser-induced incandescence : excitation intensity
Applied Optics vol. 37, n°. 9 (1998)

[Vander Wal, 1998 c] R. L. Vander Wal
Soot Precursor Carbonization : Visualisation Using LIF and LII and Comparison Using Bright and Dark Field TEM
Combustion and Flame 112 : 607-616 (1998)

[Vander Wal, 1998 d] R. L. Vander Wal
Calibration and comparison of laser-induced incandescence with cavity ring-down
Twenty-seventh symposium(international) on combustion p.59-67 (1998)

[Vander Wal, 1999] R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, and A. Brock Stephens
Can Soot Primary Particle Size be Determined Using Laser-Induced Incandescence ?
Combustion and Flame 116 : 291-296 (1999)

[Vander Wal, 1999 b] R. L. Vander Wal and T. M. Ticich
Cavity ringdown and Laser-induced incandescence measurement of soot
Applied Optics vol. 38, n°. 9, p 1444-1451 (1999)

W

[Watson, 1999] K. A. Watson, K. M. Lyons, J. M. Donbar and C. D. Carter
Scalar and Velocity Field Measurements in a Lifted CH₄-Air Diffusion Flame
Combustion and Flame 117 : 257-271 (1999)

[Weeks,1974] R. W. Weeks and W. W. Duley
Aerosol-particle sizes from light emission during excitation by TEA CO₂ laser pulses
Journal of Applied Physics, vol. 45, no. 10, p. 4661-4662 (october 1974)

[Wehrmeyer, 2000] J. Wehrmeyer, R. Hartfield, H. Trinh, C. Dobson, and R. Eskridge
Raman Gas Species Measurements in Hydrocarbon-Fueled Rocket Engine Injector Flows
AIAA 2000-3391

[Weiner, 1989] A. M. Weiner and S. J. Harris
Optical Detection of Large Soot Precursor
Combustion and Flame 77 : 261-266 (1989)

[Will, 1995] S. Will, S. Schraml, and A. Leipertz
Two-dimensional soot-particulate sizing by time-resolved laser-induced incandescence
Optics Letters, vol. 20, n° 22, p 2342-2344 (November 1995)

[Will, 1996] S. Will, S. Schraml, and A. Leipertz
Comprehensive Two-Dimensional Soot Diagnostics Based on Laser-Induced Incandescence (LII)
Twenty-Sixth International Symposium on Combustion (1996)

[Will, 1998] S. Will, S. Schraml, K. Bader, and A. Leipertz
Performance characteristics of soot primary particle size measurements by time-resolved laser-induced incandescence
Applied Optics, vol. 37, no. 24, pp. 5647-5658 (1998)

X

[Xu ,2001] F. Xu and G.M. Faeth
Soot Formation in Laminar Acetylene / Air Diffusion Flames at Atmospheric Pressure
Combustion and Flame 125 p 804-819 (2001)

Y

[Yalin, 1999] A. P. Yalin and R. B. Miles
Ultraviolet filtered Rayleigh scattering temperature measurements with a mercury filter
Optics Letters vol 24, n°9, p. 590-592(1999)

Z

[Zelzpouga, 2000] S. A. Zelepouga, A. V. Saveliev, L. A. Kennedy, and A. A. Fridman
*Relative Effect of Acetylene and PAHs Addition on Soot Formation in Laminar Diffusion
Flames of Methane with Oxygen and Oxygen-Enriched Air*
Combustion and Flame 122 p 76-89 (2000)

ANNEXES

Annexe I : Expression exponentielle du signal CRDS

On considère une source laser monochromatique à une longueur d'onde λ injectée dans une cavité composée de deux miroirs. Le signal de l'intensité de l'impulsion transmise par le deuxième miroir en fonction du temps $S(t)$ est défini par rapport à l'intensité arrivant sur celui-ci, affectée du coefficient de transmission des miroirs : $T=1-R$.

On a alors :

$$S(t) = I_0(t) \cdot T^2 \quad \text{équation AI-1}$$

Cette impulsion effectue un certain nombre d'allers et retours entre les deux miroirs, plus ou moins important selon la valeur du coefficient de réflexion des miroirs R .

Après un temps t_r correspondant au temps mis par le faisceau pour effectuer un aller retour, l'intensité du laser dans la cavité décroît selon le carré du coefficient de réflexion des miroirs R (Figure AI-1):

$$I(t+t_r) = R^2 \cdot I(t) \quad \text{équation AI-2}$$

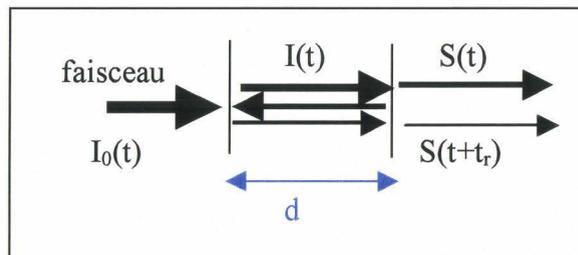


Figure AI-1 : Schéma de la cavité CRDS

Après n allers et retours, le signal à la sortie sera de la forme :

$$\begin{aligned} S(t+n \cdot t_r) &= R^{2n} \cdot S(t) \\ &= \exp^{2n \cdot \ln R} \cdot S(t) \end{aligned} \quad \text{équation AI-3}$$

Pour un coefficient de réflexion proche de 1 comme c'est le cas pour les miroirs utilisés en CRDS, on peut utiliser un développement limité :

$$\ln R = -(1-R) \quad \text{équation AI-4}$$

et

$$S(t+n.t_r) = \exp^{-2n \cdot (1-R)} \cdot S(t) \quad \text{équation AI-5}$$

avec $2(1-R)$ représentant le coefficient de perte d'intensité lumineuse pour un aller retour dans une cavité vide.

Lorsque l'on place un milieu absorbant (une espèce absorbante) entre les miroirs, l'intensité de la lumière oscillant entre les deux miroirs va être affectée d'une perte supplémentaire due à l'absorption de l'échantillon. On définit cette perte pour un aller retour par $2k(\lambda)L$ (k étant le coefficient d'absorption de l'espèce absorbante à la longueur d'onde λ , L la longueur de l'échantillon). Ce terme vient s'ajouter au coefficient de perte défini précédemment :

$$S(t+n.t_r) = \exp^{-2n \cdot [(1-R)+k(\lambda) \cdot L]} \cdot I_0(t) \cdot T^2 \quad \text{équation AI-6}$$

avec $I_0(t)$ l'intensité initiale de l'impulsion laser

Le temps mis par la lumière pour traverser la cavité est d/c (d : distance entre les miroirs, c : vitesse de la lumière) et le temps nécessaire à la lumière pour faire n allers et retour est $2n \cdot d/c = n \cdot t_r$.

On définit par τ le temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité par :

$$\tau = \frac{d}{c \cdot (1 - R + k(\lambda) \cdot L)} \quad \text{équation AI-7}$$

On a donc :

$$\frac{n \cdot t_r}{\tau} = 2n \cdot (1 - R + k(\lambda) \cdot L) \quad \text{équation AI-8}$$

En prenant comme origine des temps la date d'apparition de la première impulsion transmise par la cavité, les équations A6, 7 et 8 conduisent à :

et
$$S(t) = \exp^{-t/\tau} \cdot I_0(t) \cdot T^2 \quad \text{équation AI-9}$$

L'intensité de la lumière décroît donc de manière exponentielle.

Annexe II : Nomenclature des transitions électroniques

AII.1 Les états électroniques

Les états électroniques des molécules diatomiques sont décrits à partir de la nomenclature suivante :

$$^{2S+1}\Lambda_{\text{grec}\Omega}$$

où :

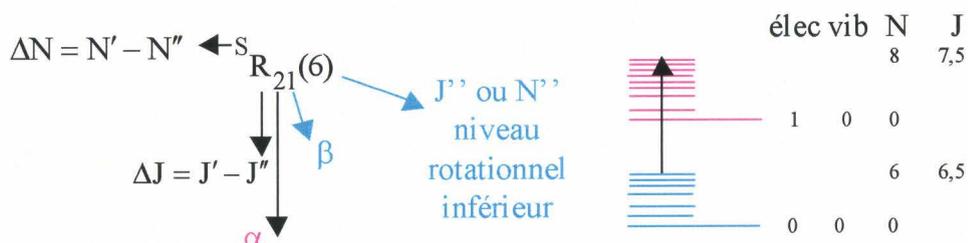
- Λ est le nombre quantique associé au moment angulaire électronique. On note respectivement les états Σ , Π , Δ ... pour les valeurs de Λ égales à 0, 1, 2, ...
- S est le nombre quantique de spin associé au moment de spin \vec{S} . Il peut être un demi entier
On définit la multiplicité $2S+1$
- Ω est le nombre quantique associé à $\vec{L} + \vec{S}$

Les états électroniques sont également répertoriés selon une nomenclature qui prend en compte la progression de l'énergie électrique : l'état X représente l'état fondamental, l'état A le premier état électrique excité, l'état B le deuxième état, ...

A titre d'exemple, l'état fondamental du radical OH est noté : X $^2\Pi_{3/2}$ ($\Lambda=1$, $S=1/2$, $\Sigma=1/2$).

AII.2 Les transition électroniques

Les transitions rovibroniques entre deux états quantiques particuliers d'une molécule diatomique sont notées comme dans l'exemple suivant :



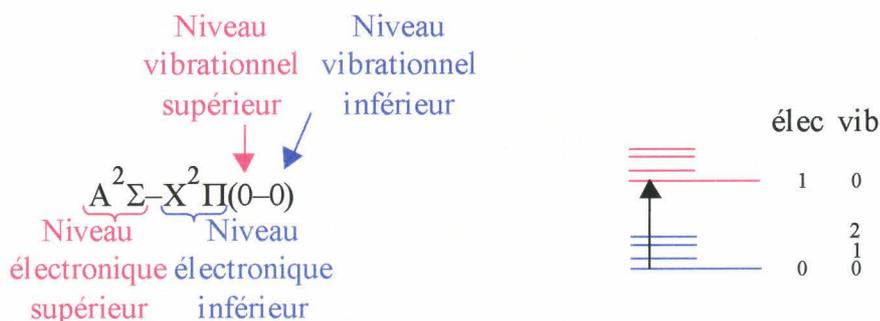
D'une manière générale, l'exposant '' est attribué au niveau inférieur et ' au niveau supérieur.

représentation	S	R	Q	P	O
ΔN ou ΔJ	2	1	0	-1	1

α	1	2	3	...
J'	$N'+S$	$N'+S-1$	$N'+S-2$	$N'+S-...$

β	1	2	3	...
J''	$N''+S$	$N''+S-1$	$N''+S-2$	$N''+S-...$

De façon plus complète, on fait également apparaître la bande vibrationnelle et les états électroniques comme l'exemple suivant :



Le niveau vibrationnel nommé 0 est le niveau fondamental, le 1 est le premier niveau excité de l'état électronique considéré indépendamment de la valeur de $\Lambda+\Sigma$.

Ainsi, pour OH, on excite donc la bande $A^2\Sigma-X^2\Pi(0-0)$ et la raie $S_{R_{21}}(6)$.

De la même façon que pour l'excitation, on définit la bande de collection et on collecte souvent un ensemble de raies. Par exemple, on peut collecter une branche P($\Delta J=-1$), ensemble des raies P.

Annexe III : Démonstration de Melton

Melton démontre succinctement dans son article que le signal LII est proportionnel à $r^{(3+0.154/\lambda_{\text{em}})}$. De nombreux articles font référence à cette expression. Pour une meilleure compréhension de son origine, il nous a paru intéressant de présenter une démonstration détaillée de cette formule. Nous utilisons notre formalisme qui est facilement comparable à celui de Melton pour les termes considérés ici. La seule différence provient du facteur π omis dans le terme de vaporisation de Melton et de la correction du terme M_v (cf chapitre IV).

On considère que pour des énergies laser importantes et une température maximum, on a l'ensemble de l'énergie absorbée qui est utilisée pour la sublimation. On a donc :

$$\pi r^2 \times Q_{\text{abs}} \times q + \frac{\Delta_s H}{M_s} \times \frac{dm}{dt} = 0 \quad \text{équation AIII-1}$$

On a (chapitre IV):

$$Q_{\text{abs}} = \frac{24.n.k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4.n^2.k^2} \cdot \frac{2.\pi.r}{\lambda_{\text{ex}}} = \frac{r}{A} \quad \text{équation IV-4}$$

On montre que (Annexe V):

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 \rho_s \frac{dr}{dt} \quad \text{équation AV-2}$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{P_v^*}{\rho_s} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_s H(T_p - T^*)}{R.T_p.T^*}\right) \left(\frac{M_v}{2\pi \cdot R \cdot T_p}\right)^{1/2} \quad \text{équations AV-4,5,6}$$

On a donc :

$$\frac{r}{A} \times q - \frac{\Delta_s H}{M_s} \times 4 \times P_v^* \times \exp\left(\frac{\Delta_s H(T_p - T^*)}{R.T_p.T^*}\right) \left(\frac{M_v}{2\pi \cdot R \cdot T_p}\right)^{1/2} = 0$$

équation AIII-2

ou

$$\frac{r}{A} \times q - \frac{\Delta_s H}{M_s} \times 4 \times P_v^* \times \left(\frac{M_v}{2\pi \cdot R \cdot T_p} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{\Delta_s H}{R \cdot T^*} \times \left(1 - \frac{T^*}{T_p} \right) \right] = 0$$

équation AIII-3

On pose

$$\frac{\Delta_s H}{M_s} \times 4 \times P_v^* \times \left(\frac{M_v}{2\pi \cdot R} \right)^{1/2} = B$$

équation AIII-4

et

$$\frac{\Delta_s H}{R \cdot T^*} = C$$

équation AIII-5

On a donc

$$\frac{r}{A} \times q - B \times T_p^{-1/2} \exp \left[C \times \left(1 - \frac{T^*}{T_p} \right) \right] = 0$$

équation AIII-6

ou

$$\ln \left(\frac{r}{A} \times q \right) = \ln B - \ln T_p^{1/2} + C \times \left(1 - \frac{T^*}{T_p} \right)$$

équation AIII-7

ou

$$\frac{1}{T_p} = \frac{1}{T^*} \left[1 - \frac{1}{C} \left[\ln \left(\frac{r}{A} \times q \right) - \ln B + \ln T_p^{1/2} \right] \right]$$

équation AIII-8

Melton considère que $T_p^{1/2}$ varie peu et donc peut être considéré comme une constante, on pose donc $T_p^{1/2} = D$

On connaît l'expression du signal LII (chapitre IV) :

$$S_{LII}(t) \propto \frac{2.\pi.h.c^2}{\lambda_{em}^5} . Q_{abs} \cdot \left[\frac{1}{\left(\exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em}.k.T_p}\right) - 1 \right)} - \frac{1}{\left(\exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em}.k.T_g}\right) - 1 \right)} \right] 4.\pi.r^2$$

équation IV-17

et

$$Q_{abs} = \frac{r}{A}$$

équation IV-4

On considère que l'émission de la flamme est négligeable ainsi que 1 par rapport à l'exponentielle et on remplace T_p par son expression.

$$S_{LII}(t) \propto \frac{2.\pi.h.c^2}{\lambda_{em}^5} . \frac{r}{A} \frac{1}{\left(\exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em}.k.T_p}\right) \right)} 4.\pi.r(t)^2$$

équation AIII-9

On exprime le terme exponentiel en fonction de r :

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em}.k.T_p}\right) &= \exp\left(\frac{h.c}{\lambda_{em}.k} * \frac{1}{T^*} \left[1 - \frac{1}{C} \left[\ln\left(\frac{r}{A} \times q\right) - \ln\frac{B}{D} \right] \right] \right) \\ &= \exp\left(1 - \frac{1}{C} \left[\ln\left(\frac{r}{A} \times q\right) - \ln\frac{B}{D} \right] \right)^{\frac{h.c}{\lambda_{em}.k} \times \frac{1}{T^*}} \\ &= \frac{\exp(1)^{\frac{h.c}{\lambda_{em}.k} \times \frac{1}{T^*}}}{\exp\left(\frac{1}{C} \left[\ln\left(\frac{r}{A} \times q\right) - \ln\frac{B}{D} \right] \right)^{\frac{h.c}{\lambda_{em}.k} \times \frac{1}{T^*}}} \\ &= \frac{\exp(1)}{\left(\frac{r}{A} \times q\right)^{\frac{1}{C} \times \frac{h.c}{\lambda_{em}.k} \times \frac{1}{T^*}} \times \left(\frac{D}{B}\right)^{\frac{h.c}{\lambda_{em}.k} \times \frac{1}{T^*}}} \end{aligned}$$

équation AIII-10

donc

$$S_{LII}(t) \propto \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda_{em}^5} \cdot \frac{r}{A} \frac{\left(\frac{r}{A} \times q\right)^{\frac{1}{C} \times \frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k} \times \frac{1}{T^*}} \times \left(\frac{1}{B}\right)^{\frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k} \times \frac{1}{T^*}} \times \exp(D)^{\frac{1}{2} \times \frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k} \times \frac{1}{T^*}}}{\exp(1)} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

équation AIII-11

et si on ne tient compte que de l'influence du rayon :

$$S_{LII}(t) \propto r \cdot r^{\frac{1}{C} \times \frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k} \times \frac{1}{T^*}} \cdot r^2$$

$$S_{LII}(t) \propto r^{3 + \frac{1}{C} \times \frac{h \cdot c}{\lambda_{em} \cdot k} \times \frac{1}{T^*}}$$

équation AIII-12

Si on considère les données numériques de Melton, on a

$$\Delta_g H = 7,78 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T^* = 3915 \text{ K}$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C = 23,9$$

$$\frac{1}{C} \times \frac{h \cdot c}{k} \times \frac{1}{T^*} = 0,154 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 0,154 \text{ } \mu\text{m}$$

On a donc

$$S_{LII}(t) \propto r^{3 + \frac{0,154}{\lambda_{em}}}$$

équation AIII-13

avec λ_{em} en μm

Si on reprend le calcul de Melton à 700 nm ($= 700 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$), on retrouve bien la valeur 3,22 pour $3 + 0,154/\lambda_{em}$.

On peut remarquer que l'omission du facteur π (cf chapitre IV) n'influence pas cette expression.

Annexe IV : Récapitulatif des valeurs de l'indice de réfraction

Détermination expérimentale des indices

On considère l'indice de réfraction $m = n - ik$

Le tableau suivant répertorie des valeurs d'indice de réfractons reportées et utilisées dans la littérature.

auteur	Longueur d'onde	combustible	n	k
Dalzell et Sarofim (1) (2)	435,8 nm	Propane	1,6	0,6
	435,8 nm	Acétylène / Propane	1,56 / 1,57	0,46 / 0,46
	450 nm		1,56 / 1,56	0,48 / 0,5
	550 nm		1,56 / 1,57	0,46 / 0,53
	650 nm		1,57 / 1,56	0,44 / 0,52
	806,5 nm		1,57 / 1,57	0,46 / 0,49
	2,5 μm		2,31 / 2,04	1,26 / 1,15
	3 μm		2,62 / 2,21	1,62 / 1,23
	4 μm		2,74 / 2,38	1,64 / 1,44
	5 μm		2,88 / 2,07	1,82 / 1,72
	6 μm		3,22 / 2,62	1,84 / 1,67
	7 μm		3,49 / 3,05	2,17 / 1,91
	8,5 μm		4,22 / 3,26	3,46 / 2,1
	10 μm		4,8 / 3,48	3,82 / 2,46
Lee and Tien (3)	632,8 nm	Iso-octane Polystyrène Plexiglass	1,9	0,55
Mullins and Williams (4)	632,8 nm	Méthane	1,93	0,39
		Propane	1,92	0,45
		n-Heptane	1,89	0,44
		Toluène	1,89	0,46
Chippet and Gray (5)	Visible	Propane	1,9	0,35
Stagg and Charalampopoulos * (6)	400 nm	Propane / carbone amorphe	1,399 / 2,204	0,409 / 1,215
	500 nm		1,491 / 2,347	0,352 / 0,989
	600 nm		1,53 / 2,355	0,358 / 0,978
	700 nm		1,56 / 2,442	0,368 / 1,004

* L'article de Stagg and Charalampopoulos présente les indices du graphite, du carbone et des suies issues d'une flamme de propane à différentes températures (de 25 ° à 600 ° C) et longueurs d'onde (400, 433, 467, 500, 533, 567, 600, 633, 667, 700 nm). Nous choisissons de reporter les indices de la flamme de propane et de carbone amorphe à 600 °. La température n'a pas beaucoup d'influence sur l'indice. La nature des espèces à l'origine des suies semble par contre, avoir une influence importante sur les propriétés radiatives.

Utilisation des indices

De nombreux auteurs ont utilisé des techniques nécessitant l'utilisation d'un indice de réfraction des suies en particuliers l'extinction. La plupart d'entre eux ont utilisé un indice attribué à Dalzell et Sarofim (1,57-0,56). Smyth et Shaddix [Smyth, 1996] ont discuté de ce choix dans un article et montrent que cette valeur est en fait une valeur moyenne calculée par D'Alessio. D'autres utilisent les valeurs de Lee and Tien. Haudiquert utilise la valeur de Mullins.

Représentation graphique, comparaison de nos résultats

On présente Figure AIV-1 les valeurs de $K = \frac{\lambda}{6\pi \cdot E(m)}$ (λ en cm), permettant de passer de la valeur expérimentale de K_{ext} à la fraction volumique par CRDS et extinction :

$$K_{ext} \cdot \frac{\lambda}{6\pi \cdot E(m)} = f_v \quad \text{équation AIV-1}$$

(cf équation I-10)

Nous présentons également sur cette figure nos résultats. Ils ont été « calibrés » à 532 nm sur la valeur de Sarofim. La valeur à 1064 nm est obtenue à partir de la comparaison de K_{ext} à 1064 nm et 532 nm (cf chapitre VI).

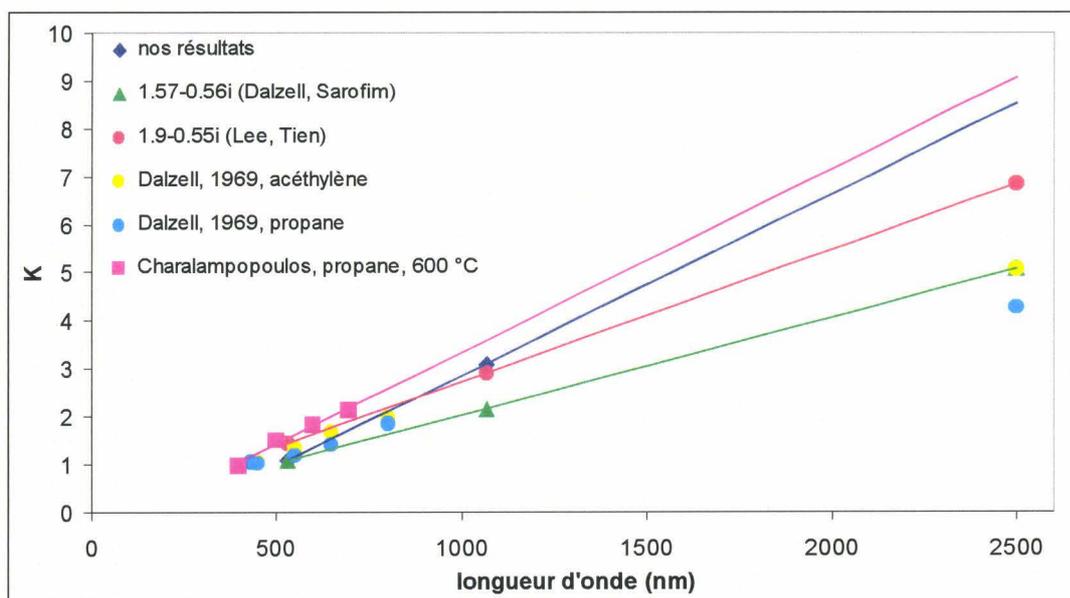


Figure AIV-1 : Indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde

- (1) [Dalzell, 1970]
- (2) [Dalzell, 1969]
- (3) [Lee, 1981]
- (4) [Brookes, 1999]
- (5) [Chippet, 1978]
- (6) [Stagg, 1993]

Annexe V : Détails du modèle

AV.1 Démonstration de l'expression du flux de sublimation

D'après les lois de thermodynamique, on a :

$$H_s = \frac{\Delta_s H}{M_s} \frac{dm}{dt} \quad (\text{en W}) \quad \text{équation AV-1}$$

avec $\Delta_s H$ = chaleur latente de sublimation (J / mole d'avancement)

M_s = masse molaire du carbone solide en kg.mol^{-1}

$\frac{dm}{dt}$ = masse perdue par la particule pendant l'intervalle de temps dt

L'évolution temporelle de la masse de la particule peut être décrite par une équation différentielle du type :

$$\frac{dm}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot \rho_s \cdot r^2 \cdot \frac{dr}{dt} \quad \text{équation AV-2}$$

avec ρ_s = masse volumique du carbone solide

$$= 1250 \text{ kg.m}^{-3}$$

car
$$m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \rho_s \cdot r^3 \quad \text{équation AV-3}$$

Pour des questions de simplification de calcul dans l'équation bilan finale, on élimine le terme dr/dt grâce à l'équation de continuité à l'interface particule – gaz . Pendant la sublimation, il y a conservation de la masse à la surface de la particule. La masse de solide sublimé est égale à la masse de molécules gazeuses qui s'échappent. En se basant sur la

théorie de Langmuir et sur la théorie cinétique des gaz, on peut modéliser le comportement d'une espèce solide lors de sa sublimation. On considère l'équilibre entre le solide et sa phase gaz à température donnée, le nombre de molécules frappant la surface du solide est égal au nombre de molécules partant dans la phase gaz.

$$-\rho_s \cdot \frac{dr}{dt} = \mu \quad \text{équation AV-4}$$

avec μ = vitesse massique surfacique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

La pression exercée par la sublimation est la «pression de vapeur» saturante du solide à une température donnée notée P_v .

La masse de gaz frappant une surface unitaire par unité de temps est notée μ [Kennard, 1938]

$$\mu = \frac{1}{4} \rho_g \bar{v} \quad \text{équation AV-5}$$

avec ρ_g = densité de la phase gaz ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

\bar{v} = vitesse moyenne de déplacement du gaz

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_v}}$$

M_v = masse molaire du carbone vapeur

= $36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C_3 majoritaire) [Pascal, 1968]

D'après la loi des gaz parfaits, on a $P_v M_v = \rho_g R T_p$:

$$\mu = P_v \left(\frac{M_v}{2\pi \cdot R \cdot T_p} \right)^{1/2} \quad \text{équation AV-6}$$

avec P_v = pression de vapeur du carbone

Notons que cette vitesse massique surfacique est équivalente au produit $\rho_v U_v$ utilisé dans d'autres modèles.

D'après la loi de Clapeyron, on a :

$$P_v(T_p) = P_v^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta_s H(T_p - T^*)}{R \cdot T_p \cdot T^*}\right) \quad \text{équation AV-7}$$

avec P_v^* = pression de vapeur à T^*

$$= 101\,325 \text{ Pa à } T^* = 3915 \text{ K (Melton)}$$

On obtient donc une expression de H_v fonction du rayon et de la température de la particule :

$$H_v = -\frac{\Delta_s H}{M_s} \left(\frac{M_v}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_p}\right)^{0,5} \cdot P_v^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta_s H(T_p - T^*)}{R \cdot T_p \cdot T^*}\right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad \text{équation AV-8}$$

AV.2 Expression du flux de conduction

Le flux de conduction peut être décrit différemment selon les conditions étudiées, en relation avec la valeur du nombre de Knudsen. Nous présentons les équations obtenues pour les régimes moléculaire libre, continu et de transition.

AV.2.1 régime moléculaire libre

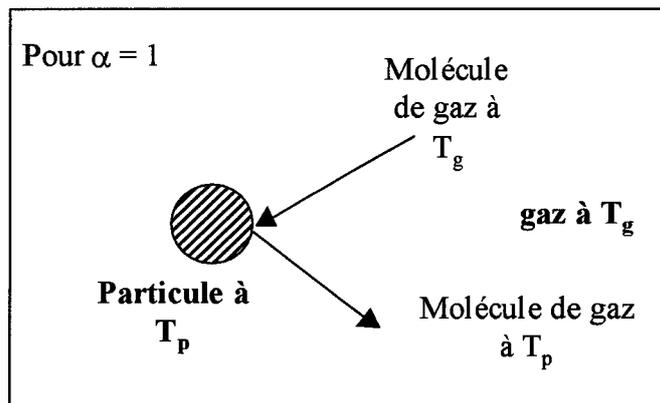
On considère que le rayon de la particule est inférieur à λ_{ipm} et donc que le nombre de Knudsen (λ_{ipm}/a) est grand.

On utilise les expressions données par Kennard [Kennard, 1938] en les adaptant à nos conditions :

- On exprime la conduction entre une particule sphérique et un milieu gazeux
- La couche limite est négligeable entre la particule et le gaz. Cela est justifié par la valeur élevée du nombre de Knudsen.
- La capacité calorifique du gaz est fonction de la température.

Kennard donne une expression générale pour la conduction entre un mur (à T_w) et un milieu gazeux (à T_K). Il considère en fait l'interaction entre un flux de gaz à T_K et un autre à T_w en ajoutant un coefficient d'accommodation prenant en compte la présence du mur.

Nous reprenons son développement en l'adaptant à notre cas : une particule sphérique à T_p et un milieu gazeux à T_g .



Le flux de conduction est la somme de deux contributions :

- l'une due à la conduction entre les deux flux gazeux
- l'autre due à la différence d'énergie entre le gaz à T_g et à T_p :

$$U_{\text{échangée}} = \mu \cdot 4\pi r^2 \left(U_{\text{gaz}}(T_p) - U_{\text{gaz}}(T_g) \right) \quad \text{équation AV-9}$$

(on fait apparaître $4\pi r^2$ car la surface d'échange est la surface de la sphère)

$$H_c = \alpha \left(\frac{1}{2} K \frac{\delta T}{\delta x} + \mu \cdot 4\pi r^2 \cdot \left(U(T_p) - U(T_g) \right) \right) \quad \text{équation AV-10}$$

avec α : coefficient d'accommodation tenant compte du fait que les molécules de gaz frappent un mur en non un autre flux gazeux

μ : masse de gaz transportée par unité de surface par s ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$)

K : coefficient de conductivité du gaz

$U(T)$: énergie totale massique de gaz à la température T

L'énergie totale massique de gaz peut être séparée en une contribution externe (translation) et interne (rotation, vibration, ...)

$$U(T) = U_t(T) + U_i(T) \quad \text{équation AV-11}$$

$$U_t(T) = \frac{4}{3} U_{t \text{ équilibre}}(T) = \frac{4}{3} \cdot \frac{3}{2} \frac{R}{M_V} T \quad \text{équation AV-12}$$

= énergie translationnelle massique du gaz à la température T
 [Kennard, 1938, p 249,313]

avec M_V = masse molaire du gaz (apparaît ici car R de Kennard définit par g) ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$U_i(T)$ = énergie interne massique du gaz à la température T

Le coefficient $4/3$ tient compte du fait que dans les conditions étudiées, les molécules sont plus lentes et en nombre plus grand qu'à l'équilibre et transportent donc plus d'énergie.

On obtient donc :

$$H_c = \alpha \left(\frac{1}{2} K \frac{\delta T}{\delta x} + \mu \cdot 4\pi r^2 \left[2 \frac{R}{M_V} (T_p - T_g) + (U_i(T_p) - U_i(T_g)) \right] \right) \quad \text{équation AV-13}$$

L'expression de $U_i(T)$ dépend de la molécule étudiée, en particuliers de ces degrés de liberté de rotation et de vibration.

Cependant, on sait par définition que :

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad \text{équation AV-14}$$

= chaleur spécifique massique du gaz à volume constant ($J \cdot kg^{-1} K^{-1}$)

On a donc:

$$C_V(T) = \frac{d}{dT} \left(U_t \text{ équilibre}(T) + U_i(T) \right) = \frac{3}{2} R + \frac{dU_i(T)}{dT}$$

équation AV-15

Donc

$$U_i(T_p) - U_i(T_g) = \int_{T_g}^{T_p} \frac{dU_i(T)}{dT} = \int_{T_g}^{T_p} C_v(T) dT - \frac{3}{2} \frac{R}{M_V} (T_p - T_g)$$

équation AV-16

Et

$$H_c = \alpha \cdot \left[\frac{1}{2} K \frac{\delta T}{\delta x} + \mu \cdot 4\pi r^2 \left(\frac{1}{2} \frac{R}{M_V} \cdot (T_p - T_g) + \int_{T_g}^{T_p} c_v(T) dT \right) \right]$$

équation AV-17

Dans nos conditions, on considère $\frac{\delta T}{\delta x} = 0$ (car nous postulons qu'il n'y a pas d'évolution de la température des gaz en fonction de la distance par rapport à la particule). On a donc :

$$H_c = 4\pi r^2 \cdot \alpha \cdot P_g \cdot \sqrt{\frac{M_g}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_g}} \cdot \left[\frac{1}{2} \frac{R}{M_v} \cdot (T_p - T_g) + \int_{T_g}^{T_p} c_v(T) dT \right]$$

équation AV-18

en remplaçant m par son expression (cf équation AV-6)

AV.2.2 régime continu

On considère que le rayon de la particule est supérieur à λ_{ipm} et donc que le nombre de Knudsen ($K_n = \lambda_{ipm}/r$) est petit. Dans ce cas, on a :

$$H_c = 4\pi r \cdot \left[\int_{T_g}^{T_p} k(T) dT \right]$$

équation AV-19

avec $k(T)$ = coefficient de conductivité thermique de Fourier

Pour des rapports $\frac{T_p - T_g}{T_g}$ petits, on considère que $k(T) = k(T_g)$ (conductivité thermique des gaz en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) et on a l'expression commune de la conduction :

$$H_c = 4\pi r \cdot k(T_g) \cdot (T_p - T_g)$$

équation AV-20

Mais dans la plupart des cas, on utilise une autre loi :

$$k(T) = k(T_g) \left(\frac{T}{T_g} \right)^\omega$$

équation AV-21

avec $\omega =$ constante entre 0,5 et 0,9

Il est possible également d'être dans un cas intermédiaire, c'est à dire un nombre de Knudsen proche de 1. On définit généralement un régime de transition pour $0,1 \leq K_n \leq 10$. Il faut alors utiliser une expression tenant compte de ce régime de transition. Il est d'autant plus difficile de mettre en équation le flux de conduction pour des variations des températures de particules grandes par rapport à la température des gaz comme cela se produit lors de la LII. Différentes formules d'interpolation ont été testées par Filippov et coll. [Filippov, 2000] et l'interpolation de Fuch est la plus représentative de la réalité.

AV.2.3 régime de transition et interpolation de Fuch

On considère deux espaces :

- l'un proche de la particule, sphère de rayon $a + \delta$, sans collision dans la couche d'épaisseur δ , où le flux de conduction peut être décrit par le régime moléculaire libre en utilisant pour température de gaz la température à la limite de la sphère T_δ . On a ainsi :

$$H_c(1) = 4\pi r^2 \cdot \alpha \cdot P_g \cdot \sqrt{\frac{M_g}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_\delta}} \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{R}{M_v} + \int_{T_\delta}^{T_p} c_v(T) dT \right) \cdot (T_p - T_\delta)$$

équation AV-22

- En dehors de cette sphère, on considère le régime continu avec

$$H_c(2) = 4\pi(r + \delta) \frac{k(T_g)}{(\omega + 1) T_g^\omega} (T_\delta - T_g)^{\omega+1}$$

équation AV-23

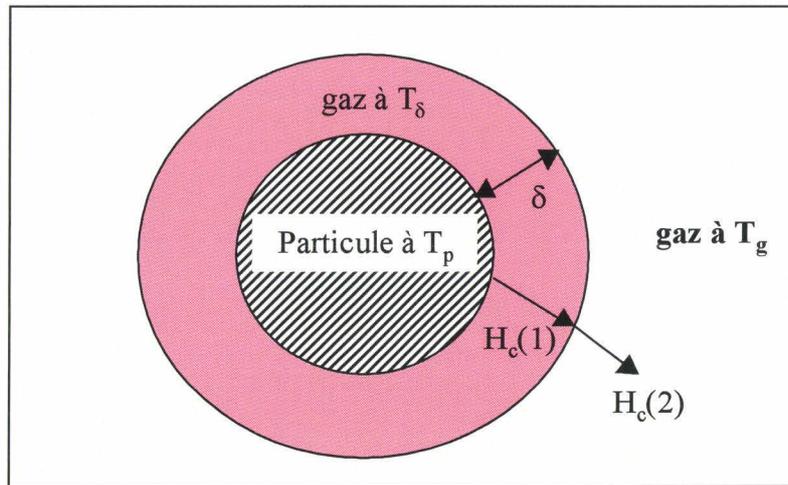
On peut trouver différentes expressions de δ mais qui donnent des résultats très proches.
 Dans notre cas, on utilise :

$$\frac{r+\delta}{\delta} = \frac{r^2}{\lambda_\delta^2} \left(\frac{1}{5} \cdot \Lambda_1^5 - \frac{1}{3} \cdot \Lambda_2 \cdot \Lambda_1^3 + \frac{2}{15} \cdot \Lambda_2^{5/2} \right) \quad \text{équation AV-24}$$

$$\text{avec : } \Lambda_1 = 1 + \frac{\lambda_\delta}{r} \quad \Lambda_2 = 1 + \left(\frac{\lambda_\delta}{r} \right)^2 \quad [\text{Filippov, 2000}]$$

$$\text{et } \lambda_\delta = \frac{k \cdot T_\delta}{\sqrt{2} \cdot P \cdot \pi d^2}$$

Le calcul de T_δ se fait en considérant un état quasi-stationnaire à la surface de la sphère. On a alors égalité entre $H_c(1)$ et $H_c(2)$ et on peut déterminer T_δ et le flux de conduction issu de la particule décrit par $H_c(1)$.



Cette approche n'est utilisable que si le temps caractéristique d'échauffement ou de refroidissement est grand par rapport au temps caractéristique d'équilibre de la distribution moléculaire près de la particule. Filippov et coll. montrent que ces conditions sont respectées dans le cas de la LII [Filippov, 2000], sauf peut être lorsque le processus de vaporisation devient dominant et entraîne un refroidissement plus rapide. Cependant, on a alors une contribution moins importante de la conduction dans le transfert d'énergie totale et elle devient moins importante.

La Figure AV-1 représente l'évolution de T_δ et δ en fonction de la taille de la particule et donc de K_n ($T_p = 3000$ K, $T_g = 2000$ K, $\alpha = 0.3$, $\omega = 0.6$)

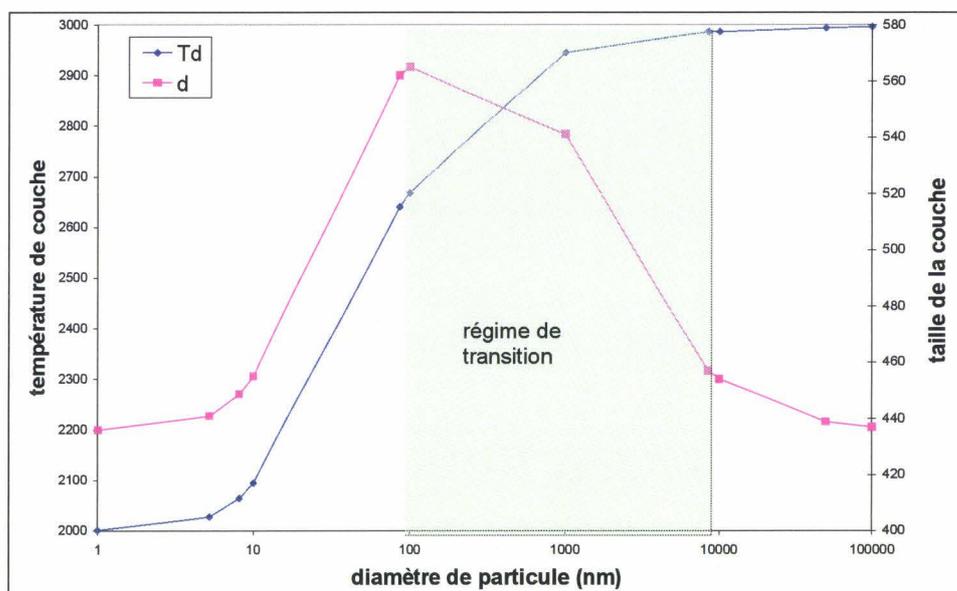


Figure AV-1 : évolution de la température et de la taille de la couche limite

On peut remarquer que la température de couche commence à se différencier de la température des gaz avant la limite généralement considérée du régime de transition. Elle s'observe pour des diamètres supérieurs à 10 nm dans le cas présenté ici, où la différence entre la température des gaz et des particules est très importante.

Annexe VI : Images reconstituées des flammes 20 et 40 %

Les images des radicaux OH et CH sont présentés dans le chapitre III

AVI.1 Images dans la flamme 20 %

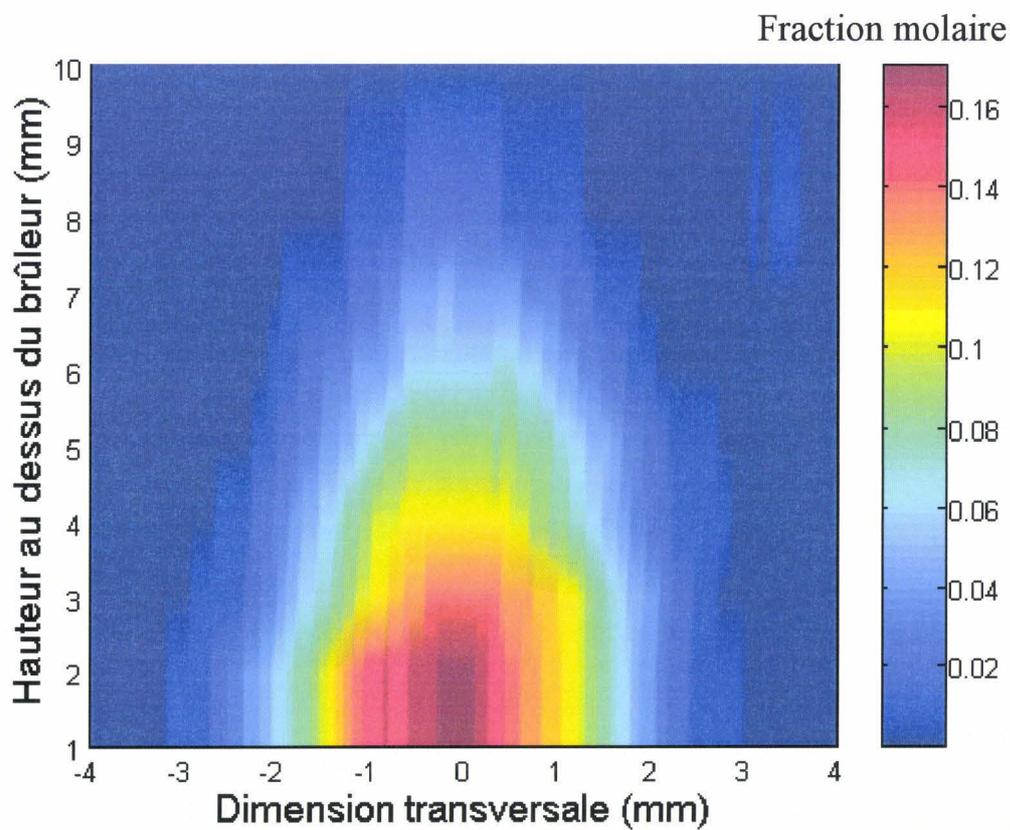


Figure AVI-1 : Image reconstituée du méthane dans la flamme 20 %

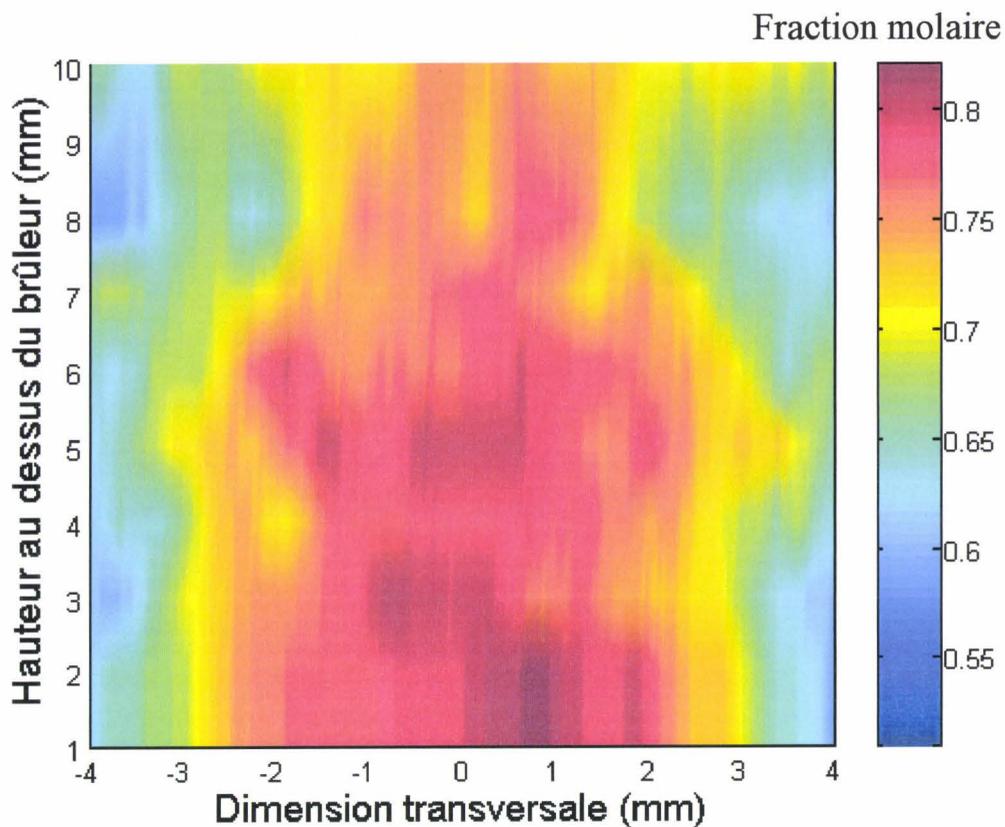


Figure AVI-2 : Image reconstituée de l'azote dans la flamme 20 %

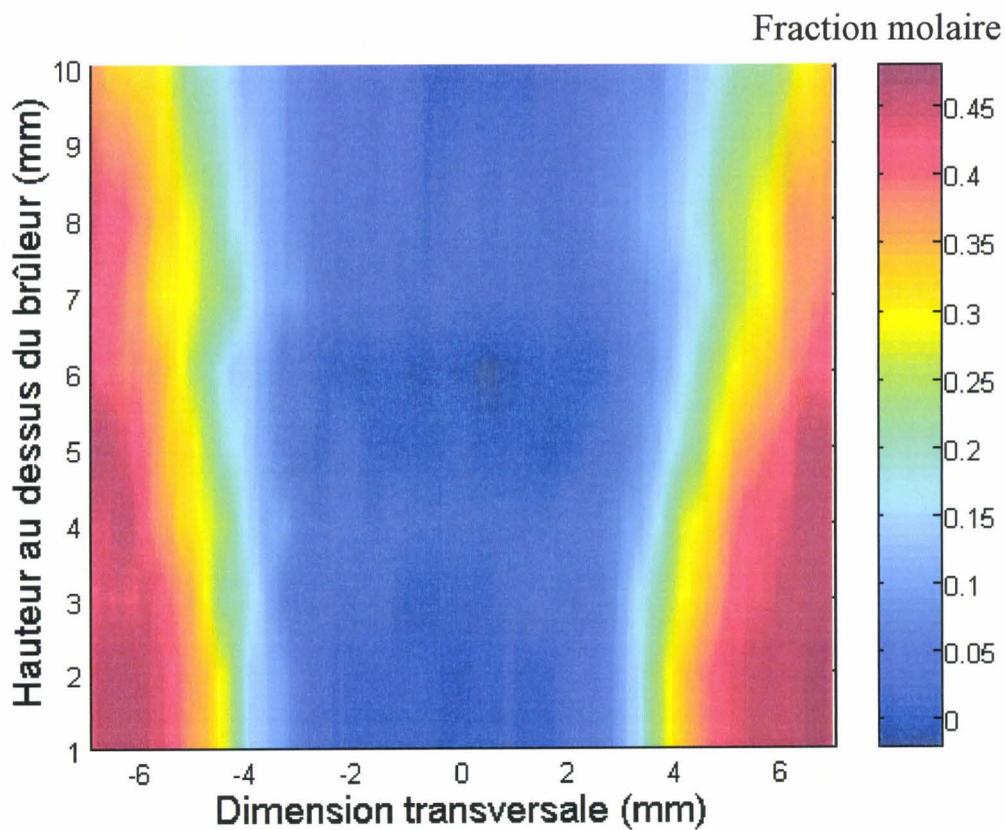


Figure AVI-3 : Image reconstituée de l'oxygène dans la flamme 20 %

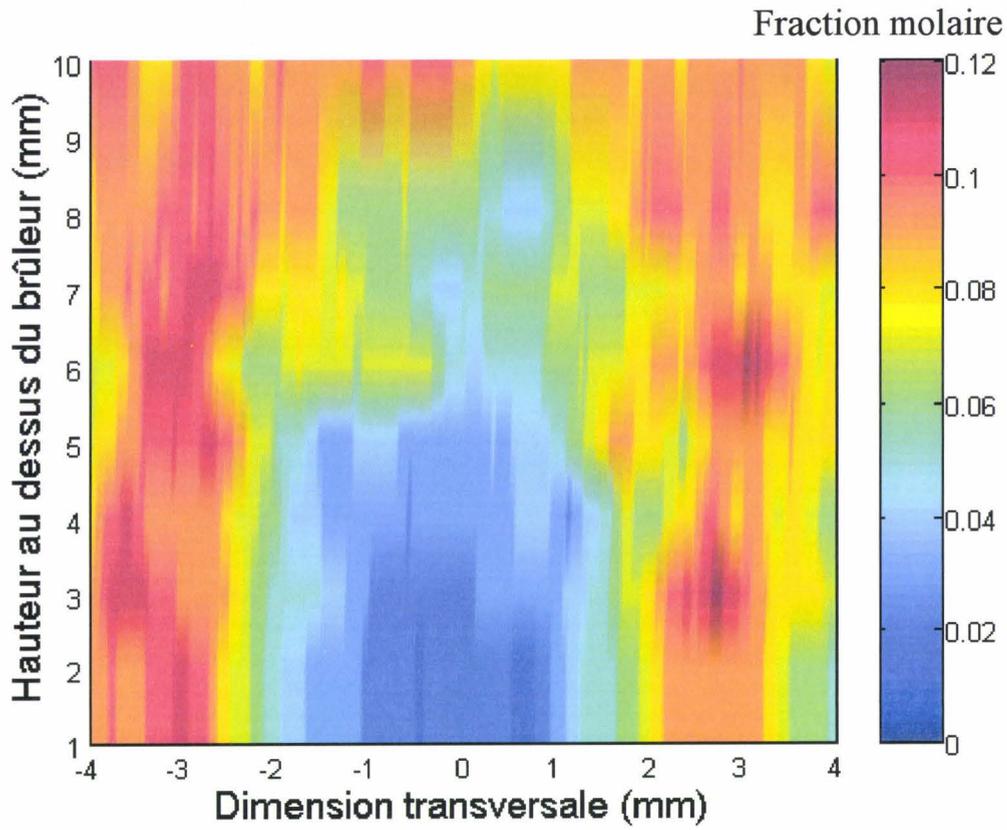
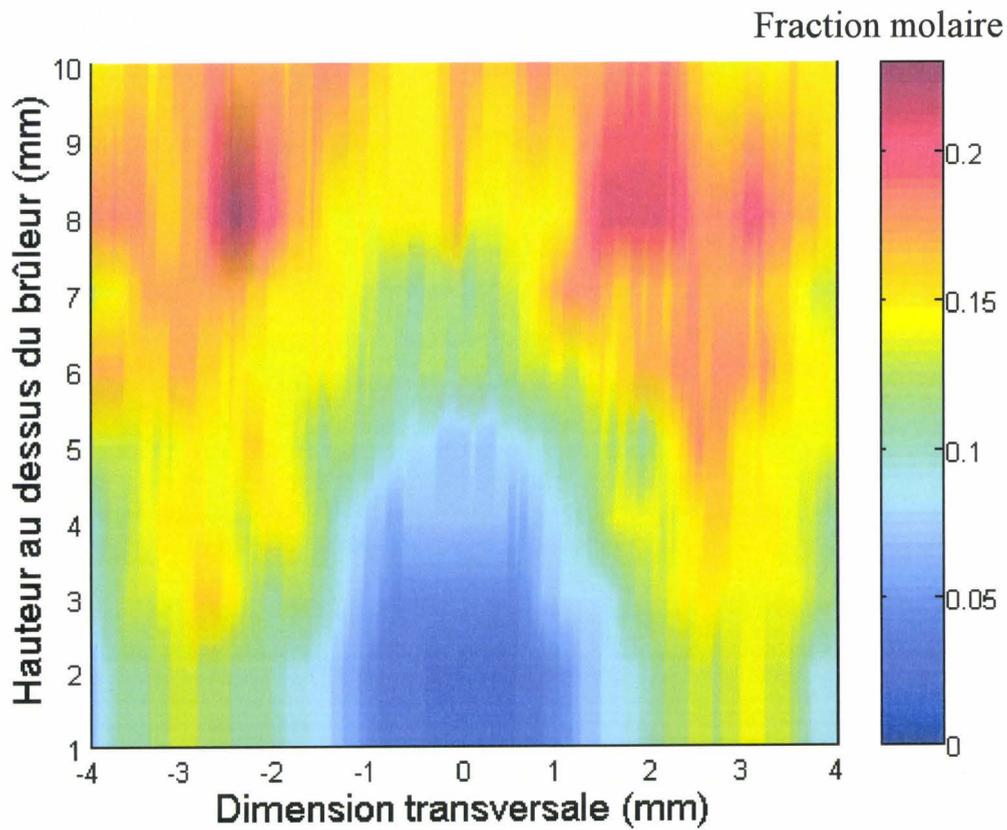
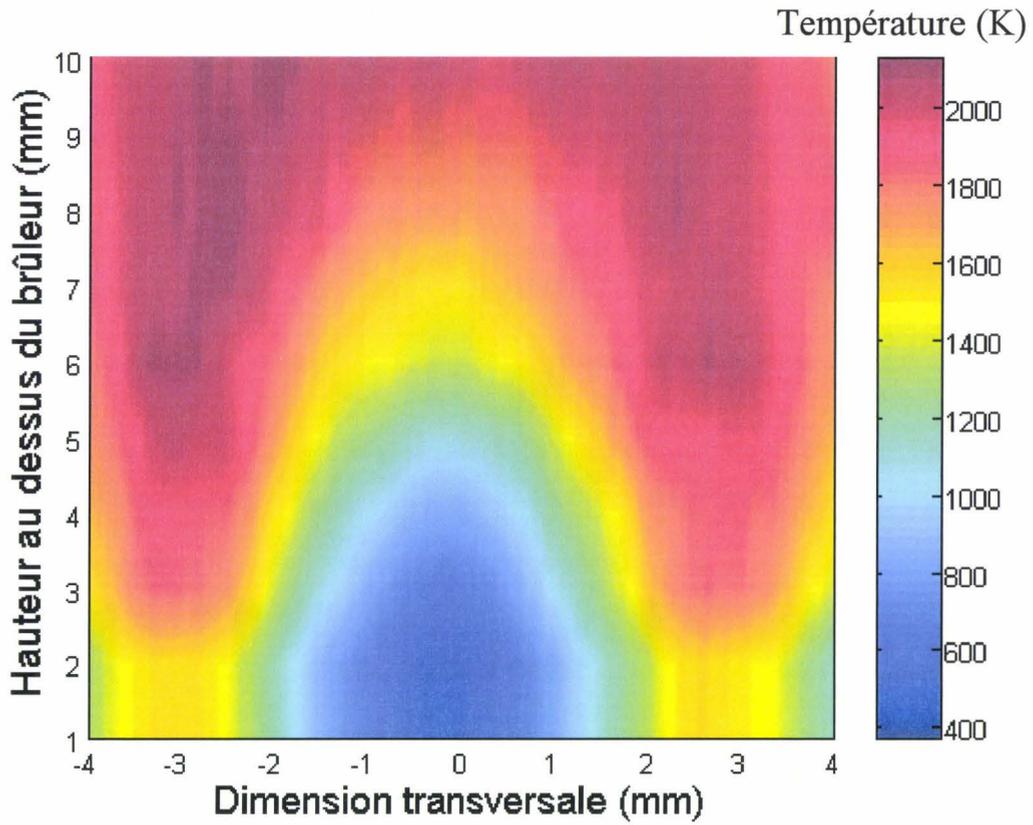
Figure AVI-4 : Image reconstituée de CO₂ dans la flamme 20 %

Figure AVI-5 : Image reconstituée de l'eau dans la flamme 20 %



AVI.2 Images dans la flamme 40 %

AVI.2.1 Images des espèces majoritaires

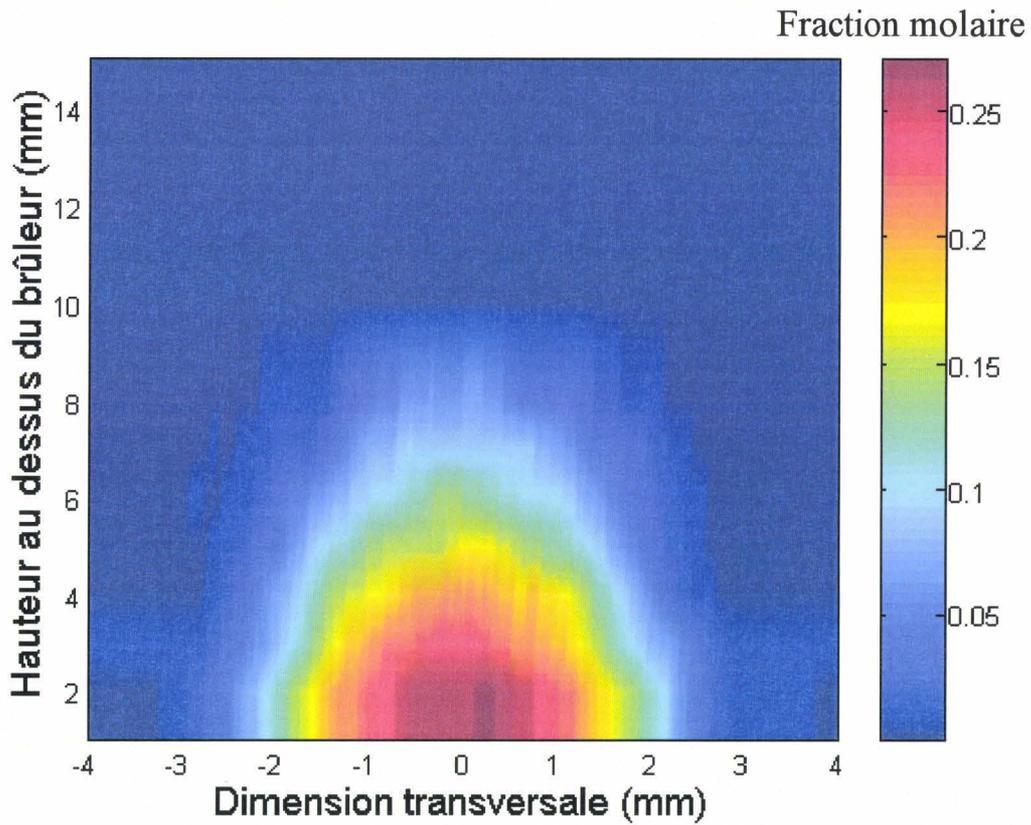


Figure AVI-7 : Image du méthane dans la flamme 40%

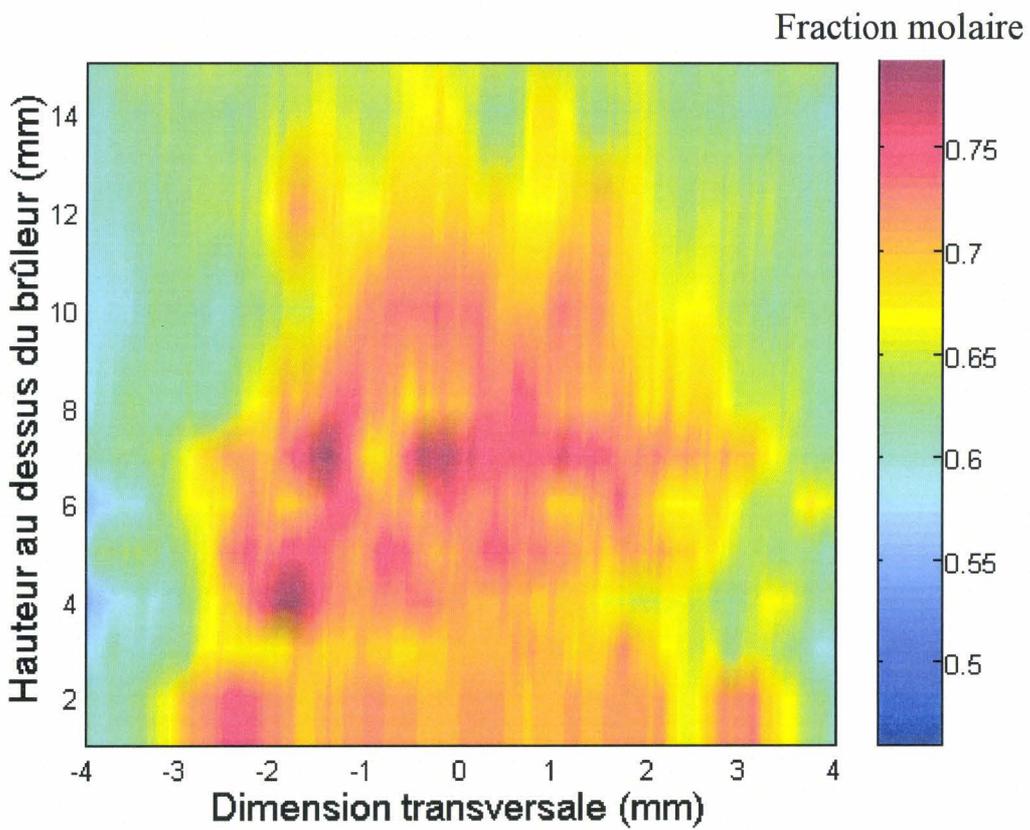


Figure AVI-8 : Image de l'azote dans la flamme 40%

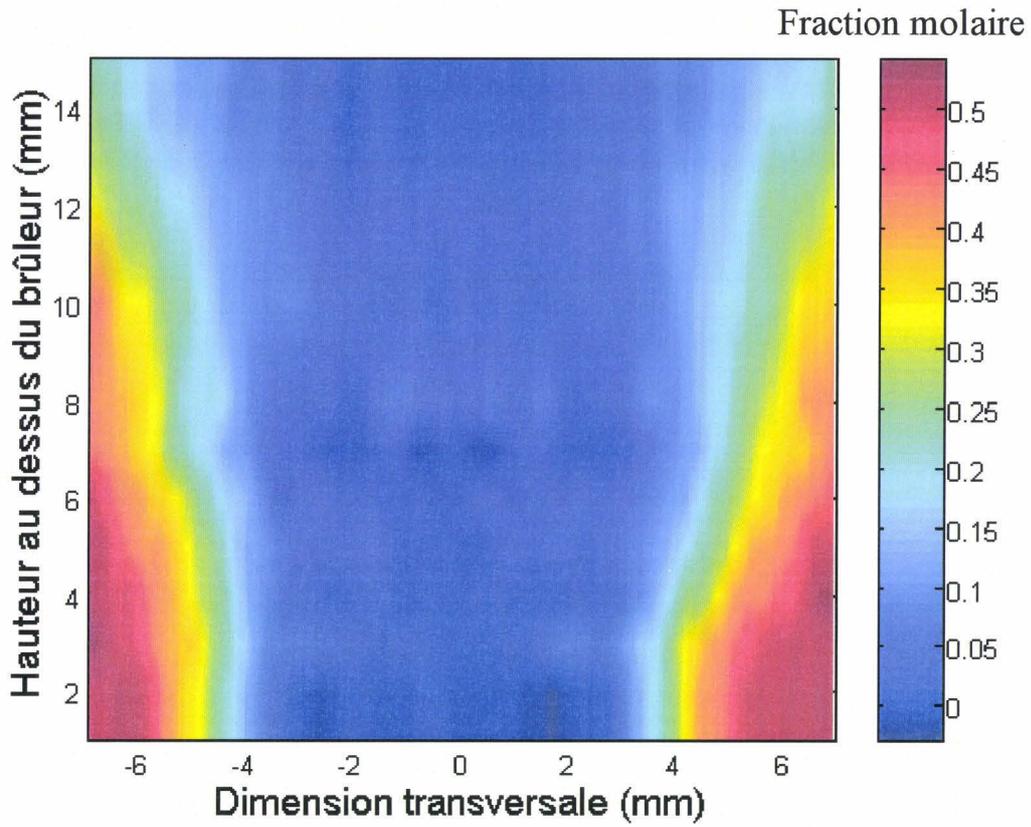


Figure AVI-9 : Image de l'oxygène dans la flamme 40%

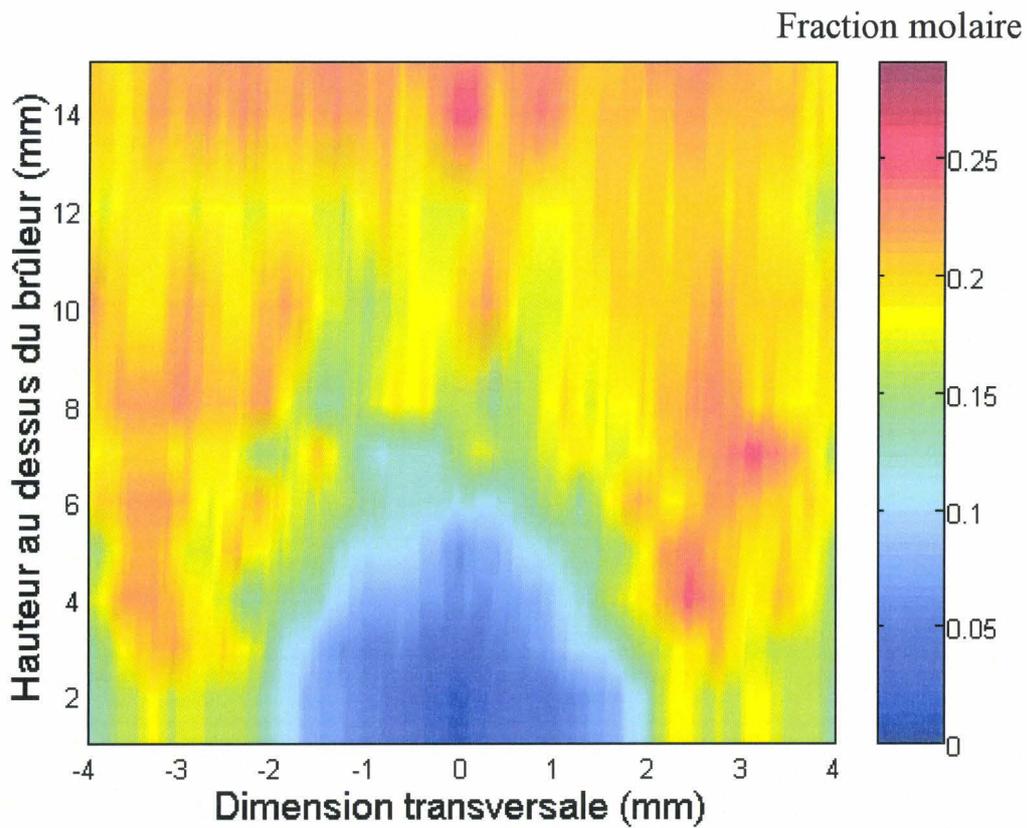


Figure AVI-10 : Image de l'eau dans la flamme 40%

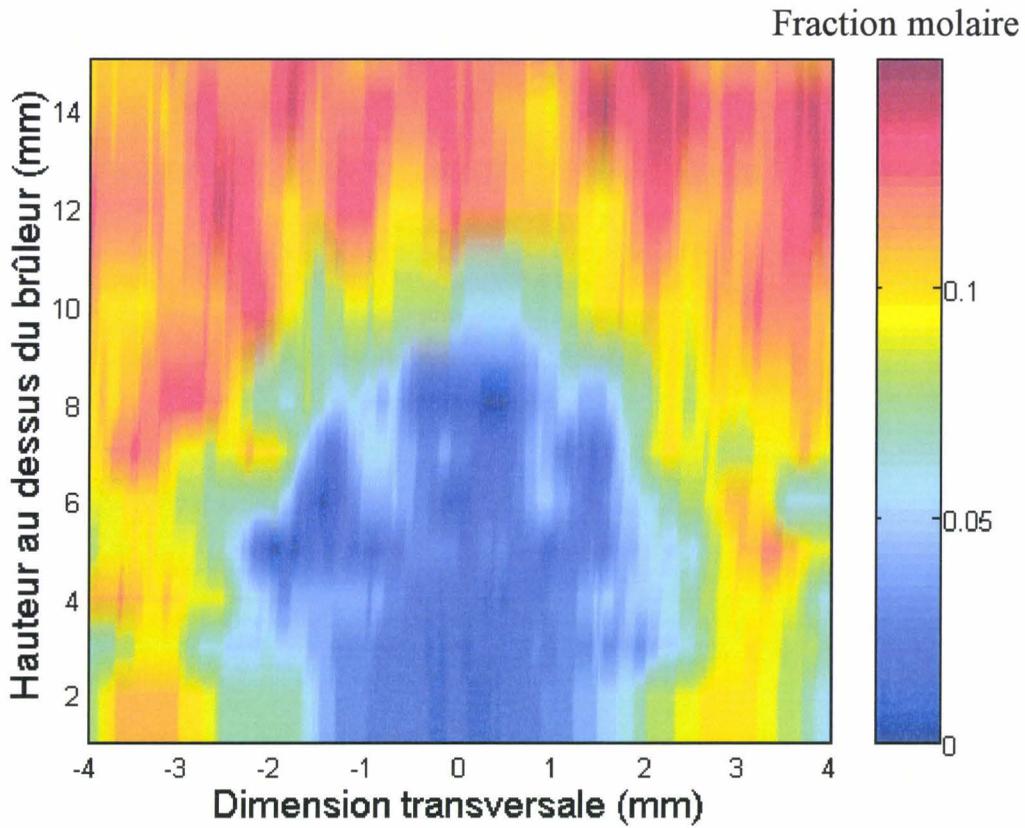


Figure AVI-11: Image du dioxyde de carbone dans la flamme 40%

AVI.2.2 Image de la température

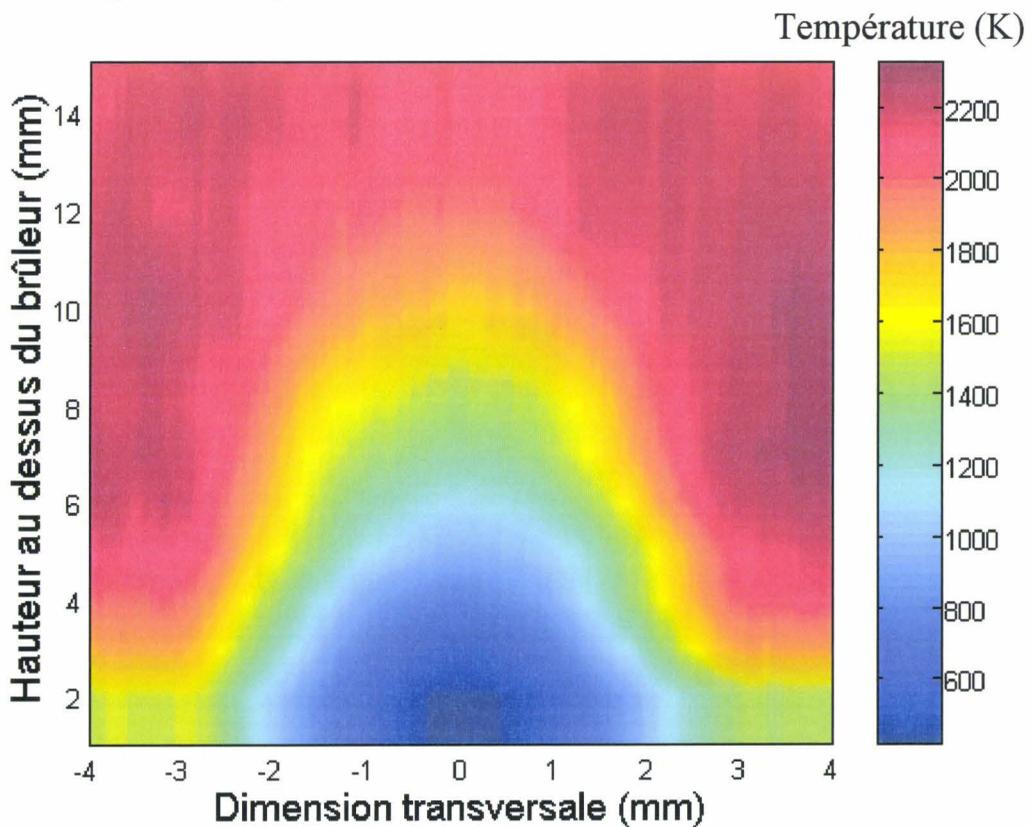


Figure AVI-12: Image de la température (Rayleigh) dans la flamme 40%

AVI.2.3 Images des suies et HAP

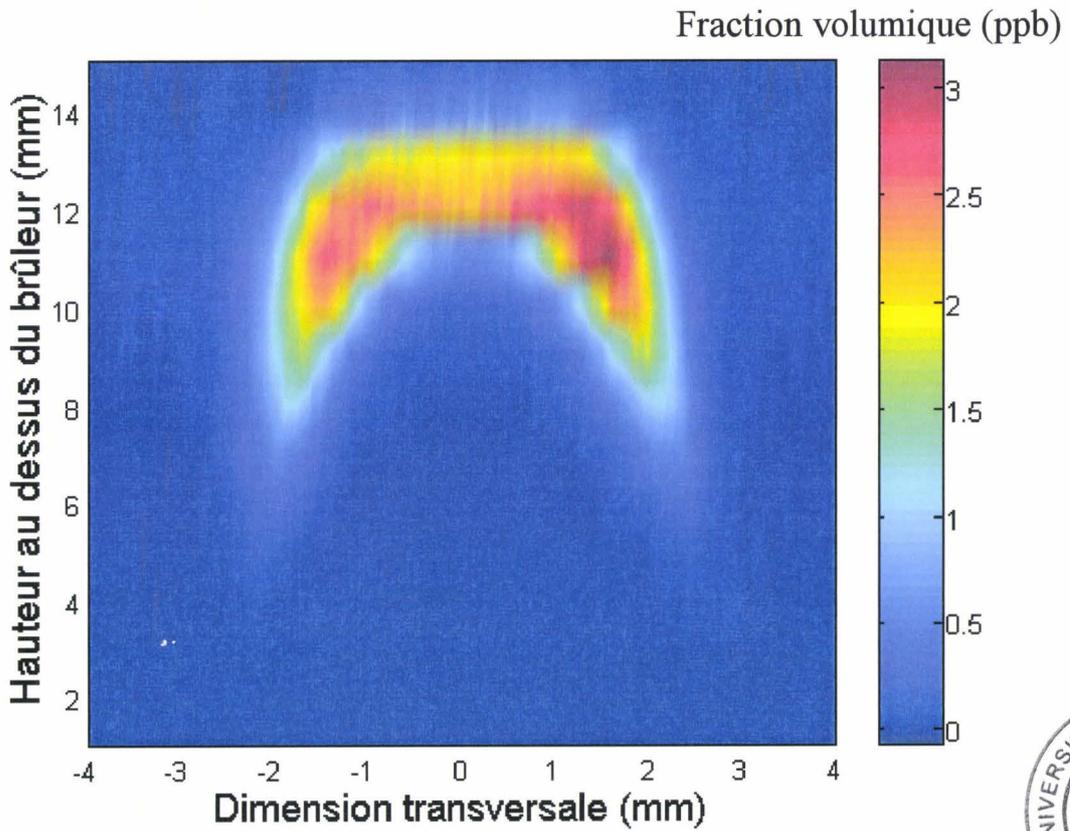


Figure VI-13 : Image des suies dans la flamme 40%

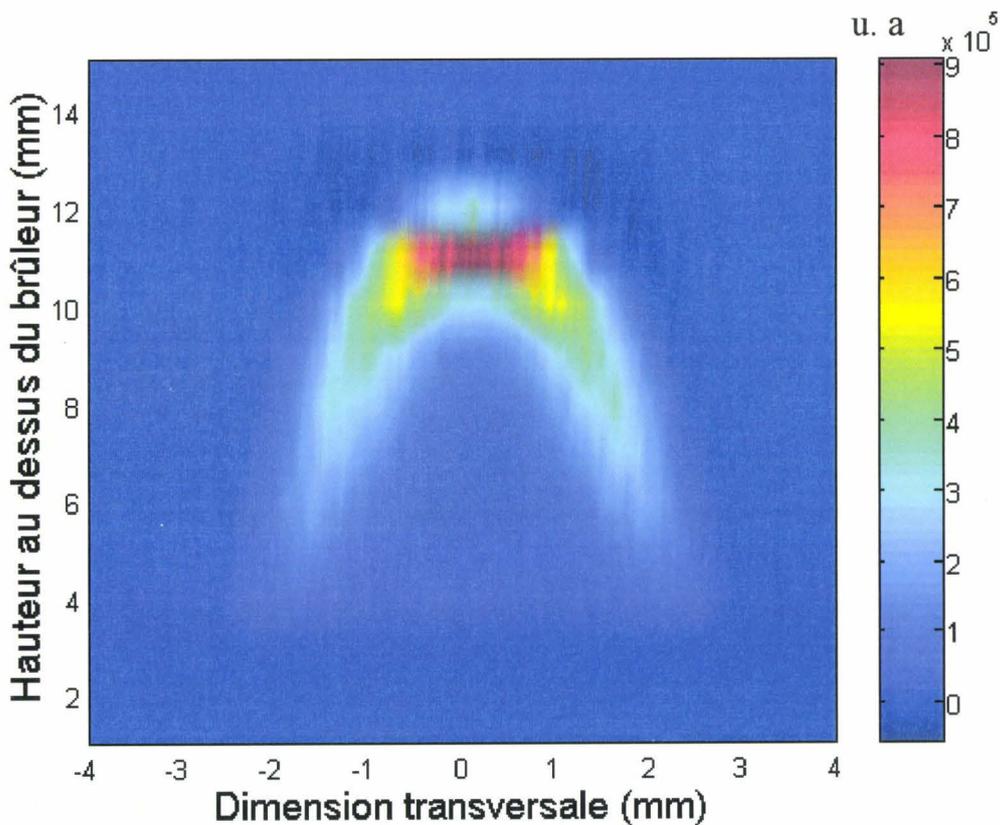


Figure AVI-14 : Image des HAP dans la flamme 40%