

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

par

Yoann BOUVIER

**Caractérisation de Suies et de Précurseurs de Suies
dans des Flammes par
Incandescence Induite par Laser**

Soutenue le 24/03/2006 devant la Commission d'Examen

Rapporteurs : A. COPPALLE

Professeur à l'INSA (Rouen)

F. LACAS

Directeur de Recherche au EM2C (Paris)

Membres du jury : K. P. GEIGLE

Ingénieur de Recherche (DLR Stuttgart)

J. F. PAUWELS

Professeur à l'USTL (PC2A Lille)

J. P. VANTELON

Directeur de Recherche au LCD (Poitiers)

Directeurs de thèse : E. THERSSEN

Maître de Conférences à l'USTL (PC2A Lille)

P. DESGROUX

Directrice de recherche CNRS (PC2A Lille)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A UMR 8522) dans l'équipe Diagnostics Laser.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université de Lille et directeur du laboratoire PC2A pour son accueil et sa confiance. Je le remercie également pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie également M. Eric Therssen, maître de conférence, pour m'avoir encadré au long de ma thèse. Il a su me faire partager son enthousiasme et ses compétences scientifiques. Son sens pratique a été d'une très grande utilité dans la mise en place et l'amélioration du dispositif expérimental.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Melle Pascale Desgroux, Directrice de Recherche au CNRS, responsable de la thématique Diagnostics Laser au sein du laboratoire PC2A et co-directrice de thèse, pour m'avoir écouté, conseillé et encouragé pendant ma thèse.

Je remercie l'ensemble du jury chargé de juger mon travail, notamment M. Alexis Coppalle, professeur à l'INSA de Rouen et M. François Lacas, Directeur de Recherche au EM2C de Paris qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire de thèse.

Je tiens aussi à remercier très chaleureusement les diverses personnes du laboratoire qui ont contribué au bon déroulement de ce travail. Je pense notamment à Xavier Mercier, Coralie Moreau Schoemaeker, Jérôme Delhay ou Claudia Mihesan avec qui j'ai particulièrement apprécié travailler. J'en profite pour remercier l'ensemble des membres de l'équipe ANATRAC du laboratoire PhLAM qui ont participé à la mise en place du dispositif expérimental consacré à la photodésorption laser.

Je remercie également nos collègues de l'Université de Lund, Henrick Bladh et Per-Erik Bengtsson pour leur collaboration sur la modélisation des effets de bord.

Je remercie M. Jean-Jacques Ledée pour sa grande disponibilité et ses compétences en informatique qui m'ont été d'un grand secours. Je remercie également Mme Valérie Vilain pour son aide dans les démarches administratives ainsi que M. Patrick Bartier pour tous les services qu'il a bien voulu me rendre.

Je remercie également les projets qui ont permis de financer ce travail de thèse : le projet CAPAS (CAractérisation de PArticules de SuiEs) du Réseau de Recherche et d'Innovation Technologique "Recherche Aéronautique sur le Supersonique" (Programme national, 2003-2005) et le projet européen Interreg IIIA (2004-2006) intitulé "Les énergies et la pollution dans l'air : la production, le transport et les impacts".

Je remercie, et je ne le ferai jamais assez, mes parents pour leur soutien moral, leur confiance et leurs encouragements ainsi que mes frères, ma sœur et mes belles sœurs, mes oncles, mes tantes, mon neveu et ma nièce pour leur présence et leurs aides diverses. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

Bref, merci à tous ceux qui m'ont aidé...

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	9
INTRODUCTION	13
CHAPITRE I : ETUDE DES SUIES DANS LES FLAMMES	17
I.1 Mécanisme de formation des suies	18
I.1.1 Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	20
I.1.2 Nucléation des particules	24
I.1.2.1 Formation de cristallites par coagulation des HAP	24
I.1.2.2 Agglomération des cristallites	24
I.1.3 Croissance de surface	25
I.1.4 Coagulation et agglomération.	25
I.2 Caractérisation des suies dans les flammes	26
I.2.1 Analyse de la morphologie des suies	26
I.2.1.1 Distribution granulométrique des particules de suies	27
I.2.1.2 Analyse de la dimension fractale	28
I.2.1.3 Analyse de la nanostructure des suies.....	29
I.2.2 Méthodes de détermination de la quantité de suies	30
I.2.2.1 Gravimétrie et pycnométrie.....	31
I.2.2.2 Extinction	32
I.2.2.3 Combinaison de l'extinction et de la diffusion élastique.....	34
I.2.2.4 Mesure du temps de déclin d'une cavité optique (CRDS).....	36
I.2.3 Propriétés optiques des suies	37
I.2.3.1 Définition des propriétés optiques des suies	38
I.2.3.2 Influence de la nature du combustible et de la longueur d'onde	39
I.2.3.3 Influence de la richesse	41
I.2.3.4 Influence de la température	41
I.2.3.5 Influence de la structure des suies	42
I.2.4 Incandescence Induite par Laser (LII)	43
I.2.4.1 Principe de l'Incandescence Induite par Laser.....	43
I.2.4.2 Expression du rayonnement thermique.....	44
I.2.4.3 Caractéristiques spectrales	45
I.2.4.4 Bilan énergétique	46
I.2.4.4.1 Absorption du flux laser (H_A)	47
I.2.4.4.2 Accumulation de chaleur H_{AC}	47
I.2.4.4.3 Rayonnement thermique (H_R)	48
I.2.4.4.4 Conduction (H_C).....	48
I.2.4.4.5 Sublimation (H_S)	49
I.2.4.5 Modélisation.....	51
I.3 Conclusion	53

CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	54
II.1 Stabilisation des flammes	55
II.1.1 Brûleur	56
II.1.1.1 Cas des combustibles gazeux	57
II.1.1.1.1 Flamme de diffusion de méthane	57
II.1.1.1.2 Flamme de prémélange acétylène/air	58
II.1.1.2 Cas des combustibles liquides	58
II.1.2 Collecteur	61
II.2 Dispositif d'analyse in situ par diagnostic laser	63
II.2.1 Système d'excitation.....	63
II.2.2 Dispositif d'analyse par Incandescence Induite par Laser.....	64
II.2.2.1 Schéma expérimental.....	64
II.2.2.2 Caméra ICCD.....	66
II.2.2.3 Photomultiplicateur (PM)	69
II.2.2.4 Mesureur d'énergie.....	70
II.2.2.5 Dispositif spectral.....	70
II.2.3 Dispositif de mesure du temps de déclin d'une cavité optique	71
II.2.3.1 Schéma expérimental.....	71
II.2.3.2 Détecteurs utilisés.....	72
II.3 Conclusion.....	73
CHAPITRE III : ANALYSE SPATIALE DE L'INCANDESCENCE INDUITE PAR LASER AU SEIN DU VOLUME DE MESURE.....	74
III.1 Influence de l'énergie laser : étude bibliographique	75
III.2 Mise en évidence des effets de bord et de la sublimation des suies.....	77
III.2.1 Conditions expérimentales	77
III.2.1.1 Dispositif laser	77
III.2.1.2 Flamme étudiée.....	78
III.2.1.3 Profils spatiaux des faisceaux lasers	78
III.2.2 Signal LII spatialement résolu (caméra CCD)	80
III.2.2.1 Images de l'Incandescence Induite par Laser.....	80
III.2.2.2 Mise en évidence de l'élargissement du volume LII (axe y).....	81
III.2.2.3 Profils de fraction volumique (axe x).....	83
III.2.3 Signal LII temporellement résolu (PM).....	84
III.2.3.1 Etude temporelle locale	85
III.2.3.2 Etude temporelle intégrée	86
III.2.4 Etude en énergie	88
III.2.4.1 Evolution du signal LII avec la densité d'énergie moyenne du laser	88
III.2.4.2 Evolution du signal LII avec la densité d'énergie locale du laser	91
III.2.5 Conclusion	94
III.3 Comparaison rétro-LII/angle droit	95
III.3.1 Conditions expérimentales	95
III.3.1.1 Dispositif expérimental	95
III.3.1.2 Synchronisation des détecteurs	98
III.3.2 Résultats expérimentaux	99
III.3.2.1 Courbes d'énergie intégrées spatialement	101

III.3.2.2 Courbes d'énergie locales.....	102
III.3.2.3 Comparaison des profils LII sur la hauteur du faisceau laser (axe y).....	103
III.3.3 Conclusion	104
III.4 Affranchissement des effets de bord.....	105
III.4.1 Utilisation d'un profil spatial créneau (top-hat)	105
III.4.1.1 Principe de génération d'un profil créneau.....	105
III.4.1.2 Volume d'émission de la LII	107
III.4.1.3 Décroissances temporelles.....	108
III.4.1.4 Courbes d'énergie	109
III.4.2 Utilisation d'une microflamme	111
III.4.2.1 Conditions expérimentales	111
III.4.2.2 Décroissances temporelles normalisées	112
III.4.2.3 Courbes d'énergie	113
III.4.3 Conclusion	115
III.5 Conclusion	116
CHAPITRE IV : ETUDE EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SUIES PAR LII	117
IV.1 Etude expérimentale de la variation de la fonction E(m) entre 532 nm et 1064 nm par LII	118
IV.1.1 Influence de la longueur d'onde sur les courbes d'énergie	118
IV.1.2 Aspect théorique : méthode de détermination du rapport des fonctions E(m) par LII.....	120
IV.1.3 Conditions expérimentales	121
IV.1.4 Résultats expérimentaux	123
IV.1.4.1 Flamme de diffusion de méthane.....	123
<i>IV.1.4.1.1 Zone contenant uniquement des suies.....</i>	<i>124</i>
<i>IV.1.4.1.2 Zone contenant des suies et des HAP</i>	<i>126</i>
IV.1.4.2 Flamme de prémélange C ₂ H ₂ / air	128
<i>IV.1.4.2.1 Richesse 3,5.....</i>	<i>128</i>
<i>IV.1.4.2.2 Richesse 2,9.....</i>	<i>129</i>
IV.1.4.3 Etude spatiale de l'évolution du rapport $\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}}$	131
<i>IV.1.4.3.1 Influence de la hauteur dans la flamme</i>	<i>131</i>
<i>IV.1.4.3.2 Analyse locale sur le diamètre de la flamme.....</i>	<i>132</i>
IV.1.5 Discussion des résultats	133
IV.2 Mesure du rapport des fonctions d'indice E(m) par CRDS	135
IV.2.1 Principe expérimental du CRDS	135
IV.2.2 Aspect théorique : méthode de détermination du rapport des fonctions E(m) par CRDS.....	136
IV.2.3 Résultats expérimentaux	138
IV.3 Conclusion	140

CHAPITRE V : DISTRIBUTION SPATIALE QUANTITATIVE DE FRACTIONS VOLUMIQUES DE SUIES ET D'ABSORBANCES DE HAP DANS DES FLAMMES SUITÉES AXISYMÉTRIQUES..... 141

V.1 Détection de HAP dans des flammes suitées.....	142
V.1.1 LIF des HAP dans une zone exempte de suies	143
V.1.1.1 Largeur temporelle de la LIF des HAP	143
V.1.1.2 Influence de l'énergie laser.....	144
V.1.2 LIF des HAP en présence de suies	145
V.1.2.1 Méthode à deux couleurs	146
V.1.2.2 Méthode à 1 couleur (prompte/décalée).....	147
V.1.2.3 Comparaison entre les méthodes LII/LIF à 1 et 2 couleurs.....	148
V.2 Calibrage des distributions spatiales axisymétriques suies/HAP par CRDS.....	150
V.2.1 Application à la mesure de fractions volumiques absolues de suies.....	150
V.2.1.1 Prise en compte du profil axisymétrique des suies	150
V.2.1.2 Calibrage des 3 flammes.....	152
V.2.1.2.1 <i>Flamme de diffusion de méthane</i>	152
V.2.1.2.2 <i>Flammes de prémélange acétylène/air</i>	154
V.2.2 Application à la mesure du coefficient d'absorption des HAP	155
V.2.2.1 En l'absence de suies.....	156
V.2.2.2 En présence de suies : Méthode à deux couleurs	157
V.2.2.2.1 <i>Absorbance totale</i>	157
V.2.2.2.2 <i>Coefficient d'absorption local</i>	159
V.3 Description des flammes jets axisymétriques suitées à partir des mesures laser réalisées par couplage LII/CRDS.....	161
V.3.1 Distribution spatiale des suies et des HAP	161
V.3.1.1 Flamme de diffusion de méthane	161
V.3.1.2 Flamme de prémélange acétylène/air	164
V.3.1.2.1 <i>Richesse 2,9</i>	164
V.3.1.2.2 <i>Richesse 3,5</i>	166
V.3.2 Mesure de la vitesse des flammes	168
V.3.2.1 Flamme de méthane.....	168
V.3.2.2 Flammes de prémélange acétylène/air	169
V.3.2.3 Estimation de la précision des mesures	170
V.3.3 Comparaison des trois flammes.....	170
V.3.3.1 Analyse qualitative de la taille des particules primaires	171
V.3.3.2 Profils de fractions volumiques de suies et d'absorbance des HAP	172
V.3.3.3 Analyse de la nature des HAP adsorbés à la surface des suies.....	174
V.4 Conclusion.....	176
CONCLUSION GENERALE.....	177
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	181

ANNEXES	194
Annexe A1 : Expression exponentielle du signal CRDS.....	194
Annexe A2 : Analyse des profils spatiaux des faisceaux laser	197
A2.1 Mise en évidence de la figure de diffraction	197
A2.1.1 Influence de la longueur d'onde et du diamètre du diaphragme.....	197
A2.1.2 Influence de la distance diaphragme-analyseur de faisceau	199
A2.2 Calcul du profil du faisceau après le diaphragme	200
A2.3 Profil laser créneau	201
A2.3.1 Influence du diamètre du diaphragme	201
A2.3.2 Influence de la longueur d'onde.....	202
Annexe A3: Images 2D de la LII : influence du délai	204
Annexe A4 : Modélisation des images LII	206
A.4.1 Paramètres du modèle	206
A.4.2 Résultats	207
Annexes A5 : Construction des cartographies suies/HAP (matlab)	209
A5.1 Flamme diffusion de méthane.....	209
A5.2 Flamme de prémélange acetylene/air	212

NOMENCLATURE

Nous définissons dans cette partie les symboles utilisés dans ce manuscrit. Les grandeurs et constantes dimensionnelles sont exprimées dans le Système International.

Constantes :

c	vitesse de la lumière = 3.10^8	$m.s^{-1}$
h	constante de Planck = $6,63.10^{-34}$	J.s
k	constante de Boltzmann = $1,38033.10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
σ	constante de Stéfan – Boltzmann = $5,67.10^{-8}$	$W.m^{-2}.K^{-4}$

Symboles latins :

A	absorbance	
$a = \frac{2.\pi.r}{\lambda}$	paramètre de taille	sans dimension
A_{NLIF}	aire normalisée du profil radial obtenu par LIF	cm
A_{NLII}	aire normalisée du profil radial obtenu par LII	cm
Cp_p	chaleur spécifique de la particule	en $J.K^{-1}.kg^{-1}$
D	distance diaphragme-flamme	
d	distance entre les miroirs CRDS	m
d_p	diamètre de la particule	m
D_{63}	diamètre équivalent volume	m
D_f	dimension fractale	
EI	énergie laser	mJ/pulse
E(m)	fonction d'indice de réfraction des suies	sans dimension
	$E(m) = -\text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m + 2}\right)$	
$\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}}$	rapport des fonctions E(m) entre 1064 nm et 532 nm	sans dimension
F(m)	fonction de l'indice de réfraction complexe m des suies	sans dimension
	$F(m) = \left \frac{m^2 - 1}{m + 2} \right ^2$	

$F'(m)$	fonction de l'indice de réfraction complexe m des suies et des caractéristiques de l'agrégat		sans dimension
f_v	fraction volumique de solide dans le gaz		m^3 de suies. m^{-3} de gaz
$f_{v \max}$	pic de fraction volumique de suie à une hauteur donnée		m^3 de suies. m^{-3} de gaz
$f_v(x,y)$	fraction volumique locale à la position (x,y)		m^3 de suies. m^{-3} de gaz
G	facteur de transfert de chaleur		sans dimension
h	hauteur dans la flamme		(mm)
H_{AC}	accumulation de chaleur interne		W
H_A	absorption du flux laser par la particule		W
H_R	radiation thermique		W
H_S	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 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)		$W.m^{-2}$
K_{abs}	coefficient d'absorption		m^{-1}
K_{diff}	coefficient de diffusion		m^{-1}
K_{ext}	coefficient d'extinction des suies		m^{-1}
K_e	constante d'extinction adimensionnelle $K_e = 6\pi.E(m)$		sans dimension
k_f	préfacteur fractal		sans dimension
k_g	constante de croissance de surface		s^{-1}
L	longueur du milieu absorbant (CRDS)		m
$LII(x,y,z,t)$	intensité du signal LII à l'instant t dans le volume de mesure (x,y,z)		
$LII(x)$	profil LII intégré suivant l'axe y (CCD)	$LII(x) = f_v(x) = \sum_y LII(x,y)$	
$LII(y)$	profil LII intégré suivant l'axe x (CCD)	$LII(y) = \sum_x LII(x,y)$	
m	indice de réfraction complexe des suies	$m=n-ik$	sans dimension
M_s	concentration en masse de suies		$kg.m^{-3}$
M	masse molaire du carbone solide		$kg.mol^{-1}$
n_m	nombre de monomères dans un agrégat		
n_d	nombre de molécules par unité de volume		m^{-3}
N_a	nombre d'agrégats par unité de volume		m^{-3}
N_p	nombre de particules par unité de volume de gaz		m^{-3}
$P(r)$	fonction de probabilité		sans dimension
Q_{abs}	efficacité d'absorption de la particule		sans unité
q	flux laser reçu pendant l'intervalle de temps t		$W.m^{-2}$

$\bar{q}(t)$	irradiance laser moyenne du laser	$W.m^{-2}$
r	rayon des particules de suie	m
R	coefficient de réflexion des miroirs	sans dimension
R_g	rayon de giration	
S_{de}	signal de diffusion élastique	
$S_{LII \max}$	valeur maximale du signal LII au pic à la hauteur considérée	
T_e	température des parois de l'enceinte du brûleur estimée à 573	K
T_0	température ambiante	K
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	volume échantillonné ou volume de mesure	m^3

Repère orthonormé :

x	axe du laser = diamètre de la flamme
y	hauteur du volume d'émission de la LII = « hauteur du laser »
z	profondeur d'intégration des lentilles de détection

Symboles grecs :

$\Delta_s H$	chaleur latente de sublimation par mole d'avancement	$J.mol^{-1}$
ε	coefficient d'émissivité	sans dimension
Φ	richesse	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_{ipm}	libre parcours moyen des gaz	m
ρ_s	densité des suies	$kg.m^{-3}$
ρ_s	masse volumique du carbone solide	$kg.m^{-3}$
σ_s	coefficient d'extinction spécifique massique	m^2/g
τ	temps de vie en présence d'espèce absorbante (CRDS)	s
τ_0	temps de vie du signal en l'absence d'espèce absorbante (CRDS)	s
μ_{sub}	vitesse surfacique massique de sublimation des suies	$kg.m^{-2}.s^{-1}$

Acronymes :

AFM	Atomic Force Microscopy
BET	Brunnauer Emmet Teller
CRD	Cavity Ring Down
DLS	Dynamic Light Scattering
DMA	Differential Mobility Analyser
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HACA	Hydrogen Abstraction Condensation Acetylene
LII	Laser Induced Incandescence
LIF	Laser Induced Fluorescence
PVV	Particle Vaporization Velocimetry
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TEM	Transmission Electronic Microscopy
TIRE-LII	TIme REsolved-LII

INTRODUCTION

La production d'énergie et les transports sont essentiellement basés sur l'utilisation de la combustion. Un des problèmes majeurs lié à la combustion des carburants classiques (essence, gazole, kérosène) est le rejet d'imbrûlés et la formation de particules de suies. Ces émissions particulières font l'objet d'une attention particulière car elles pourraient être impliquées dans différents types de pathologies en particulier les maladies cardio-vasculaires, le cancer broncho-pulmonaire et les allergies respiratoires. La toxicité des suies est partiellement attribuée à la présence d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) adsorbés sur leur surface. La dimension des particules et la composition de la phase adsorbée varient selon les conditions de combustion. Ce dernier aspect conditionne l'interaction des suies avec l'atmosphère et leur impact sur la santé. Une étude récente a notamment montré l'implication de molécules type benzopyrènes dans le cancer du poumon.

Depuis 2005, la réglementation impose une limite de 0,025 grammes de particules de suie par kilomètre parcouru pour les moteurs automobiles. En ce qui concerne les moteurs diesel, des progrès technologiques importants ont permis de réduire de façon non négligeable les émissions de particules, en jouant sur les conditions de combustion et sur les caractéristiques des carburants. Des systèmes de post-traitement, notamment les catalyseurs d'oxydation, qui équipent aujourd'hui les véhicules neufs ont également contribué à réduire les émissions à l'échappement. Sur certains véhicules diesel, les filtres à particules permettent aujourd'hui d'éliminer une grande quantité des suies présentes à l'échappement. Cependant, leur efficacité n'est pas totale, notamment en ce qui concerne les plus petites particules, inférieures au micromètre.

La réduction des émissions polluantes et en particulier celle des suies nécessite que des études fondamentales sur leur processus de formation dans des flammes de laboratoires soient entreprises. Les travaux de recherche réalisés depuis plus de trente ans dans ce domaine ont permis de comprendre les principales voies réactionnelles responsables de la formation des particules de suies. Néanmoins, les prédictions issues des modèles cinétiques détaillés sont encore très insatisfaisantes notamment en ce qui concerne la morphologie des suies et la composition chimique de la phase adsorbée. Par ailleurs, la connaissance des propriétés optiques des suies est essentielle étant donné leur impact sur les transferts radiatifs.

Le développement récent de diagnostics laser de plus en plus élaborés permet d'analyser des flammes de très faible teneur en suie et d'accéder ainsi aux premières étapes de leur formation par une détection quantitative spatialement résolue des suies et de leurs précurseurs. Actuellement, la technique d'Incandescence Induite par Laser (LII) s'avère être la méthode la plus sensible pour détecter les particules de suies. Elle est non intrusive et permet d'accéder à la fraction volumique de particules de suies dans des flammes. Elle consiste à porter les particules de suies présentes dans la flamme à très haute température sous l'action d'un rayonnement laser. Melton a démontré que le signal LII était proportionnel au diamètre de la particule à la puissance $3+0,154/\lambda_{\text{det}}$ [Melton, 1984]. Ainsi, l'analyse du rayonnement thermique (incandescence) permet de remonter à la fraction volumique de suies en valeur relative. Le calibrage en absolu s'appuie sur des mesures du temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring Down Spectroscopy : CRDS) pour atteindre des seuils de sensibilité de l'ordre du ppb. Ce travail fait suite à la thèse de doctorat présentée par Coralie Moreau Schoemaeker qui a implanté ces techniques de mesure au laboratoire PC2A [Moreau Schoemaeker, 2002].

Le travail réalisé dans cette thèse se situe à l'interface de plusieurs projets scientifiques concernant l'impact des conditions de combustion sur les propriétés des suies. Le projet CAPAS du Réseau de Recherche et d'Innovation Technologiques « Recherche Aéronautique sur le Supersonique » associe trois laboratoires français (PC2A, CORIA, CETHIL) autour d'une étude fondamentale sur les propriétés des suies issues de la combustion de carburants gazeux et du kérosène. Notre implication concerne la caractérisation des suies et de leurs précurseurs HAP par couplage des techniques LII/Fluorescence Induite par Laser/CRDS. Les flammes "jet" étudiées ont une faible teneur en suies et sont stabilisées sur un brûleur original mis au point dans le cadre de ma thèse. Une réplique du brûleur existe au CORIA où les propriétés optiques des suies sont analysées après prélèvement. Des études sur les caractéristiques in situ des suies produites par les biocarburants se poursuivent dans le cadre d'un projet INTERREG IIIA intitulé "Les énergies et la pollution de l'air: la production, le transport et les impacts".

Dans le cadre du contrat de plan Etat Région, une collaboration scientifique s'est engagée avec l'équipe ANATRAC du laboratoire PhLAM de l'Université de Lille. Cette équipe est spécialisée dans l'analyse de surface par couplage de techniques laser (désorption laser et ionisation multiphotonique) avec la spectrométrie de masse. Nous nous sommes

associés dans le but d'étudier la composition chimique adsorbée à la surface de particules de suies prélevées à différents stades de la combustion et dans différentes flammes.

Les objectifs généraux de la thèse concernent donc l'impact des carburants sur les caractéristiques des suies (propriétés optiques, fraction volumique de suies, identification des précurseurs de suies). Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les propriétés des suies et les méthodes de caractérisation de ces particules dans les flammes. Une attention particulière a été portée sur les informations concernant les propriétés optiques des suies.

Le second chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental. Au cours de ce travail, un brûleur de laboratoire capable d'enflammer tous types d'hydrocarbures gazeux ou liquides a été développé. Les différents fuels sont injectés au sein d'une flamme plate stabilisée sur un brûleur axisymétrique. Ce brûleur est destiné à fournir des données expérimentales par diagnostic laser (fraction volumique, indice de réfraction de suies, concentration des HAP). Les suies produites dans ces flammes peuvent également être collectées sur l'axe du brûleur à différentes hauteurs en vue d'analyses ex-situ portant sur la nature des HAP adsorbés. Les analyses par diagnostic laser reposent sur un couplage entre la technique d'Incandescence Induite par Laser (LII) et la mesure du temps de déclin d'une cavité optique (CRDS).

Une étude fondamentale de l'influence de l'énergie laser sur le phénomène LII a été effectuée dans le chapitre III dans lequel l'évolution du volume d'émission du signal LII est analysé spatialement et temporellement. Cette étude a été effectuée en utilisant différentes densités d'énergie laser et deux types de faisceaux laser (distribution spatiale gaussienne ou type créneau). Ce phénomène, appelé "effets de bord", a également été comparé de manière originale selon deux types de détection : la détection classique à angle droit et la détection à contre sens de la propagation du faisceau laser (rétro-LII).

Le chapitre IV est consacré à une étude expérimentale des propriétés optiques des suies. Nous proposons une méthode de détermination de l'évolution de la fonction d'indice de réfraction $E(m)$ par comparaison des signaux LII obtenus en utilisant des longueurs d'onde

d'excitation différentes. Une validation de la méthode est effectuée par comparaison avec des mesures d'extinction obtenues par mesure du temps de déclin d'une cavité optique (CRDS).

La structure des flammes "jet" supports a été étudiée dans le chapitre V par couplage de l'Incandescence Induite par Laser des suies et de la Fluorescence Induite par Laser des HAP à 532 nm (LII / LIF). La calibration des fractions volumiques de suies est effectuée par mesure du temps de vie d'une cavité optique à 1064 nm. Des cartographies suies / HAP sont ainsi obtenues dans une flamme de diffusion de méthane et dans deux flammes de prémélange acétylène / air de richesse 2,9 et 3,5. Une méthode novatrice de mesure de vitesse dans les flammes fuligineuses est également proposée. Le potentiel du dispositif d'analyse de la phase adsorbée sur les particules de suies est présenté.

Chapitre I : Etude des suies dans les flammes

Une flamme est le résultat d'un couplage entre des processus chimiques produisant de la chaleur et des espèces réactives et des processus physiques de transport de matière et de transferts de chaleur. On peut donc considérer le feu comme un processus aéro-thermo-chimique. Les nombreuses réactions chimiques qui ont lieu sont notamment des réactions d'oxydation produisant des radicaux mais également des molécules stables.

La combustion d'un hydrocarbure introduit dans les conditions stoechiométriques avec le comburant, dans un cas idéal, conduit principalement à la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Néanmoins, les conditions de combustion ne sont jamais idéales et divers polluants sont émis par les foyers de combustion (CO, NO_x, hydrocarbures imbrûlés, suies...). Les suies sont des particules carbonées qui apparaissent dans des conditions de forte richesse en hydrocarbures et lorsque la température est suffisamment élevée. La formation des suies se manifeste dans une flamme par l'apparition d'un panache lumineux jaune dû à leur rayonnement. On parle alors de **flammes fuligineuses** (1549 ; lat. imp. *Fuliginosus*, de *fuligo* « suies »). Nous utilisons également l'expression « flamme suitée ».

Une combustion incomplète est également la source d'autres émissions polluantes telles que les hydrocarbures imbrûlés insaturés (1-3 butadiène...), les aromatiques (benzène) ou les aldéhydes (formaldéhydes, benzaldéhydes ...). Ces espèces participent à la formation des **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** dont le caractère nocif peut être augmenté par la présence de groupements fonctionnels azotés (nitro-HAP).

Les sources d'émission des suies peuvent être naturelles (incendies, éruption volcanique...) ou anthropiques (transport, déchets de la combustion...). Les moteurs diesel et les moteurs d'avion sont les principaux responsables du rejet de suie dans l'atmosphère. La présence de filtre à particules sur les échappements des voitures diesel a permis de diminuer les rejets de particules mais leur efficacité est très faible pour les plus petites particules de granulométrie inframicronique (microsuies). Ce sont les plus dangereuses pour la santé humaine car elles pénètrent facilement dans les alvéoles pulmonaires. Par ailleurs, elles contaminent également les plus hautes couches de l'atmosphère et sont donc responsables d'une pollution globale. Le tableau I.1 donne l'évolution des normes européennes imposées

aux constructeurs pour les moteurs essence et diesel depuis 1993. La norme actuelle est de 0,025 gramme de suies par kilomètre parcouru. A échéance 2010, la norme Euro V prévoit une limitation de 5 mg de suie par kilomètre parcouru. Les limites imposées pour les autres polluants sont également indiquées à titre indicatif dans ce tableau (normes Euro I à IV).

Norme	ESSENCE				DIESEL			
	CO	HC	NOx	HC+NOx	CO	NOx	HC+NOx	Particules
Euro I (1993)	2.72	-	-	0.97	2.72	-	0.97	0.140
Euro II (1996)	2.20	-	-	0.50	1.00	-	0.90	0.100
Euro III (2000)	2.30	0.20	0.15	-	0.64	0.50	0.56	0.050
Euro IV (2005)	1.00	0.10	0.08	-	0.50	0.25	0.30	0.025

Tableau I.1. Normes européennes pour les polluants issus du trafic automobile (g/km parcouru)

L'étude bibliographique proposée dans ce chapitre est réalisée suivant quatre axes directeurs. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de formation de suies proposés dans la littérature. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux méthodes de détection et de caractérisation des suies dans les flammes en terme de morphologie et de concentration. Les propriétés optiques des suies qui sont des paramètres essentiels pour atteindre des données quantitatives sont traitées dans la troisième partie. Les connaissances actuelles concernant l'Incandescence Induite par Laser (LII), principale méthode d'analyse utilisée au cours de ce travail, sont exposées dans la dernière partie du chapitre.

I.1 Mécanisme de formation des suies

Les principales étapes du processus de formation des suies sont décrites dans ce paragraphe. Le mécanisme de formation des suies généralement admis est globalement représenté en figure I.1. Il s'agit d'un mécanisme séquentiel qui peut être divisé en quatre étapes: **nucléation, croissance surfacique, coagulation et agglomération** ([Bockhorn, 1994] [Richter, 2000]). Dans le cas des flammes pauvres en oxygène, il existe dans la zone réactionnelle des hydrocarbures imbrûlés dont la décomposition conduit à la formation de radicaux responsables de la formation des HAP. La dimension des premiers nucléis est de l'ordre de 1 à 2 nm et la dimension des sphérules atteint plusieurs dizaines de nanomètres [Minutolo, 1998]. Ce processus est reconnu même si de nombreuses questions sont encore en suspens, comme le passage d'un système moléculaire à un système particulaire. La conversion d'une molécule d'hydrocarbure contenant quelques atomes de carbone en un matériau carboné

en contenant des millions est un processus extrêmement complexe. De nombreuses recherches ont été entreprises pour obtenir une connaissance détaillée des différents processus qui permettent de passer des molécules hydrocarbonées aux particules solides de suies. Divers facteurs influencent directement le processus de formation des suies tels que la température, la pression, la nature du combustible ou les conditions de combustion (richesse, dilution...). Cependant, il n'existe pas encore, à l'heure actuelle, de modèle capable de prédire fidèlement ce phénomène dans une large gamme de conditions expérimentales et encore moins d'expliquer la structure des particules en fonction des conditions de formation.

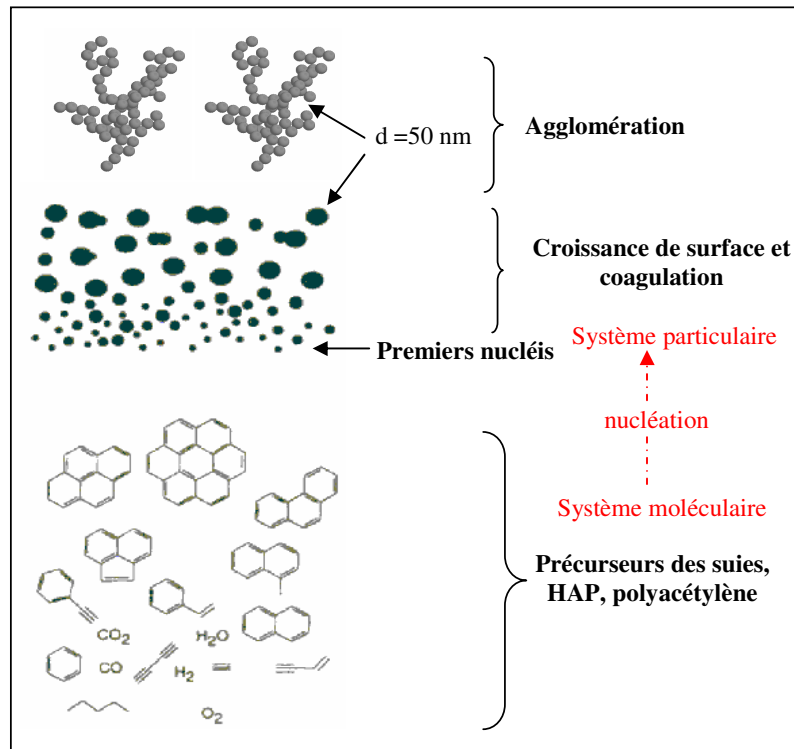


Figure I.1. Mécanisme général de formation des suies [Bockhorn, 1994]

D'un point de vue macroscopique, les suies présentent 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 **sphérules**. Ces sphérules sont elles mêmes constituées de **crystallites** (figure I.2). L'association désordonnée de quelques centaines de ces cristallites confère aux suies une structure appelée **turbo-stratique** ([Heywood, 1988]). La dimension des agrégats de suies est de l'ordre du micromètre alors que celle des particules de suies est de quelques dizaines de nanomètres. La formule chimique actuellement admise pour les suies issues de moteurs diesel est $CH_{0,27}O_{0,22}N_{0,01}$ ([Heywood, 1988]).

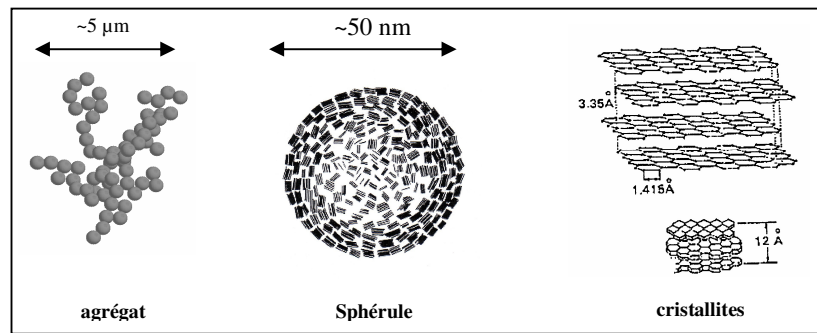


Figure I.2. Structure et morphologie des suies

D'un point de vue microscopique, les suies sont formées à plus de 90 % de carbone hybridé sp^2 . Elles contiennent également d'autres groupements chimiques tels que OH, COOH, CO, groupements azotés, groupement carbonés aliphatiques ou oléfiniques. Des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sont également adsorbés sur leur surface ([Oktem, 2005]). Popovitcheva et al. donnent une étude des caractéristiques physicochimiques des suies issues d'une chambre de combustion d'une turbine à gaz [Popovitcheva, 2000]. Le combustible étudié est un mélange propane (90%)-butane (10%) et les analyses ex situ ont notamment été effectuées par microscopie électronique à transmission (TEM), mais également par spectrométrie Raman et Auger et par adsorption BET. Il ressort de cette étude que des groupements CH, CO et OH sont présents dans la suie et que l'oxygène se retrouve en faible quantité (<5%) sur une épaisseur de 20 nm. La valeur de l'aire spécifique obtenue par la méthode BET varie de 50 à 100 m^2/g et le volume microporeux est de 0,04 cm^3/g .

I.1.1 Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

La notion d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques recouvre des milliers de molécules possibles, il est donc difficile de décrire exhaustivement les structures moléculaires correspondant à ces composés chimiques. La brique de base constituant ces espèces est le noyau aromatique. La plupart des HAP comportent 3 à 6 cycles, ce qui correspond à des molécules comportant de 14 à 24 atomes de carbone (entre 150 et 300 uma (unité de masse atomique)). Les HAP sont toujours émis sous forme de mélange gazeux, avec des proportions liées à la composition initiale du combustible et des conditions de combustion. Face à cette multitude d'espèces, les scientifiques se sont focalisés sur 16 HAP particuliers dont les effets nocifs sont connus ou qui sont retrouvés le plus souvent dans les situations de pollution. La structure chimique de ces principaux HAP est décrite dans le tableau I.2.



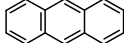
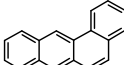
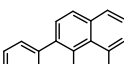
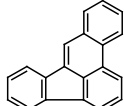
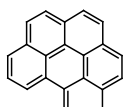
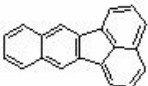
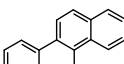
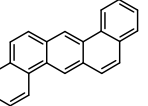
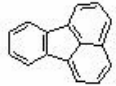
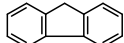
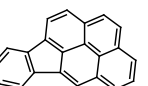



Molécule	Formule brute	Formule développée
Acénaphène	$C_{12}H_{10}$	
Acénaphtylène	$C_{12}H_8$	
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	
Benzo(a)anthracène	$C_{18}H_{12}$	
Benzo(a)pyrène	$C_{20}H_{12}$	
Benzo(b)fluoranthène	$C_{20}H_{12}$	
Benzo(g,h,i)perylène	$C_{22}H_{12}$	
Benzo(k)fluoranthène	$C_{20}H_{12}$	
Chrysène	$C_{18}H_{12}$	
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.2 : Structure chimique des 16 HAP reconnus les plus nocifs

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, 1981]. Les recherches sur la formation des HAP ont commencé dans les années 60 ([Homann, 1967] [Tompkins, 1969]) et sont encore nombreuses actuellement car la complexité des molécules rend l'identification des réactions très délicate. Généralement, la détection des HAP est réalisée dans des flammes de richesse relativement faible par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Les fortes richesses sont pratiquement impossibles à étudier à cause de l'encrassement des sondes de prélèvement de faible dimension utilisées. Les analyses par fluorescence induite par laser offrent alors des possibilités intéressantes [Beretta, 1985], [Vander Wal, 1997].

La première étape clé dans l'histoire de la formation des suies est la dégradation progressive du combustible en des composés à faible rapport H/C tels que l'acétylène C_2H_2 et les radicaux éthylnes $C_2H\cdot$. Ces espèces conduisent à la formation des premiers cycles aromatiques via le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction Condensation Acetylene) [Frenklach, 1984]. Dans ce mécanisme, deux processus sont importants : l'addition d'une molécule de type acétylénique et l'arrachement d'un atome d'hydrogène. L'addition de l'acétylène sur le radical lors de la première étape crée une espèce chimiquement instable qui peut se stabiliser par cyclisation, ce qui implique l'arrachement d'un hydrogène. Ensuite, le processus peut continuer sur le même principe, ce qui conduit aux hydrocarbures aromatiques plus lourds (figure I.3).

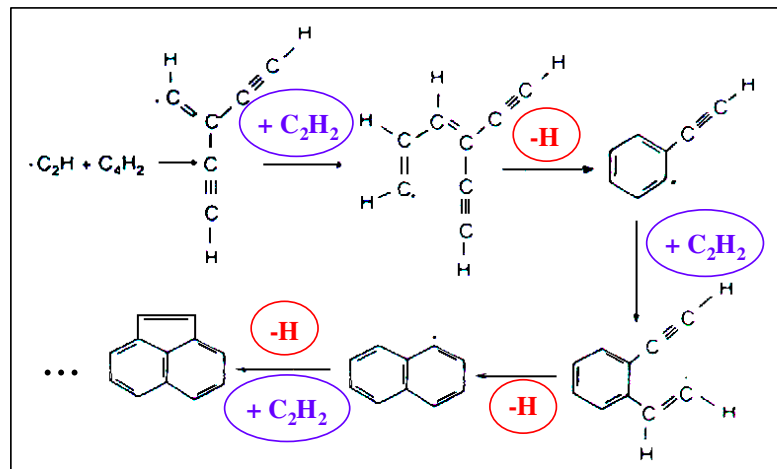


Figure I.3. Mécanisme de cyclisation par le mécanisme HACA [Frenklach, 1984]

Certaines études sur la formation des HAP dans des flammes de méthane ou d'éthylène ont permis de constater que le mécanisme HACA ne permettait pas de rendre compte de la quantité totale de HAP formés. D'autres mécanismes de formation des HAP ont donc également été invoqués :

- Voie radicalaire : voie en C_3 basée sur la recombinaison des radicaux propargyl C_3H_3 [Miller, 1989] et voie en C_5 avec passage par un cycle à cinq carbones (radical cyclopentadienyl [Böhm, 2000]). Ces deux hypothèses sont plausibles car les deux radicaux invoqués sont suffisamment stables dans les flammes.
- Mécanisme de croissance par réaction entre HAP radicalaire et moléculaire (figure I.4) [D'Anna, 2004]. Dans ce mécanisme, la séquence commence par l'arrachement d'un hydrogène à un HAP ce qui conduit au radical aromatique correspondant. Il y a ensuite fusion avec un HAP moléculaire à travers une réaction radical-molécule. Le processus se poursuit ensuite pour former les HAP de plus forte masse. Ce mécanisme a permis de modéliser la formation des premières particules nanométriques (taille et fraction volumique) dans une flamme de diffusion d'éthylène.

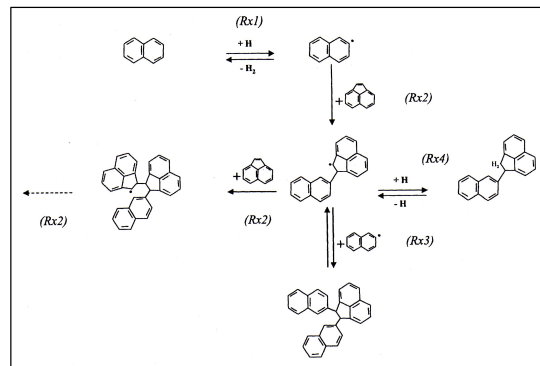


Figure I.4. Mécanisme de croissance des HAP par réaction radical-molécule [D'Anna, 2004]

- La voie ionique : les HAP chargés ont été observés expérimentalement sur une large gamme de masse (jusqu'à 2000 uma) mais leur concentration ne varie pas beaucoup, contrairement aux HAP neutres (excepté pour les ions HAP^+ de faible masse). Leur implication dans la formation des suies semble donc limitée [Fialkov, 2001]. La croissance des ions HAP^+ est plus rapide que celle des HAP neutres, à cause des constantes de vitesse plus élevées dans le cas de réactions ion-molécule.

Les différents modèles de formation des suies doivent forcément prendre en compte les différentes voies de formation des HAP afin de reproduire le plus fidèlement les résultats expérimentaux fournis dans la littérature. Dans les prochaines parties de ce chapitre, nous

décrivons brièvement les étapes ultérieures du mécanisme de formation des suies, c'est à dire la nucléation des particules, la croissance de surface et la coagulation/agglomération.

I.1.2 Nucléation des particules

La plupart des HAP formés dans la flamme ont une durée de vie relativement courte car ils sont rapidement consommés chimiquement pour former des molécules de plus grande taille qui correspondent aux nucléi (ou particules naissantes). Les plus petites particules détectables dans les flammes ont un diamètre de l'ordre du nanomètre et une masse atomique de l'ordre de 1000 à 2000 uma [Richter, 2000]. La phase de nucléation suppose que l'on forme des hydrocarbures tridimensionnels, la présence de groupements fonctionnels latéraux rendant possible la réaction avec d'autres molécules, en particulier avec d'autres HAP. On peut distinguer deux étapes au cours de la nucléation [Fialkov, 1997]:

I.1.2.1 Formation de cristallites par coagulation des HAP

Les HAP commencent à coaguler après avoir atteint une certaine dimension et lorsque leur concentration devient suffisante. Le complexe formé par quelques macromolécules de HAP est appelé cristallite. Les cristallites apparaissent au tout début de la zone lumineuse jaune des flammes. Les forces de type Van der Waals ne semblent pas suffisantes pour assurer à elles seules la cohésion des HAP entre eux. On suppose donc qu'un processus irréversible existe. Par exemple, l'oxydation ou la destruction thermique aux hautes températures peut créer des sites chimiquement réactifs. Des liaisons chimiques sont donc associées aux forces de Van der Waals pour maintenir les HAP entres eux. A ce stade, le complexe HAP est supposé avoir une structure plutôt friable [Fialkov, 1997].

I.1.2.2 Agglomération des cristallites

La combinaison de quelques cristallites (2-4 avec une masse moyenne de 5000 amu) conduit à une brusque variation de masse, jusqu'à 10 000 à 20 000 amu (dimension d'environ 3 nm), et correspond à une diminution du nombre de particules. La connexion entre cristallites est faible, ce qui signifie qu'ils sont mobiles les uns par rapport aux autres. Ainsi, l'association de cristallites est généralement amorphe. A ce stade, le matériau formé a les propriétés de l'état liquide ou semi-liquide et a une forme sphérique [Fialkov, 1997]. Notons également que certains auteurs supposent que le mécanisme de formation des suies doit prendre en compte

différents chemins réactionnels et que le nucleus de formation des suies peut être une espèce ionique [Calcote, 2001]. Cette dernière hypothèse est cependant largement débattue dans la littérature ([Hall-Roberts, 2000] [Doherty, 2001]).

I.1.3 Croissance de surface

La phase de nucléation conduit à un grand nombre de particules, mais qui représente moins de 20 % de la quantité totale de carbone formée dans une flamme fuligineuse. Il faut donc une étape qui rende compte de l'augmentation de masse des particules. Cette étape, appelée croissance de surface s'effectue par des réactions hétérogènes avec le milieu gazeux entourant la particule, les molécules constitutives de la phase gazeuse étant essentiellement des espèces hydrocarbonées. Au cours de cette étape, le nombre de particules est maintenu constant mais leur diamètre augmente. La fraction volumique augmente également par voie de conséquence. Le mécanisme chimique est une addition radicalaire de petites molécules gazeuses à la surface des particules solides. Il est généralement admis que la molécule qui contribue le plus à la croissance de surface est l'acétylène, mais le benzène et les HAP peuvent également jouer un rôle.

On admet généralement une loi cinétique du premier ordre pour décrire l'étape de croissance de surface (Equation I.1). Les valeurs de la constante de croissance de surface sont souvent comprises entre 30 s^{-1} et 500 s^{-1} [D'Alessio, 2000]. Pour des hydrocarbures relativement lourds étudiés en tube à choc (n-hexadécane, méthylnaphtalène), la valeur de la constante de croissance de surface peut dépasser 4000 s^{-1} [Douce, 2001] :

$$\frac{df_v}{dt} = k_s.(f_v^\infty - f_v) \quad (\text{Equation I.1})$$

Avec : f_v^∞ : fraction volumique maximale

k_s : constante de croissance de surface

I.1.4 Coagulation et agglomération.

Une forte diminution du nombre de particules est observée après la phase de nucléation. Ceci est le résultat des collisions subies par les particules. Cette étape est appelée coagulation, car les particules qui entrent en collision les unes avec les autres fusionnent pour former des particules plus grosses. Dans ce cas, la fraction volumique n'est pas modifiée,

l'augmentation du diamètre étant compensée par une diminution du nombre de particules. Ce processus est observé lorsque les suies sont jeunes car la croissance de surface est importante et la structure interne des suies est encore mal définie.

Avec le temps, la structure cristalline des particules s'affine (linéarisation et graphitisation) et les particules perdent leurs propriétés semi-liquides [Fialkov, 1997]. Les collisions entre particules ne conduisent plus à une fusion totale mais à une agglutination. Cette étape est nommée agglomération et constitue la dernière étape dans le processus de formation des suies. Les agrégats peuvent contenir quelques centaines de sphérules. Ces deux processus sont purement physiques donc ils influencent peu le rendement en suies. La transition entre coagulation et agglomération se fait lorsque la taille des sphérules atteint quelques dizaines de nanomètres.

Dans certaines conditions, il est possible d'observer une diminution de la quantité de suie liée à un phénomène d'oxydation. Les principaux agents d'oxydation sont l'oxygène, l'eau, le dioxyde de carbone, le radical hydroxyle et les oxydes d'azote. Stanmore propose une synthèse des principales réactions d'oxydation des suies [Stanmore, 2001].

I.2 Caractérisation des suies dans les flammes

Nous présentons dans ce paragraphe les principales méthodes actuellement utilisées en vue de caractériser les particules de suies dans des flammes. Ces méthodes peuvent être *ex situ* par prélèvement ou *in situ* par méthodes optiques et notamment par diagnostic laser. 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 thermique des suies (Incandescence Induite par Laser, pyrométrie).

I.2.1 Analyse de la morphologie des suies

Au cours des dernières années, les clichés par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) ont permis d'obtenir des informations plus détaillées sur la morphologie des suies. Cette technique consiste à analyser les particules de suies, prélevées dans la flamme, à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM). 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, c'est-à-dire le moins intrusif possible [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, le nombre de particules par agrégat ou la distribution granulométrique.

I.2.1.1 Distribution granulométrique des particules de suies

Les analyses des clichés de microscopie électronique ont révélé que la distribution en taille des particules de suies suit une distribution granulométrique souvent représentée par une fonction log-normale. La distribution granulométrique dans les flammes peut également être déterminée de manière originale grâce à une nouvelle méthode connue sous l'acronyme DMA (Differential Mobility Analyser). Cette méthode permet d'obtenir les distributions en taille et en charge des particules de suies dans des flammes fuligineuses (figure I.5).

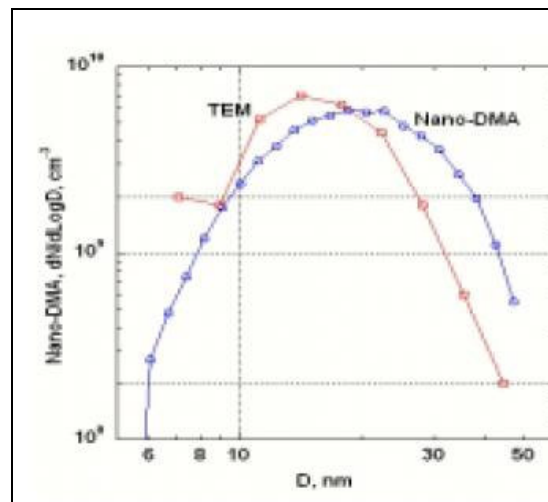


Figure I.5. Comparaison entre les distributions granulométriques obtenues par TEM et DMA [Manzello, 2005]

Maricq a ainsi mis en évidence une distribution granulométrique bimodale dans une flamme éthylène/air prémélangée de richesse 2,06 [Maricq, 2004]. Le premier mode (asymétrique) correspond aux nanoparticules de diamètre inférieur à 3 nm. L'intensité de ce mode persiste avec la hauteur d'analyse ce qui prouve qu'il correspond à un continuum de

formation de nouvelles particules. Le second mode a une forme lognormale. Son intensité décroît avec la hauteur d'analyse et le pic se décale vers les plus grands diamètres à cause des phénomènes de coagulation et de croissance de surface. Les analyses par DMA mettent également en évidence que les nanoparticules de suies sont neutres ce qui montre que les ions n'agissent pas comme nuclei de la formation des suies. Par contre, environ 30 % des suies matures formées sont électriquement chargées, principalement avec une unique charge positive ou négative par particule [Maricq, 2004].

La détermination de la distribution en taille peut également être effectuée en utilisant des impacteurs à plusieurs étages [Marjamaki, 2000] ou les analyseurs SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) [Harris, 2001]. Cependant, ces instruments de mesure des diamètres ne peuvent être utilisés que pour des particules de dimension supérieure à 10 nm à cause de la sensibilité de mesure des appareils. Ils sont le plus généralement utilisés pour quantifier la répartition granulométrique des particules à l'échappement des moteurs par prélèvement.

I.2.1.2 Analyse de la dimension fractale

L'aspect final des suies est souvent sous forme d'agrégats décrits par une structure fractale. Les différents paramètres permettant de caractériser un agrégat sont le nombre de particules par agrégat (N_p), le rayon de giration (R_g) et la dimension fractale (D_f). Ces paramètres sont liés par la relation I.2 ([Jullien, 1987] [Van-Hulle, 2002]):

$$N_p = k_f \cdot \left(\frac{R_g}{d_p}\right)^{D_f} \quad (\text{Equation I.2})$$

Avec : N_p : nombre de particules par agrégat
 k_f : préfacteur fractal
 d_p : diamètre d'une particule sphérique primaire composant l'agrégat
 R_g : rayon de giration
 D_f : dimension fractale

Le rayon de giration est calculé par l'intermédiaire de la formule :

$$R_g^2 = \frac{1}{N_p} \sum_i r_i^2 \quad (\text{Equation I.3})$$

Pour des suies issues de flammes de laboratoire, le rayon des sphérules est généralement compris entre 10 et 60 nm, N_p varie de 100 à 500 particules et D_f varie entre 1,5 et 1,9 [Sorensen, 1996]. Pour des suies formées lors des incendies, le nombre de particules par agrégat devient plus important et peut atteindre $N_p = 2000$ particules. L'analyse de suies formées dans des flammes méthane/air et méthane/O₂ (50%)/N₂ (50%) montre que le nombre de sphérules est respectivement $N_p = 16$ et $N_p = 32$ [Lee, 2000]. Les valeurs de la dimension fractale obtenue sur ces échantillons sont très proches ($D_f = 1,64$ et $1,65$ respectivement). Ces valeurs, obtenues par analyse d'un échantillon d'une centaine d'agrégats, reflètent l'aspect très divisé des agrégats de suies.

I.2.1.3 Analyse de la nanostructure des suies

Les particules récoltées peuvent aussi être analysées par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) ([Shaddix, 2005], [Vander Wal, 2003a,b]). Cette dernière technique présente l'avantage de fournir des informations sur la nanostructure des suies. La nanostructure reflète le degré d'ordre atomique manifesté par les segments des couches graphitiques et leur orientation physique les uns vis à vis des autres (segments courts ou non, orientés ou non). La structure de la suie peut être graphitique, courbée ou amorphe. Elle est dépendante du type de combustible ainsi que des conditions de combustion.

Shaddix et al. ont récemment étudié la structure de suies issues de flammes laminaires d'éthylène et des suies issues de la combustion turbulente de kérosène JP-8 [Shaddix, 2005]. Un exemple de cliché est présenté en figure I.6 et les résultats sont synthétisés dans le tableau I.3.

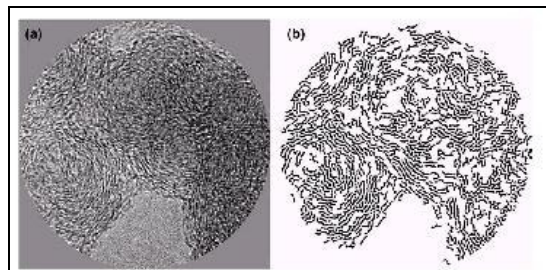


Figure I.6. Exemple de cliché HRTEM [Shaddix, 2005]

combustible	Hauteur au dessus du brûleur	Distance inter-réticulaire
C ₂ H ₄	HAB = 5 cm	3,52 Å
	HAB = 21 cm	3,47 Å
kérosène		3,55 Å

Tableau I.3. Influence du combustible sur la distance entre les plans graphitiques

Pour les suies issues de la flamme d'éthylène, la distance entre les plans graphitiques diminue avec le temps de séjour. Pour les suies issues de la combustion du kérosène, l'espace entre les plans graphitiques est légèrement supérieur aux valeurs obtenues pour les suies formées lors de la combustion de l'éthylène. Il est connu que la masse volumique des suies dépend de la nature du combustible initial ($1,7 < \rho_s < 2 \text{ g/cm}^3$). Ceci est dû à la différence observée dans la mesure des distances inter-réticulaires entre les combustibles. Dans tous les cas, l'espace entre les plans graphitiques formant les particules de suie est plus grand que dans le graphite ($3,35 \text{ \AA}$). La masse volumique des particules de suies est donc toujours inférieure à celle du graphite qui est de $2,25 \text{ g/cm}^3$.

L'influence des conditions de pyrolyse (température, nature de l'hydrocarbure) sur la nanostructure des suies a également été étudiée par microscopie électronique à transmission à haute résolution [Vander Wal, 2003a]. A 1250°C , tous les hydrocarbures étudiés conduisent à des suies amorphes, avec des segments courts et désorientés. En augmentant la température (1650°C), la structure graphitique s'affine et les plans graphitiques se courbent les uns par rapport aux autres.

La même équipe s'est également intéressée à l'influence de la nanostructure initiale sur les propriétés d'oxydation des suies [Vander Wal, 2003b]. Les résultats montrent que l'oxydation des suies est favorisé par un degré de courbure important.

I.2.2 Méthodes de détermination de la quantité de suies

Les suies sont des particules insédimentables, c'est-à-dire qu'elles peuvent parcourir de longues distances sous l'action du vent. En effet, leur faible dimension confère à ces particules une vitesse de chute négligeable. La plus simple manière pour caractériser quantitativement un aérosol de suies consiste à considérer la concentration massique, c'est-à-dire la masse de suies présente par unité de volume de gaz (M_s en kg/m^3). Une autre description de l'aérosol peut être faite en considérant la fraction volumique f_v (m^3 de suies / m^3 de gaz). Cette définition est plus couramment utilisée dans le cas des flammes fuligineuses. La connaissance de la masse volumique des suies ρ_s permet de relier les concentrations massiques et volumiques. Cependant, la masse volumique des suies est directement influencée par divers paramètres dont la nature du combustible initial et les

conditions de combustion. La fraction volumique est liée au diamètre et au nombre de particules. En considérant une géométrie sphérique, la fraction volumique s'écrit :

$$f_v = \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot r^3 \quad (\text{Equation I.4})$$

avec N : nombre de particules par unité de volume de gaz

r : rayon des particules de suie

Comme nous l'avons vu, la taille des particules suit une répartition granulométrique qui est généralement représentée par une distribution log-normale. Le diamètre moyen des suies est donc dans la plupart des cas utilisé. Pour fixer un ordre de grandeur, en considérant une fraction volumique de 0,1 ppm (10^{-7} m³ de suies par m³ de gaz) et un diamètre de particules de 30 nm, le nombre de particule N est de l'ordre de 1 million de milliard (N = 10^{15} particules/m³).

I.2.2.1 Gravimétrie et pycnométrie

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

$$M_s = \frac{m_s}{V} \cdot \frac{T_0}{T_s} \quad (\text{Equation I.5})$$

avec M_s : concentration massique de suies

T_0 : température ambiante

T_s : température à l'entrée de la sonde

V : volume de gaz échantillonné

On peut déterminer la masse volumique 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 masse volumique des suies. Choi et al. reportent une masse volumique $\rho_s = 1,74$ g/cm³ pour des suies issues de la combustion de l'acétylène [Choi, 1995]. La fraction volumique est ensuite calculée grâce à l'équation I.6:

$$f_v = \frac{M_s}{\rho_s} \quad (\text{Equation I.6})$$

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 les propriétés optiques des suies en couplant des mesures de fraction volumique par extinction et gravimétrie [Choi, 1995].

I.2.2.2 Extinction

L'extinction est une technique optique permettant de déterminer la concentration absolue d'une espèce. L'atténuation de l'intensité du laser dans une flamme résulte de la contribution de deux phénomènes : l'absorption mais aussi la diffusion. On parle alors d'extinction et :

$$K_{\text{ext}} = K_{\text{abs}} + K_{\text{diff}} \quad (\text{Equation I.7})$$

avec K_{ext} : coefficient d'extinction
 K_{abs} : coefficient d'absorption
 K_{diff} : coefficient de diffusion

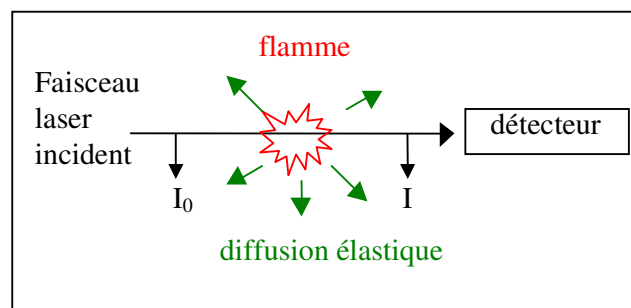


Figure I.7. Schéma de l'interaction laser-flamme

Lorsque la technique d'absorption est appliquée au dosage de molécules, on excite une transition électronique particulière de la molécule et on mesure l'extinction du faisceau laser au cours de sa traversée dans le milieu absorbant. En ce qui concerne les suies, elles sont caractérisées par un spectre d'absorption très large et la méthode est donc applicable de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Pour des particules petites, on considère que K_{diff} est négligeable et le coefficient d'extinction K_{ext} est obtenu à partir de la loi de Beer-Lambert (Equation I.8).

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\int_0^L K_{\text{ext}}(l).dl = -\frac{K_e}{\lambda} \cdot f_v \cdot L \quad (\text{Equation I.8})$$

avec I_0 : intensité du signal laser avant le milieu absorbant

I : intensité du signal laser après le milieu absorbant

L : longueur du milieu absorbant

$$K_e(\lambda) = 6.\pi.E(m)$$

$$E(m) = -\text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m + 2}\right) \quad m \text{ étant l'indice de réfraction fonction de la longueur d'onde}$$

On peut ainsi obtenir la fraction volumique absolue de suie par des mesures d'extinction avec un laser continu de type Argon (488 nm) ou Helium-Neon (632,8 nm) ([Choi, 1995][Lee, 2000]). 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]. Une bibliographie sur les propriétés optiques des suies est proposée au paragraphe I.2.3.

Les avantages de cette technique sont un coût relativement bas et une facilité de mise en place. Par contre, la sensibilité de la technique est faible (1 % d'atténuation au minimum) 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 géométrie du brûleur s'y prête. Enfin, les mesures peuvent être entachées d'erreurs à cause de l'absorption, de la diffusion ou de la fluorescence d'espèces présentes dans le volume de mesure.

Il est possible d'augmenter la sensibilité de cette technique en réalisant plusieurs passages du faisceau dans la flamme grâce à l'utilisation de miroirs très réfléchissants (Cavity Ring Down Spectroscopie) ce qui augmente la longueur d'absorption. Nous avons utilisé cette dernière technique pour calibrer les cartographies de fraction volumique de suies obtenues dans ce travail. Cette technique est décrite au paragraphe I.2.2.4.

I.2.2.3 Combinaison de l'extinction et de la diffusion élastique

La diffusion élastique est un processus issu de l'interaction entre le faisceau lumineux et les molécules ou les petites particules. Il conduit à une diffusion de photons de même longueur d'onde que le faisceau laser. On parle de diffusion Rayleigh pour les particules dont le paramètre de taille a est petit devant 1 :

$$a = \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{\lambda} < 1 \quad (\text{Equation I.9})$$

Avec : r : rayon de la particule

λ : longueur d'onde du laser

La diffusion élastique d'un faisceau laser, 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, il existe une relation entre le signal de diffusion élastique S_{de} et le diamètre des particules :

$$S_{de} \propto \frac{F(m)}{\lambda_{ex}^4} \cdot N_p \cdot \int_0^{\infty} P(r) \cdot d_p^6 \cdot dr \quad (\text{Equation I.10})$$

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

$$F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m + 2} \right|^2$$

λ_{ex} : longueur d'onde d'excitation

d_p : diamètre de la particule

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

$$N_p = N_a \cdot n_m \quad (\text{Equation I.11})$$

avec n_m : nombre de monomères dans un agrégat

N_a : nombre d'agrégats par unité de volume

Dans ce cas, le signal de diffusion est corrigé selon l'équation I.12 [De Iuliis, 1998] :

$$S_{de} \propto \frac{F'(m)}{\lambda_{ex}^4} \cdot N_a \cdot n_m^2 \int_0^{\infty} P(r) \cdot d_p^6 \cdot dr \quad (\text{Equation I.12})$$

avec $F'(m)$: 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 que l'utilisation de la diffusion de Mie plutôt que de la théorie Rayleigh ne mène pas à une grande différence de taille de particules. Les écarts sont du même ordre de grandeur que ceux dus à l'incertitude sur l'indice de réfraction.

On peut obtenir des informations supplémentaires sur les suies en couplant la diffusion à l'extinction. L'exploitation de ce couplage sera cependant différente selon la théorie 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 :

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

$$N_p \propto \frac{K_{ext}^2}{S_{de}} \propto \frac{S_{de}}{d_p^6} \propto \frac{K_{ext}}{d_p^3} \quad (\text{Equation I.14})$$

- 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 :

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

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

$$N_p = \frac{12 \cdot f_v}{\pi \cdot D_{63}^2} \quad (\text{Equation I.16})$$

Le couplage entre l'extinction et la diffusion élastique peut également permettre d'obtenir une valeur de l'indice de réfraction des suies $m=n-ik$ [Van Hulle, 2002].

I.2.2.4 Mesure du temps de déclin d'une cavité optique (CRDS)

La mesure du 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 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, de la diffusion et de l'absorption des espèces dans le milieu : gaz ou suie. Son analyse permet de remonter au coefficient d'extinction avec une extrême sensibilité, bien que la diffusion soit négligée comme dans le cas des mesures par extinction simple passage.

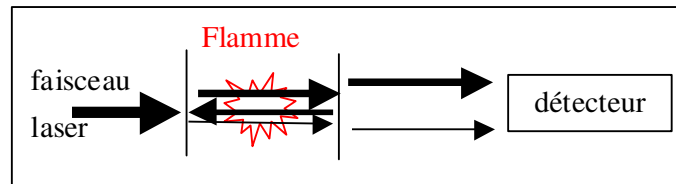


Figure I.8. Schéma du CRDS

L'évolution temporelle du signal peut être décrite par une décroissance exponentielle de temps de vie τ (cf. Annexe A1) :

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

avec I_0 : intensité du signal au temps $t=0$
 τ : temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité

$$\tau = \frac{d}{c \cdot (1 - R + K_{ext} \cdot L)} \quad (\text{Equation I.18})$$

avec d : distance entre les miroirs
 R : coefficient de réflexion des miroirs
 c : vitesse de la lumière
 K_{ext} : coefficient d'extinction
 L : longueur du milieu absorbant

La mesure du temps de vie τ permet de déduire $k_{\text{ext}} \cdot L$ 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 rovibronique 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 car les suies ont un spectre d'absorption large bande. La mesure du temps de vie permet d'accéder à la fraction volumique des suies par la relation :

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

Cette technique 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, 1998b], [Vander Wal, 1999b]) et plus récemment Moreau Schoemaeker [Moreau Schoemaeker, 2002]. 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.2.3 Propriétés optiques des suies

Dans ce paragraphe, nous définissons les grandeurs relatives aux propriétés optiques des suies accessibles par l'expérience. L'influence de divers paramètres tels que la nature du combustible, la longueur d'onde ou la température sur les propriétés optiques des suies est exposée.

I.2.3.1 Définition des propriétés optiques des suies

Les propriétés optiques des suies sont reflétées par leur indice de réfraction complexe $m=n-ik$. Les valeurs de n et k sont difficilement accessibles par l'expérience. Néanmoins, il est possible d'accéder à la valeur d'autres paramètres caractéristiques de l'efficacité d'absorption des suies :

- la constante d'extinction des suies K_e (sans dimension)
- la fonction d'indice de réfraction $E(m)$ (sans dimension)
- le coefficient d'extinction spécifique massique σ_s (généralement exprimé en m^2/g).

Ces paramètres sont liés par les relations suivantes :

$$K_e = 6\pi \cdot E(m) = \sigma_s \cdot \rho_s \cdot \lambda \quad (\text{Equation I.20})$$

Avec ρ_s : masse volumique des suies

λ : longueur d'onde

Le lien entre la constante d'extinction K_e et la fonction d'indice de réfraction $E(m)$ est trivial mais il est nécessaire de prendre en compte la masse volumique des suies pour les relier au coefficient d'extinction spécifique massique σ_s . Pour des suies issues de la combustion de l'acétylène, on utilise $\rho_s = 1,74 \text{ g/cm}^3$ [Choi, 1995]. Il est possible d'accéder à la valeur de $E(m)$ (ou K_e), moyennant la connaissance des valeurs de n et k d'après:

$$E(m) = -\text{Im}\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right) = \frac{6.n.k}{(n^2-k^2+2)^2+4.n^2.k^2} \quad (\text{Equation I.21})$$

La valeur de l'indice de réfraction complexe des suies habituellement utilisée est issue des travaux de Dalzell et Sarofim : $m = 1,57 - 0,56i$ [Dalzell, 1969]. Cette valeur est recommandée dans la gamme spectrale visible [Smyth, 1996]. L'utilisation de ces données conduit à $K_e = 4,9$ et $E(m) = 0,259$.

I.2.3.2 Influence de la nature du combustible et de la longueur d'onde

La figure I.9 présente une synthèse des résultats obtenus par différents auteurs sur l'évolution de K_e avec la longueur d'onde. On remarque que la valeur de la constante d'extinction des suies K_e à une même longueur d'onde peut doubler en fonction du combustible utilisé. On remarque également que les propriétés optiques semblent relativement constantes entre 500 nm et 1 μm alors qu'une forte variation apparaît dans l'ultraviolet. La valeur maximale de K_e est observée vers 200 – 250 nm ([Dalzell, 1969] ; [Lee, 1981]).

Dans cette synthèse, deux auteurs proposent des équations décrivant la variation de la fonction $E(m)$ avec la longueur d'onde. Snelling et al. donnent une équation linéaire de variation de $E(m)$ avec la longueur d'onde établie dans une flamme de diffusion laminaire d'éthylène [Snelling, 2002].

$$E(m) = 0,26 + 0,052 \frac{\lambda - 577}{500} \quad (\lambda \text{ en nm}) \quad (\text{Equation I.22})$$

Krishnan et al. donnent une autre expression linéaire [Krishnan, 2000]:

$$E(m) = 0,232 + 1,2546 \cdot 10^{-4} \lambda \quad (\lambda \text{ en nm}) \quad (\text{Equation I.23})$$

L'évolution avec la longueur d'onde est similaire pour les deux équations proposées dans la gamme spectrale $\lambda = 500 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$. La plupart des données expérimentales récentes proviennent des travaux de Choi et collaborateurs. Cette équipe de recherche a développé un dispositif expérimental nommé LAOF (Large Agglomerate Optical Facility) permettant d'étudier les propriétés optiques des suies ([Choi, 1995], [Zhou, 1998]). La comparaison des mesures de fractions volumiques obtenues par extinction ($f_{v(e)}$) et gravimétrie ($f_{v(g)}$) permet d'accéder à la valeur de K_e ([Zhu, 2000], [Zhu, 2004]).

$$f_{v(e)} = -\lambda \frac{\ln \frac{I}{I_0}}{K_e \cdot L} \quad (\text{Equation I.24})$$

$$f_{v(g)} = \frac{m_s}{\rho_s \cdot V} \cdot \frac{T_0}{T_s} \quad (\text{Equation I.25})$$

Pour des suies issues de la combustion de C_2H_2 , la constante d'extinction K_e augmente avec la longueur d'onde alors que le phénomène inverse est observé pour des suies issues de la combustion de C_2H_4 [Zhu, 2000]. Les mesures sont effectuées à 632,8 nm et 856 nm. Les valeurs moyennes de la constante d'extinction sont $K_e = 8,5$ pour l'acétylène (soit $E(m) = 0,451$) et $K_e = 9,5$ pour l'éthylène. Pour le kérosène JP-8, il semble que la constante d'extinction K_e soit constante dans cette même gamme de longueur d'onde ($K_e = 9,9$).

Snelling et al. donnent une valeur de la fonction $E(m)$ à 1064 nm obtenue à partir de la comparaison de la décroissance temporelle LII obtenue à faible densité d'énergie avec la modélisation ($E(m) = 0,395$ soit $K_e=7,4$) [Snelling, 2004]. L'étude a été menée dans une flamme de diffusion laminaire d'éthylène. Cette valeur est inférieure de 20 % par rapport à celle proposée par le couplage extinction/gravimétrie sur le même combustible [Zhu, 2000].

Schnaiter et al. ont déterminé la valeur du coefficient d'absorption spécifique massique σ_s des suies issues de moteur diesel et essence entre 450 nm et 650 nm [Schnaiter, 2003]. A 450 nm, les valeurs de σ_s obtenues sont de $10,6 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le diesel et $5,7 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'essence. Les valeurs de K_e sont donc respectivement de 8,3 et 4,4 pour les deux carburants considérés en supposant une masse volumique des suies de $1,74 \text{ g}/\text{cm}^3$.

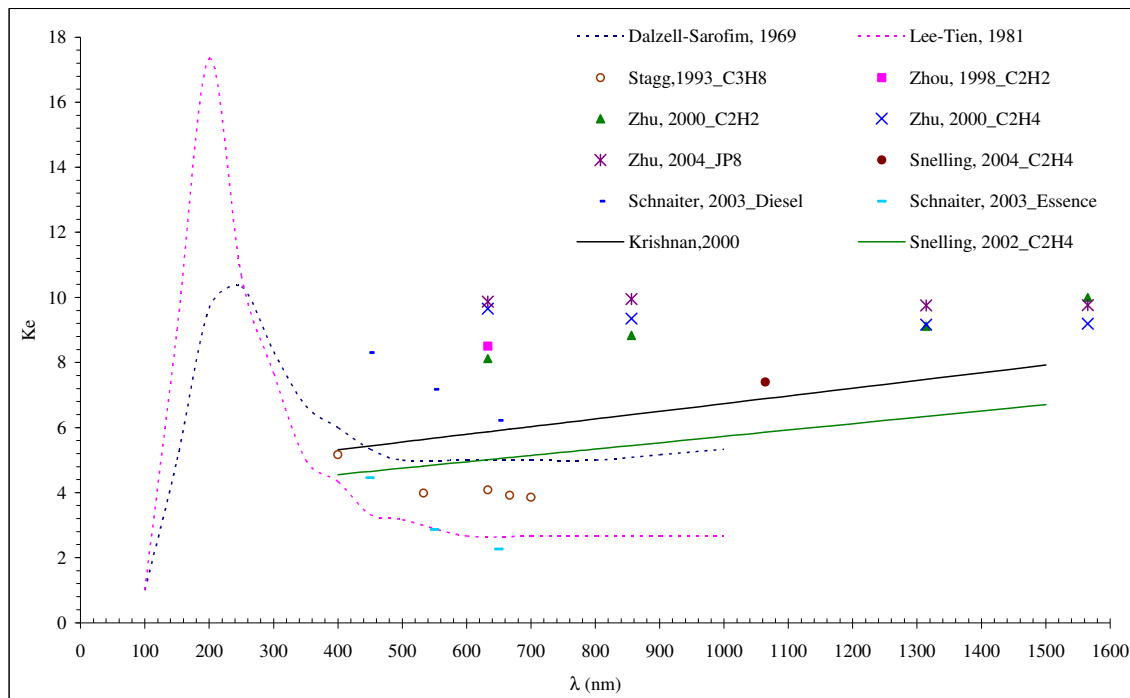


Figure I.9. Synthèse des données bibliographiques de l'évolution de K_e avec la longueur d'onde

I.2.3.3 Influence de la richesse

Widmann et al. montrent que K_e diminue avec la richesse lors de la combustion de l'éthylène [Widmann, 2003]. Les valeurs de σ_s obtenues à $\lambda = 2,8 \mu\text{m}$ sont de $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ pour des richesses de 0,8 et 3 respectivement. Plus récemment, la même équipe a montré que l'évolution de σ_s obtenu à 632 nm avec la richesse suit la loi suivante [Widmann, 2004] :

$$\sigma_s = 9,09 \exp(-0,118\Phi) \quad (\text{Equation I.26})$$

Par contre, l'étude menée par Choi et al. sur des suies d'acétylène montre que K_e évolue peu avec la richesse (pour Φ compris entre 2,3 et 2,7) à $632,8 \text{ nm}$ [Choi, 1995]. La valeur de K_e proposée est de 8,6. On notera que les gammes de richesse considérées sont assez différentes dans ces deux études. De plus, les propriétés optiques intrinsèques des suies issues d'acétylène sont certainement différentes de celles de suies issues de la combustion de l'éthylène.

I.2.3.4 Influence de la température

Il existe peu d'étude dans la littérature se rapportant à l'influence de la température sur le coefficient d'extinction des suies. Cependant, l'étude de Stagg et Charalampopoulos semble montrer que la température a peu d'influence dans la gamme $25\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ [Stagg, 1993]. Par contre, Kiselev montre que σ_s triple de valeur entre 500 et 1000°C (figure I.10) [Kiselev, 1999].

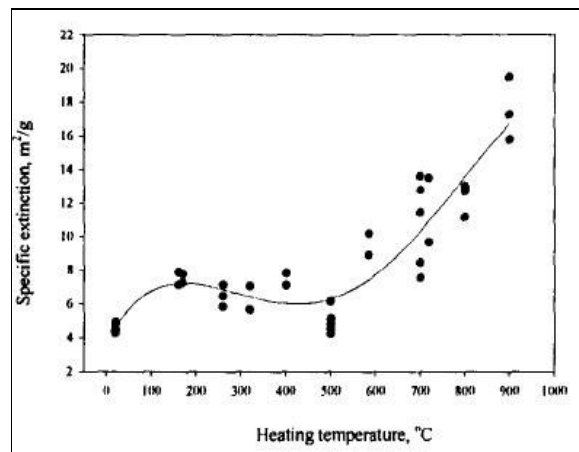


Figure I.10. Influence de la température sur le coefficient d'extinction des suies σ_s
[Kiselev, 1999]

La température semble donc avoir un effet considérable sur les propriétés optiques des suies. Les températures atteintes par les suies lors de mesures par LII sont relativement élevées (3000 à 4000 K selon l'énergie laser). On peut donc s'interroger sur les valeurs réelles de la fonction $E(m)$ à utiliser lors des études quantitatives, d'autant plus que Vander Wal montre qu'une modification structurale importante des suies apparaît à haute densité d'énergie [Vander Wal, 1998a].

I.2.3.5 Influence de la structure des suies

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe I.2.1.2, les suies se présentent le plus souvent sous forme d'agrégats composés de centaines de sphérules dont la dimension est de quelques nanomètres. Ces nanoparticules sont elles-mêmes constituées de centaines de cristallites dont l'association désordonnée confère aux suies une structure turbo-stratique.

Des études récentes montrent que la dimension fractale des agrégats a une incidence sur les propriétés optiques des suies ([Filippov, 2000a], [Van Hulle, 2002], [Liu, 2005], [Min, 2005]). En effet, les propriétés d'absorption et de diffusion de la lumière sont directement influencées par la polarisabilité des particules. Les informations actuelles proviennent généralement de calculs numériques où interviennent les sections efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction. Différentes approches peuvent être utilisées afin de résoudre les équations de Maxwell :

- RDG-FA (Rayleigh-Debye Gans theory for Fractal Aggregates) [Faeth, 1995]
- RS (Rigorous Solution) [Xu, 1998]
- DDA (Discrete Dipole Approximation) [Draine, 1994]

Van-Hulle et al. ont montré que les sections efficaces d'absorption et d'extinction sont similaires quelle que soit la méthode analytique utilisée. Cependant, de fortes différences sont observées sur les sections efficaces de diffusion obtenues avec le modèle RDG-FA par rapport à la solution rigoureuse de Xu [Van-Hulle, 2002].

Il semble également que les propriétés d'absorption des suies soient directement influencées par leur nanostructure, c'est-à-dire par l'espacement entre les plans graphitiques composant les sphérules de suies [Shaddix, 2005].

I.2.4 Incandescence Induite par Laser (LII)

La première mise en évidence de la technique d'Incandescence Induite par Laser a été une observation du comportement temporel d'aérosols de noir de carbone et d'alumine par Weeks et Duley en 1974 [Weeks, 1974]. Dans le domaine de la combustion, ce signal optique induit par laser a été observé pour la première fois en 1977 par Eckbreth et interprété comme un signal parasite de mesures d'espèces par diffusion Raman dans les flammes [Eckbreth, 1977]. Lors de la dernière décennie, l'incandescence induite par laser a été largement étudiée. Melton a mis en évidence que le signal LII est directement proportionnel à la fraction volumique [Melton, 1984]. D'autre part, la modélisation de la durée du signal LII permet d'estimer le rayon des particules. Actuellement, il existe des systèmes commerciaux destinés à mesurer les quantités de suies émises à l'échappement des moteurs et la faisabilité de cette technique à l'échappement des moteurs aéronautiques a déjà été démontrée [Schäfer, 2000]. Dans ce cas, le signal LII est collecté dans la direction inverse du sens de propagation du faisceau laser (rétro LII).

I.2.4.1 Principe de l'Incandescence Induite par Laser

La technique d'Incandescence Induite par Laser (LII) consiste à porter les particules de suies présentes dans la flamme à très haute température sous l'action d'un rayonnement laser et de recueillir le rayonnement émis (incandescence) à l'aide d'un détecteur approprié (photomultiplicateur ou caméra CCD). Une représentation schématique des échanges d'énergie ayant lieu lors de l'interaction laser-particule est proposée en figure I.11. Les particules de suies absorbent les photons incidents et leur énergie interne augmente par accumulation de chaleur ce qui induit une augmentation très brutale de la température des particules. La suie se refroidit ensuite par trois modes de transferts de chaleur compétitifs :

- rayonnement thermique
- conduction vers le milieu extérieur
- sublimation

Aux faibles densités d'énergie laser ($< 0,1 \text{ J/cm}^2$), l'absorption et la conduction sont les deux flux de chaleur les plus importants [Michelsen, 2003b]. Par contre, la sublimation et l'absorption du flux laser sont les flux de chaleurs prépondérants aux plus hautes densités d'énergie ([Schraml, 2000], [Moreau Schoemaeker, 2002]).

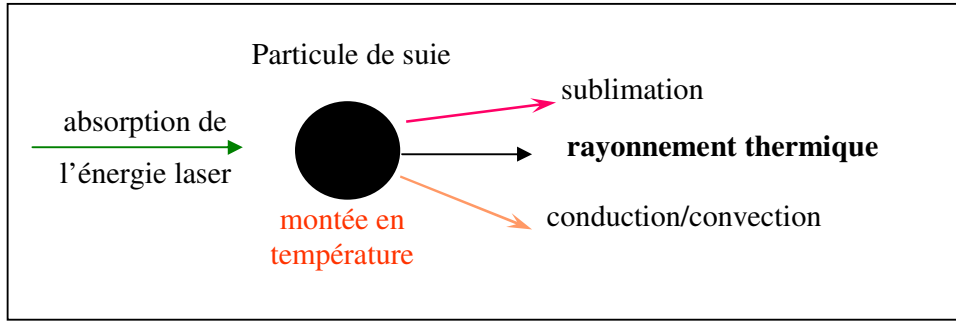


Figure I.11. Interaction laser-particule de suie

I.2.4.2 Expression du rayonnement thermique

Le signal LII correspond à un transfert radiatif d'un corps gris soumis à une température avoisinant 4000 K. Compte tenu de l'expression de la loi de Planck, le signal LII collecté est proportionnel à une équation du type:

$$I_i(t, \lambda_{em}) = C \frac{2\pi c^2 h}{\lambda_{em}^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda_{em} kT(t)}\right) - 1 \right]^{-1} \pi^2 d_p(t)^3 \frac{E(m)^{\lambda_{em}}}{\lambda_{em}} \quad (\text{Equation I.27})$$

Avec c : vitesse de la lumière
 h : constante de Planck
 k : constante de Boltzmann
 T(t) : température de la particule à l'instant t
 d_p(t) : diamètre de la sphérule à l'instant t
 λ_{em} : longueur d'onde de détection
 E(m) : propriétés optiques à la longueur d'onde de détection.
 C : efficacité du système de détection

Le terme $\pi \cdot d_p(t)^3$ est directement proportionnel à la fraction volumique de suies (voir Equation I.4). On peut donc réécrire l'équation I.27 sous la forme:

$$I_i(t, \lambda_{em}) \propto \frac{E(m)^{\lambda_{em}}}{\lambda_{em}^6} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda_{em} kT(t)}\right) - 1 \right]^{-1} f_v \quad (\text{Equation I.28})$$

Cette expression peut être simplifiée. En effet, pour des température inférieures à 5000K, le terme exponentiel est supérieur à 1 et l'expression peut être réécrite sous la forme :

$$I_i(t, \lambda_{em}) \propto \frac{E(m)^{\lambda_{em}}}{\lambda_{em}^6} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda_{em} kT(t)}\right) f_v \quad (\text{Equation I.29})$$

La température atteinte par les particules influence directement l'intensité du signal LII. Cette température peut être calculée en prenant en compte les différents échanges d'énergie au cours de l'interaction laser-particules. L'expression de Planck est corrigée par un facteur lié à l'émissivité des particules à la longueur d'onde de détection $\frac{E(m)^{\lambda_{em}}}{\lambda_{em}}$ car les suies sont des corps gris. Comme nous l'avons vu au paragraphe I.2.3, le terme $E(m)$ s'appelle la fonction d'absorption et dépend de l'indice de réfraction des suies à la longueur d'onde d'émission considérée. La fonction d'absorption $E(m)$ a une forte influence sur le signal LII. Sa valeur varie en fonction de la nature du combustible, de la température des suies ou de la structure fractale. Le choix de l'indice de réfraction est donc très délicat dans la phase de calibrage. En effet, différentes mesures de cette grandeur ont été réalisées dans différents types de flammes et les résultats sont parfois assez éloignés. De plus, la fonction d'indice est généralement considérée constante au sein d'une même flamme faute de connaissances approfondies sur les variations spatiales de la fonction $E(m)$. L'indice le plus utilisé dans la littérature est attribué à Dalzell et Sarofim ($m = n - ik = 1,57 - 0,56i$ soit $E(m) = 0,259$) [Dalzell, 1969].

I.2.4.3 Caractéristiques spectrales

Le spectre présenté en figure I.12 a été obtenu dans une flamme de diffusion de méthane stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker ([Moreau Schoemaeker, 2002]) avec une excitation à 532 nm et une forte densité d'énergie. La coupure spectrale à 532 nm est liée à l'utilisation d'un filtre négatif qui permet d'atténuer le signal de diffusion élastique à 532 nm.

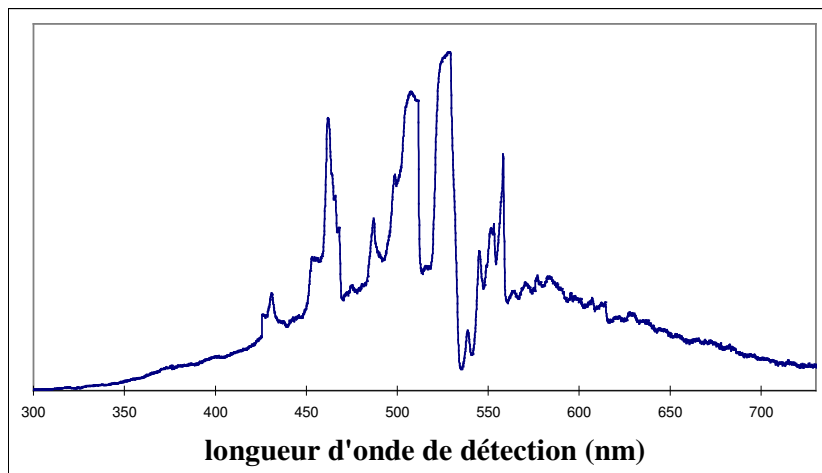


Figure I.12. Spectre LII ([Moreau Schoemaeker, 2002])

Ce spectre est composé d'un signal large bande (300 - 750 nm) auquel sont superposées des émissions spectralement spécifiques d'espèces présentes dans la flamme telles que les bandes de Swan de C_2 ou la fluorescence large bande des HAP observée uniquement avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm [Moreau Schoemaeker, 2004]. Dans le cas d'une excitation dans l'infrarouge, l'intensité des bandes de Swan est très faible mais elles apparaissent très fortement avec une excitation à 532 nm ([Wainner, 1999b]). Généralement, la longueur d'onde de détection utilisée pour l'étude par LII se situe hors des bandes spectrales de Swan. Il est habituel de collecter le signal LII aux longueurs d'onde d'émission de 410 nm et 650 nm [Moreau Schoemaeker, 2002].

I.2.4.4 Bilan énergétique

L'intensité du signal LII dépend de la température des particules de suies qui varie en fonction des échanges thermiques avec le milieu extérieur. Pendant la durée du pulse laser, la particule absorbe une partie de l'énergie laser et son énergie interne augmente. La particule s'échauffe rapidement en quelques nanosecondes puis se refroidit essentiellement selon trois modes de transfert de chaleur : la conduction vers le milieu gazeux environnant, la sublimation du matériau solide et la radiation vers le milieu extérieur. Le bilan énergétique est effectué sur une sphérule. On considère que la puissance accumulée par la particule est égale à la somme des puissances absorbées et dissipées par la particule :

$$H_{AC} = H_A + H_C + H_S + H_R \quad (\text{Equation I.30})$$

avec H_{AC} : accumulation de chaleur interne
 H_A : absorption du flux laser
 H_C : transfert de chaleur par conduction
 H_S : sublimation de la particule
 H_R : radiation thermique

Récemment, Michelsen s'est attaché à améliorer la modélisation du phénomène LII en incorporant d'autres transferts de chaleur (réorganisation moléculaire à partir de $0,02 \text{ J/cm}^2$, photodésorption, sublimation des agrégats à partir de $0,12 \text{ J/cm}^2$) et en prenant en compte la variation de propriétés optiques avec la longueur d'onde [Michelsen, 2003b].

1.2.4.4.1 Absorption du flux laser (H_A)

Dans cet échange d'énergie, le pulse laser (d'une durée de 5 à 20 ns selon le type de laser utilisé) 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 puissance 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.

$$H_A = Q_{abs} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot q(t) \quad (\text{Equation I.31})$$

avec Q_{abs} : efficacité d'absorption de la particule

$q(t)$: flux laser à l'instant t

A partir de la théorie de Rayleigh, on peut établir une expression de l'efficacité d'absorption en fonction des propriétés optiques à la longueur d'onde d'excitation et du rayon de la particule selon l'équation I.28. Beaucoup d'auteurs utilisent une valeur de la fonction d'indice de réfraction $E(m)$ de 0,26 [Dalzell, 1969].

$$Q_{abs} = 4 \cdot E(m)^{\lambda_{ex}} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{\lambda_{ex}} \quad (\text{Equation I.32})$$

avec λ_{ex} : longueur d'onde du laser

m : indice complexe de réfraction de la suie

1.2.4.4.2 Accumulation de chaleur H_{AC}

La particule de suie présente une certaine capacité calorifique C_p , qui lui permet d'emmagasiner une certaine quantité de chaleur qui se calcule selon :

$$H_{AC} = m \cdot C_p \cdot \frac{dT_p}{dt} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_s \cdot C_p \cdot \frac{dT_p}{dt} \quad (\text{Equation I.33})$$

avec C_p : chaleur spécifique de la particule

ρ_s : masse volumique du carbone solide

1.2.4.4.3 Rayonnement thermique (H_R)

Tout corps chaud émet un rayonnement électromagnétique limité aux longueurs d'ondes du rayonnement thermique (proche ultraviolet à infrarouge). On exprime cette radiation avec la loi fondamentale de Stefan-Boltzmann correspondant à la loi de Planck intégrée à tout l'espace des longueurs d'ondes pour un corps gris. Les particules de suies vont perdre de l'énergie en rayonnant vers le milieu extérieur.

$$H_R = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_e^4 - T_p^4) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (\text{Equation I.34})$$

avec σ : constante de Stéfan – Boltzmann = $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
 T_e : température du milieu extérieur
 ε : coefficient d'émissivité

1.2.4.4.4 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. Dans le cas de l'Incandescence Induite par Laser, on considère que la convection est négligeable, ainsi que la conduction dans la particule elle-même. Le terme de conduction est délicat à mettre en équation dans le modèle LII. Il en découle des différences remarquables selon les auteurs et des régimes de conduction considérés qui dépendent de la taille des particules. On trouve dans la plupart des modèles une expression générale de la forme :

$$H_c = 4\pi r^2 \cdot \Delta T \cdot K_T \quad (\text{Equation I.35})$$

avec K_T : coefficient de transfert de chaleur

La plupart des auteurs ([Melton, 1984], [Snelling, 2000] et [Bladh, 2004]) utilisent une expression basée sur la théorie de McCoy et Cha [McCoy, 1974] :

$$H_c = \frac{2k_a(T - T_g)\pi d_p^2}{d_p + G\lambda_{pm}} \quad (\text{Equation I.36})$$

Avec k_a : coefficient de conduction

G : facteur de transfert de chaleur

λ_{pm} : libre parcours moyen des particules

Dans le modèle développé au laboratoire PC2A, nous utilisons une expression développée par Filippov qui distingue les différents régimes de conduction : un régime moléculaire libre (le libre parcours moyen des particules est très grand devant le diamètre des particules) et un régime continu, mais également un régime de transition basé sur les formules d'interpolation de Fuch [Filippov, 2000b]. Les différents régimes moléculaires sont détaillés dans la thèse de C. Moreau [Moreau Schoemaeker, 2002]. Dans le cas du régime moléculaire libre, la puissance dissipée par conduction s'écrit :

$$H_c = -4\pi r^2 \cdot \alpha \cdot \mu \cdot \left[\frac{1}{2} \frac{R}{M_v} \cdot (T_p - T_g) + \int_{T_g}^{T_p} c_v(T) dT \right] \quad (\text{Equation I.37})$$

avec α : coefficient d'accommodation

μ : masse de gaz transportée par unité de surface et par seconde

c_v : chaleur spécifique massique du gaz à volume constant

1.2.4.4.5 Sublimation (H_s)

Lorsque la particule atteint une température suffisamment élevée, elle se sublime à la pression atmosphérique. Ce changement d'état (sublimation, souvent nommée à tort vaporisation) est une étape fortement endothermique. D'après les lois de la thermodynamique, on a :

$$H_s = \frac{\Delta_s H}{M_s} \frac{dm}{dt} \quad (\text{Equation I.38})$$

avec $\Delta_s H$ = chaleur latente de sublimation

M_s = masse molaire du carbone solide

$\frac{dm}{dt}$ = masse perdue par la particule pendant l'intervalle de temps dt

En considérant des particules sphériques de rayon r, l'évolution temporelle de la masse de la particule peut être décrite par une équation différentielle du type :

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi \rho_s r^2 \cdot \frac{dr}{dt} \quad (\text{Equation I.39})$$

avec ρ_s = masse volumique du carbone solide

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. On définit alors la vitesse surfacique massique de sublimation (μ_{sub}), que l'on peut exprimer en fonction de la diminution de rayon des particules au cours de la sublimation (Equation I.40) ou en fonction de la pression et de la masse molaire de la phase vapeur (Equation I.42)

$$\mu_{sub} = -\rho_s \cdot \frac{dr}{dt} \quad \text{(Equation I.40)}$$

La vitesse surfacique massique de sublimation peut aussi être exprimée grâce à la théorie cinétique des gaz.

$$\mu_{sub} = \frac{1}{4} \rho_g \bar{v} \quad \text{(Equation I.41)}$$

avec ρ_g = densité de la phase gaz

$$\bar{v} = \text{vitesse moyenne de déplacement du gaz} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_v}}$$

M_v = masse molaire de la phase sublimée

La pression exercée par la sublimation est la «pression de vapeur» saturante P_v du solide à une température donnée. En considérant la loi des gaz parfaits ($P_v M_v = \rho_g R T_p$), on exprime la vitesse surfacique massique de sublimation en fonction de la pression de vapeur de la phase sublimée P_v , de la masse molaire de la phase sublimée M_v et de la température des particules :

$$\mu_{sub} = P_v \left(\frac{M_v}{2\pi \cdot R \cdot T_p} \right)^{1/2} \quad \text{(Equation I.42)}$$

La difficulté est de connaître l'évolution de la pression et de la masse molaire de la phase sublimée en fonction de la température. On peut utiliser la loi de Clapeyron, et introduire les paramètres thermodynamiques de référence du graphite (P_v^* =pression de vapeur saturante à T^* soit 101 325 Pa à $T^*=3915$ K) :

$$P_v(T_p) = P_v^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta_s H(T_p - T^*)}{R \cdot T_p \cdot T^*}\right) \quad (\text{Equation I.43})$$

On obtient donc une expression de la chaleur de sublimation en fonction du rayon et de la température de la particule (Equation I.44). Cette loi est représentative de la puissance nécessaire pour sublimer une mole de carbone solide en différentes espèces gazeuses.

$$H_S = -\frac{\Delta_s H}{M_S} \left(\frac{M_v}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_p} \right)^{0,5} \cdot P_v^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta_s H(T_p - T^*)}{R \cdot T_p \cdot T^*}\right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (\text{Equation I.44})$$

I.2.4.5 Modélisation

La première modélisation du signal d'incandescence induite par laser a été proposée par Melton en 1984 [Melton, 1984]. Le bilan énergétique effectué au niveau de la particule donne une équation différentielle du premier ordre relative à la température :

$$\frac{dT_p}{dt} = [H_A + H_C + H_S + H_R] \cdot \frac{1}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_s \cdot C_{p_p}} \quad (\text{Equation I.45})$$

L'équation de conservation de la masse lors de la sublimation donne la variation du rayon en fonction du temps :

$$\frac{dr}{dt} = P_v^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_v(T_p - T^*)}{R \cdot T_p \cdot T^*}\right) \cdot \left(\frac{W_v}{2 \cdot R \cdot T_p}\right)^{0,5} \cdot \frac{-1}{\rho_s} \quad (\text{Equation I.46})$$

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 en fonction du temps pour des

conditions de départ choisies (énergie laser, rayon initial, température des gaz ...). Lors de l'interaction laser-particule, la température de la particule croît au cours du pulse laser, passe par un maximum puis décroît de manière monotone. Un exemple de décroissances temporelles expérimentales et modélisées est proposé en figure I.13. La durée de cette décroissance est représentative du diamètre de la particule. En effet, plus une particule est grosse, plus elle se refroidit lentement car la vitesse de refroidissement est fonction du rapport surface / volume. Le signal LII a un comportement temporel relativement long de quelques centaines de nanosecondes selon la taille des particules rencontrées sur le trajet du faisceau laser. La modélisation des décroissances temporelles permet d'estimer le rayon des sphérules [Vander Wal, 1999a]. Cependant, de nombreux paramètres influencent également le comportement temporel du signal comme la masse volumique des suies, la température maximale des suies, les propriétés optiques des suies, la densité d'énergie laser ou les paramètres thermodynamiques.

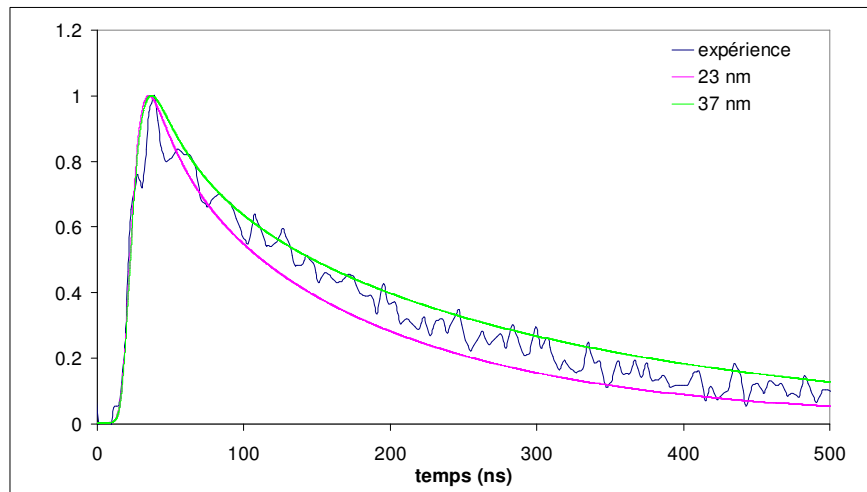


Figure I.13. Exemple de décroissances temporelles LII expérimentale et modélisées [Moreau Schoemaeker, 2002]

I.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le mécanisme postulé pour la formation des suies ainsi que les principales voies réactionnelles permettant de rendre compte de la formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, molécules considérées comme étant précurseurs de la formation des suies. Les principales techniques de détection et de caractérisation des suies (microscopie, gravimétrie, diffusion et extinction simple ou CRDS) ont été exposées. La mise en oeuvre de ces méthodes d'analyse permet d'accéder à diverses grandeurs caractéristiques de la formation des suies telles que la fraction volumique, le diamètre des particules ou le nombre de particules par agrégat. Les propriétés optiques des suies ont été étudiées en détail car les analyses quantitatives par diagnostic laser nécessitent l'introduction de l'indice de réfraction des suies. Différents facteurs influencent directement ces propriétés optiques tels que la nature du combustible, la structure des suies ou la longueur d'onde. La valeur de l'indice de réfraction est relativement constante dans la gamme 500 nm - 1 μ m mais de fortes variations apparaissent dans l'ultraviolet.

Dans le travail présenté dans ce mémoire, nous avons opté pour l'utilisation conjointe des techniques d'Incandescence Induite par Laser et d'extinction (CRDS) afin d'obtenir des cartographies de suies dans les flammes. La technique d'Incandescence Induite par Laser permet d'obtenir des profils de fraction volumique de suies spatialement résolus. Cependant, ces mesures sont uniquement relatives et l'aspect quantitatif nécessite un couplage avec d'autres méthodes analytiques telles que l'extinction ou le CRDS. L'utilisation de deux longueurs d'onde d'excitation 1064 nm et 532 nm permet en outre d'obtenir des cartographies de suies et d'HAP par LII à deux couleurs. De plus, la modélisation du comportement temporel du signal LII fournit une information sur la taille des particules de suies.

Chapitre II : Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place au cours de ce travail de thèse permet de produire et de récolter des suies issues de n'importe quel hydrocarbure gazeux ou liquide. La mise en place de ce dispositif entre dans le cadre du projet CAPAS (CAractérisation de PArticules de Suies) du Réseau de Recherche et d'Innovation Technologique "Recherche Aéronautique sur le Supersonique" (Programme national, 2003-2005) et du projet européen Interreg IIIA (2004-2006) intitulé "Les énergies et la pollution dans l'air : la production, le transport et les impacts". L'objectif final de ces projets est d'étudier les propriétés des particules de suies notamment en terme de propriétés physico-chimiques de surface, et plus particulièrement celles issues de la combustion du kérosène et des biocarburants liquides pour lesquelles peu d'information existe à l'heure actuelle.

Le dispositif expérimental mis en place comporte 3 parties distinctes :

- Le brûleur permettant de générer des flammes riches de tous types d'hydrocarbures gazeux ou liquides.
- Le collecteur servant à récupérer les suies produites par la flamme.
- Le système d'analyse in situ par diagnostics laser (LII et CRDS).

Par la méthode d'Incandescence Induite par Laser à deux couleurs (décrite au paragraphe V.1.1), il est possible de discerner les zones de la flamme contenant ou non des HAP gazeux, et de prélever ainsi les échantillons de suies dans des zones où la structure chimique de la flamme est parfaitement connue.

II.1 Stabilisation des flammes

Le dispositif expérimental présenté en figure II.1 est destiné à l'étude *in situ* et *ex situ* de flammes fuligineuses à pression atmosphérique. Le brûleur a été conçu dans le but de générer des flammes riches de n'importe quel hydrocarbure gazeux ou liquide hors condition d'extinction, la flamme plate produite par le brûleur permettant une inflammation permanente du jet d'hydrocarbure central. Les débits des gaz alimentant le brûleur sont contrôlés par des débitmètres massiques et un micro régulateur de débit massique est utilisé pour l'injection des combustibles liquides.

Le collecteur permet de stabiliser les flammes ou de récupérer les suies produites par la combustion de l'hydrocarbure central sur un filtre en borosilicate. Ce dispositif permet d'effectuer des analyses ex-situ sur la nature des HAP adsorbés à la surface des suies.

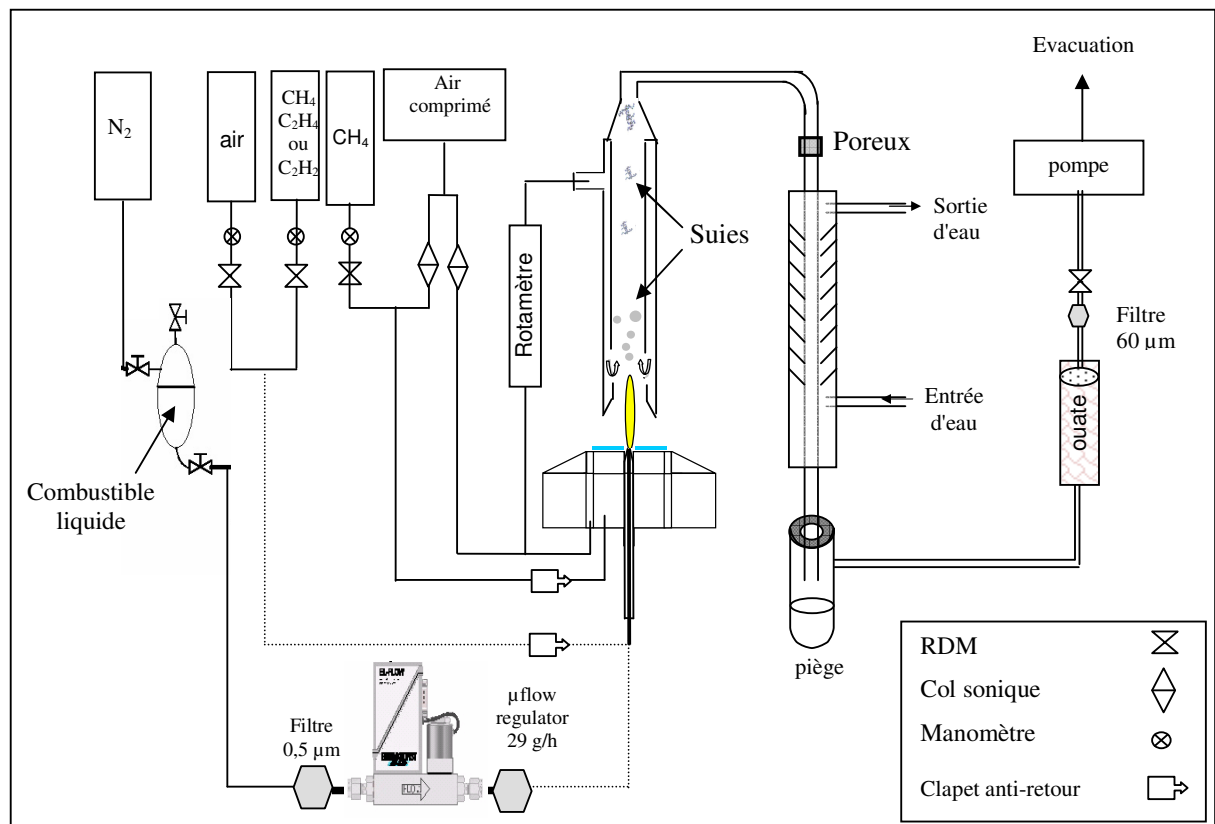


Figure II.1. Schéma d'alimentation du brûleur et système de collection des suies

II.1.1 Brûleur

Les flammes sont stabilisées sur un brûleur McKenna (commercialisé par Holthuis) constitué d'un poreux en bronze de 60 mm de diamètre produisant une flamme plate à pression atmosphérique (figure II.2).

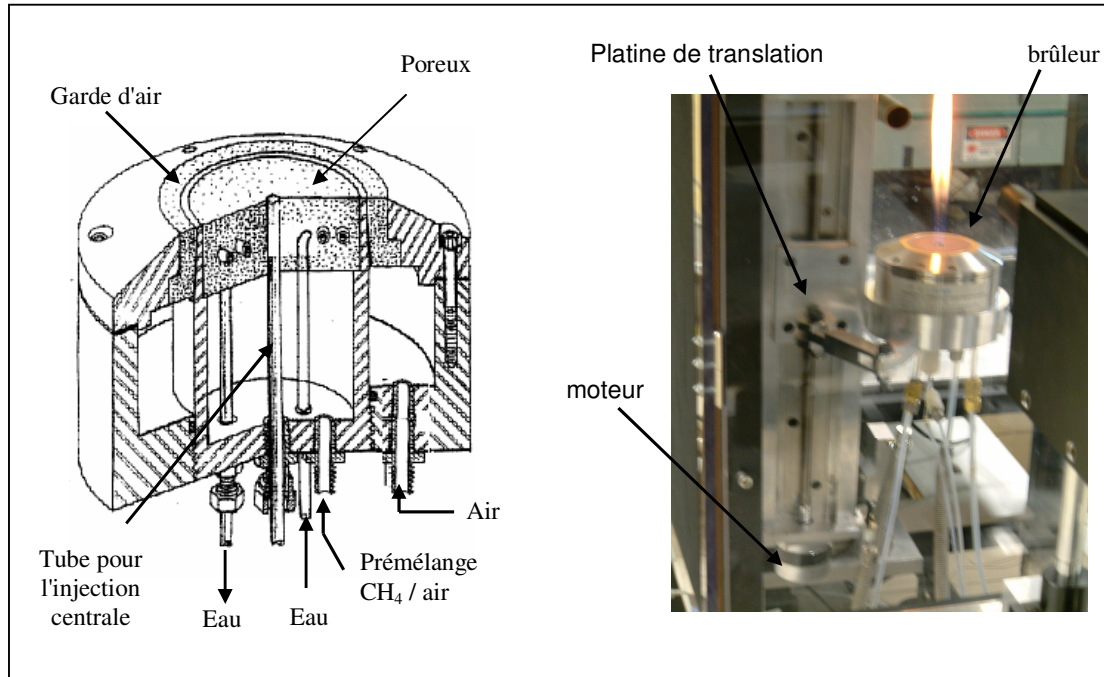


Figure II.2. Coupe schématique et photographie du brûleur McKenna hybride

Le brûleur à flamme plate original a été modifié en vue de produire des flammes jets : un orifice central de diamètre intérieur 6,35 mm permet d'introduire les différents injecteurs utilisés dans cette étude. Il s'agit d'un tube annulaire pour l'injection des hydrocarbures gazeux ou d'un nébuliseur pour l'injection des combustibles liquides. Une garde d'air générée par un poreux coannulaire (5 mm de largeur) permet d'isoler la flamme des perturbations extérieures.

La flamme plate est une flamme de prémélange CH_4/air de richesse 0,8. Les débits utilisés sont indiqués dans le tableau II.1.

Flamme plate		Garde d'air	Collecteur	
CH4	Air		Aspiration	Dilution
1,43 L/min	18,2 L/min	65 L/min	9,4 L/min	Variable (0 ou 5 L/min)

Tableau II.1. Débits de fonctionnement du brûleur

Le brûleur repose sur une platine de translation motorisée (Omega Dynamic A4018KP) permettant un déplacement vertical du brûleur. La course de la platine est de 433 mm et la précision est de 2,5 μm . La position du brûleur est repérée grâce à une règle optique (modèle LB4B-0320-HB-R03) reliée à un afficheur numérique (PAXI 0000). Le moteur pas à pas de la platine est commandé par un circuit 4A/phase (IMS modèle OSC-805H). Ce dispositif permet de sonder la flamme sur toute sa hauteur.

De plus, une vis micrométrique permet de déplacer la flamme dans la direction perpendiculaire au laser, ce qui permet d'effectuer des profils transversaux lors des diagnostics laser. La position du brûleur suivant l'axe perpendiculaire au faisceau laser est repérée grâce à un comparateur mécanique dont la précision est 10 μm .

II.1.1.1 Cas des combustibles gazeux

Les gaz produisant la flamme de diffusion sont introduits par l'intermédiaire de tubes de 6 mm de diamètre extérieur. Afin de pouvoir modifier les vitesses d'injection des gaz frais et la géométrie des flammes, il est possible d'utiliser des injecteurs dont le diamètre intérieur est de 0,5 ; 3 ou 4 mm. Il est ainsi possible de générer i) des flammes de diffusion en injectant le combustible pur ou dilué à l'azote ii) des flammes de prémélange combustible/oxygène.

II.1.1.1.1 Flamme de diffusion de méthane

La flamme de méthane a servi de support à la plupart des expérimentations préliminaires portant sur l'Incandescence Induite par Laser. Une photographie de la flamme est proposée en figure II.3. Afin d'obtenir une flamme suffisamment riche, il est nécessaire d'injecter le combustible pur dans l'orifice central du brûleur MacKenna hybride. Le débit de méthane est de 0,1 L/min ce qui correspond à une vitesse d'injection des gaz frais de 15 cm/s.



Figure II.3. Flamme de diffusion de méthane

II.1.1.1.2 Flamme de prémélange acétylène/air

Les flammes de diffusion d'acétylène pur produisent des quantités de suie trop importantes pour pouvoir mener des études supérieures à quelques minutes (encrassement très rapide de la ligne d'aspiration). Nous avons donc choisi d'étudier des flammes prémélangées acétylène/air dans lesquelles les concentrations de suies sont moins élevées. Deux richesses en hydrocarbures ont été choisies: 2,9 et 3,5. Ces richesses permettent d'obtenir des flammes de faible concentration en suies. Les conditions d'injection (débits et vitesse des gaz frais) sont reportées dans le tableau II.2.

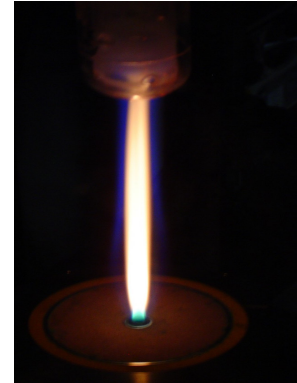


Figure II.4. Flamme C₂H₂/air (phi=2,9)

	$\Phi = 2,9$	$\Phi = 3,5$
C ₂ H ₂	0,6 L/min	0,72 L/min
air	2,58 L/min	2,58 L/min
vitesse	4,2 m/s	4,4 m/s

Tableau II.2. Conditions d'injection des gaz frais des flammes prémélangées

Les flammes sont également stabilisées par le collecteur placé à 50 mm au dessus du brûleur. Le débit d'aspiration de la pompe est réglé à 9,4 L/min et le débit de l'air de dilution introduit à la base du collecteur est de 5 L/min.

II.1.1.2 Cas des combustibles liquides

Les combustibles liquides sont atomisés lors de leur injection grâce à un nébuliseur DIHEN (DIrect Hight Efficiency Nebulizer) (figure II.5). Son orifice est constitué d'un capillaire de 82 µm de diamètre et d'un espace annulaire de 15 µm. Le principe de fonctionnement de ce nébuliseur repose sur l'atomisation assistée, c'est-à-dire que la très grande vitesse de l'air d'atomisation permet l'arrachement du dard liquide introduit à faible vitesse. Les injecteurs coaxiaux des moteurs fusées fonctionnent sur le même principe. Le débit de l'air d'atomisation est contrôlé par un débitmètre et sa valeur peut être ajustée entre 0,1 et 1 L/min. Les caractéristiques physiques du nébuliseur DIHEN sont indiquées dans le tableau présenté en figure II.5.

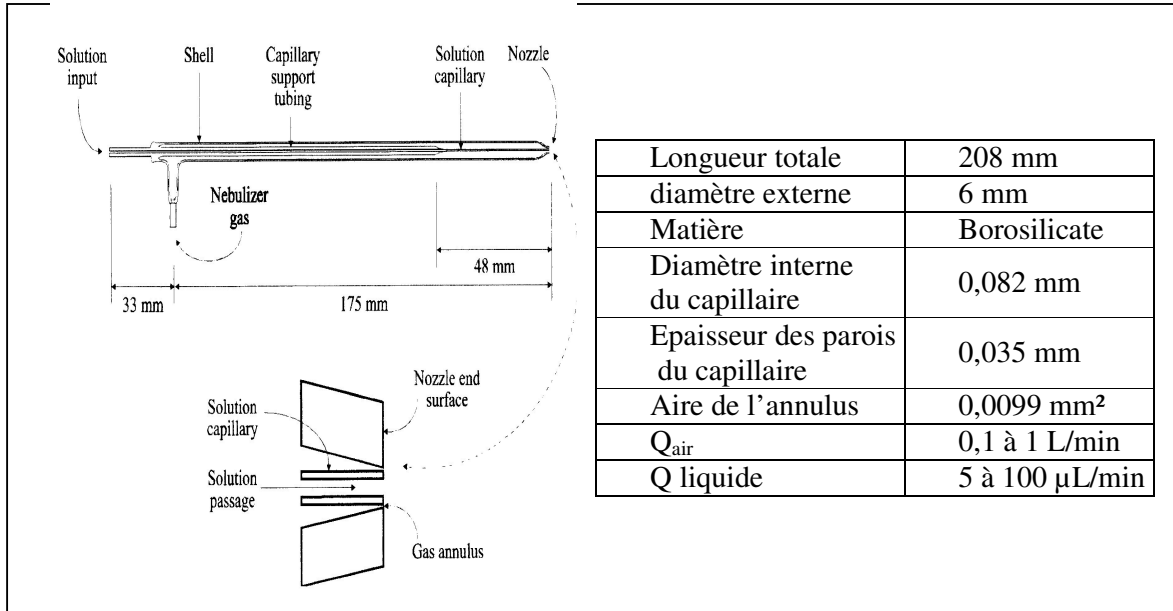


Figure II.5. Caractéristiques du nébuliseur DIHEN

Un régulateur de débit massique pour liquides (Bronkorst HI-TEC modèle liquiflow LIC2) permet de réguler les débits liquides pour des gammes relativement faibles (quelques g/h). Le débit réel dépend de la densité du liquide et nous avons utilisé une microbalance de sensibilité 0,1 mg pour déterminer expérimentalement les débits réels. Les courbes d'étalonnage obtenues avec l'eau et l'heptane sont représentées en figure II.6. Une électronique de commande (E 7500) est utilisée pour ajuster la valeur des débits. Le combustible liquide est introduit dans un réservoir en inox (pressurisé avec 2 bars absolu d'azote) placé en amont du régulateur de débit.

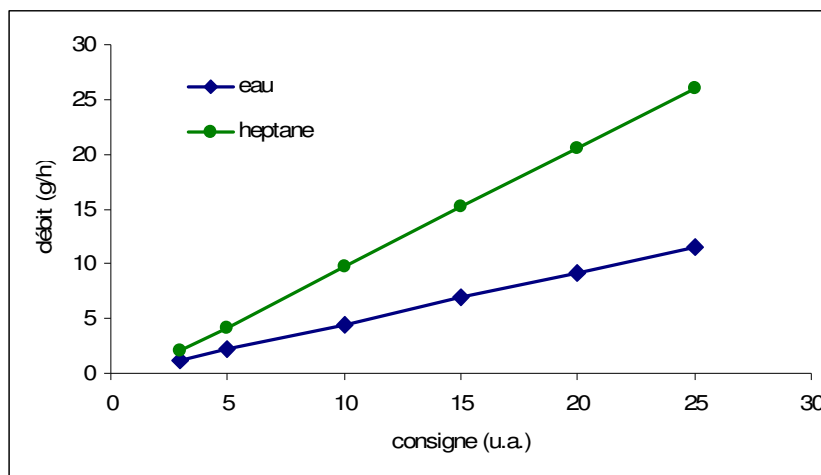


Figure II.6. Etalonnage du microrégulateur de débit

Ce nébuliseur est couramment utilisé en ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Les caractéristiques du spray (vitesse et taille des gouttelettes) ont été étudiées pour différents débits de solution d'eau déionisée et de gaz d'atomisation [McLean, 1998]. Les vitesses du spray obtenu ont été mesurées par Phase Doppler Particle Analyzer (PDPA) pour un débit d'injection liquide constant de 85 $\mu\text{L}/\text{min}$. La vitesse moyenne des gouttelettes mesurée est de 13 m/s avec un débit d'air d'atomisation fixé à 0,2 L/min et de 37 m/s avec un débit de 1 L/min. Des valeurs du diamètre moyen des gouttelettes (D_{32}) sont également proposées. Les valeurs obtenues sont de 7,6 μm pour un débit de 1 L/min et de 10,1 μm pour le plus faible débit.

La forme du spray (angle et diamètre) a été étudiée par la même équipe [Minnich, 2001]. Les diamètres du spray obtenu avec 1 L/min sont de 3, 7 et 12 mm pour des hauteurs de 5, 15 et 25 mm respectivement. La diminution du débit du gaz d'atomisation à 0,25 L/min conduit à un élargissement du spray (9 et 18 mm pour des hauteurs de 5 et 25 mm).

Nous avons également mesuré le diamètre du spray froid en utilisant la diffusion élastique à 532 nm (figure II.7). Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature.

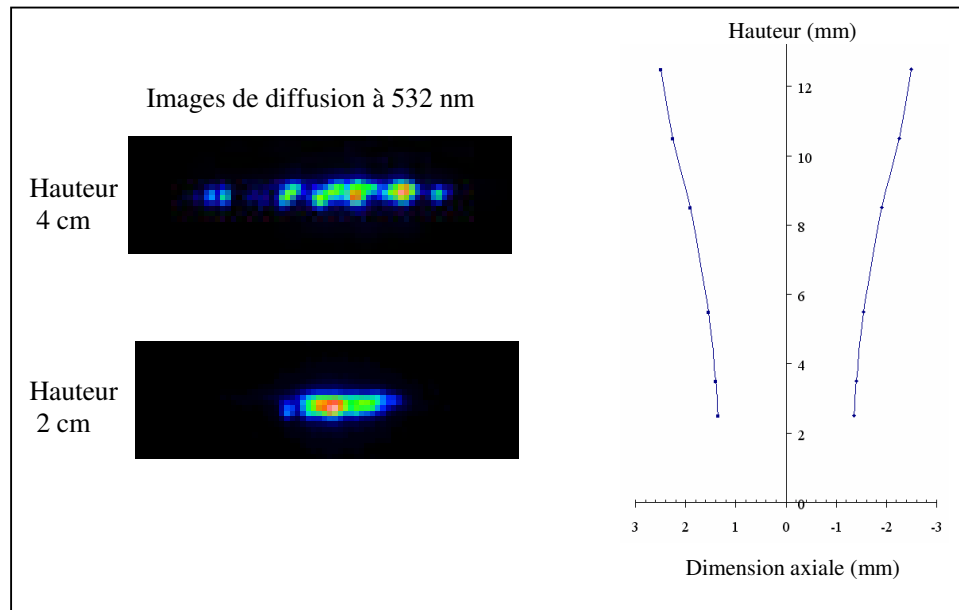


Figure II.7. Etude du spray froid par diffusion à 532 nm

Différents tests de stabilisation de flammes liquides ont été effectués avec ce système. La photo ci-contre correspond à une flamme d'heptane obtenue avec un débit liquide de 30 g/h et un débit d'air d'atomisation de 0,1 L/min. Dans ces conditions d'atomisation, il est possible d'obtenir des flammes suitées avec un débit liquide allant de 10 à 30 g/h. La hauteur des flammes est d'environ 30 cm.



Figure II.8. Flamme d'heptane

II.1.2 Collecteur

Dans le cadre du travail de thèse de C. Mihesan sur l'identification des HAP adsorbés à la surface des suies (thèse en cours), un système de collecte des particules de suies a été élaboré et mis en place sur notre dispositif. Son principe est inspiré de celui construit par E. Therssen au cours de sa thèse sur les charbons pulvérisés [Therssen, 1993]. Un schéma est présenté en figure II.9.

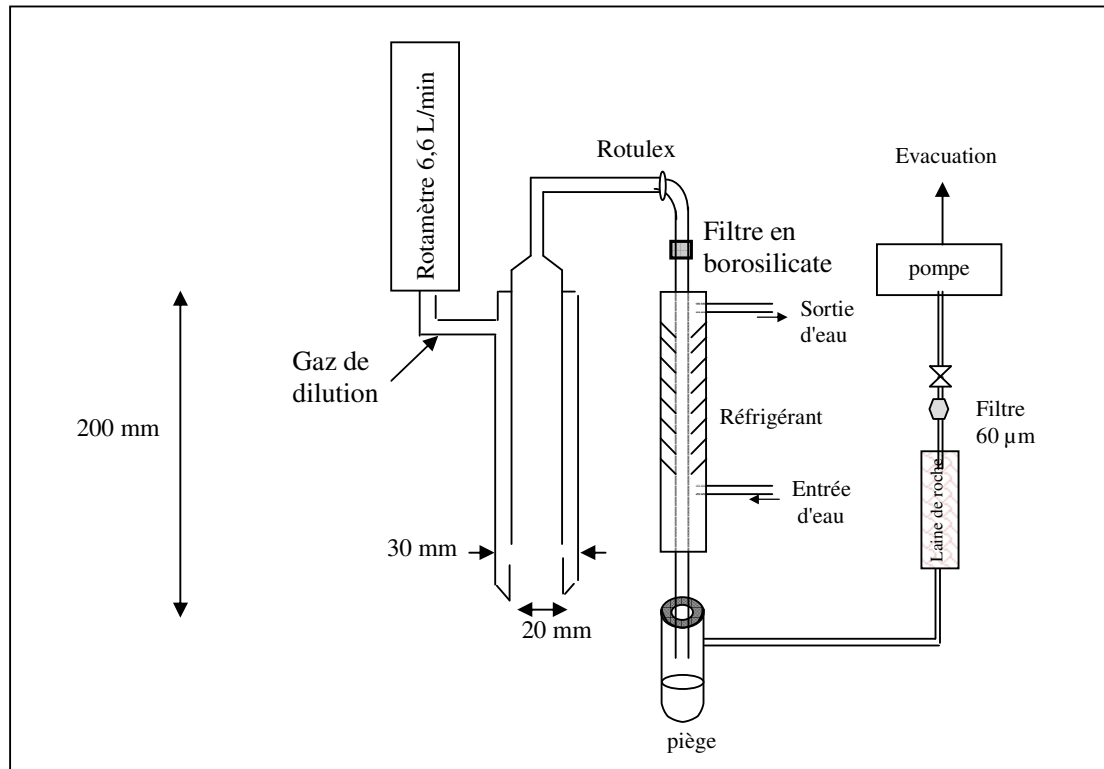


Figure II.9. Schéma du collecteur

Le collecteur est composé d'une double paroi en quartz présentant des orifices à sa base ce qui permet de refroidir à l'azote les suies collectées afin d'éviter les conditions favorables à leur oxydation (haute température et présence d'un oxydant). Un rotamètre (6,6 L/min max) est utilisé pour mesurer le débit de dilution. L'aspiration est assurée par une pompe à membrane dont le débit est réglé à 9,4 L/min avec un débitmètre massique (RDM TYLAN N2 20 slpm). L'eau issue de la combustion est condensée dans un réfrigérant à eau et recueillie dans un récipient afin de protéger la pompe d'aspiration. Les suies sont recueillies sur un filtre en borosilicate placé en ligne.

Ce filtre peut être enlevé ce qui permet d'utiliser le système pour stabiliser la flamme au cours des mesures par diagnostics laser (LII, CRDS) en vue d'améliorer la reproductibilité des résultats. Dans ce cas, l'azote de dilution est remplacé par de l'air pour favoriser l'oxydation des suies et ainsi éviter l'encrassement du débitmètre d'aspiration par les particules hydrocarbonées. Une ultime protection de la pompe est assurée par un tube rempli de laine de roche et un filtre en inox de 60 µm permet de bloquer les particules susceptibles d'obstruer la pompe.

II.2 Dispositif d'analyse in situ par diagnostic laser

II.2.1 Système d'excitation

Le système d'excitation est un laser Nd :YAG (Quantel Brilliant B). C'est un laser solide pulsé à 10 Hz délivrant une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm. Un cristal doubleur de fréquence placé en sortie de la longueur d'onde fondamentale permet de générer la première harmonique à 532 nm. L'énergie des faisceaux laser est modulable grâce à un atténuateur d'énergie (composé d'une lame demi-onde et d'un prisme de Glan). L'énergie des faisceaux varie de 1 à 400 mJ/pulse pour la longueur d'onde de 1064 nm et de 1 à 200 mJ/pulse pour le faisceau à 532 nm. Un absorbeur de lumière est alternativement utilisé afin de stopper l'un ou l'autre des faisceaux. Le mélange des faisceaux est effectué grâce à un ensemble de prismes et de lames dichroïques de telle manière qu'ils soient colinéaires dans la flamme (figure II.12). Le faisceau laser incident étant polarisé verticalement, une lame demi-onde en position horizontale permet de supprimer les signaux de diffusion Raman des espèces stables des produits de combustion et d'atténuer le signal de diffusion Rayleigh à 532 nm. Le plan de polarisation du faisceau infrarouge n'est pas modifié car les détecteurs ne sont pas sensibles à cette longueur d'onde.

Les profils spatiaux des faisceaux à 532 nm et 1064 nm mesurés directement en sortie du laser sont présentés en figure II.10. Ils ont été enregistrés en utilisant un analyseur de faisceau de marque Gentec (WincamD). Sa résolution est de 9,4 μm par pixel. On constate pour les deux faisceaux de fortes inhomogénéités des intensités.

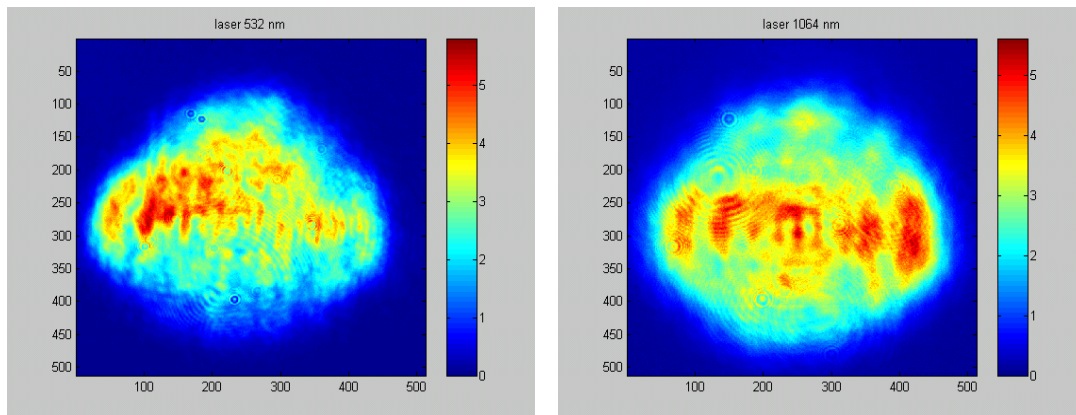


Figure II.10. Profils spatiaux des faisceaux lasers bruts

La puissance laser au cours de l'impulsion a été enregistrée au moyen d'une photodiode Thorlabs DET 210 reliée à un oscilloscope numérique Tektronix TDS 654 C (500 MHz ; 5 Géchantillon / s) et est représentée en figure II.11 pour les deux longueurs d'onde. La réponse spectrale du détecteur Thorlabs est indiquée en figure II.18b et son temps de montée est de 1 ns. Les largeurs à mi-hauteur expérimentales sont de 5,1 ns pour le faisceau à 532 nm et 6 ns pour le faisceau à 1064 nm. Ces valeurs sont conformes aux données du constructeur (5 ns et 6 ns respectivement).

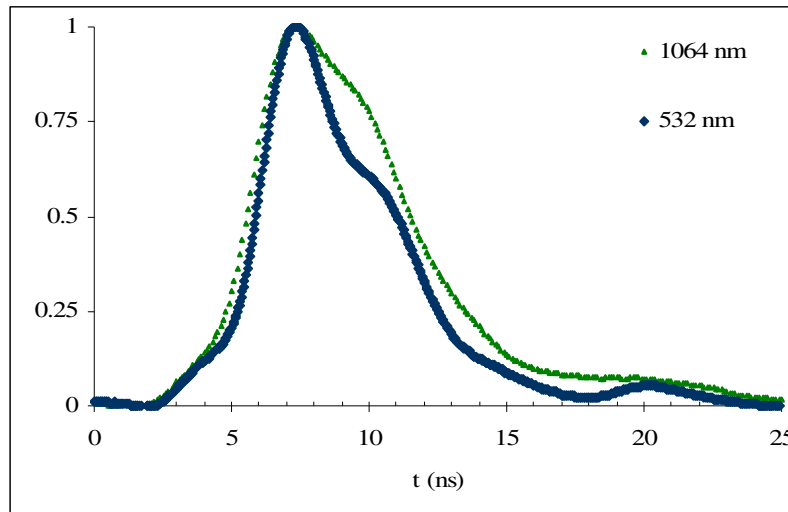


Figure II.11. Profils temporels des faisceaux laser.

II.2.2 Dispositif d'analyse par Incandescence Induite par Laser

II.2.2.1 Schéma expérimental

Une photographie et un schéma du dispositif expérimental utilisé au cours de l'étude par incandescence induite par laser des suies sont représentés en figure II.12. Le faisceau laser est mis en forme avec un diaphragme et injecté au sein de la flamme selon le schéma présenté en figure II.12. Le signal d'incandescence est imagé à 90° sur la photocathode d'une caméra ICCD (Intensified Coupled Charge Device) et sur un photomultiplicateur (PM) placé à environ 70° par rapport à l'axe du faisceau. On peut ainsi acquérir simultanément les informations spatialement et temporellement résolues du phénomène LII. L'utilisation couplée des deux longueurs d'onde du laser (532 nm et 1064 nm) permet la détection des suies mais également celle des HAP par LII/LIF à deux couleurs.

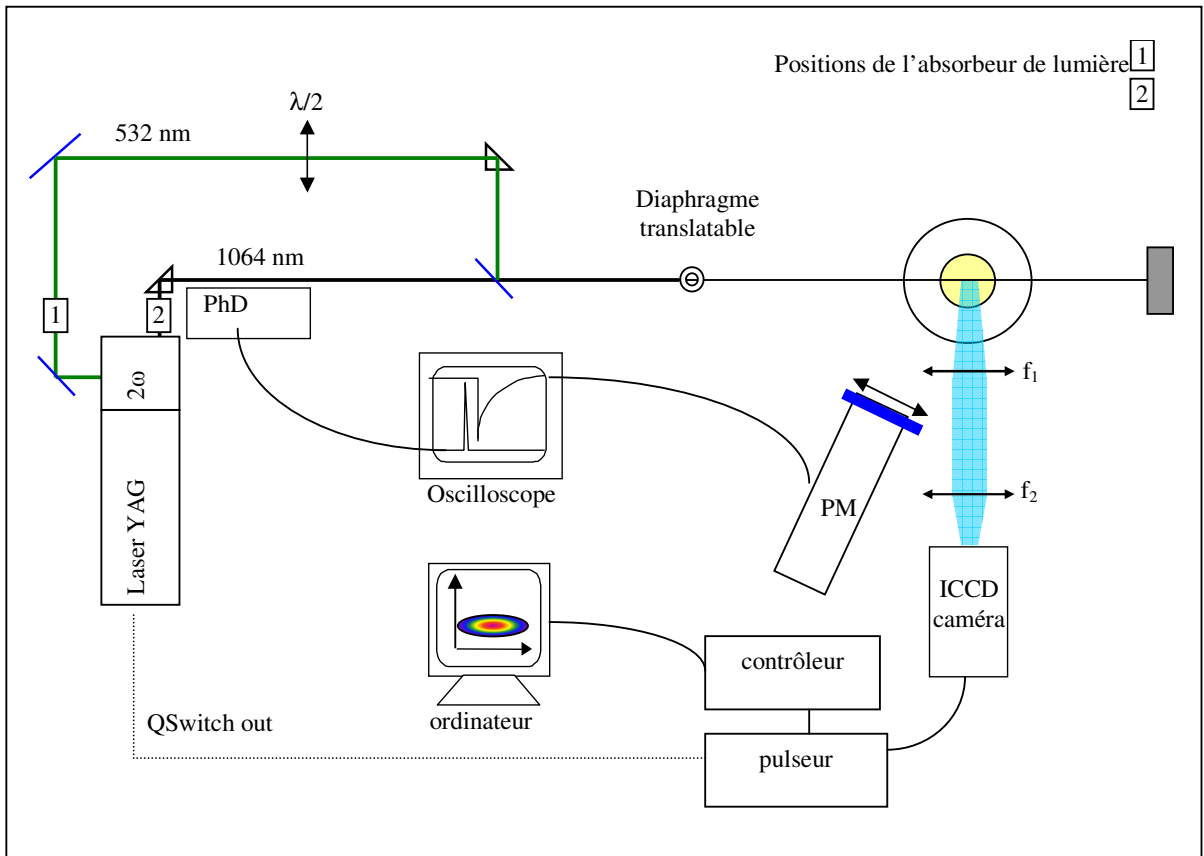
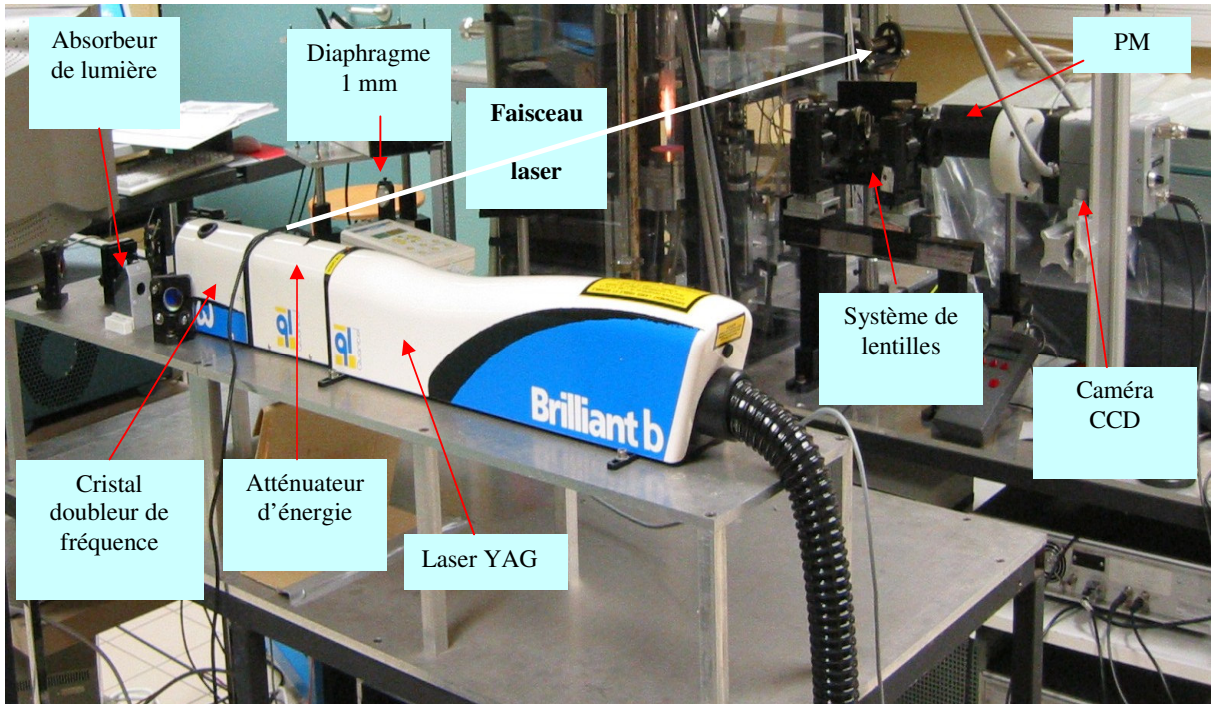


Figure II.12. Photographie et schéma du dispositif d'incandescence induite par laser

II.2.2.2 Caméra ICCD

Le signal d'incandescence des particules est imagé à 90° sur la photocathode d'une caméra ICCD (Intensified Coupled Charge Device) grâce à un système constitué de deux achromats imposant un grandissement de 0,5. Le signal est collecté « large bande », c'est-à-dire qu'il n'est pas filtré spectralement. La caméra est une caméra CCD intensifiée et pulsée (Princeton Instruments). Cette caméra a déjà été utilisée au laboratoire couplée avec un spectromètre afin d'obtenir des images 1D-spectrale de la fluorescence des radicaux OH et CH [Moreau Schoemaeker, 2002]. Le principe de fonctionnement et l'efficacité quantique du détecteur sont présentés en figure II.13. Elle possède deux parties : l'intensificateur et le détecteur CCD.

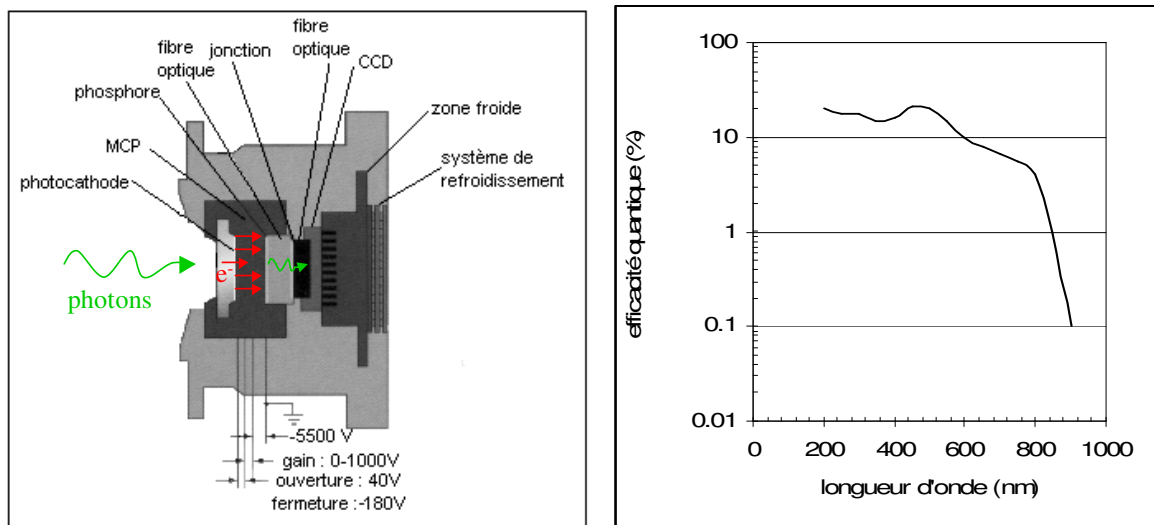


Figure II.13. Principe de fonctionnement de la caméra et réponse spectrale du détecteur CCD

L'intensificateur comprend une photocathode, une plaque de microcanaux MCP (microchannel plate) constituée de multiplicateurs d'électron et un écran phosphore. Les photons frappant la photocathode sont convertis en électrons. Ces électrons sont multipliés dans le MCP et viennent frapper l'écran phosphorescent où l'image d'électrons est reconvertie 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 ».

Le **détecteur CCD** est un matériau constitué d'une mosaïque de récepteurs photoélectriques en silicium (pixels) placés côte à côte formant une plaque bidimensionnelle. Chaque pixel collecte la lumière incidente (200 - 800 nm) et libère une quantité proportionnelle d'électrons qui sont stockés sur une ligne de potentiel. La lecture correspond au déplacement des charges en faisant varier le potentiel de cette mosaïque de récepteurs. 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. Compte tenu du grandissement du système de lentilles ($\gamma = 0,5$), la résolution spatiale de l'ensemble du système de collection est de 44 µm/pixel.

Il est nécessaire de synchroniser l'ouverture de la porte de la caméra CCD sur le pulse laser afin de recueillir le signal LII. Une schématisation de la synchronisation est illustrée sur la figure II.14. Un pulseur (PG-200) est utilisé pour commander l'ouverture de la caméra en synchronisation avec le pulse laser. On envoie un signal électrique du laser (QSwitch out) sur le pulseur qui permet une collecte à chaque pulse laser et la fermeture de la caméra entre chaque pulse. L'ouverture de la caméra est visualisable sur l'oscilloscope.

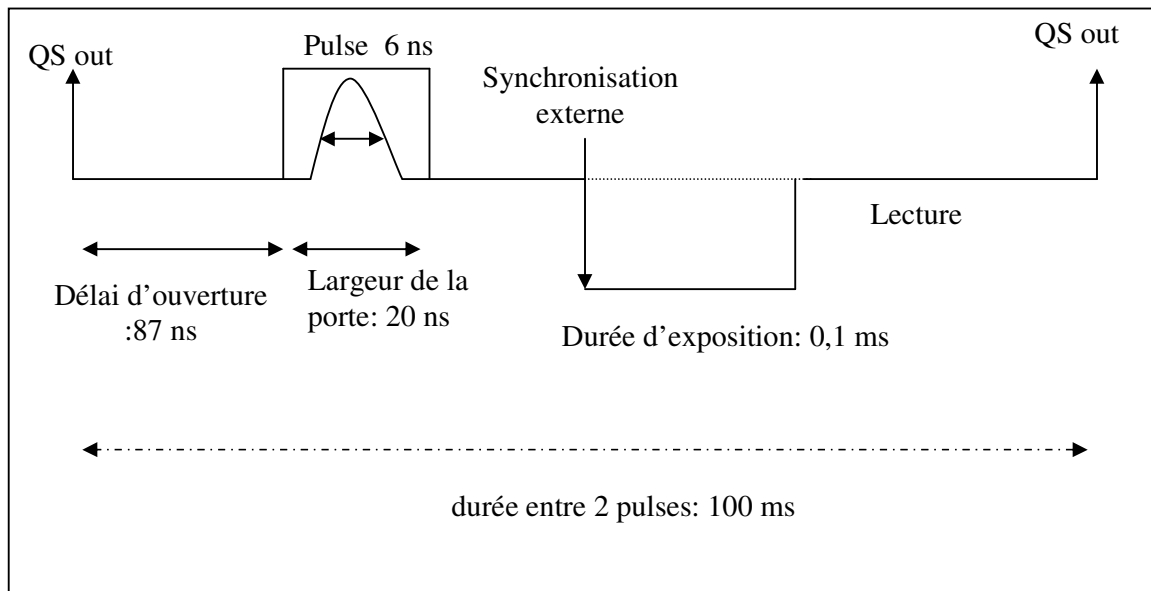


Figure II.14 Synchronisation laser-caméra

Les informations provenant de la caméra et du pulseur sont renvoyées au contrôleur (ST138) qui recueille les données. Les signaux sont transférés à un ordinateur grâce à un câble RS 232 et une carte d'acquisition PCI. Dans ce travail, la largeur de porte la plus couramment utilisée est de 20 ns.

Ce dispositif d'imagerie permet de faire l'image de la trace diffusante du laser (axe x) dans la flamme sur la photocathode de la caméra CCD (figure II.15). La trace enregistrée représente la somme des intensités émises dans la direction de collection (axe z), c'est-à-dire que le signal mesuré à une position (x,y) est une mesure intégrée selon z le long de la zone de présence du laser (environ 1 mm).

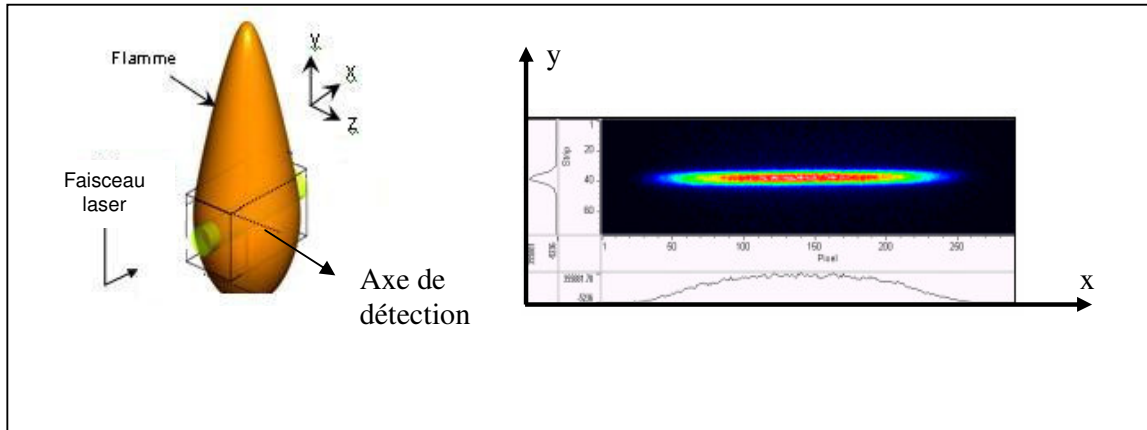


Figure II.15. Exemple d'acquisition CCD

A partir de ces images, il est possible d'obtenir **les profils de fraction volumique sur la largeur de la flamme** (axe x) et la **hauteur du volume d'émission** de l'incandescence induite par laser (axe y). Le signal LII est intégré dans la direction z, c'est-à-dire dans la profondeur de champ des lentilles de détection. Ces profils peuvent être sommés ou moyennés sur l'ensemble de la trace par un processus de "binnage" qui correspond à un regroupement de pixels. Il est également possible d'étudier le signal localement en sélectionnant uniquement quelques lignes ou quelques colonnes de la matrice CCD.

Le logiciel de fonctionnement du système de détection (Winview) nous permet de choisir de nombreux paramètres :

- nombre de tirs laser à accumuler.
- temps d'ouverture de la caméra (de 4 ns à plusieurs ms).
- soustraction d'un fond continu par traitement mathématique...

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). On élimine les calories en faisant 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.

II.2.2.3 Photomultiplicateur (PM)

La décroissance temporelle du signal LII émis par les suies est recueillie par un photomultiplicateur placé à 70° par rapport à l'axe du faisceau laser et visualisée sur un oscilloscope numérique. Le grandissement de l'objectif utilisé pour imager le signal sur la fente d'entrée du photomultiplicateur est de 0,4. Le photomultiplicateur utilisé (Philips XP2237B) est alimenté par un générateur haute tension de voltage variable (0-3000V). Il présente un temps de montée de 1,5 ns. Sa réponse spectrale est optimale de 250 à 850 nm (figure II.16).

Une fente ajustable en hauteur ($50\text{ }\mu\text{m} < \text{hauteur} < 1000\text{ }\mu\text{m}$) placée devant le PM permet de sélectionner la zone irradiée à étudier et de limiter la luminosité de la flamme. De plus, un filtre RG-630 permet de rejeter toutes les longueurs d'onde inférieures à 550 nm, donc de limiter la diffusion Rayleigh à 532 nm et la plupart des bandes de Swan du radical C_2 observables à haute énergie laser. La synchronisation est effectuée grâce à une photodiode (Hamamatsu, S1722-02). Son temps de montée est de 2 ns et sa réponse spectrale s'étend de 200 nm à 1100 nm.

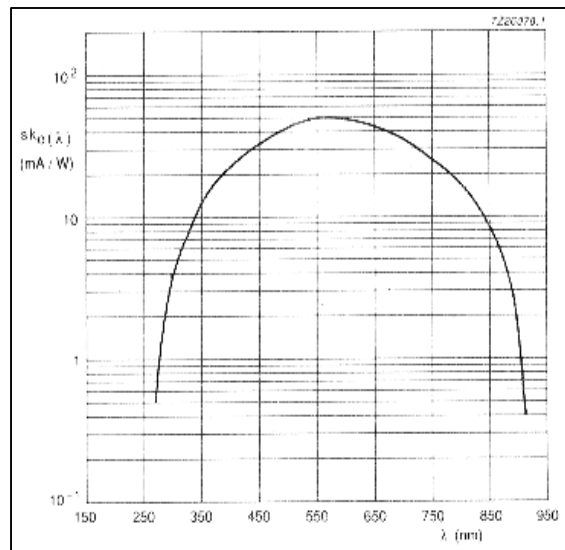


Figure II.16. Réponse spectrale du photomultiplicateur utilisé pour les mesures TIRE-LII (Philips XP2237B)

Un oscilloscope numérique (Tektronix, TDS 654 C) effectue l'acquisition temporelle de la réponse électrique du PM et permet d'obtenir l'évolution de l'intensité d'un signal lumineux en fonction du temps.

II.2.2.4 Mesureur d'énergie

Le mesureur d'énergie est une tête thermique 10A-P-SH (OPHIR Optronics) reliée à un afficheur numérique NOVA par une liaison RS232. La précision des mesures est de 0,01 mJ/pulse (soit inférieure à $3 \cdot 10^{-3}$ J/cm²).

L'énergie laser est mesurée en continu grâce au mesureur d'énergie placé derrière la flamme. Aucune extinction du faisceau laser n'a pu être mesurée dans les trois flammes étudiées. Cette procédure permet en outre de contrôler la stabilité de l'énergie du faisceau laser injecté au sein du volume de mesure. L'étude de la variation de la fonction d'indice $E(m)$ avec la longueur d'onde proposée au chapitre IV repose en effet essentiellement sur les mesures des énergies laser.

II.2.2.5 Dispositif spectral

Afin de réaliser des spectres, nous avons également utilisé un montage expérimental en couplant la caméra CCD à un spectromètre. Celui-ci est de type Czerny-Turner. Sa distance focale de 300 mm permet une bonne résolution spectrale 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 peut être équipé d'une caméra CCD ou d'un photomultiplicateur.

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 blazés dans le visible et d'un réseau blazé dans l'ultraviolet. Pour la réalisation de nos spectres LII, nous avons uniquement utilisé le réseau possédant 600 traits par millimètre blazé à 500 nm. La dispersion est de 5 nm / mm. Les fentes d'entrée et de sortie sont d'ouverture variable. Le spectromètre est piloté par ordinateur (logiciel Winspec). Un objectif CERCO UV est utilisé pour imager le signal LII sur la fente d'entrée du spectromètre.

II.2.3 Dispositif de mesure du temps de déclin d'une cavité optique

II.2.3.1 Schéma expérimental

Le montage CRDS s'inspire de l'expérience acquise dans ce domaine par le laboratoire ([Mercier, 2000] [Moreau Schoemaeker, 2002]). Les mesures d'extinction par suivi du temps de vie d'une cavité optique (Cavity Ring Down Spectroscopy) ont été réalisées à 532 nm et 1064 nm. Le principe du montage est représenté en figure II.17. Le faisceau est mis en forme par un diaphragme de 1 mm avant d'être injecté dans la cavité. Cette cavité est composée de deux miroirs montés sur des platines micrométriques. La réflectivité des miroirs est de 99,6 % pour les miroirs à 532 nm et 99,996 % pour les miroirs à 1064 nm. La distance entre les optiques est de 40 cm. Elle a été calculée pour optimiser la qualité du signal. Les temps de vie à vide sont de 300 ns à 532 nm et 10 μ s à 1064 nm.

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 numérique de la marque Tektronix, TDS 654 C (500 MHz, fréquence d'échantillonnage maximale : 5 Géchantillon / s). Une lentille mince convergente de focale 100 mm est placée en sortie du deuxième miroir afin que tous les modes transmis par la cavité soient enregistrés par les détecteurs. Les différentes traces enregistrées peuvent être transférées sur un ordinateur grâce à une connexion IEEE. Un programme écrit en Qbasic [Mercier, 2000] permet d'acquérir les signaux sur ordinateur et de calculer les temps de vie des signaux en temps réel.

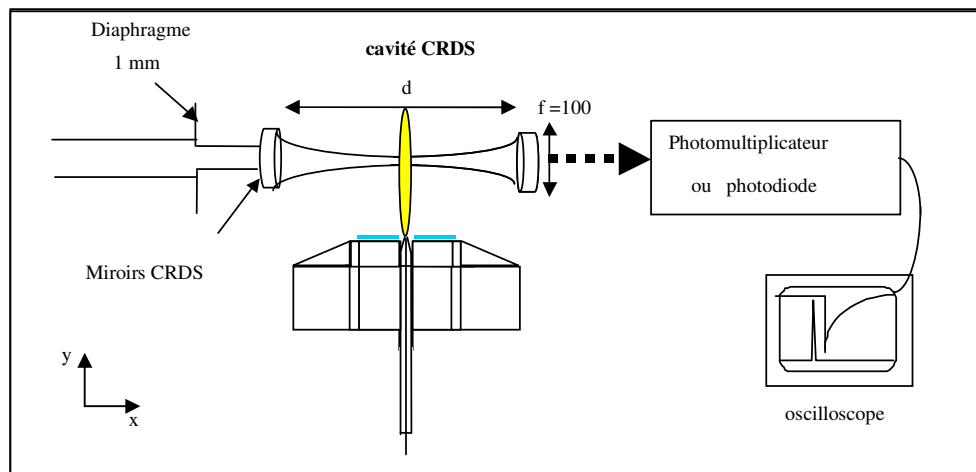


Figure II.17. Schéma du dispositif CRDS

II.2.3.2 Détecteurs utilisés

Le détecteur utilisé pour les mesures à 532 nm est un photomultiplicateur de type Philips XP2020Q. Sa surface photosensible (diamètre 40 mm) permet de collecter l'ensemble des modes transmis par la cavité. 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 200 nm à 600 nm (figure II.18a). On suit l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction du temps sur l'oscilloscope.

Ne disposant pas de photomultiplicateur sensible à 1064 nm, nous avons utilisé une photodiode Thorlabs DET 110 de section active compatible avec l'utilisation de la technique CRD (3,6 mm x 3,6 mm). La photodiode est montée sur une platine de translation permettant un déplacement horizontal et vertical. Son temps de montée est relativement long (20 ns) mais les mesures ne sont pas perturbées car les temps de vie sont importants avec les miroirs utilisés à cette longueur d'onde (plusieurs centaines de nanosecondes en présence de suies). La réponse spectrale du détecteur est indiquée en figure II.18b, ainsi que la réponse spectrale de la photodiode DET210 utilisée pour mesurer les profils temporels des faisceaux laser.

Dans les deux cas, le déclenchement des détecteurs s'effectue grâce à la photodiode Hamamatsu placée dans la boîte de mélange des faisceaux et les signaux sont moyennés sur quelques dizaines de tirs laser.

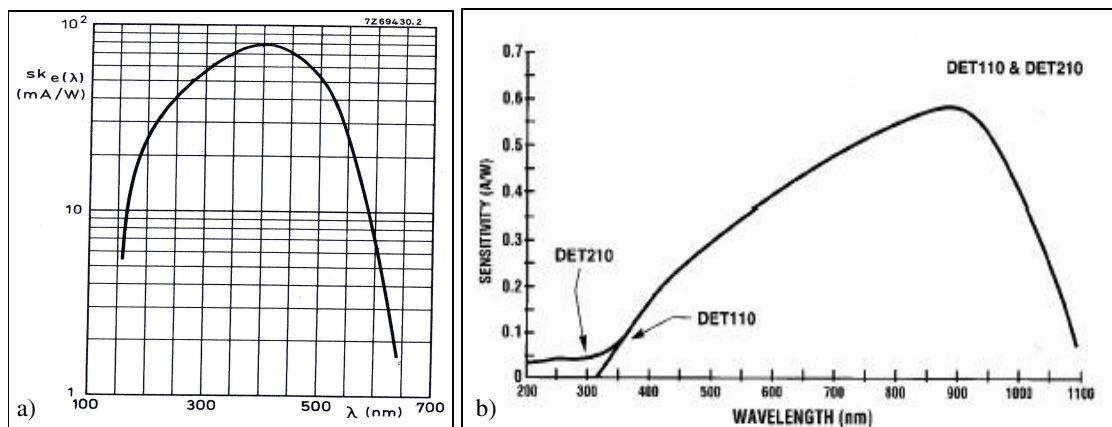


Figure II.18. Réponses spectrales des détecteurs CRDS

- a) photomultiplicateur (Philips XP2020Q) utilisé pour les mesures CRDS à 532 nm
- b) photodiode DET 110 utilisé pour les mesures CRDS à 1064 nm

II.3 Conclusion

Le montage expérimental développé au cours de ce travail est destiné à fournir des informations sur les propriétés des suies produites par la combustion de n'importe quel hydrocarbure gazeux ou liquide. Un système de collecte des suies a été mis en place afin de fournir des échantillons de suies qui ont servi au développement expérimental de la méthode de photodésorption laser appliquée aux suies dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire Phlam de Lille [Mihehan, 2005]. La photodésorption laser permet d'identifier les HAP adsorbés à la surface des suies.

Les méthodes d'analyses *in situ* par diagnostic laser permettent de localiser et de déterminer les fractions volumiques de suies en couplant les techniques LII et CRDS. Il est également possible de localiser les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques en utilisant la Fluorescence Induite par Laser (LIF) à 532 nm. Les combustibles liquides n'ont pu être étudiés dans le cadre de ce travail par manque de temps. Nous présentons dans les chapitres suivants des résultats obtenus sur des combustibles gazeux (méthane et acétylène) :

- Etude fondamentale sur la technique LII par l'intermédiaire des effets de bord.
- Mise en place d'une méthode expérimentale *in situ* et non intrusive permettant de déterminer l'évolution des propriétés optiques des suies avec la longueur d'onde.
- Analyse de flammes jets axisymétriques par couplage entre les techniques LII et CRDS.

Chapitre III : Analyse spatiale de l'Incandescence Induite par Laser au sein du volume de mesure

Ce chapitre vise à déterminer l'impact des conditions d'excitation (densité d'énergie laser et profil spatial du faisceau) et de la direction d'observation du signal (angle droit ou rétro-LII) sur le signal d'Incandescence Induite par Laser. L'élargissement du volume de mesure avec l'augmentation de l'énergie laser est une caractéristique du processus LII à peine évoquée dans la littérature. Ce phénomène, que nous nommons **effets de bord**, est essentiellement observé avec des profils de faisceaux gaussiens ([Tait, 1992], [Bladh, 2004]). La connaissance de ce phénomène est uniquement basée sur la modélisation des courbes d'énergie avec différents profils de faisceaux lasers (gaussien ou créneau). Actuellement, aucune étude expérimentale détaillée permettant d'obtenir des images bidimensionnelles du volume de mesure de l'Incandescence Induite par Laser n'est reportée dans la littérature.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique portant sur l'influence de l'énergie laser sur le signal LII.

Nous mettons ensuite en évidence les effets de bord expérimentalement grâce à l'utilisation de faisceaux gaussiens et aux images bidimensionnelles du volume d'émission de l'Incandescence Induite par Laser mesuré par la caméra CCD.

Puis deux configurations de détection du signal LII sont étudiées simultanément dans la troisième partie. Il s'agit de la détection « classique » à angle droit et de la détection dans le sens inverse au sens de propagation du faisceau laser (rétro-LII).

Enfin, la réduction des effets de bord est abordée dans la dernière partie de ce chapitre, soit en générant un profil laser de type créneau d'énergie, soit en utilisant une flamme très petite par rapport aux dimensions de la section du pulse laser.

III.1 Influence de l'énergie laser : étude bibliographique

L'influence de la densité d'énergie du laser a été étudiée à maintes reprises par différents groupes de chercheurs. Les résultats expérimentaux montrent tous que la courbe d'évolution du signal LII avec l'énergie présente **une énergie seuil d'apparition du signal, une forte croissance et l'obtention d'un régime de saturation**. Le comportement aux fortes densité d'énergie dépend de la forme spatiale du faisceau laser. Ainsi, ce régime se traduit par l'obtention d'un plateau ([Ni, 1995], [Moreau Schoemaeker, 2004]), d'une décroissance du signal après l'obtention d'un plateau ([Vander Wal, 1998a]) et certains observent même une augmentation de signal après l'obtention d'un plateau ([Wainner, 1999a, b]). Dans ce cas, la ré-augmentation du signal a été interprétée comme un signal non radiatif, c'est à dire non LII.

La principale différence expérimentale pouvant expliquer ces différences de comportement à haute énergie réside dans le profil spatial du laser. Ainsi, Bladh et Bengtsson ont modélisé l'influence de la forme du laser (profils gaussien ou créneau (top-hat) et nappe laser gaussienne) et leurs résultats (figure III.1) montrent que la décroissance à haute énergie n'est observée qu'avec un profil rectangulaire (top-hat) ([Bladh, 2004]). La taille des particules de suies n'a que très peu d'influence sur la forme des courbes d'énergie. L'explication du signal non LII observé par Wainner et collaborateurs ([Wainner, 1999b]) n'est pas expliqué par cette modélisation.

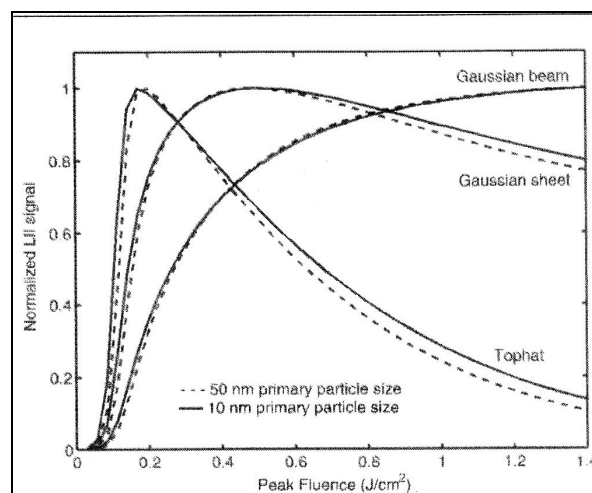


Figure III.1. Influence du profil du laser sur la courbe de saturation ([Bladh, 2004]).

D'autres paramètres affectent la forme des courbes de saturation tels que les propriétés optiques des suies ou la longueur d'onde d'excitation. Le plateau LII apparaît pour une densité d'énergie moins importante en utilisant une longueur d'onde dans le vert ($\lambda = 532$ nm) ([Wainner, 1999b]) ou dans l'ultraviolet ($\lambda = 306$ nm) ([Tait, 1992]).

La valeur de la densité d'énergie nécessaire à l'obtention du début du plateau observé par certains auteurs est indiquée dans le tableau III.1, ainsi que la forme spatiale du laser et la longueur d'onde d'excitation utilisée.

publication	Longueur d'onde	Forme spatiale du faisceau	début du plateau
[Ni, 1995]	532 nm	Nappe laser	0,27 J/cm ²
[Vander Wal, 1998]	1064 nm	Nappe laser	0,25 J/cm ²
[Wainner, 1999b]	1064 nm	Gaussien	0,5 J/cm ²
	532 nm	Gaussien	0,3 J/cm ²
[Witze, 2001]	532 nm	Nappe laser	0,2 J/cm ²
[Lehre, 2003]	532 nm	Créneau	0,2 J/cm ²

Tableau III.1. Densité d'énergie nécessaire à l'obtention du plateau

Snelling et collaborateurs ont modélisé les courbes d'énergie obtenues par Ni et al. ([Ni, 1995]). Ils ont montré que seul le produit de la fonction d'indice de réfraction ($E(m)$) par la densité d'énergie (q en J/cm²) influence la croissance du signal LII avant l'apparition de la sublimation ([Snelling, 2000a]). Une augmentation de la fonction $E(m)$ conduit donc à une croissance du signal LII plus rapide. La comparaison entre les courbes d'énergie expérimentales et modélisées conduit les auteurs à proposer une valeur de la fonction d'indice ($E(m)=0,176$). Cette valeur est identique à celle proposée par Lee et Tien [Lee, 1981].

La pression d'étude n'a pas d'influence sur les courbes d'énergie dans une gamme allant de 1 à 15 bars ([Hofmann, 2003]). Cette étude a été menée à 532 nm dans une flamme éthylène/air prémélangée.

III.2 Mise en évidence des effets de bord et de la sublimation des suies

Au cours d'expériences préliminaires en utilisant la caméra CCD couplée à un spectromètre (configuration 1D-spectrale), nous avons été confronté à l'observation de phénomènes inattendus en établissant les courbes d'énergie :

- Diminution du signal LII à haute énergie lorsque la fente du spectromètre est parfaitement alignée avec l'axe du faisceau laser.
- Augmentation constante du signal LII lorsque la fente du spectromètre n'est pas correctement aligné sur l'axe du faisceau laser.

Ceci nous a conduit à faire une étude très approfondie de la répartition spatiale du signal LII dans le volume de mesure. Dans cette partie, une mise en évidence expérimentale des effets de bord est effectuée et leur influence est étudiée spatialement et temporellement.

III.2.1 Conditions expérimentales

III.2.1.1 Dispositif laser

Le dispositif expérimental utilisé est décrit au paragraphe II.2.2.1. La longueur d'onde d'excitation choisie est l'infrarouge (1064 nm). Deux principales caractéristiques de l'incandescence induite par laser ont motivé ce choix :

- La fluorescence induite par laser des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) n'est pas activée avec cette longueur d'onde d'excitation.
- Les bandes de Swan du radical C_2 formés lors de l'interaction laser-particule sont très peu marquées à 1064 nm.

De plus, une excitation à 1064 nm est couramment utilisée pour les mesures de fractions volumiques de suies par LII.

La durée d'ouverture de la porte de la caméra CCD est fixée à 20 ns avec un délai qui fixe l'ouverture de la porte de la caméra après le passage du pulse laser. L'ensemble des photons LII est collecté par le détecteur CCD, aucun filtre spectral n'étant utilisé.

III.2.1.2 Flamme étudiée

La flamme de méthane injecté pur avec un débit de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a été choisie pour mener cette étude expérimentale. Cette flamme est décrite au paragraphe II.1.1.1.1. Les analyses sont effectuées à une hauteur de 35 mm. L'analyse de cette partie de la flamme par la méthode LII à deux couleurs a montré que les HAP sont présents dans cette zone. Cependant, les HAP sont transparents à l'infrarouge et ils n'ont donc aucune incidence sur les résultats LII. Le calibrage du signal LII a permis d'évaluer le pic de fraction volumique axiale à 250 ppb.

III.2.1.3 Profils spatiaux des faisceaux lasers

Le faisceau incident est mis en forme avec un diaphragme de 1 mm de diamètre. Une figure de diffraction est ainsi générée malgré un rapport 1000 entre la longueur d'onde laser et le diamètre du diaphragme (cf. Annexe A2). Une étude expérimentale des profils radiaux de l'irradiance laser obtenus à différentes distances du diaphragme a été menée à l'aide d'un analyseur de faisceau (Photon 2340-2321). Sa réponse spectrale est optimale autour de 550 nm alors qu'elle est très faible dans l'infrarouge (inférieure à 1%). Cependant, cette réponse s'est avérée suffisante pour obtenir un profil spatial satisfaisant à condition de travailler sans densité neutre devant le détecteur. L'encombrement du dispositif expérimental permet de positionner le diaphragme à une distance D allant de 40 cm à 80 cm de la flamme. Les profils obtenus pour des distances de 40 cm, 60 cm et 80 cm sont représentés en figure III.2. Ils sont parfaitement reproduits par le calcul de la figure de diffraction présenté en Annexe A2.

La largeur du profil radial d'irradiance laser dépend de la distance séparant le point de mesure du diaphragme. Avec une distance de 80 cm, le profil obtenu est quasiment gaussien alors que le premier ordre de diffraction est visible en utilisant une distance de 40 cm. Quelle que soit la distance, l'énergie maximale mesurée avec le calorimètre est identique (8 mJ/pulse). Les densités d'énergie au niveau du volume de mesure sont donc plus importantes en utilisant le couple 1064nm / $D=40\text{cm}$. Nous avons donc utilisé deux profils spatiaux du faisceau laser :

- Diaphragme à 80 cm de la flamme afin d'étudier les effets de bord avec un faisceau relativement large (faisceau 1).
- Diaphragme à 40 cm de la flamme afin d'étudier les phénomènes à haute densité d'énergie (faisceau 2).

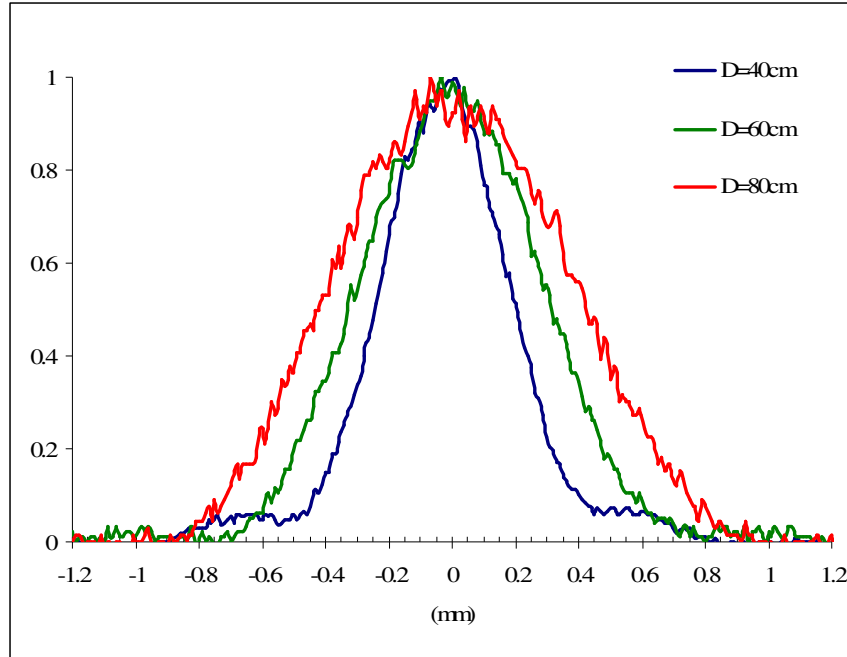


Figure III.2. Influence de la distance diaphragme/détecteur (D) sur les profils radiaux de l'irradiance laser à 1064 nm

Les deux conditions utilisées dans les études expérimentales sont indiquées dans le tableau III.2, ainsi que les densités d'énergie laser correspondant à 1 mJ/pulse et à 8 mJ/pulse. Ces densités d'énergie ont été calculées en utilisant la largeur du faisceau à $1/e^2$ (environ 13% de l'intensité maximale). Nous avons vérifié expérimentalement que l'énergie laser n'avait aucune incidence sur le profil spatial du faisceau. Pour des questions de sensibilité, cette étude a été effectuée en utilisant la longueur d'onde de 532 nm.

	Faisceau 1	Faisceau 2
Distance diaphragme-flamme (D)	80 cm	40 cm
Largeur à $1/e^2$	1300 μm	740 μm
Section (cm^2)	$13,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Densité d'énergie pour 1 mJ/pulse	0,075 J/cm^2	0,232 J/cm^2
Densité d'énergie maximale pour 8 mJ/pulse	0,6 J/cm^2	1,85 J/cm^2

Tableau III.2. Conditions de mise en forme des faisceaux laser

III.2.2 Signal LII spatialement résolu (caméra CCD)

III.2.2.1 Images de l'Incandescence Induite par Laser

La figure III.3 présente une séquence d'images de l'Incandescence Induite par Laser obtenues avec la caméra CCD pour des densités d'énergies laser allant de 0,075 à 0,6 J/cm². Le code couleur est équivalent pour les quatre images, et optimisé pour l'image la plus intense obtenue pour 0,3 J/cm². Un transfert par le logiciel Matlab a été nécessaire. Les images sont décrites plus en détail au paragraphe II.2.2.2. L'axe horizontal (x) représente la largeur de la flamme dans le sens de propagation du laser et l'axe vertical (y) la hauteur d'émission du signal d'incandescence. En chaque point est représenté le signal local LII (x,y) qui est intégré selon la profondeur de champ des lentilles (z) constante pendant les expériences.

A basse énergie (< 0,3 J/cm²), le volume d'émission du signal LII correspond à un cylindre plein d'axe horizontal et dont le rayon augmente avec la densité d'énergie. La hauteur du cylindre correspond à la largeur de la flamme. Pour la plus forte énergie laser (0,6 J/cm²), on observe une diminution de l'intensité du signal au centre du cylindre d'émission, qui est alors creux. Ceci correspond à une perte de signal qui est liée à une perte de masse et/ou un refroidissement local dû au processus de sublimation des suies.

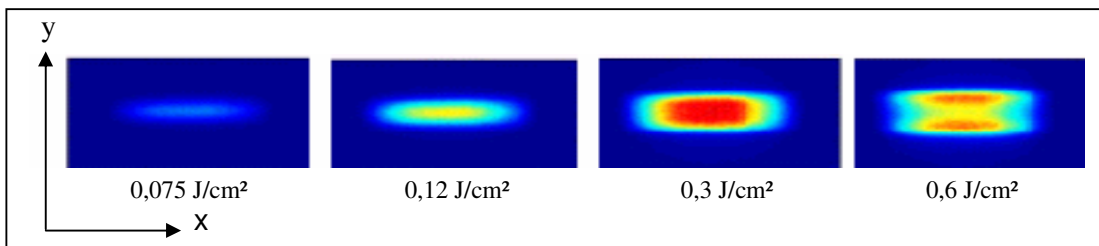


Figure III.3. Influence de la densité d'énergie laser sur la distribution spatiale du signal LII (faisceau 1)

A partir du signal d'incandescence spatialement résolu dans le volume collecté (LII (x,y)), on peut accéder à deux informations :

1. l'évolution du signal le long de l'axe x nous renseigne sur la distribution de fraction volumique le long de x. Comme celle-ci est quasiment constante sur la faible hauteur imagée (y), nous avons sommé les signaux le long de y pour augmenter le rapport Signal/Bruit. Ainsi, la fraction volumique $f_v(x)$ est proportionnelle à la somme du signal LII le long de l'axe y :

$$f_v(x) \propto LII(x) = \sum_y LII(x, y)$$

2. l'évolution du signal le long de l'axe y nous renseigne sur l'évolution du signal LII local dans l'impulsion laser. Nous avons vérifié que cette distribution était identique quelle que soit la coupe effectuée le long de l'axe x. Afin d'augmenter le rapport Signal/Bruit, nous avons également sommé les signaux mais cette fois ci le long de l'axe x. Nous obtenons ainsi l'évolution du signal sur le diamètre du faisceau laser :

$$LII(y) = \sum_x LII(x, y)$$

Nous avons vérifié que la variation de fraction volumique est négligeable le long de l'axe y sur la hauteur imagée. Ainsi, toute variation du profil LII (y) est imputable aux effets de bord et pas à des variations de fraction volumique sur la hauteur du faisceau laser.

III.2.2.2 Mise en évidence de l'élargissement du volume LII (axe y)

Les profils intégrés suivant la largeur de la flamme LII (y) sont représentés en figure III.4 pour le couple 1064nm/80cm et en figure III.5 pour le couple 1064nm/40cm. Ces profils ont été normalisés et sont superposés au profil spatial du faisceau laser incident.

Dans les deux cas, le diamètre d'émission du signal LII est inférieur à celui du laser à basse énergie mais il devient plus large à haute énergie. Deux phénomènes physiques peuvent expliquer ces observations :

- D'une part, le profil gaussien du faisceau laser utilisé induit l'apparition **d'effets de bord** à forte irradianance puisque l'énergie laser localisée dans les ailes du faisceau devient assez importante pour échauffer les suies.
- D'autre part, la diminution du signal au centre est directement liée à la **sublimation des suies**, l'énergie laser disponible dans cette zone devenant suffisante pour atteindre la température de sublimation des suies ($T_{\text{sub}} = 3915$ K pour le graphite à pression atmosphérique). La perte de masse engendre une diminution de la surface des particules et donc une diminution de l'intensité du signal LII. Par contre, l'énergie disponible dans les ailes du faisceau n'est pas suffisante pour vaporiser les suies. Le signal est donc plus important sur les bords du cylindre d'émission.

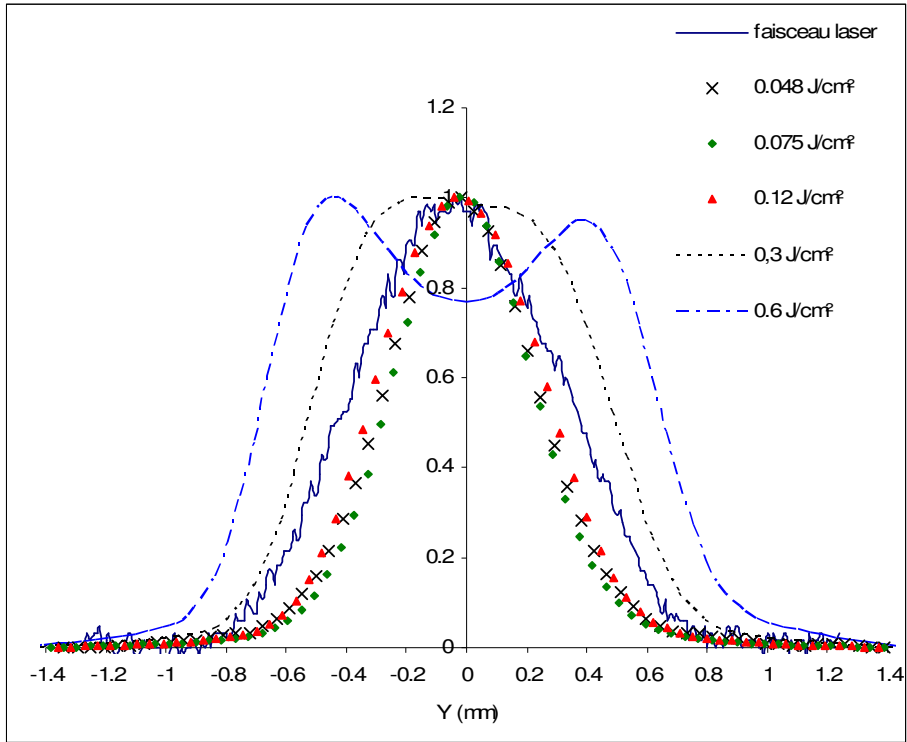


Figure III.4. Influence de l'énergie laser sur les profils LII (y) suivant la hauteur du faisceau laser (faisceau 1 : 1064nm / distance diaphragme-flamme = 80 cm)

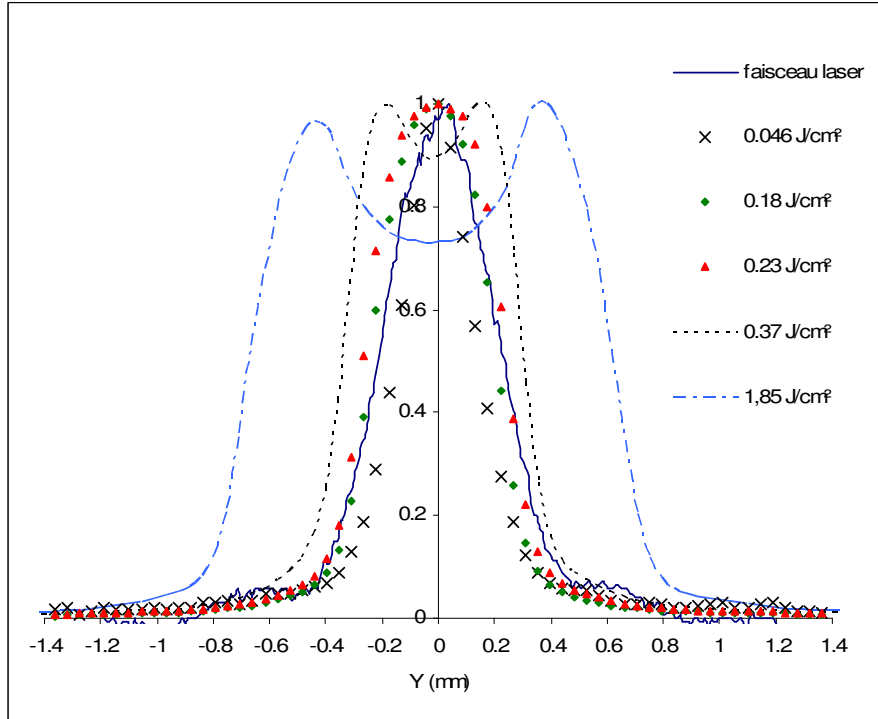


Figure III.5. Influence de l'énergie laser sur les profils LII (y) suivant la hauteur du faisceau laser (faisceau 2 : 1064nm / distance diaphragme-flamme = 40 cm)

Ces phénomènes peuvent conduire à des interprétations erronées des signaux LII, notamment dans la phase de calibrage. Nous verrons au paragraphe III.4.1 que l'utilisation d'un profil laser créneau limite les effets de bord, mais ne les supprime pas totalement.

Les effets de bord et la sublimation des suies sont également à l'origine des difficultés rencontrées lors de l'utilisation du montage 1D-spectral, où l'alignement de la fente micrométrique (100 μm) avec l'axe du laser est particulièrement difficile à réaliser. On peut s'affranchir de cet effet en utilisant une fente de hauteur importante afin d'être certain de collecter l'ensemble du signal LII. Nous conseillons d'utiliser une fente de hauteur deux fois plus importante que le diamètre du faisceau laser gaussien et d'effectuer des mesures avec une densité d'énergie laser inférieure à 0,3 J/cm^2 .

III.2.2.3 Profils de fraction volumique (axe x)

Les profils LII intégrés selon y (LII (x)), c'est-à-dire les profils radiaux de fraction volumique, sont représentés en figure III.6 pour différentes densités d'énergie laser injectées. Les profils normalisés (axe x) sont tous similaires quelle que soit la densité d'énergie laser irradiant les particules.

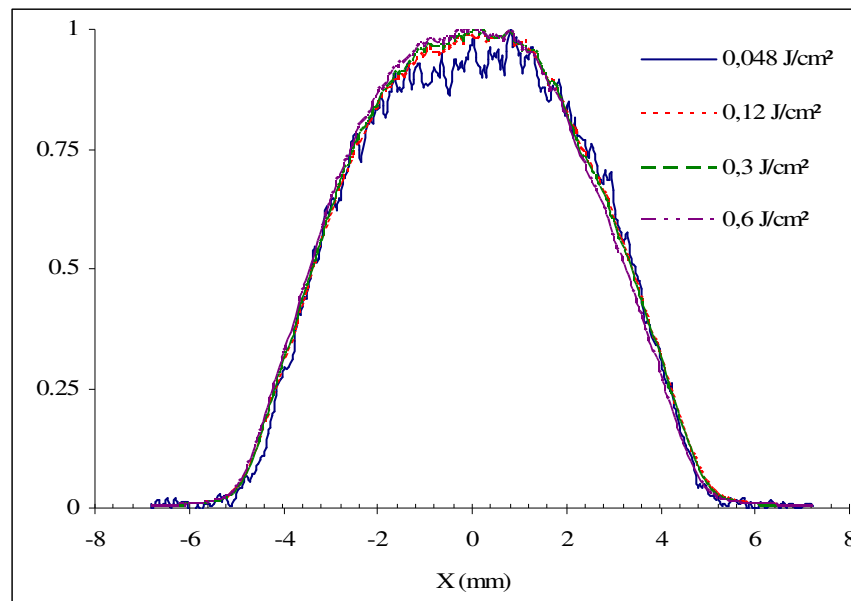


Figure III.6. Influence de la densité d'énergie laser sur les profils de fraction volumique (LII (x))
(faisceau 1 : 1064nm / distance diaphragme-flamme = 80 cm)

Les effets de bord et l'apparition de la sublimation n'ont donc pas de conséquences directes sur les mesures relatives locales de quantité de suies. Cette constatation est valable à condition qu'il n'y ait pas un fort gradient de concentration de suies sur la hauteur de la flamme étudiée. En effet, nous avons constaté une dissymétrie des profils LII(y) dans des zones de la flamme où le gradient de suies sur la hauteur de la flamme est important ($HAB < 30$ mm). On peut se reporter à la figure V.18 qui montre le profil des suies sur la hauteur dans la flamme de méthane. Il est donc nécessaire d'effectuer des mesures en utilisant une faible densité d'énergie afin de s'affranchir des effets de bord. Cependant, on remarque également que le rapport signal/bruit des signaux LII obtenus avec une très faible énergie laser est relativement mauvais malgré la détection spectrale large bande. Il est donc souhaitable d'effectuer les mesures de fraction volumique de suies dans une gamme de densité d'énergie allant de 0,1 à 0,3 J/cm². Les constatations sont identiques quel que soit le faisceau utilisé, c'est-à-dire quelle que soit la position du diaphragme par rapport à la flamme.

III.2.3 Signal LII temporellement résolu (PM)

L'analyse de la décroissance du signal LII permet d'accéder à la taille des particules primaires au moyen de la modélisation des processus de transfert énergétique. La confrontation entre la décroissance théorique et expérimentale sert de base à cette détermination (TIRE-LII : TIme REsolved-LII) ([Schraml, 2000], [Witze, 2001]). Il est évident que la décroissance temporelle est fortement influencée par la densité d'énergie locale appliquée à la particule. Etant donné que les mesures TIRE-LII sont souvent effectuées en régime de faible énergie (low-fluence LII), et dans des domaines spectraux très fins, les expériences sont souvent réalisées en collectant toute l'émission issue du volume de mesure. La modélisation prend en compte une distribution théorique du faisceau laser, mais jusqu'alors aucune mesure temporelle TIRE-LII locale n'a été réalisée expérimentalement. C'est ce à quoi nous nous sommes attachés dans cette partie.

La décroissance temporelle du signal LII est collectée par le photomultiplicateur et visualisée sur l'oscilloscope numérique afin d'évaluer les conséquences des effets de bord sur les décroissances temporelles. La présence d'une fente micrométrique (50-1000 μ m) placée à l'entrée du détecteur et parallèle à l'axe laser permet de sélectionner une zone particulière du volume de mesure (ou la totalité) selon l'axe y. Il est ainsi possible d'effectuer des mesures temporellement résolues du signal LII issu du centre ou de la totalité du volume d'émission (figure III.7).

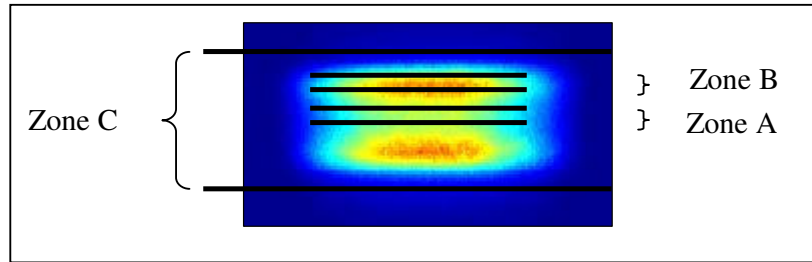


Figure III.7. Zones spatiales sélectionnées en utilisant des fentes de 75 µm et 1 mm

La correspondance entre les largeurs de fente utilisées et la hauteur de l'objet dans la flamme est indiquée dans le tableau III.3. L'expérience est réalisée en plaçant le diaphragme à 40 cm de la flamme (faisceau 2). Dans un premier temps, nous décrivons localement les décroissances temporelles relevées dans les deux zones du volume de mesure (partie centrale [zone A] et aile [zone B]) puis nous analysons le profil temporel issu du volume total (zone C) qui rend compte de la plupart des expériences rapportées dans la littérature.

Fente	75 µm	1 mm
Hauteur de l'objet	187,5 µm	2,5 mm
Zones	A et B	C

Tableau III.3. Équivalence entre les largeurs de fente et la hauteur réelle imagée

III.2.3.1 Etude temporelle locale

Une étude locale du comportement temporel de la LII a été effectuée en utilisant une fente de hauteur 75 µm placée à l'entrée du photomultiplicateur. Les décroissances temporelles locales ont été obtenues dans les zones A et B du volume de mesure de la LII (cf. figure III.7). Les décroissances temporelles normalisées obtenues dans ces deux zones sont représentées en figure III.8 pour une faible densité d'énergie (0,07 J/cm²) et une densité d'énergie élevée (0,6 J/cm²) permettant d'obtenir des effets de bord marqués.

Lorsque la fente est centrée sur la zone de densité d'énergie maximale (centre de l'impulsion laser : zone A), le signal LII décroît lentement pour les faibles densités d'énergie laser. Cette décroissance est plus rapide aux hautes densités d'énergie laser.

En utilisant une fente de 75 µm et en la déplaçant de 250 µm par rapport à l'axe laser, il est possible de sonder les ailes du faisceau laser (zone B), c'est-à-dire une zone où l'irradiance du faisceau est faible même à très haute énergie laser. Lorsque la détection est alignée sur une des ailes du faisceau laser, le temps de vie est voisin de celui mesuré à faible

énergie au centre du faisceau laser. La zone sublimée ne contribue plus au signal détecté et la décroissance est semblable à celle obtenue à faible densité d'énergie.

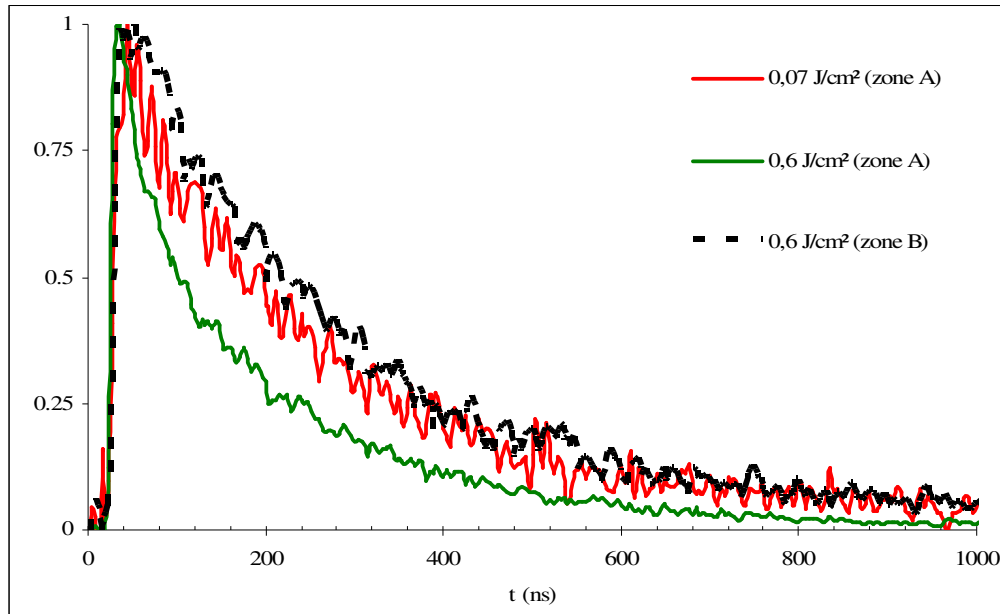


Figure III.8. Influence de la zone d'incandescence sur l'allure temporelle du signal (faisceau 1)

L'allure de la décroissance temporelle à haute énergie peut donc s'expliquer par un ensemble de deux phénomènes :

- Un processus d'incandescence avec un temps de vie relativement long situé dans les ailes du faisceau laser, très proche de celui obtenu à faible énergie au centre.
- Un signal de temps de vie relativement court localisé au centre du pulse laser lié à la sublimation des suies au centre de l'impulsion laser. On ne peut pas déterminer la valeur de ce temps de vie à cause de l'intégration du signal dans la profondeur de champ des lentilles. La sublimation, fortement endothermique, engendre un refroidissement très rapide des particules et une perte de masse.

III.2.3.2 Etude temporelle intégrée

Les décroissances temporelles normalisées au pic sont représentées en figure III.9. La largeur de la fente utilisée est de 1 mm, ce qui permet d'observer une hauteur de 2,5 mm dans la flamme (zone C). Compte tenu des profils LII enregistrés sur la hauteur du faisceau laser (figure III.2), l'ensemble du volume d'émission est intégré par le photomultiplicateur, même aux plus fortes énergies laser.

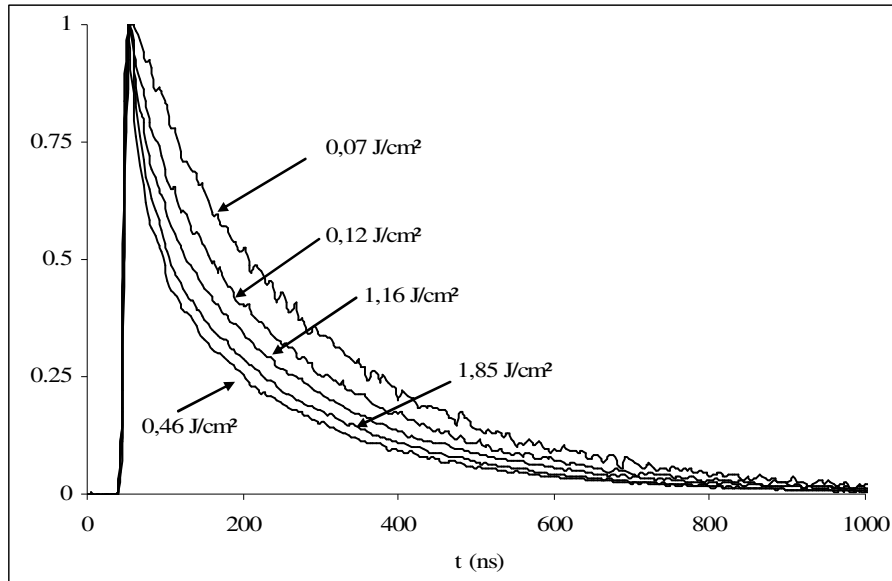


Figure III.9. Influence de l'énergie sur les décroissances temporelles normalisées (faisceau 2)

On constate que la durée de vie du signal d'incandescence dépend fortement de la densité d'énergie laser. Le temps de vie diminue lorsque la densité d'énergie passe de $0,075 \text{ J/cm}^2$ à $0,46 \text{ J/cm}^2$, il augmente ensuite entre $0,46 \text{ J/cm}^2$ à $1,16 \text{ J/cm}^2$ puis il diminue à nouveau. La valeur du temps de vie obtenu à $1,85 \text{ J/cm}^2$ est donc supérieure à celle mesurée à $0,46 \text{ J/cm}^2$.

L'évolution des décroissances temporelles locales reportée en figure III.8 permet de montrer qu'il existe un effet de compensation à haute énergie laser dû aux bords du faisceau gaussien. La réaugmentation de la durée de vie des décroissances temporelles LII à haute densité d'énergie peut être lié au premier ordre de diffraction visible en figure III.2.

Vander Wal reproduit les décroissances temporelles obtenues à haute énergie avec une double exponentielle de temps de vie $\tau_1 = 9 \text{ ns}$ et $\tau_2 = 50 \text{ ns}$ [Vander Wal, 1994]. Rappelons que la durée de vie du signal LII est caractéristique du processus de refroidissement des particules de suies dépendant de la taille des particules ainsi que de leur histoire thermique. Les mesures TIRE-LII sont donc difficiles à mettre en œuvre car les effets de bord agissent dans des zones du faisceau laser où la mesure précise de densité d'énergie est difficile. La tendance actuelle consiste à utiliser un profil laser créneau (top-hat) afin d'éliminer les effets de bord [Michelsen, 2003a]. Nous avons également utilisé un tel profil et les mesures spatialement et temporellement résolues du signal LII montrent qu'il existe encore des effets de bord (cf. paragraphe III.4.1).

III.2.4 Etude en énergie

III.2.4.1 Evolution du signal LII avec la densité d'énergie moyenne du laser

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'évolution du signal LII en fonction de la densité d'énergie laser moyenne présente dans tout le volume de mesure. L'étude a été réalisée pour deux positions du diaphragme par rapport à la flamme afin de couvrir un domaine énergétique large et de tester la concordance des analyses par rapport à la densité d'énergie. En effet, la mesure d'énergie est délivrée par le mesureur d'énergie placé derrière le diaphragme. Le passage en densité d'énergie consiste à diviser l'énergie mesurée par la section du pulse. Nous présentons dans un premier temps les évolutions en fonction de l'énergie laser pour les deux positions du diaphragme, puis nous raisonnons en densité d'énergie.

Une comparaison des courbes d'énergie obtenues avec les deux profils spatiaux du laser à 1064 nm est proposée dans ce paragraphe. Rappelons que la distance entre le diaphragme de diamètre 1 mm et la flamme est $D = 80$ cm pour le faisceau 1 ou $D = 40$ cm pour le faisceau 2. Afin d'imager la même portion du faisceau, la largeur de la fente est fixée à 1 mm et 500 μm pour imager respectivement les signaux LII issus du faisceau 1 (largeur à $1/e^2$: 1300 μm) et du faisceau 2 (largeur à $1/e^2$: 740 μm). L'allure des courbes d'énergie exprimées en mJ/pulse est très différente dans les deux cas car l'irradiance n'est pas la même (figure III.10).

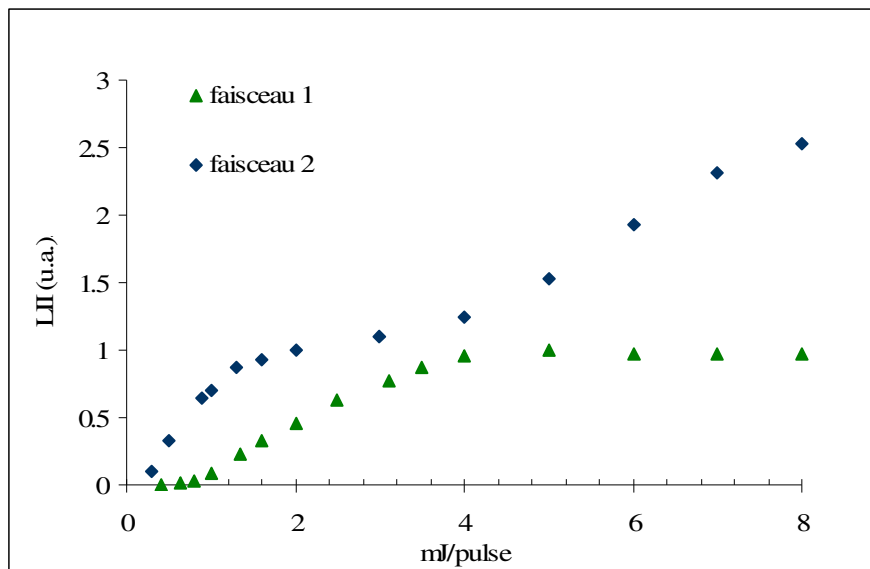


Figure III.10. Courbes d'énergie : évolution du signal LII en fonction de l'énergie laser transmise par le diaphragme exprimée en mJ/pulse ($\lambda = 1064$ nm ; faisceaux 1 et 2)

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons représenté l'évolution du signal LII en fonction de la densité d'énergie (figure III.11). Le passage de l'abscisse exprimée en mJ/pulse à une abscisse exprimée en densité d'énergie (J/cm^2) s'effectue simplement en divisant l'énergie par la section du laser déterminée à $1/e^2$. Les courbes de saturation normalisées se superposent alors parfaitement, bien que la gamme de densité d'énergie soit 3 fois plus importante avec le faisceau 2 obtenu en plaçant le diaphragme à 40 cm de la flamme.

L'allure générale de ces courbes est conforme à celles reportées dans la littérature avec un faisceau gaussien : on observe un seuil d'apparition du signal LII (environ $0,05 \text{ J}/\text{cm}^2$) puis une forte augmentation du signal entre $0,075$ et $0,3 \text{ J}/\text{cm}^2$. Le début du plateau apparaît à $0,3 \text{ J}/\text{cm}^2$. Cette valeur est proche de celle obtenue par Wainner dans une flamme d'éthylène en utilisant une excitation dans l'infrarouge et un profil spatial gaussien. Compte tenu du profil temporel (6 ns à mi-hauteur), le début du plateau apparaît pour une irradiancance de $100 \text{ MW}/\text{cm}^2$, ce qui est relativement proche de la valeur obtenue par C. Moreau dans une flamme de diffusion de méthane stabilisée sur un brûleur Wolfhard-Parker ($80 \text{ MW}/\text{cm}^2$) [Moreau-Schoemaeker, 2004].

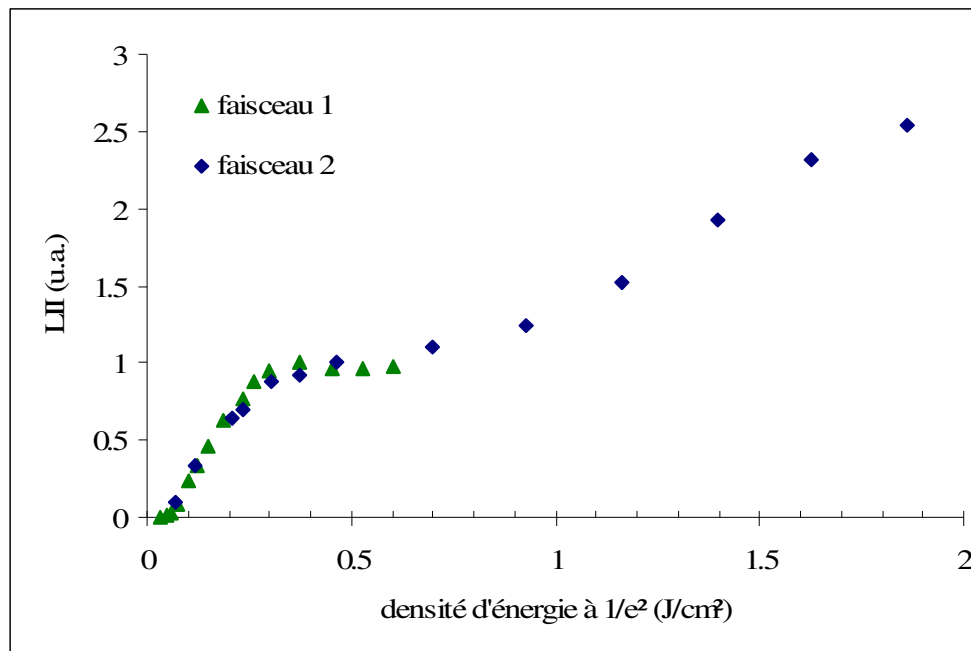


Figure III.11. Courbes d'énergie : évolution du signal LII en fonction de la densité d'énergie laser moyenne à $1/e^2$ ($\lambda = 1064 \text{ nm}$; faisceaux 1 et 2)

Le signal LII s'exprime en fonction de la température des suies, de leurs propriétés optiques et de la fraction volumique de suies selon l'équation III.1. Cette équation a été décrite en détail au paragraphe I.2.4.2 :

$$LII(x, y, z, t) = C \frac{2\pi h c^2}{\lambda_{em}^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda_{em} k T_p(x, y, z, t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot \frac{E(m)^{\lambda_{em}}}{\lambda_{em}} \cdot f_V \quad (\text{Equation III.1})$$

En deçà du seuil de sublimation, toute augmentation de l'énergie laser implique une augmentation de la température des particules de suies et conduit donc à une croissance du signal LII. Certains auteurs ont modélisé les courbes d'énergie en vue d'obtenir la fonction d'indice $E(m)$ des suies [Snelling, 2000] car l'énergie laser influence uniquement la valeur de la température des suies lors du processus d'absorption. Ainsi, la température des suies est une fonction de la densité d'énergie et des propriétés optiques des suies lors de l'absorption. Pour une énergie laser donnée, toute augmentation de la fonction d'indice $E(m)$ conduit à une croissance du signal LII. Nous utiliserons cette propriété au chapitre IV en vue d'obtenir l'évolution de la fonction $E(m)$ entre les deux longueurs d'onde laser disponibles (1064 nm et 532 nm).

Certains auteurs observent également une réaugmentation du signal LII à très haute densité d'énergie après l'obtention d'un plateau ([Bengtsson, 1995], [Wainner, 1999]). Wainner explique ce phénomène par un signal non radiatif se superposant à la LII. Dans notre cas, la détection spectrale est large bande donc l'émission en provenance des bandes de Swan de C_2 pourrait être à l'origine des discontinuités observées sur les courbes d'énergie.

Afin d'estimer la contribution des bandes de Swan, nous avons enregistré un spectre d'émission avec un faisceau laser focalisé à 1064 nm et 532 nm (figure III.12). Les densités d'énergie utilisées sont de l'ordre de 17 J/cm² et 6 J/cm², respectivement. La coupure spectrale vers 530 nm est due à l'utilisation d'un filtre négatif qui permet d'atténuer le signal de diffusion à 532 nm (1% de transmission). Avec une excitation laser à 1064 nm, les bandes de Swan sont très peu marquées. On peut donc raisonnablement penser que l'augmentation du signal LII observée en figure III.11 n'est pas liée à l'émission de C_2 . L'hypothèse qui nous semble la plus vraisemblable est que notre configuration de collection favorise la prise en compte des effets de bord dont l'effet se manifeste de façon sensible au-delà de 1 J/cm².

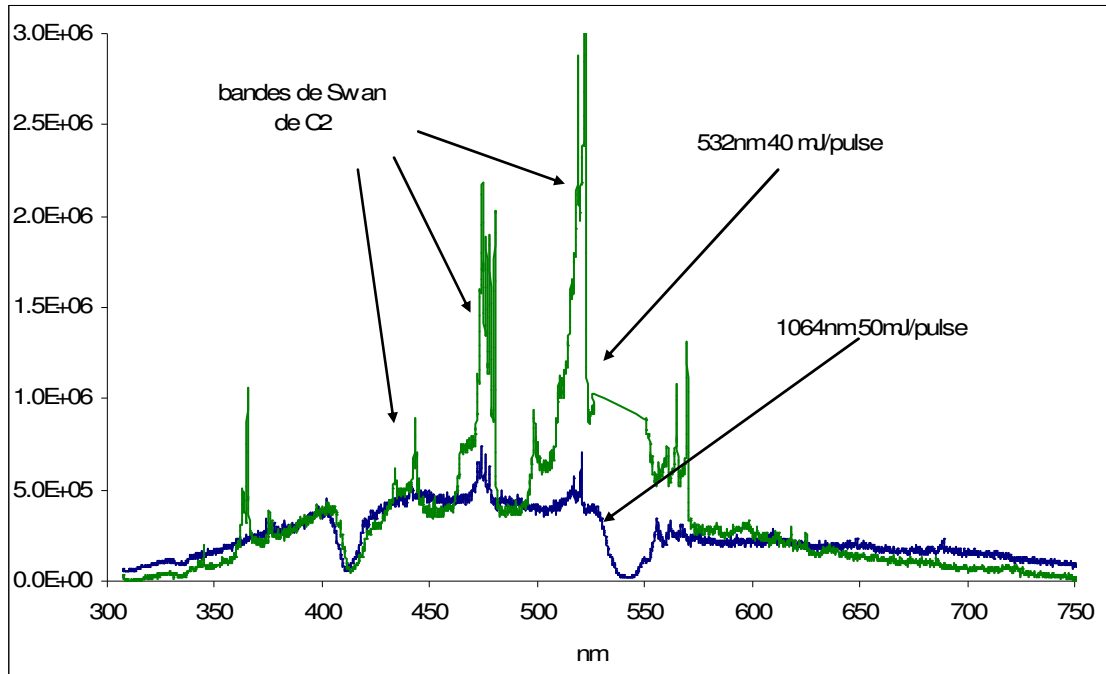


Figure III.12. Spectres LII avec excitation laser à 532 nm et 1064 nm

III.2.4.2 Evolution du signal LII avec la densité d'énergie locale du laser

L'évolution du signal LII avec la densité d'énergie locale du laser a également été étudiée en sélectionnant différentes zones sur les images LII obtenues avec la caméra CCD (diaphragme à 80 cm ; $\lambda = 1064$ nm). Le tableau III.4 précise les caractéristiques des trois zones sélectionnées. La zone 1 est centrée sur le maximum d'énergie du laser, la zone 2 dans les ailes du faisceau et la zone 3 dans les ailes éloignées. Les positions par rapport à l'axe laser des trois zones choisies sont représentées sur la figure III.13 où sont indiqués le profil radial du signal LII à haute et basse densité d'énergie ainsi que le profil spatial du faisceau laser. La hauteur sélectionnée dans la flamme est dans les trois cas de 220 μm . La densité d'énergie locale dans les trois zones sélectionnées est obtenue à partir du profil spatial du faisceau laser. On a imposé arbitrairement la valeur 1 à la densité d'énergie locale au centre du pulse (zone 1).

	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Position latérale (mm)	$\Delta Y = [-0,11 \text{ à } 0,11]$	$\Delta Y = [0,42 \text{ à } 0,64]$	$\Delta Y = [0,68 \text{ à } 0,9]$
Densité d'énergie moyenne par zone (u.a.)	1	0,25	0,05

Tableau III.4. Position des zones étudiées et énergie locale associée à chaque zone

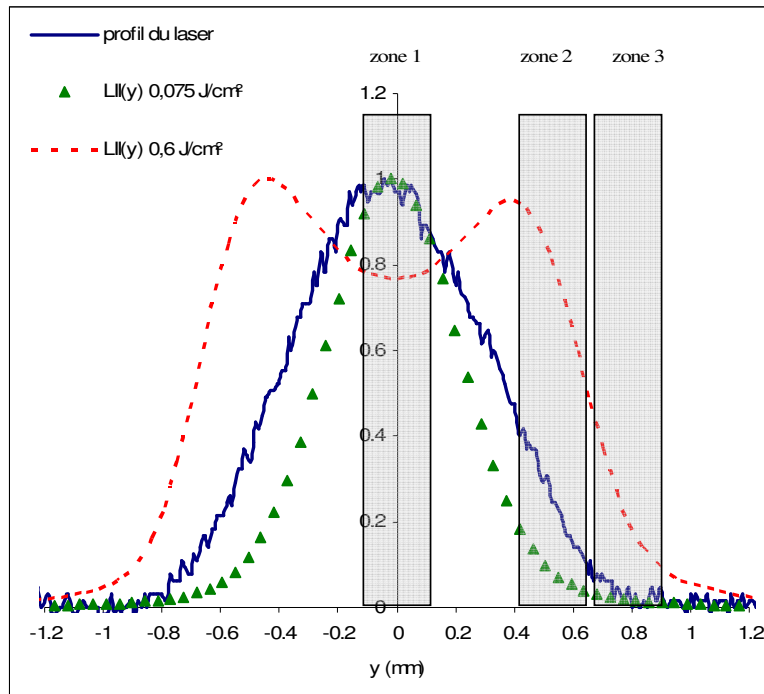


Figure III.13. Zones d'incandescence sélectionnées sur le capteur CCD (faisceau 1)

La figure III.14 représente l'évolution du signal LII dans chaque zone ainsi que le signal total intégré sur toute la hauteur ΔY $[-1,2 \text{ à } 1,2 \text{ mm}]$ en fonction de l'énergie laser exprimée en mJ/pulse.

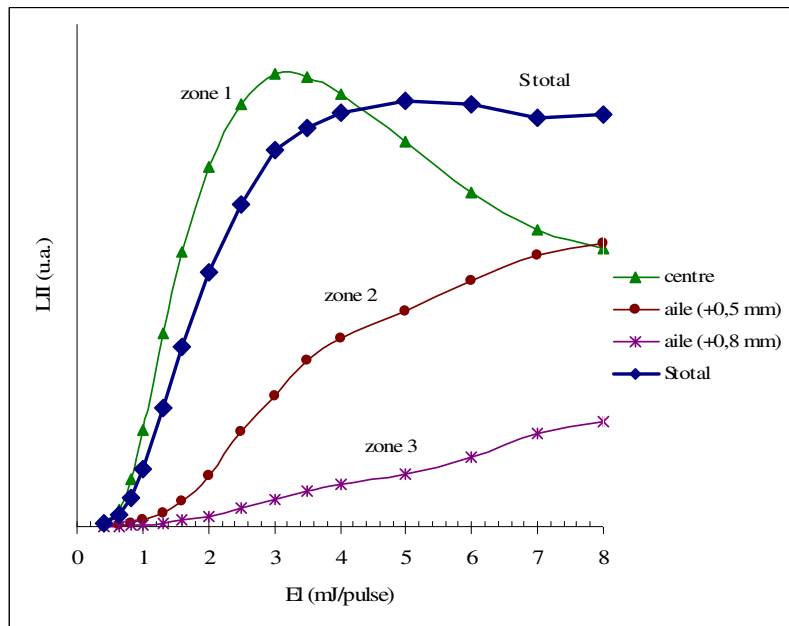


Figure III.14. Courbes d'énergie : évolution du signal LII obtenu dans les différentes zones sélectionnées en fonction de l'énergie laser transmise par le diaphragme (faisceau 1)

Les évolutions du signal LII sont très différentes selon la zone du volume d'incandescence sélectionnée. En particulier, la diminution du signal LII due à la sublimation des suies est très bien marquée dans la zone centrale de l'impulsion laser. Par contre, dans les ailes, la température de sublimation ne peut être atteinte avec l'énergie laser disponible et le signal continu de croître avec l'énergie laser. On remarquera que le signal global en provenance de l'ensemble du volume de mesure atteint un plateau à forte énergie laser. L'étude locale réalisée ici met en évidence que ce plateau résulte d'un effet de compensation entre les contributions différentes en provenance des ailes et du centre du faisceau laser.

Afin de tracer ces courbes en fonction de l'énergie locale présente dans chaque zone de mesure, chacune des courbes peut être représentée en fonction de la densité locale d'énergie en prenant en compte les différents pourcentages indiqués dans le tableau III.4. En effet, il est possible de décaler les courbes d'énergie en multipliant l'énergie laser par un coefficient de 0,25 dans la zone 2 et de 0,05 dans la zone 3 (figure III.15). Ces coefficients prennent en compte la distribution de l'énergie laser localisée dans les ailes du faisceau (cf. tableau III.4). Les courbes décalées ont alors une évolution proche de la courbe d'énergie obtenue au centre du faisceau. Ce travail a également été effectué avec un filtrage spectral de largeur 20 nm centré à 650 nm en utilisant un filtre interférentiel [Delhay, 2005]. Les constatations sont identiques à celles reportées dans ce mémoire de thèse.

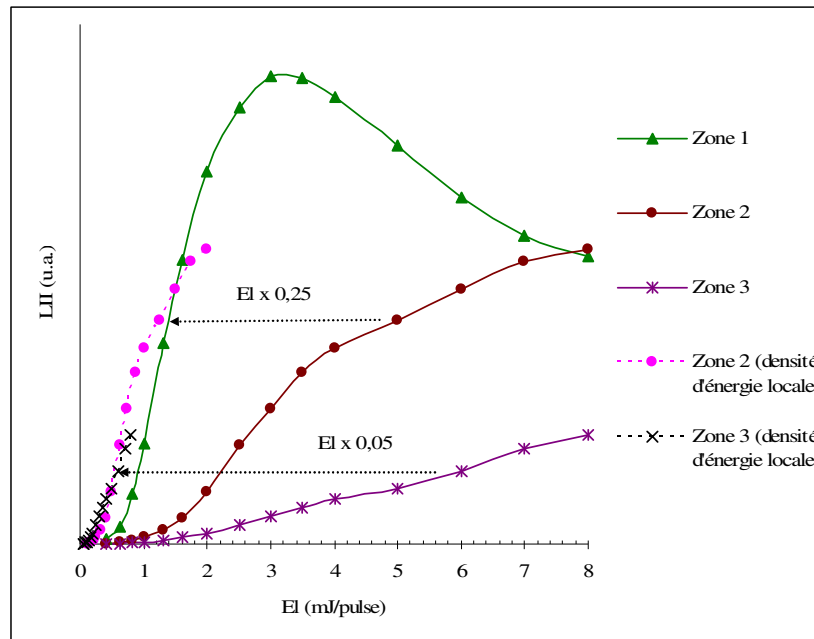


Figure III.15. Courbes d'énergie : évolution du signal LII obtenu dans les différentes zones sélectionnées en fonction de l'énergie laser transmise par le diaphragme ou de la densité d'énergie locale (u.a.)

III.2.5 Conclusion

Cette étude montre que le comportement du signal LII est très différent selon la gamme de densité d'énergie considérée :

- Il existe un seuil énergétique d'apparition du signal LII (0,02 J/cm² à 1064 nm)
- Une forte croissance du signal est observée pour des densités d'énergie allant jusqu'à 0,3 J/cm²
- En collectant tout le volume d'émission du signal LII, il existe un plateau pour des densités d'énergie comprises entre 0,3 et 0,6 J/cm². Ce phénomène est uniquement dû à un effet de compensation entre la décroissance du signal au centre du faisceau liée à la sublimation des suies et l'augmentation du signal LII dans les ailes du faisceau laser lorsque le faisceau est de type gaussien.
- Entre 0,6 et 1,8 J/cm², on observe une réaugmentation du signal. Ce phénomène est souvent expliqué par un processus d'émission induite par laser se superposant à l'Incandescence Induite par Laser. L'analyse du volume de mesure semble plutôt indiquer une contribution du signal LII localisé dans les ailes du faisceau laser, d'autant plus que les analyses spectrales ne mettent pas en évidence d'émission parasite à 1064 nm.

La mesure du temps de vie du signal LII émis dans les ailes du faisceau à 0,6 J/cm² a révélé un comportement parfaitement similaire à celui obtenu à faible énergie au centre du faisceau. Il en résulte que l'interprétation des décroissances temporelles des signaux LII issues d'une distribution spatiale laser non uniforme est une juxtaposition complexe de comportements locaux des suies ayant des vitesses de chauffe et de refroidissement très différentes.

La comparaison des courbes d'énergie est mise à profit dans le chapitre IV en vue d'obtenir l'évolution des propriétés optiques des suies avec la longueur d'onde.

III.3 Comparaison rétro-LII/angle droit

Dans le cadre d'un contrat européen (STREP AEROTEST) coordonné par la société AUXITROL (Bourges, France), le laboratoire PC2A dispose d'un équipement novateur permettant d'effectuer des mesures d'Incandescence Induite par Laser dans l'axe du faisceau laser. Ce dispositif est destiné à effectuer des mesures de fractions volumiques de suies à l'émission des moteurs d'avion. La mise en œuvre expérimentale nécessite d'effectuer les mesures du rayonnement thermique LII selon l'axe inverse du faisceau laser (rétro-LII) et non plus à angle droit. La configuration de détection à angle droit est la plus largement utilisée à l'heure actuelle mais la faisabilité d'une détection en rétro-LII a déjà été démontrée ([Schäfer, 2000]).

Dans ce chapitre, nous verrons que le dispositif rétro présente l'avantage de pouvoir analyser localement le processus LII au sein même de la section laser. L'analyse peut donc s'affranchir de la perturbation due aux effets de bord. Nous présentons une étude réalisée simultanément selon les deux configurations d'analyse dans le but :

- d'étayer notre compréhension des effets de bord développée précédemment.
- d'obtenir une base de données complète permettant la mise au point des modèles LII.

Cette étude a été réalisée avec J. Delhay (thèse de doctorat en cours). Une modélisation des images LII obtenues en configuration rétro et angle droit a également été effectuée en collaboration avec H. Bladh (université de Lund, thèse de doctorat en cours). Les premiers résultats sont exposés en annexe A4.

III.3.1 Conditions expérimentales

III.3.1.1 Dispositif expérimental

La souplesse des deux dispositifs expérimentaux a permis de comparer les configurations d'analyses rétro et angle droit. Le dispositif expérimental est décrit en figure III.16. Nous avons conservé le dispositif expérimental couramment utilisé pour les mesures

LII à angle droit, c'est-à-dire la caméra Princeton et le photomultiplicateur. L'énergie du faisceau laser peut être mesurée en continu sur le calorimètre placé après la flamme car l'extinction du faisceau laser à travers la flamme est négligeable. La flamme de méthane a également servi de support à cette étude, comme dans les expériences exposées précédemment.

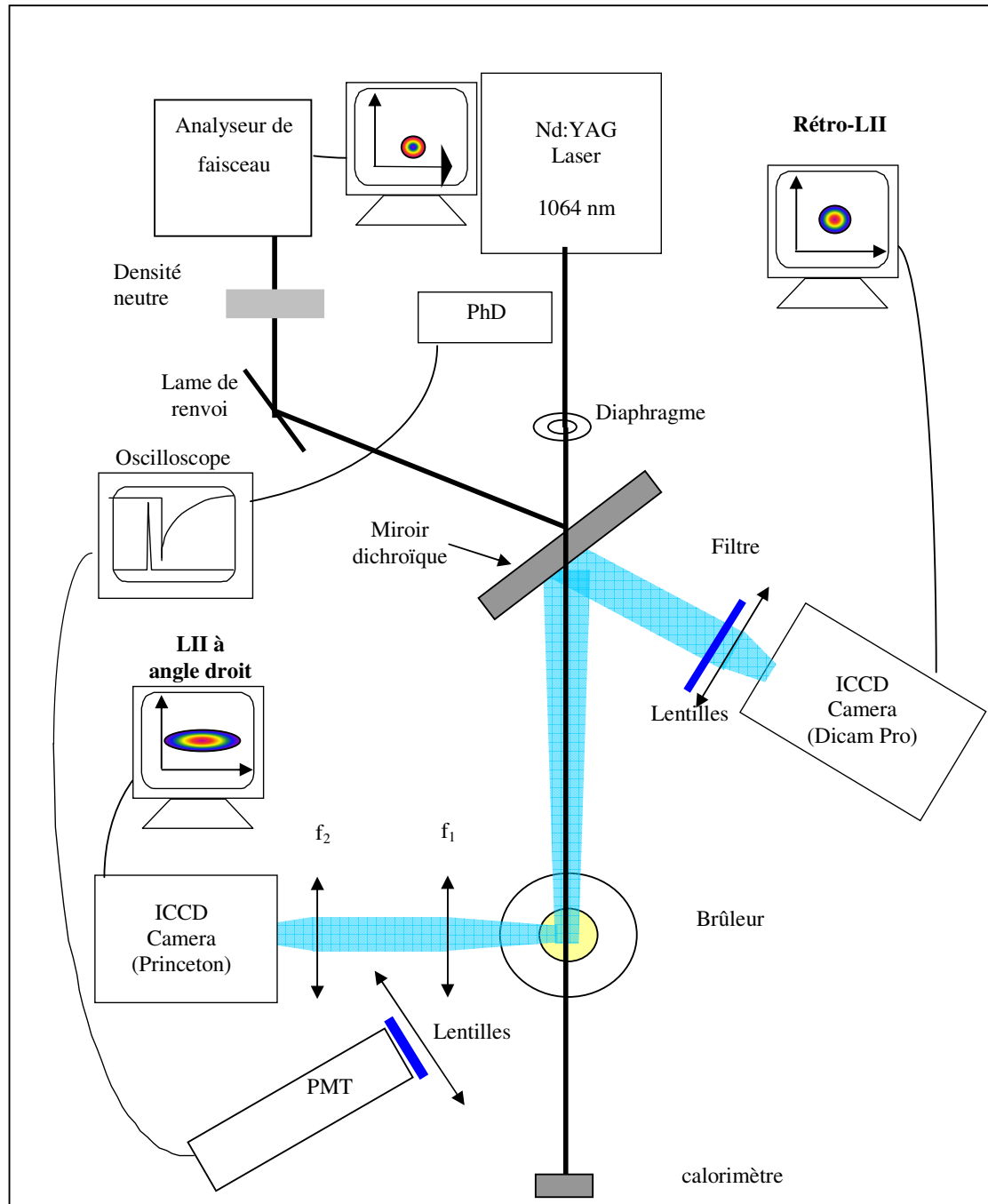


Figure III.16. Dispositif expérimental utilisé pour la comparaison de l'Incandescence Induite par Laser à angle droit et en rétro

Le principe du montage est le suivant : le faisceau laser est mis en forme avec un diaphragme de 1 mm de diamètre placé à 80 cm de la flamme (faisceau 1). Le signal thermique émis par les suies incandescentes étant isotrope, il est émis dans toutes les directions de l'espace. Un miroir dichroïque de 10 cm de diamètre est placé sur le trajet du faisceau à 1064 nm afin de collecter le signal d'incandescence émis dans l'axe du faisceau laser. Ce miroir ne peut être utilisé qu'avec une excitation dans l'infrarouge car il présente un maximum de transmission à 1064 nm et un maximum de réflexion dans le visible. Il permet donc de détecter les photons visibles issus de l'Incandescence Induite par Laser dans l'axe contraire au sens de propagation du faisceau sur la caméra mise à disposition par la société Auxitrol (figure III.17). Il s'agit d'une caméra ICCD Dicam Pro de dimension 1280x1024 pixels associée à un objectif CERCO UV. Compte tenu du grandissement, un pixel image 87,5 μm dans la flamme. On obtient ainsi une image 2D de l'Incandescence Induite par Laser intégrée sur la largeur de la flamme. Cette image est circulaire car elle est représentative de l'interaction laser-particules au sein de la section du faisceau laser.

Le profil spatial du faisceau laser est vérifié en continu par l'intermédiaire d'un analyseur de faisceau placé sur le trajet de la réflexion du laser sur la première face du miroir dichroïque. Le profil du faisceau laser est gaussien avec une largeur à mi-hauteur de 0,83 mm (figure III.17).

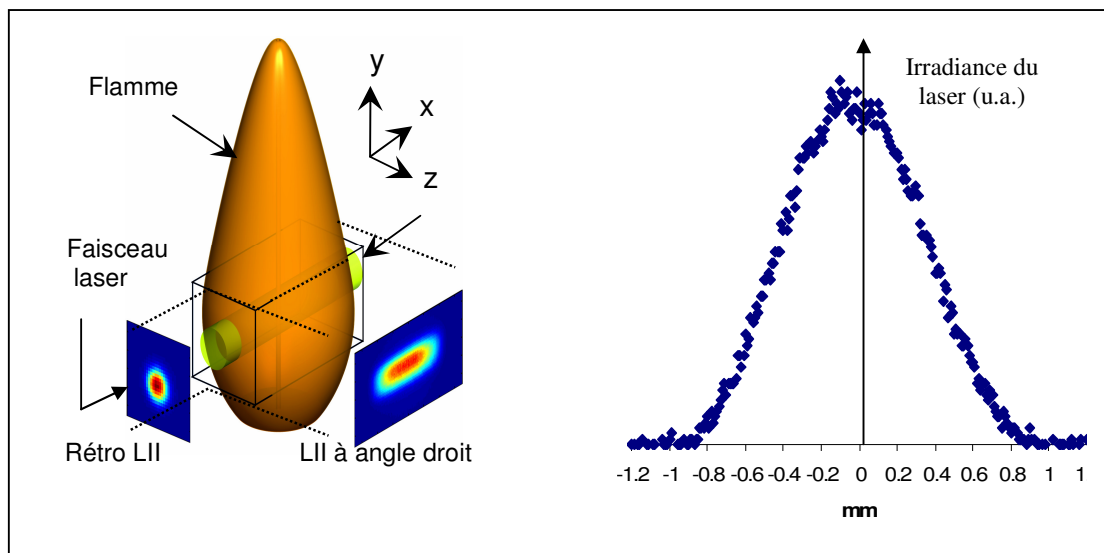


Figure III.17. Directions d'observation du signal LII et forme du faisceau laser

III.3.1.2 Synchronisation des détecteurs

Le photomultiplicateur est synchronisé sur le pulse laser grâce à une photodiode récupérant une réflexion du faisceau laser à 1064 nm. Les caméras sont déclenchées simultanément par l'intermédiaire du signal QSwitch out du laser (QS out).

Afin que les deux caméras collectent le signal d'incandescence au même instant par rapport à l'impulsion laser, l'ouverture des portes des détecteurs CCD a été synchronisée en enregistrant le signal Rayleigh à 532 nm pour différents délais du signal de déclenchement (QS out) fourni par le laser (figure III.18). La position du pulse laser visualisé par les caméras a été étudiée avec une largeur de porte de 20 ns, l'ouverture de la porte de la caméra Dicam Pro ne pouvant être inférieure à cette valeur. L'évolution du signal Rayleigh reconstitué avec chaque caméra par rapport à la position du signal QSwitch out montre un léger décalage de 2 ns. La position $QS = -49$ ns correspond au délai à partir duquel le signal Rayleigh est détectable avec une largeur de porte de 20 ns.

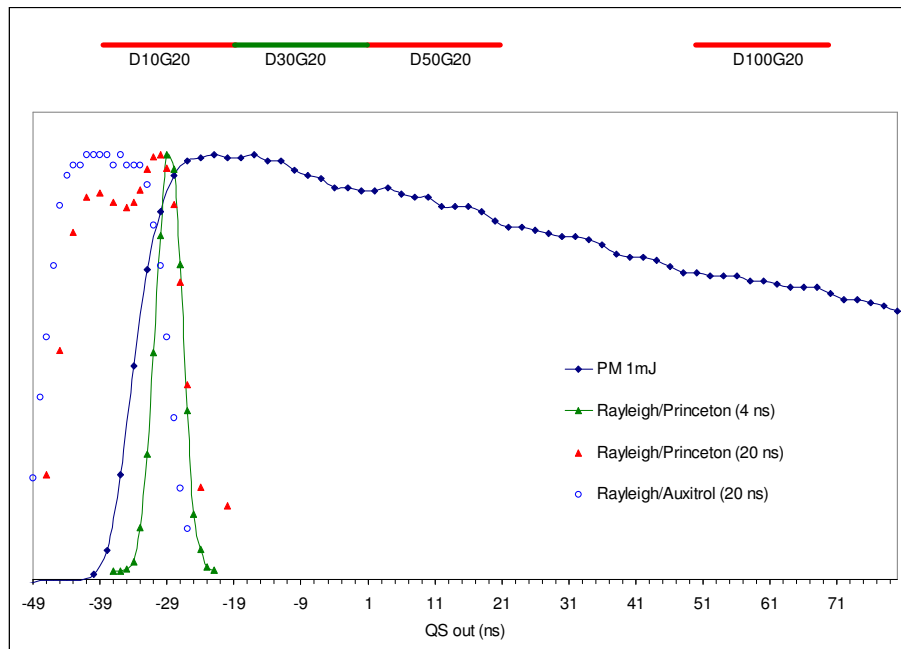


Figure III.18. Synchronisation de l'ouverture des portes des caméras avec le signal de sortie du laser (QS out)

Les signaux ne sont pas réellement représentatifs de la largeur du pulse laser (i.e. 6 ns) car l'ouverture temporelle de la caméra induit un élargissement du signal. La position réelle a donc été déterminée en utilisant une porte de 4 ns avec la caméra Princeton ce qui permet d'obtenir une largeur à mi-hauteur du signal Rayleigh à 532 nm de l'ordre de 7 ns. Cette

position permet de recalibrer les décroissances temporelles issues du PM par rapport au pulse laser. A noter que cette position dépend de l'énergie laser utilisée.

Afin de faire une analyse complète du phénomène LII, nous avons choisi différentes valeurs de délai d'ouverture des portes des caméras CCD. Les différentes détections retenues sont explicitées sur la figure III.18 et dans le tableau III.5. La largeur de la porte des caméras est fixée à 20 ns.

	D10G20	D30G20	D50G20	D100G20
QSwitch out	- 39 ns	- 19 ns	+1 ns	+51 ns

Tableau III.5. Nomenclature utilisée pour les détections

- Un délai D10 correspond à une position du QSwitch de – 39 ns, c'est-à-dire que l'ouverture de la porte commence à la racine du pulse laser.
- Pour la synchronisation D30G20, l'ouverture de la porte commence juste après le passage du pulse laser.
- Nous avons ensuite choisi deux délais pendant la phase de refroidissement des particules : D50G20 et D100G20.

III.3.2 Résultats expérimentaux

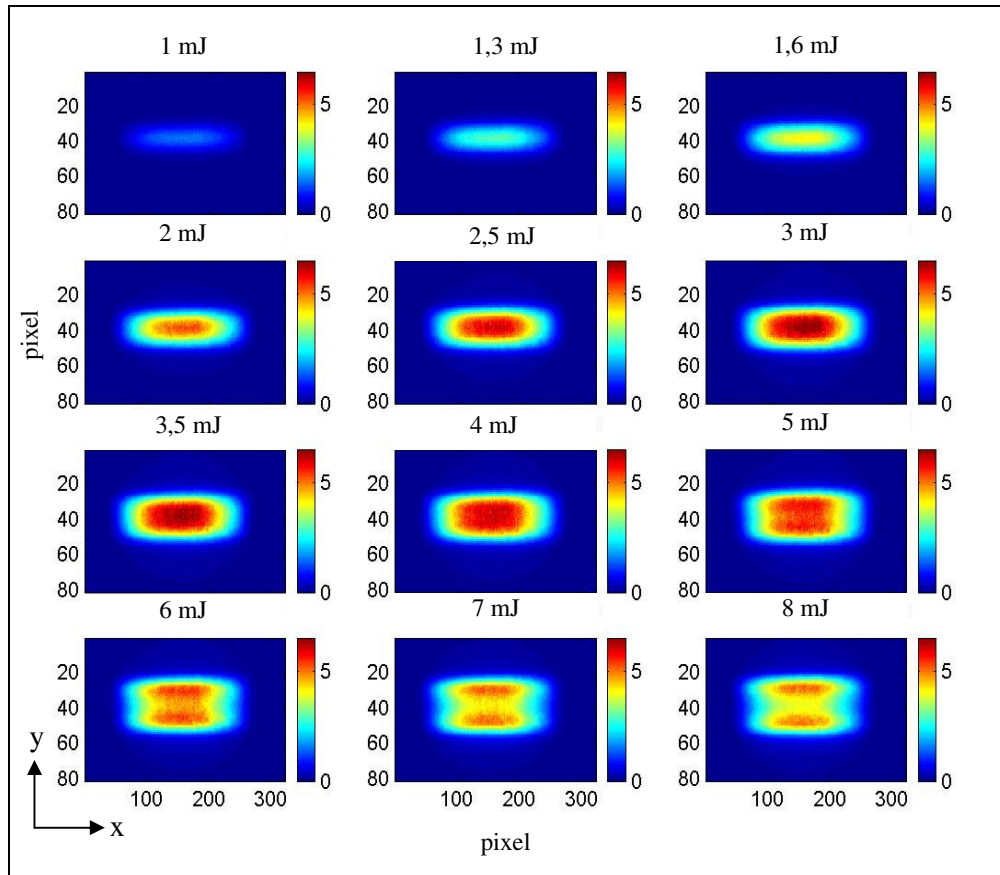
L'influence du délai de détection a été étudiée en maintenant l'ouverture de la porte des caméras constante (20 ns). Les images obtenues dans les deux configurations de détection sont représentées en figure III.19 pour le délai D30G20. Les images correspondant aux autres délais sont présentées à titre indicatif en annexe A.3. Le nombre d'accumulations est de 20 tirs. Compte tenu des grandissements, la résolution spatiale de la caméra Princeton est de 44 μm par pixel et celle de la caméra Dicam est de 87 μm par pixel.

Dans l'ensemble du paragraphe, les résultats sont présentés en fonction de l'énergie laser car il s'agit d'une mesure expérimentale alors que les densités d'énergie sont issues d'un calcul prenant en compte la section du faisceau laser. Les densités d'énergie calculées avec la section du faisceau laser à $1/e^2$ correspondant à chaque énergie laser sont reportées dans le tableau III.6.

Energie laser (mJ/pulse)	1	1,3	1,6	2	2,5	3	3,5	4	5	6	7	8
Densité d'énergie à $1/e^2$ (J/cm ²)	0,075	0,98	0,12	0,15	0,19	0,22	0,26	0,30	0,37	0,45	0,52	0,60

Tableau III.6. Energies laser utilisées et densités d'énergie correspondantes

a) angle droit



b) rétro-LII

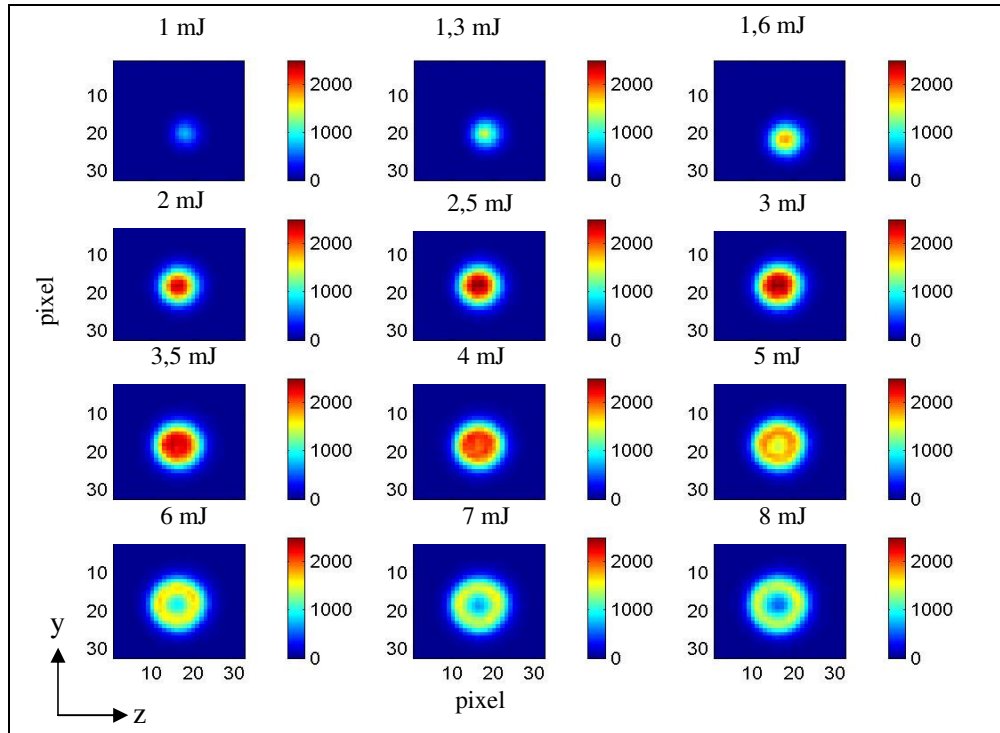


Figure III.19. Images LII obtenues en détection prompt (D30G20) a) angle droit b) rétro-LII

La séquence d'images obtenues dans la configuration à angle droit est similaire à celle décrite au paragraphe III.2.2. Rappelons que l'élargissement du volume de mesure de l'incandescence est dû aux effets de bord induits par le profil gaussien du faisceau laser. La diminution du signal au centre des traces à haute énergie est liée à la sublimation des suies irradiées par des densités d'énergie locales du laser plus importantes au centre du faisceau par rapport à la densité d'énergie localisée dans les ailes du faisceau. Lorsque le signal est collecté dans l'axe inverse du sens de propagation du faisceau laser (rétro-LII), on observe un spot. Dans ce cas, le signal est intégré sur la largeur de la flamme (axe x) contrairement aux traces obtenues à angle droit où le signal est intégré suivant l'axe z. Le signal rétro-LII permet donc d'accéder à la fraction volumique moyennée sur le trajet du laser dans la flamme. Par contre, la distribution du profil de fraction volumique de suies n'est pas directement accessible en analysant le spot obtenu en rétro-LII. Il est cependant possible de reconstituer des profils de fraction volumique en déplaçant le spot LII dans la flamme.

Une très bonne concordance est observée dans l'évolution des deux séquences d'image. Notons cependant que la diminution du signal au centre du faisceau est plus visible en collectant le signal dans la configuration rétro.

III.3.2.1 Courbes d'énergie intégrées spatialement

Une comparaison des courbes d'énergie obtenues pour les 4 délais de détection est proposée en figure III.20. Les images LII ont été totalement intégrées dans les deux directions d'observation.

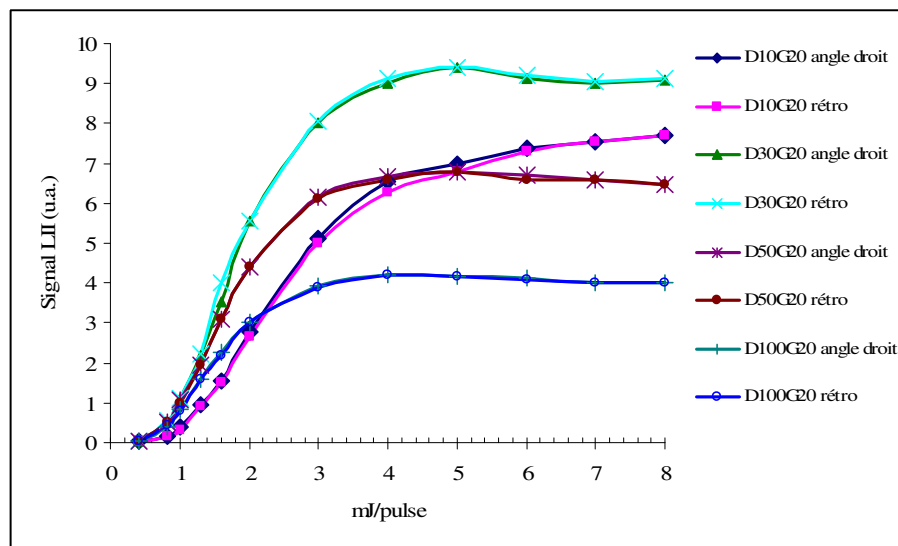


Figure III.20. Comparaison des courbes d'énergie intégrées obtenues dans les deux configurations pour les différents délais de détection (faisceau 1) : signal LII intégré sur tout le volume de mesure

Une parfaite concordance est observée entre le rétro-LII et la détection à angle droit quel que soit le délai de détection, c'est-à-dire que la variation du nombre total de photons avec l'énergie laser est identique que ces photons soient récoltés à angle droit ou en rétro-LII. Cet accord sur toute la gamme d'énergie et pour tous les délais est une garantie de la qualité des images (y compris sur le plan quantitatif) obtenues selon les deux configurations de détection.

Lorsque la détection est effectuée pendant le pulse laser (D10G20), le plateau n'est pas visualisable car la sublimation des suies n'a pas le temps d'être effective. Avec les autres délais (D30, D50 et D100), le plateau est fortement marqué. Le maximum de signal est observé pour le délai D30, qui correspond globalement à une détection prompte, c'est-à-dire au maximum de température des suies.

III.3.2.2 Courbes d'énergie locales

La variation du signal LII au centre du pulse laser (maximum de densité d'énergie) a été représentée en figure III.21. La partie centrale des images obtenues en rétro-LII a été sélectionnée à partir d'un carré de 9 pixels de côté, soit 790 μm . La direction d'observation impose bien évidemment une intégration le long de la largeur de la flamme (axe x).

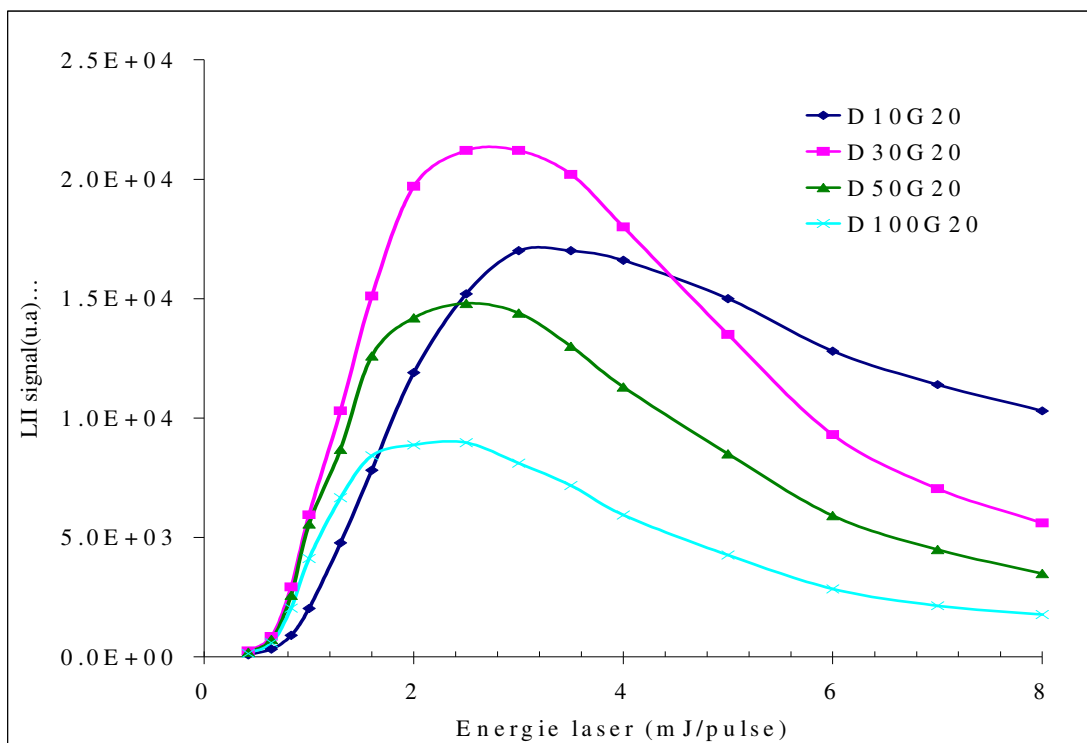


Figure III.21. Courbes d'énergie locales obtenues en rétro-LII pour les différents délais de détection (faisceau 1) : signal LII mesuré dans la partie centrale du spot

Quel que soit le délai considéré, on observe une diminution du signal LII après l'apparition d'un maximum. Les évolutions obtenues sont semblables à celles observées avec un profil laser créneau théorique (figure III.1) [Bladh, 2004]. Suivant le délai considéré, des différences sont observables dans la phase de croissance du signal et également au niveau du plateau.

Dans la configuration rétro, la mise en évidence de la sublimation est particulièrement bien visible par l'apparition d'un trou au centre de l'image LII. Ainsi, on observe 75 % d'atténuation du signal en détection prompte pour une énergie de 8 mJ/pulse.

III.3.2.3 Comparaison des profils LII sur la hauteur du faisceau laser (axe y)

Les images LII obtenues dans les deux configurations possèdent l'axe y en commun. Les profils obtenus suivant cet axe sont donc comparés en figure III.22. Une intégration suivant l'axe x a été effectuée à angle droit et une intégration suivant l'axe z a été réalisée dans la configuration rétro-LII afin de permettre une comparaison des profils LII obtenus dans les deux configurations. La synchronisation utilisée est D30G20 mais les constatations sont similaires avec les autres délais de détection.

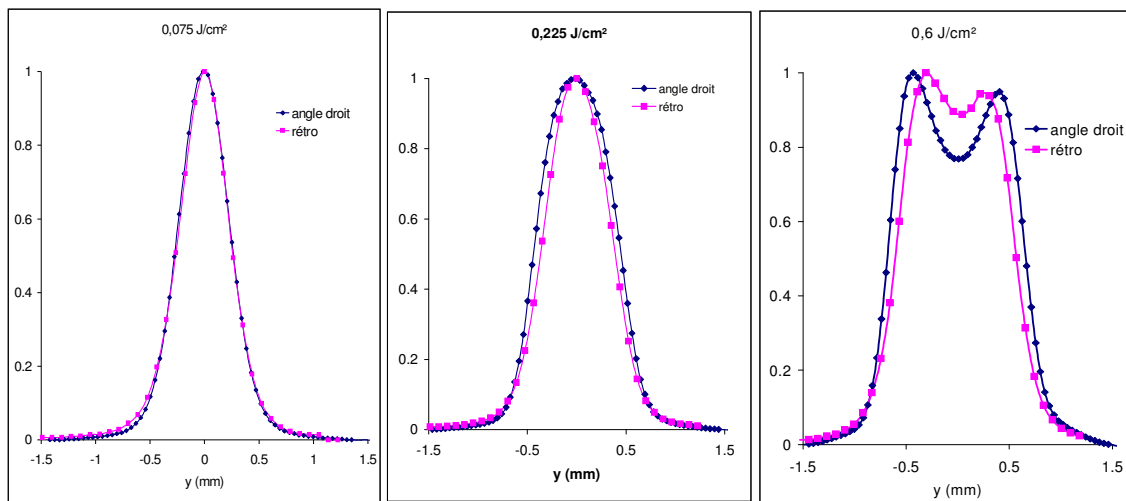


Figure III.22. Comparaison des profils LII (y) sur la hauteur du faisceau laser (faisceau 1)

On constate une très bonne similitude à faible énergie mais le profil devient plus large à haute énergie en détectant à angle droit. Le décrochage s'effectue pour une énergie de 0,22 J/cm². Le profil obtenu à haute densité d'énergie dans cette direction n'est donc pas représentatif de la largeur du signal LII réel car une déformation est induite par l'intégration suivant la profondeur de champs des lentilles (axe z). Par contre, le profil obtenu en rétro-LII

est uniquement intégré suivant la largeur de la flamme (axe x). Celui-ci est donc plus représentatif de la largeur réelle du signal LII. Un traitement mathématique des signaux obtenus à angle droit par une inversion d'abel pourrait permettre d'obtenir une largeur similaire de celle obtenue en rétro-LII. La diminution du signal au centre est plus marquée avec une détection à angle droit. La meilleure résolution spatiale avec cette caméra peut en être à l'origine.

III.3.3 Conclusion

Les configurations de détection en rétro-LII et à angle droit ont été comparées au cours de ce chapitre. Une très bonne concordance est observée au niveau des courbes d'énergie intégrées ainsi que sur la largeur des profils LII à faible énergie laser. Les courbes d'énergie obtenues en rétro-LII au centre de l'impulsion laser montrent une disparition quasi-totale des suies aux hautes densités d'énergie. Ce phénomène sera utilisé afin de mesurer la vitesse des flammes fuligineuses (cf. paragraphe V.3.2).

L'étude de la distribution spatiale du signal LII offre une base de données supplémentaire pour la validation de modèles LII. En effet, la modélisation est actuellement effectuée sur la base d'un profil laser connu (créneau ou gaussien) et est confrontée à deux types de données expérimentales : les courbes d'énergie et les décroissances temporelles LII. Cette modélisation permet d'ajuster différents paramètres tels que le diamètre des particules de suies ou la fonction d'indice $E(m)$. La base de données collectée dans ce travail est une approche originale qui devrait permettre d'affiner les modèles LII.

Dans le cadre d'une collaboration avec l'université de Lund (Suède), nous avons commencé à aborder cet aspect de modélisation des images d'incandescence obtenues dans les deux configurations d'analyse. La modélisation a été réalisée par H. Bladh et a donné lieu à une présentation au congrès européen sur la combustion en 2005 ([Bladh, 2005]) et à une publication soumise [Bladh, 2006]. Un exemple de simulation est reporté en annexe A4. Les images LII sont créées par l'intermédiaire du logiciel MATLAB. Le profil de fraction volumique des suies obtenues avec la détection à 90° est pris en compte dans le modèle, ainsi que le profil spatial du faisceau laser obtenu grâce à l'analyseur de faisceau.

III.4 Affranchissement des effets de bord

Depuis quelques années, certaines équipes de recherche utilisent une technique de mise en forme permettant d'obtenir un profil de faisceau créneau ([Michelsen, 2003a], [Hofmann, 2003]) afin de faciliter la modélisation du phénomène LII. Nous nous sommes inspiré de ces travaux pour générer un profil laser de type créneau et examiner le volume d'émission de l'incandescence.

III.4.1 Utilisation d'un profil spatial créneau (top-hat)

III.4.1.1 Principe de génération d'un profil créneau

La génération d'un profil laser créneau est réalisée en couplant un diaphragme et une lentille mince convergente de distance focale f . Le diaphragme est placé à une distance $2f$ de la lentille sur la partie centrale du faisceau laser de 7 mm de diamètre et sélectionne donc une zone d'éclairage approximativement uniforme. Le tracé des rayons optiques effectué en figure III.23 montre que l'on obtient ainsi une image identique à l'objet en plaçant un écran à une distance $2f$ de la lentille.

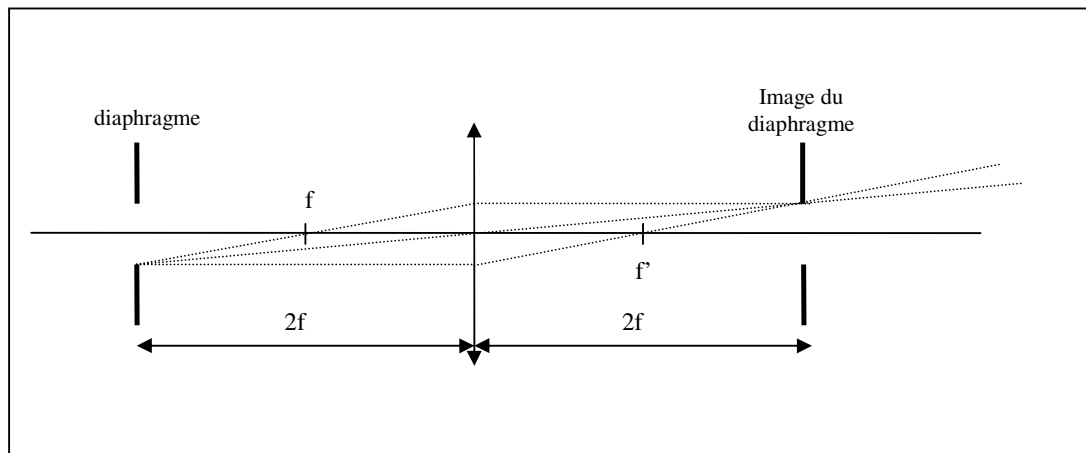


Figure III.23. Principe de génération d'un profil spatial créneau

Nous avons utilisé ce principe expérimental et analysé la forme réelle du profil spatial en utilisant un analyseur de faisceau (Photon 2340-2321). Un exemple d'image 2D du profil spatial est proposé en figure III.24 en utilisant un diaphragme de 1 mm. A titre de comparaison, nous avons également indiqué le profil spatial obtenu par Michelsen et al. [Michelsen, 2003a]. Ces auteurs utilisent un télescope (système de deux lentilles de grandissement 1) pour former l'image du diaphragme dans la flamme.

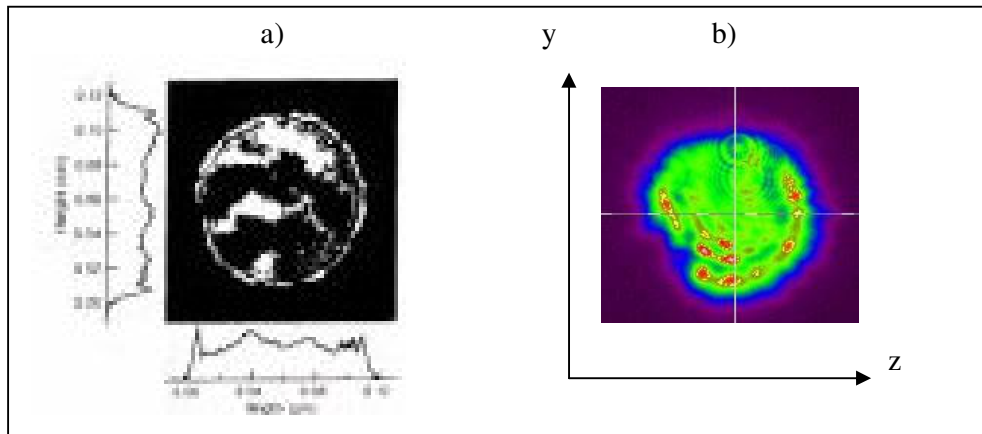


Figure III.24. Profil spatial crête obtenu
 a) avec un télescope [Michelsen, 2003a] b) avec une lentille (notre travail)

Les profils suivant les axes verticaux (y) et horizontaux (z) obtenus expérimentalement dans notre configuration avec une longueur d'onde de 1064 nm sont présentés en figure III.25. Le profil obtenu a une largeur à mi-hauteur de 1,04 mm. Conformément au schéma optique, le diamètre obtenu est très proche de celui du diaphragme. Ceci a été vérifié avec différents diamètres de diaphragme (voir annexe A2.3). Nous avons comparé les profils obtenus dans les deux directions. On constate une légère dissymétrie entre les deux axes d'analyse. Ceci peut être dû à la dégradation du diaphragme couramment utilisé à haute énergie au cours de ce travail, ou à un centrage imparfait du diaphragme dans la section du pulse gaussien issu du YAG. Quel que soit le principe de génération du profil crête (télescope ou lentille unique), les bords du faisceau ne sont pas parfaitement verticaux et le plateau n'est pas parfait. Les profils spatiaux générés ne sont donc jamais des crêtes idéaux.

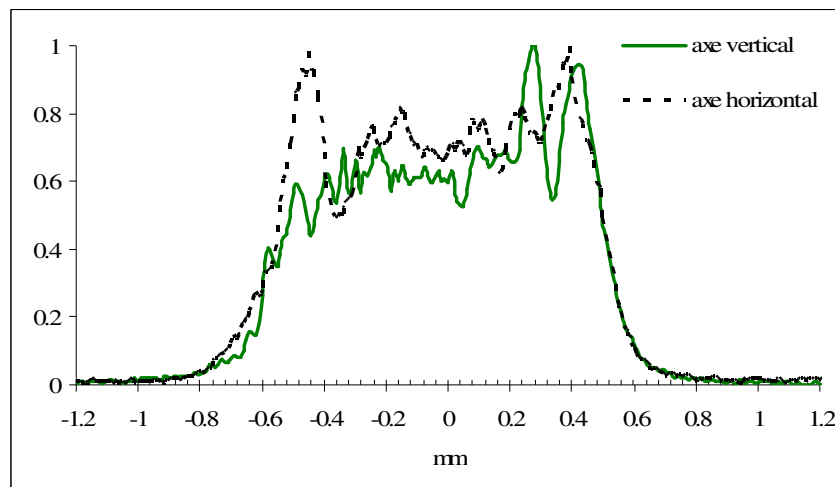


Figure III.25. Profils spatiaux obtenus avec un diaphragme de 1 mm

Les caractéristiques du faisceau laser créneau généré sont reportées dans le tableau III.7. Nous avons utilisé la largeur à mi-hauteur pour calculer les densités d'énergie laser.

Diamètre du diaphragme	1 mm
Diamètre du faisceau à mi-hauteur	1,04 mm
Section du faisceau à mi-hauteur	$8,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$
Densité d'énergie pour 1 mJ/pulse	0,117 J/cm ²

Tableau III.7. Caractéristiques du faisceau laser créneau généré

Nous allons maintenant examiner les caractéristiques spatiales, énergétiques et temporelles des signaux LII issus de profils spatiaux laser de type créneau.

III.4.1.2 Volume d'émission de la LII

Les profils d'émission d'incandescence normalisés, obtenus pour différentes densités d'énergie laser sont représentés en figure III.26 pour une détection prompte (D30G20). Ces profils sont superposés au profil spatial du laser suivant la hauteur du faisceau incident.

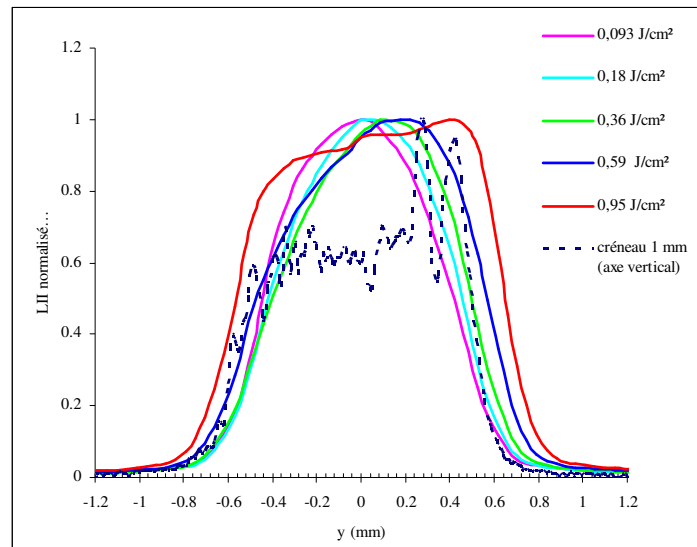


Figure III.26. Evolution des profils d'incandescence LII (y) suivant l'axe y en détection prompte (1064nm/créneau 1 mm)

On remarque que le diamètre d'émission du signal LII varie avec l'énergie laser incidente :

- A basse densité d'énergie, le profil LII est totalement différent de la forme spatiale du laser et est relativement proche d'une gaussienne. Ceci peut être expliqué par le fait que le détecteur intègre le rayonnement d'incandescence le long de la direction z d'observation (figure III.27). Comme la section du laser est circulaire (diaphragme circulaire), la sommation des signaux LII selon des tranches parallèles à l'axe z donne un profil résultant selon l'axe y proche d'une gaussienne.

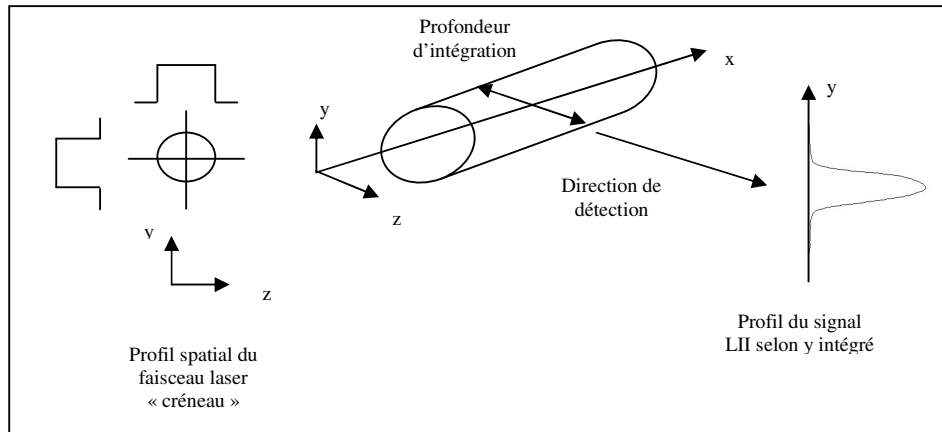


Figure III.27. Schématisation de l'intégration du profil LII suivant la direction de détection

- A haute densité d'énergie ($>0,36 \text{ J/cm}^2$), le profil LII s'élargit. Sa forme passe progressivement d'une allure gaussienne à un type « créneau ». Cependant, la largeur à haute énergie est plus grande que la section du laser ce qui met en évidence un élargissement dû aux bords du faisceau. Comme indiqué en figure III.24, le faisceau n'est pas un créneau idéal et ces conditions de mise en forme impliquent donc également l'apparition d'effets de bord, évidemment bien moins marqués que dans la partie précédente où nous avons utilisé un profil spatial gaussien.

III.4.1.3 Décroissances temporelles

Les décroissances temporelles normalisées au pic sont représentées en figure III.28. La largeur de la fente parallèle à l'axe laser utilisée est de $700 \mu\text{m}$, ce qui permet d'observer une hauteur de $1750 \mu\text{m}$ dans la flamme. Compte tenu des profils LII(y) enregistrés sur la hauteur du faisceau laser (figure III.26), l'ensemble du volume d'émission est intégré par le photomultiplicateur, même aux plus fortes énergies laser. Comme dans le cas du faisceau gaussien, les décroissances temporelles à haute énergie tendent vers une limite. Ce n'est

théoriquement pas le cas avec un profil créneau idéal où la modélisation prévoit une durée de vie de plus en plus courte. La présence d'effets de bord avec cette mise en forme du faisceau semble donc confirmée. Ceci est dû au fait qu'il est expérimentalement impossible de générer un profil créneau parfait, c'est-à-dire avec un gradient d'intensité parfaitement vertical.

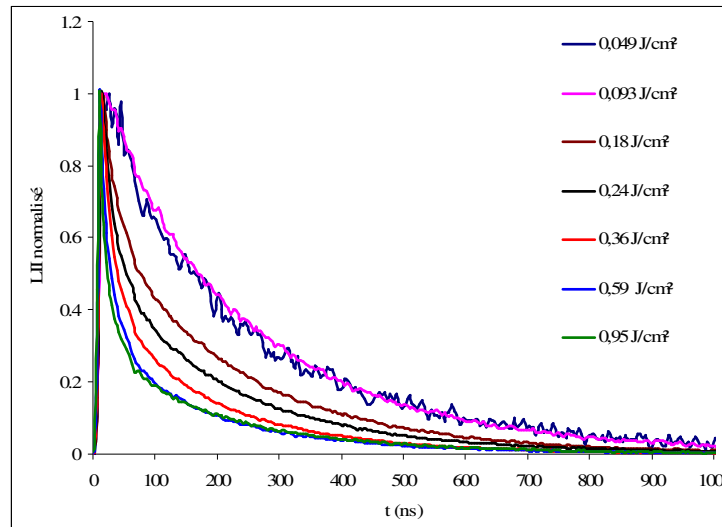


Figure III.28. Evolution des décroissances temporelles avec la densité d'énergie dans le cas d'un profil laser type créneau

III.4.1.4 Courbes d'énergie

La figure III.29 montre l'évolution du signal LII avec la densité d'énergie du laser obtenue avec un profil spatial créneau. Les images LII obtenues avec la caméra CCD ont été intégrées dans les deux directions (x et y) afin d'obtenir le signal total. Cette évolution est comparée à celles obtenues avec un profil spatial gaussien où le signal LII est totalement intégré à angle droit et avec la courbe d'énergie locale obtenue en rétro détection. Rappelons que la courbe d'énergie totalement intégrée obtenue en rétro détection est strictement identique à celle obtenue à angle droit (cf. figure III.19).

On constate que la croissance du signal LII obtenu à angle droit avec un profil créneau ou un profil gaussien est strictement identique pour des densités d'énergie inférieures à 0,12 J/cm². Par contre, la courbe d'énergie obtenue avec le profil laser gaussien conduit à un plateau après 0,3 J/cm² alors que celle obtenue avec le profil créneau présente une décroissance après 0,24 J/cm². La diminution du signal LII avec le profil laser créneau est due au fait que les suies se subliment aux fortes densités d'énergie. En effet, la température des suies reste constante à la température de 3915 K [Leider, 1973] lors du processus de

changement d'état mais la diminution du rayon des particules induit une perte de masse et donc une diminution de signal LII. L'obtention d'un plateau parfait avec le profil gaussien intégré à angle droit est due à la présence d'effets de bord. De manière surprenante, la dynamique du processus dans les ailes peu intenses du pulse laser gaussien compense parfaitement la diminution du signal LII au centre du pulse liée à la sublimation des particules de suies.

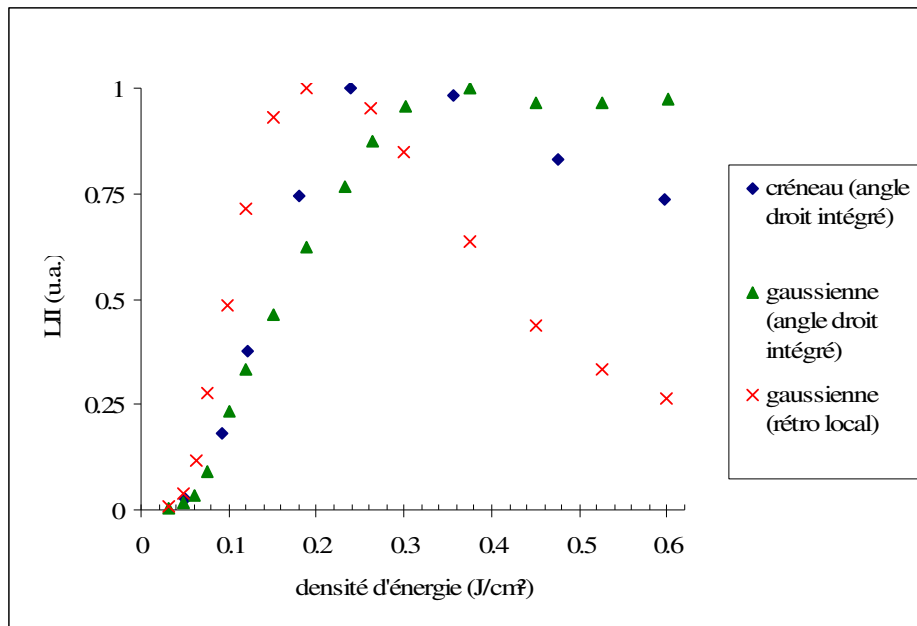


Figure III.29. Comparaison des courbes d'énergie obtenues avec un profil laser créneau et un profil gaussien (angle droit et rétro-détection)

L'atténuation du signal est de 40 % à haute densité d'énergie avec le profil laser créneau alors que l'étude effectuée en rétro détection montre que la perte de masse par sublimation induit une diminution du signal LII de 75 %. La courbe d'énergie obtenue en rétro-détection correspond à l'évolution réelle du signal LII avec l'énergie laser car elle a été établie en sélectionnant un carré de 740 μm de côté au centre du pulse gaussien de diamètre 1300 μm à $1/e^2$. Cette courbe n'est donc quasiment pas perturbée par les effets de bord car on s'affranchit des ailes du faisceau laser. Les effets de bord observés sur les profils spatiaux du faisceau laser créneau non idéal présentés en figure III.24 doivent donc être à l'origine de la différence de diminution du signal LII à haute énergie.

Un créneau parfait devrait conduire à une courbe d'énergie similaire à celle obtenue en rétro détection. La courbe d'énergie obtenue avec un profil spatial du laser créneau est donc affectée par les effets de bord mais de façon beaucoup moins marquée qu'avec un profil laser gaussien.

Notons également que la mise en forme du faisceau laser n'a pas de réelle incidence sur les profils de fractions volumiques obtenus par incandescence induite par laser. Nous avons en effet montré en figure III.6 que les effets de bord n'influencent pas la forme des profils de fraction volumique obtenus avec un profil laser gaussien. Par contre, l'utilisation d'un profil spatial laser créneau permet de simplifier la modélisation des décroissances temporelles LII.

III.4.2 Utilisation d'une microflamme

Les mesures LII effectuées avec le profil laser créneau montrent que les effets de bord sont encore présents à haute énergie. Nous avons donc décidé de mener une campagne expérimentale originale avec un faisceau plus large que la flamme, de manière à supprimer totalement l'influence des ailes du faisceau laser. Il s'agit d'une approche novatrice destinée à fournir des décroissances temporelles du signal LII non perturbées par les effets de bord à haute densité d'énergie laser.

III.4.2.1 Conditions expérimentales

Afin d'obtenir une flamme de très faible largeur, nous avons remplacé l'injecteur ¼" par un injecteur de diamètre intérieur très petit (quelques centaines de micromètres) ce qui permet d'obtenir une flamme relativement fine (environ 3 mm). La flamme étudiée est une flamme de prémélange acétylène/air de richesse 7,3. Le collecteur est placé à 110 mm au dessus du brûleur McKenna et la hauteur d'analyse est fixée à 70 mm arbitrairement. Le faisceau laser est introduit dans la flamme sans aucune mise en forme. Le profil spatial laser mesuré est pseudo créneau avec une largeur mesurée d'environ 9,4 mm (voir figure II.10).

Etant données les dimensions de la flamme et du faisceau laser, nous utilisons cette configuration afin de sonder localement le phénomène LII par la flamme. Lorsque la flamme est au centre de la section du laser, les effets de bord ne peuvent pas apparaître. Quand elle est placée sur le bord du faisceau, les effets de bord doivent être activés car les mesures sont effectuées dans une zone présentant un gradient d'énergie locale. La largeur de la fente d'entrée du photomultiplicateur est fixée à 100 μm afin de visualiser la zone centrale de la section du laser. Elle est parallèle à l'axe de propagation du faisceau laser. La hauteur imagée dans la flamme est alors de 250 μm (figure III.30). Le signal détecté par le

photomultiplicateur est intégré sur l'ensemble du volume de mesure (x, y, z). Sur la zone de présence de suies, la densité d'énergie est supposée parfaitement homogène.

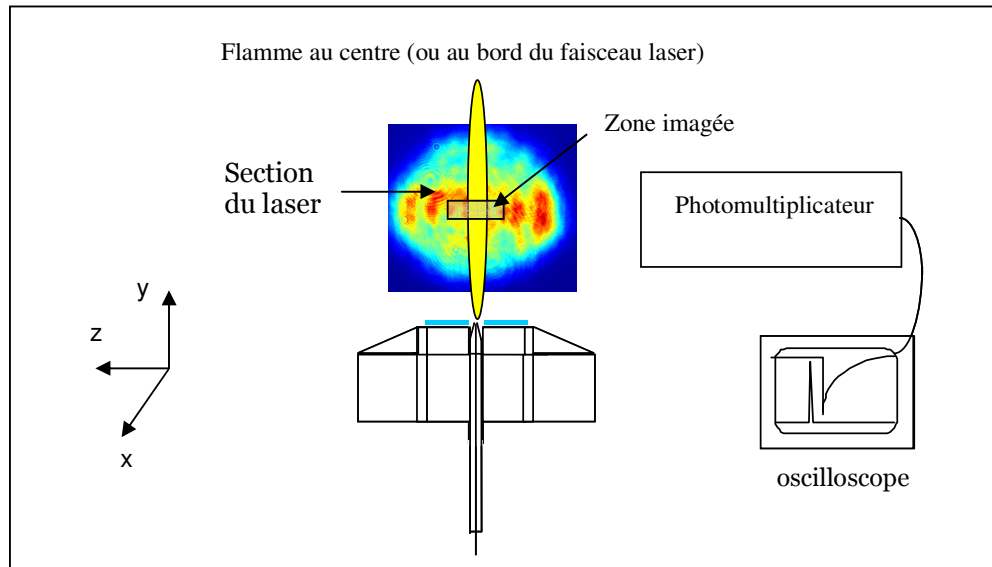


Figure III.30. Position de la microflamme par rapport au faisceau laser

III.4.2.2 Décroissances temporelles normalisées

La figure III.31 présente les décroissances temporelles normalisées obtenues en plaçant la flamme de diamètre 3 mm au bord et au centre du faisceau laser de diamètre 9,4 mm.

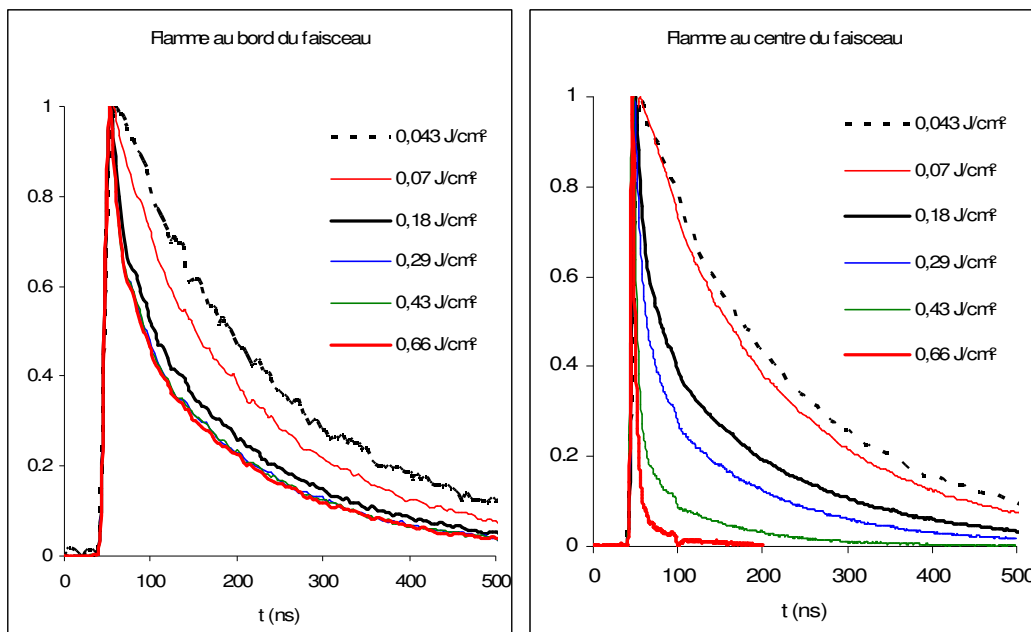


Figure III.31. Décroissances temporelles obtenues en plaçant la flamme au centre et au bord du faisceau

Lorsque la flamme est sur le bord du faisceau, le temps de vie du signal d'Incandescence Induite par Laser à basse énergie est de l'ordre de 184 ns (à 1/e). Ce temps de vie diminue au fur et à mesure que la densité d'énergie augmente. Le temps de vie atteint une valeur limite de l'ordre de 75 ns à 1/e.

Par contre, en plaçant la flamme au centre du faisceau, le temps de vie de la décroissance temporelle du signal LII à basse énergie est le même que celui obtenu précédemment (184 ns). Contrairement à toutes les observations expérimentales exposées au cours de ce chapitre, le temps de vie décroît très fortement pour des densités d'énergies supérieures à 0,3 J/cm². En effet, les décroissances temporelles du signal LII obtenues avec notre faisceau laser créneau présentent un temps de vie de 24 ns pour une gamme de densité d'énergie allant de 0,6 à 0,95 J/cm² (cf. figure III.28). Pour une densité d'énergie de 0,66 J/cm², la largeur à mi-hauteur du signal LII obtenu avec la microflamme est proche de la largeur du pulse laser (environ 6 ns). Cette durée de vie exceptionnellement courte est due au fait qu'il n'y a aucun effet de bord dans cette configuration d'analyse. A ce jour, seuls Michelsen et al. ont obtenu des décroissances avec un temps de vie aussi faible en utilisant le profil laser créneau présenté en figure III.24 [Michelsen, 2003a]. Les mesures ont été effectuées dans une flamme d'éthylène avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et un pulse laser de 7 ns à mi-hauteur. Pour une densité d'énergie de 0,44 J/cm², le temps de vie de la décroissance temporelle mesurée à 1/e est de 7 ns. Par contre, pour une densité d'énergie de 0,89 J/cm², la largeur de la décroissance temporelle mesurée à 1/e est de 3 ns, c'est-à-dire inférieure à la durée du pulse laser. Dans ces conditions, il semble que les suies se subliment totalement. L'absence de signal au-delà de 3 ns alors que les photons laser (encore présents) pourraient générer un signal LII montre que la perte de masse est totale.

III.4.2.3 Courbes d'énergie

Les courbes d'énergie obtenues avec la microflamme sont présentées en figures III.32. Pour chaque densité d'énergie, on a reporté la valeur maximale du signal LII. On observe une décroissance de 40 % du signal à haute densité d'énergie laser lorsque la flamme est placée au centre du faisceau. On remarque également qu'un plateau apparaît après la décroissance du signal pour une densité d'énergie supérieure à 0,5 J/cm². Cette allure est similaire à celle reportée dans la littérature avec une nappe laser [Vander Wal, 1998]. Vander Wal montre par des clichés microscopiques des suies irradiées que des changements structurels apparaissent pour cette valeur de densité d'énergie laser. Malheureusement, les décroissances temporelles

ne sont pas indiquées dans cette publication et il est donc difficile d'émettre des conclusions. Michelsen et al. obtiennent une courbe d'énergie présentant un plateau en utilisant un profil laser créneau [Michelsen, 2003a]. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le système d'acquisition soit différent, notamment dans les temps de réponse des instruments de mesure. Ceci peut également expliquer que les décroissances temporelles obtenues par Michelsen et al. aient une durée de vie inférieure à la durée du pulse laser [Michelsen, 2003a].

Un plateau apparaît lorsque la flamme est placée au bord du faisceau laser à cause de l'influence des effets de bord. Comparativement à la courbe obtenue au centre, la valeur du maximum est décalée vers les plus hautes énergies mais la croissance du signal est strictement identique pour des densités d'énergie inférieures à $0,1 \text{ J/cm}^2$. Ainsi, les effets de bord n'influencent pas la courbe d'énergie pour les faibles énergies laser et il est possible de modéliser les courbes d'énergie avec tout type de mise en forme du faisceau laser. Cette modélisation permet d'estimer la valeur de la fonction d'indice $E(m)$. Cependant, il est nécessaire de parfaitement connaître divers facteurs influençant également la croissance du signal LII avec l'énergie laser tels que le diamètre du faisceau laser, la masse volumique des suies ou le rayon des particules de suies.

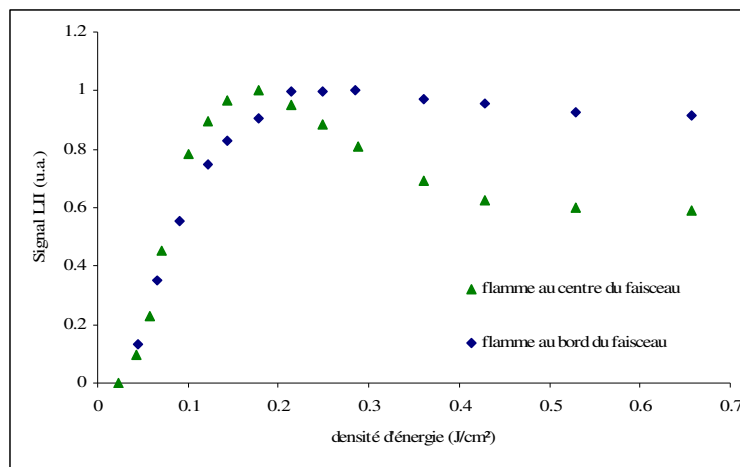


Figure III.32. Courbes d'énergie avec détection du signal au pic LII

Afin de mieux rendre compte de l'influence réelle de la sublimation, nous avons choisi de mesurer l'intensité du signal décalé de 100 ns par rapport au pic LII (figure III.33). Un plateau apparaît également lorsque la flamme est placée au bord du faisceau. Par contre, la décroissance du signal est beaucoup plus importante lorsque la flamme est placée au centre du faisceau. Le signal LII est pratiquement nul au-delà de $0,5 \text{ J/cm}^2$. Ceci montre que la

sublimation est fortement activée et que la disparition des suies est pratiquement totale à haute densité d'énergie laser.

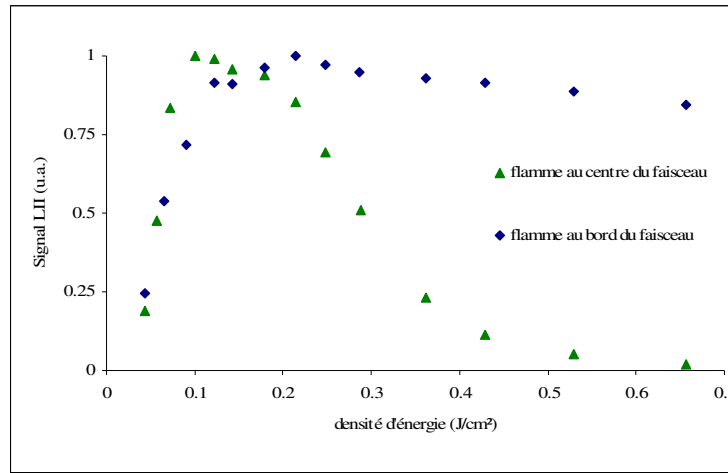


Figure III.33. Courbes d'énergie avec détection du signal décalé de 100 ns après le pic LII

III.4.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié deux configurations d'analyse permettant de s'affranchir des effets de bord. La première consiste à utiliser un profil spatial créneau mais le dispositif d'imagerie montre qu'il existe malgré tout des effets de bord à haute densité d'énergie laser (environ 0,4 J/cm² à 1064 nm). La plupart des expérimentateurs utilisent une densité d'énergie inférieure. Dans ces conditions, les effets de bord ont peu d'influence.

L'affranchissement total des effets de bord a été réalisé de manière originale en utilisant une flamme moins large que le faisceau laser. Nous montrons ainsi que la durée de vie réelle du signal LII à haute densité d'énergie est proche de celle du pulse laser. Ces mesures seront utilisées ultérieurement afin d'estimer les paramètres thermodynamiques de l'enthalpie de sublimation et l'influence d'autres phénomènes responsables de la consommation de la matrice solide comme la photodésorption.

III.5 Conclusion

Une étude expérimentale des effets de bord a été effectuée dans ce chapitre en utilisant différentes largeurs de faisceau gaussien et en comparant les détections dans l'axe du faisceau (rétro-LII) et à angle droit. Une très bonne concordance a été observée entre ces deux configurations de détection, quel que soit le délai d'ouverture des caméras CCD.

L'impact de la forme spatiale du faisceau laser a été étudié. Nous avons montré qu'un profil gaussien conduit à une courbe de saturation présentant un plateau pour des densités d'énergie comprises entre 0,3 et 0,6 J/cm². Pour des densités d'énergie plus importantes, une réaugmentation du signal est observée.

L'analyse du volume de mesure a également été effectuée avec un profil spatial du laser créneau. Un tel profil est utilisé depuis quelques années afin d'effectuer des mesures affranchies des effets de bord. Cependant, l'analyse du volume de mesure montre qu'il existe malgré tout des effets de bord à haute densité d'énergie laser (environ 0,4 J/cm² à 1064 nm). Avec un faisceau gaussien, il ne semble pas y avoir d'effets de bord marqués avant 0,12 J/cm². L'affranchissement total des effets de bord a été réalisé de manière originale en utilisant une flamme moins large que le faisceau laser. Nous montrons ainsi que la durée de vie réelle du signal LII à haute densité d'énergie est proche de celle du pulse laser.

Chapitre IV : Etude expérimentale des propriétés optiques des suies par LII

La connaissance des propriétés optiques des suies est essentielle pour l'interprétation correcte des signaux d'Incandescence Induite par Laser afin de mesurer des fractions volumiques de suies. Les propriétés optiques interviennent également dans les transferts radiatifs et sont pris en compte dans les modèles de simulation des incendies. De plus, la mesure de température de particules de suies dans des flammes fuligineuses par pyrométrie à deux couleurs est basée sur la connaissance de l'évolution des propriétés optiques des suies avec la longueur d'onde ([Snelling, 2000b], [Hofmann, 2005]).

Une étude bibliographique portant sur les propriétés optiques des suies a été exposée au paragraphe I.3. Actuellement, les valeurs utilisées dans beaucoup d'études par LII sont celles proposées par Dalzell et Sarofim en 1969 pour des suies issues de la combustion du propane ou de l'acétylène [Dalzell, 1969]. Depuis une dizaine d'années, différentes équipes de chercheurs se sont intéressées à la mise en place de méthodes analytiques permettant d'accéder aux propriétés optiques des suies. La plupart des méthodes de détermination des propriétés optiques sont intrusives par prélèvement d'une section de la flamme et ne sont donc pas forcément représentatives des propriétés locales des suies ([Choi, 1995], [Zhu, 2004]).

Dans ce chapitre, nous proposons une méthode de détermination de l'évolution de la fonction d'indice de réfraction $E(m)$ avec la longueur d'onde par comparaison des signaux LII obtenus en utilisant deux longueurs d'onde d'excitation différentes (532 nm et 1064 nm). Le dispositif expérimental décrit au paragraphe II.2.1 est utilisé. Cette méthode novatrice a été validée par des mesures d'extinction obtenues par mesure du temps de déclin d'une cavité optique (CRDS).

IV.1 Etude expérimentale de la variation de la fonction E(m) entre 532 nm et 1064 nm par LII

IV.1.1 Influence de la longueur d'onde sur les courbes d'énergie

La figure IV.1 montre l'influence de la longueur d'onde du photon d'excitation sur les courbes d'énergie obtenues par mesure des signaux LII avec la caméra CCD. La flamme de diffusion de méthane a servi de support à ces analyses. Rappelons que le signal est collecté sur une large bande spectrale, hormis la longueur d'onde à 532 nm.

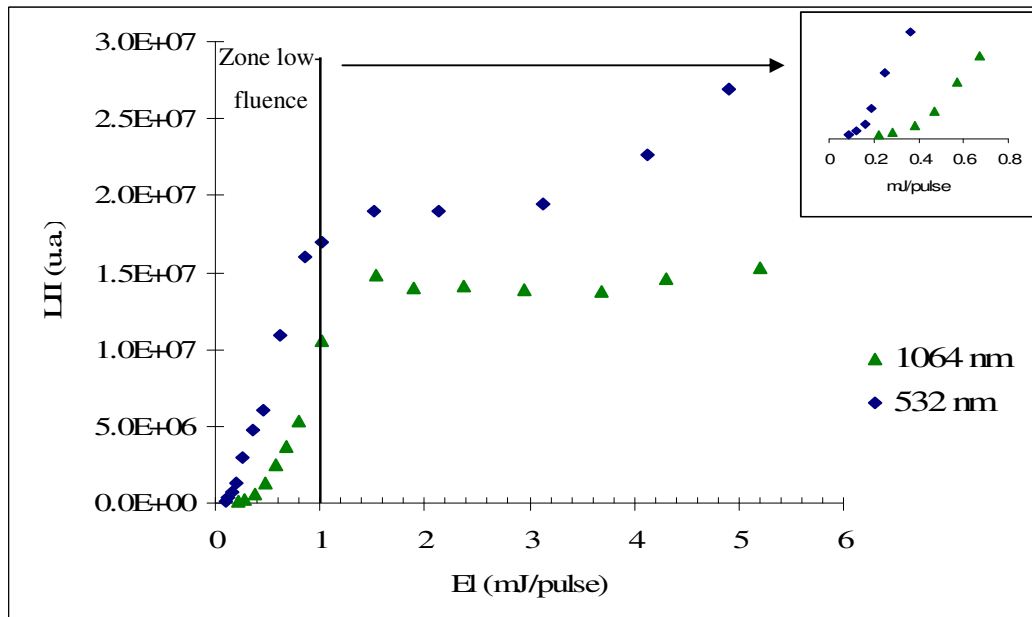


Figure IV.1 Influence de la longueur d'onde d'excitation sur les courbes d'énergie

Le seuil d'apparition du signal LII est environ deux fois moins important à 532 nm (0,1 mJ/pulse soit environ 0,02 J/cm²) car l'énergie du photon est deux fois plus importante à cette longueur d'onde. Nous avons déjà explicité l'expression mathématique du signal LII au paragraphe III.2.4.1. Rappelons que le rayonnement thermique d'une particule de suie peut s'exprimer selon la loi de Planck comme indiqué au paragraphe I.4. Le signal LII résolu spatialement et temporellement s'écrit selon la relation IV.1 :

$$LII(x, y, z, t) = C \frac{2\pi hc^2}{\lambda_{em}^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda_{em} k T_p(x, y, z, t)}\right) - 1 \right]^{-1} \cdot \frac{E(m)^{\lambda_{em}}}{\lambda_{em}} \cdot N_p \cdot R_p^3(x, y, z, t) \quad (\text{Equation IV.1})$$

Avec λ_{em} : longueur d'onde d'émission

$E(m)^{\lambda_{em}}$: fonction d'indice de réfraction

$T_P(x,y,z,t)$: température des particules à la position x, y, z et à l'instant t

$R_P(x,y,z,t)$: rayon des particules de suies à la position x, y, z et à l'instant t

L'intensité du signal LII dépend de la fraction volumique de suie (proportionnelle à $N_p \times R_p^3$), mais également de la température T_p atteinte par la particule pendant le processus d'interaction avec le laser. Cette valeur dépend de l'énergie emmagasinée par la particule qui est fonction de l'irradiance laser E_l , de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} et des propriétés optiques des suies à l'absorption $E(m)^{\lambda_{ex}}$:

$$T_P = f(\lambda_{ex}, E(m)^{\lambda_{ex}}, E_l)$$

A partir de ces constatations, nous proposons une méthode de détermination de l'évolution de la fonction d'indice $E(m)$ avec la longueur d'onde. Cette méthode suppose qu'il existe des conditions expérimentales pour lesquelles il est possible d'obtenir des signaux LII identiques (spatialement et temporellement) aux deux longueurs d'onde d'excitation.

$$LII_{1064}(x, y, z, t) = LII_{532}(x, y, z, t) \quad (\text{Equation IV.2})$$

Afin de s'affranchir des propriétés optiques des suies à l'émission, les conditions de détection sont identiques quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. La relation IV.2 n'est alors vérifiée que si la température des suies $T_P(x,y,z,t)$ est identique pendant tout le processus LII. Dans la pratique, une telle condition peut être obtenue en ajustant la puissance laser de chacun des deux rayonnements parfaitement colinéaires à une valeur donnée. Conformément à la figure IV.1, il existe donc une gamme d'énergie laser pour laquelle il est possible d'obtenir des signaux LII de même intensité en utilisant des longueurs d'onde d'excitation de 532 nm et 1064 nm.

IV.1.2 Aspect théorique : méthode de détermination du rapport des fonctions $E(m)$ par LII

Selon l'équation du bilan énergétique (équation I.30), on peut montrer que le flux laser absorbé aux faibles irradiances est équilibré par le rayonnement thermique et la conduction vers le milieu ambiant, la sublimation pouvant être négligée.

L'égalité des températures atteintes durant le phénomène LII aux deux longueurs d'onde implique donc l'égalité des énergies absorbées par la particule durant le pulse laser :

$$\int_{\Delta t} H_a(532)dt = \int_{\Delta t} H_a(1064)dt \quad (\text{Equation IV.3})$$

L'énergie absorbée par la particule de rayon r_p est liée à l'irradiance du laser $q(t)$ (W/m^2) et à la fonction d'indice de réfraction à la longueur d'onde d'excitation considérée $E(m)^{\lambda_{ex}}$ selon l'équation IV.4 :

$$H_a(t) = 4 \cdot E(m)^{\lambda_{ex}} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{\lambda_{ex}} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \overline{q(t)} \quad (\text{Equation IV.4})$$

Où r est le rayon des particules de suies.

Quelle que soit la longueur d'onde utilisée, la perte de masse est négligeable car on travaille dans le régime de faible énergie (low-fluence) où la sublimation des suies n'est pas activée. Il est donc possible d'éliminer le rayon des particules irradiées et, en combinant les équations IV.3 et IV.4, on obtient la relation IV.5 :

$$\frac{E(m)^{532}}{532} \int_{\Delta t} \overline{q(t,532)}dt = \frac{E(m)^{1064}}{1064} \int_{\Delta t} \overline{q(t,1064)}dt \quad (\text{Equation IV.5})$$

L'irradiance laser moyenne $\overline{q}(t)$ peut être reliée à l'énergie laser, mesurée par le calorimètre d'après l'équation IV.6, où S_{laser} représente la section du pulse laser :

$$E_{Laser} = \int_{\Delta t} \iiint q(x, y, t) dx dy dt = S_{Laser} \int_{\Delta t} \overline{q}(t) dt \quad (\text{Equation IV.6})$$

Alors la combinaison des équations IV.5 et IV.6 mène à :

$$\frac{E(m)^{532}}{532} \frac{E_{laser}^{532nm}}{S_{laser}^{532nm}} = \frac{E(m)^{1064}}{1064} \frac{E_{laser}^{1064nm}}{S_{laser}^{1064nm}} \quad (\text{Equation IV.7})$$

Si la distribution spatiale de l'énergie laser est identique à 532 nm et 1064 nm, on s'affranchit d'une forte erreur expérimentale sur la détermination des sections des faisceaux laser et on obtient l'équation IV.8 :

$$\boxed{\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}} = 2 \frac{E_{laser}^{532nm}}{E_{laser}^{1064nm}}} \quad (\text{Equation IV.8})$$

En mettant en forme les profils spatiaux pour qu'ils soient identiques aux deux longueurs d'onde d'excitation et en ajustant les énergies laser à 1064 nm et 532 nm pour obtenir un même signal LII, il est possible d'obtenir in situ le rapport des fonctions d'indice

$$\left(\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}} \right).$$

IV.1.3 Conditions expérimentales

L'équation IV.8 permet de déterminer le rapport des fonctions d'absorption aux deux longueurs d'onde d'excitation. Cependant, quelques précautions expérimentales sont primordiales afin d'obtenir des signaux LII spatialement et temporellement identiques avec des excitations à 532 nm et 1064 nm :

1. Les transferts de chaleur par sublimation doivent être négligeables ce qui suppose de travailler à très faible densité d'énergie, près du seuil d'apparition du signal LII. Dans ces conditions, les bandes de Swan de C₂ sont négligeables, ce qui permet de collecter le signal sur toute la gamme spectrale afin d'augmenter le rapport signal/bruit. Le signal de diffusion Rayleigh à 532 nm est éliminé en utilisant un filtrage spectral approprié (nous utilisons deux filtres présentant chacun une transmission de 1 % à 532 nm).

2. L'égalité des profils spatiaux des faisceaux laser permettant l'obtention d'un volume d'émission de la LII identique aux deux longueurs d'onde d'excitation. La figure IV.2 montre le parfait accord des profils spatiaux lasers utilisés grâce au phénomène de diffraction. Une étude expérimentale et théorique des profils spatiaux générés en utilisant un diaphragme est proposée en Annexe A2. La position du diaphragme de diamètre 1 mm est ajustée de telle sorte que la distribution spatiale de l'intensité laser soit identique aux deux longueurs d'onde d'excitation :

- Distance flamme-diaphragme = 40 cm pour le 1064 nm
- Distance flamme-diaphragme = 80 cm pour le 532 nm

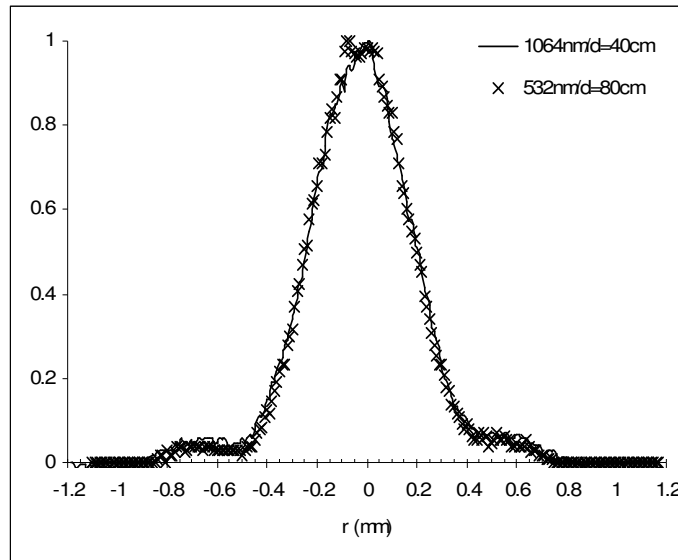


Figure IV.2. Comparaison des profils laser obtenus avec les couples 532nm/D=80cm et 1064nm/D=40cm

3. Les zones sondées doivent être parfaitement équivalentes aux deux longueurs d'onde. Les diaphragmes sont donc positionnés sur des platines micrométriques translatables dans les directions y et z. L'ajustement de la position du faisceau est effectué grossièrement par impact sur papier thermique et affiné dans la flamme grâce à la visualisation de la trace LII sur le détecteur CCD. La précision de l'ajustement est alors liée à la résolution de la caméra, c'est-à-dire 44 μm par pixel.
4. L'ouverture de la porte de la caméra CCD est décalée de 50 ns par rapport au début du pulse laser de telle sorte que le signal de fluorescence des HAP ne perturbe pas les mesures effectuées à 532 nm.

IV.1.4 Résultats expérimentaux

Cette méthode de détermination du rapport des fonctions $E(m)$ entre 1064 nm et 532 nm a été testée sur deux types de flamme :

1. Flamme de diffusion de méthane présentant un profil de fraction volumique de suie homogène sur la largeur de la flamme (cf. II.1.1.1.1).
2. Flamme de prémélange acétylène/air présentant un profil de fraction volumique annulaire (cf. II.1.1.1.2).

L'influence de la hauteur dans la flamme et de la richesse des flammes de prémélanges sur le rapport $\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}}$ a également été étudiée. Les cartographies suies/HAP de ces flammes ont été étudiées par LII/LIF et sont reportées dans le chapitre V.

IV.1.4.1 Flamme de diffusion de méthane

Les images CCD sont moyennées sur 50 tirs. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit des images, la largeur de la porte est fixée à 1000 ns. Le signal LII est donc résolu spatialement mais totalement intégré temporellement. Un exemple de trace LII est présenté en figure IV.3 sur laquelle est rappelée la correspondance des axes : l'axe horizontal (x) correspond au profil de fraction volumique sur le diamètre de la flamme et l'axe vertical (y) au profil d'émission du signal d'incandescence sur le diamètre du faisceau laser. De telles images montrent l'absence des effets de bord et donc de sublimation des suies (voir paragraphe III.2.2). Elles sont typiquement acquises avec de très faibles densités d'énergie ($<0,1 \text{ J/cm}^2$)

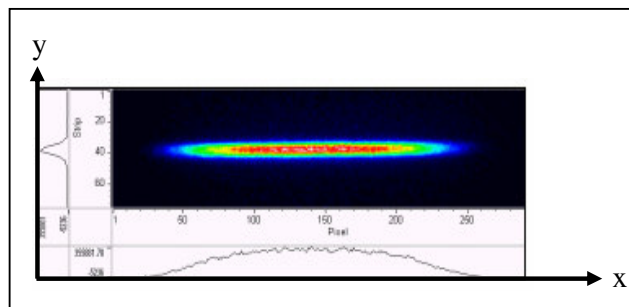


Figure IV.3 Exemple d'image LII à faible densité d'énergie

IV.1.4.1.1 Zone contenant uniquement des suies

Dans un premier temps, nous avons choisi une zone de la flamme de diffusion de méthane exempte de HAP (hauteur de 40 mm). Les figures IV.4 et IV.5 montrent qu'il est possible d'obtenir des signaux LII parfaitement équivalents (temporellement et spatialement) en utilisant par exemple des énergies laser de 0,26 mJ/pulse à 532 nm et 0,51 mJ/pulse à 1064 nm.

L'ajustement des énergies est effectué au photomultiplicateur en comparant les décroissances temporelles obtenues sur l'oscilloscope numérique. Les énergies sont mesurées en continu grâce au calorimètre placé derrière la flamme. Nous avons vérifié que l'absorption des suies est négligeable dans nos flammes en mesurant l'énergie laser avec et sans la flamme. L'histoire thermique des particules est donc équivalente aux deux longueurs d'onde (figure IV.4). Les décroissances temporelles sont moyennées sur 100 tirs et la fente d'entrée placée devant le photomultiplicateur est fixée à 400 μm . La hauteur analysée dans la flamme est donc de 1 mm. La totalité du signal LII est donc analysée par le détecteur. Ces conditions permettent donc d'obtenir un signal temporellement résolu avec une intégration spatiale totale.

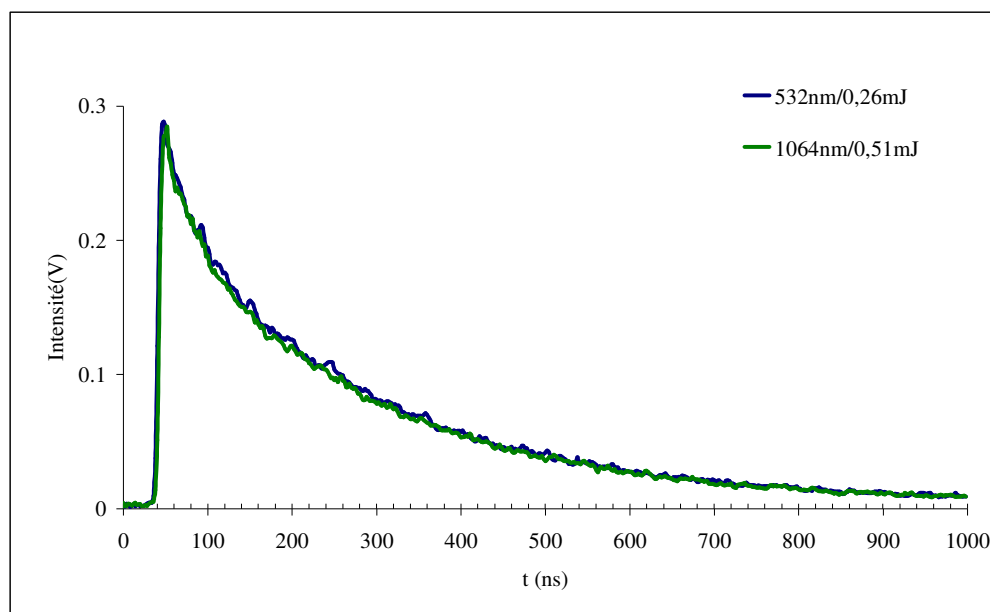


Figure IV.4. Équivalence des décroissances temporelles des signaux à 1064 et 532 nm (CH_4 ; $h=40\text{mm}$)

La distribution spatiale du signal LII est enregistrée simultanément sur la caméra ICCD placée à angle droit (figure IV.5). Rappelons que nous utilisons les images LII afin de mesurer le signal LII issu strictement des mêmes zones de la flamme. La précision dans la

hauteur de la flamme (axe y) est d'environ 44 μm . Les profils de fractions volumiques (axe x) et les profils suivant la hauteur du faisceau (axe y) sont quasiment identiques donc les volumes d'émission de la LII sont équivalents, ainsi que l'intensité des signaux.

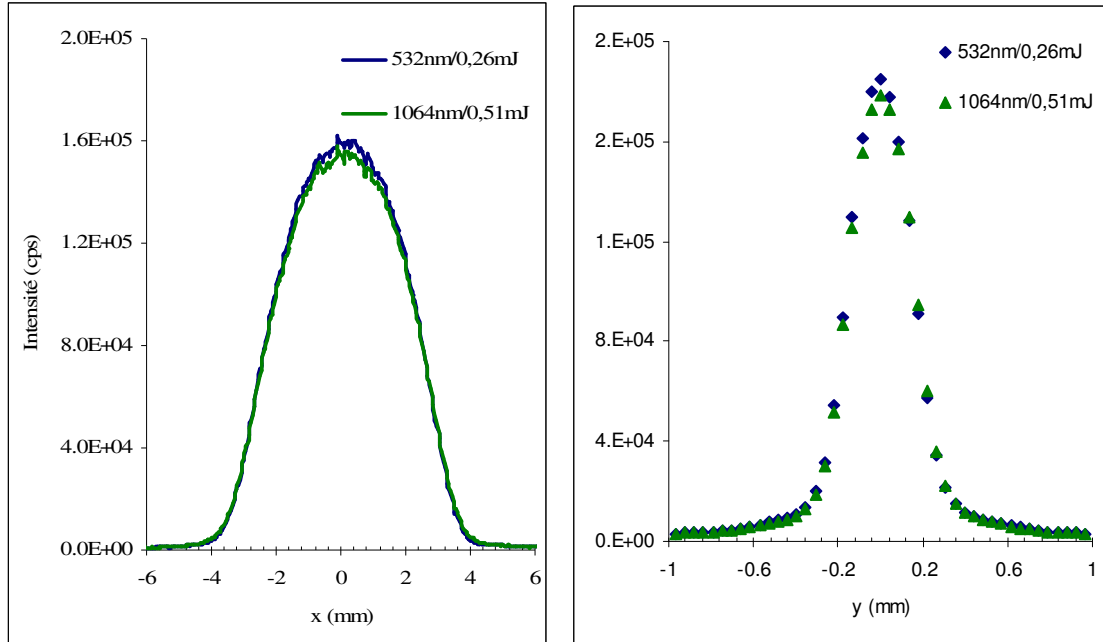


Figure IV.5 Profils spatiaux des signaux LII selon les directions x et y (CH_4 ; $h=40\text{mm}$)

Il est donc possible de proposer une valeur de l'évolution de la fonction $E(m)$ entre 1064 nm et 532 nm pour des suies issues d'une flamme de diffusion de méthane en utilisant l'équation IV.8 :

$$\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}} = 2 \times \frac{0,26}{0,51} = 1,02$$

Afin de tester si cette méthode reste valable sur une gamme de densité d'énergie laser, des courbes d'énergie ont été enregistrées à basse densité d'énergie (0,025 à 0,15 J/cm^2). L'intensité LII mesurée au maximum du profil radial-y est tracée en fonction de l'énergie laser (figure IV.6).

Il est possible de faire coïncider les courbes aux deux longueurs d'onde en multipliant par un coefficient l'abscisse de la courbe à 1064 nm. Ce décalage des courbes d'énergie est équivalent à celui présenté en figure III.10 afin de comparer des mesures LII issues de profils spatiaux différents. Dans ce cas, nous avons transformé l'échelle des abscisses en échelle de densité d'énergie.

Dans le cas présent, les profils des faisceaux laser sont équivalents aux deux longueurs d'onde. Le changement d'abscisse permet de prendre en compte le rapport des sections efficaces d'absorption et des longueurs d'onde. En multipliant l'échelle des abscisses par un coefficient, il est possible d'encadrer la valeur permettant la superposition optimale de la courbe d'énergie à 1064 nm sur la courbe d'énergie obtenue à 532 nm. Cette procédure conduit à un coefficient de 0,53 estimé à $\pm 5\%$. Ce coefficient permet d'obtenir le rapport des

fonctions E(m) :

$$\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}} = 2 \frac{E_{\text{laser}}^{532\text{nm}}}{E_{\text{laser}}^{1064\text{nm}}} = 2 \times 0.53 = 1.06$$

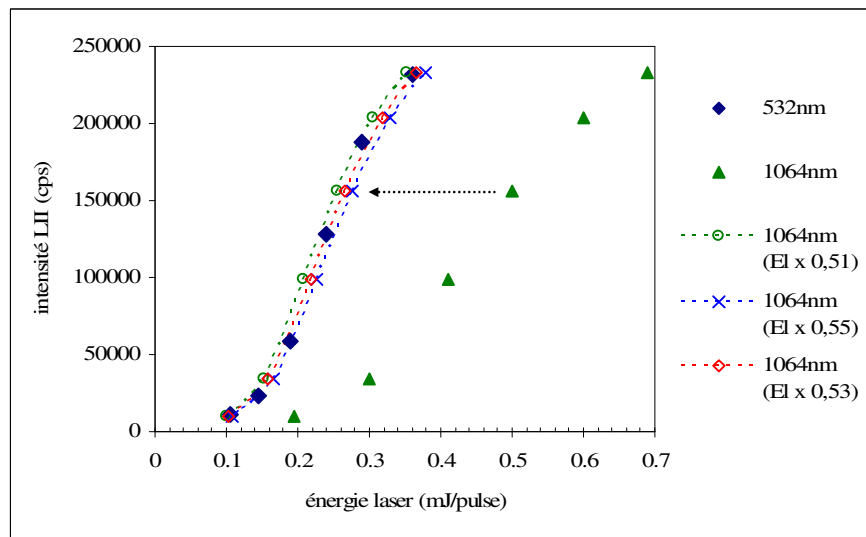


Figure IV.6. Evolution du signal LII dans le régime de faible énergie à 532 nm et 1064 nm

IV.1.4.1.2 Zone contenant des suies et des HAP

Les résultats obtenus précédemment ont été obtenus dans une zone de la flamme de méthane exempte de HAP (hauteur = 40 mm). La figure IV.7 montre les décroissances temporelles obtenues dans une zone plus basse de la flamme où les suies et les HAP coexistent (hauteur=30 mm). Les énergies sont de 0,24 mJ/pulse à 532 nm et 0,48 mJ/pulse à 1064 nm. L'ajustement est réalisé à partir de 100 ns afin de s'affranchir du signal de fluorescence des HAP. En soustrayant le signal d'incandescence obtenu à 1064 nm au signal émis avec une excitation à 532 nm (LII+LIF), on obtient le signal temporel des HAP dans une zone où coexistent suies et HAP. Le signal extrait par cette méthode possède les mêmes caractéristiques temporelles que celui obtenu à 532 nm dans des zones composées uniquement de HAP. Cet aspect est détaillé au chapitre V (figure V.2).

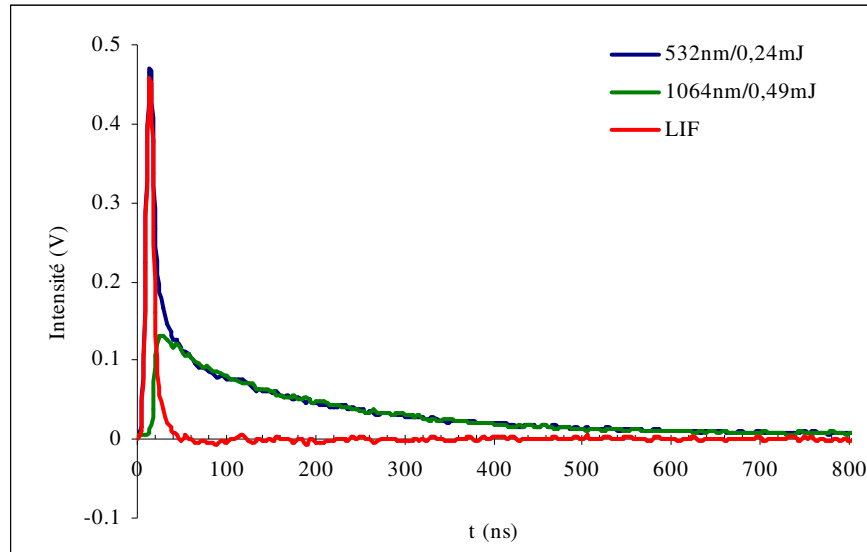


Figure IV.7. Comparaison des signaux PM à 532 nm et 1064 nm (CH₄ h=30mm)

Les signaux collectés avec la caméra CCD sont représentés en figure IV.8. Comme l'ouverture de la porte est décalée de 50 ns par rapport au pulse laser, on s'affranchit de la fluorescence des HAP. L'intensité des signaux bruts est bien identique dans les deux conditions d'excitation en utilisant ces valeurs d'énergie laser. Ceci montre qu'il est possible d'utiliser la méthode de détermination de l'évolution de la fonction d'indice $E(m)$ dans différentes zones de la flamme, même lorsque les HAP sont présents.

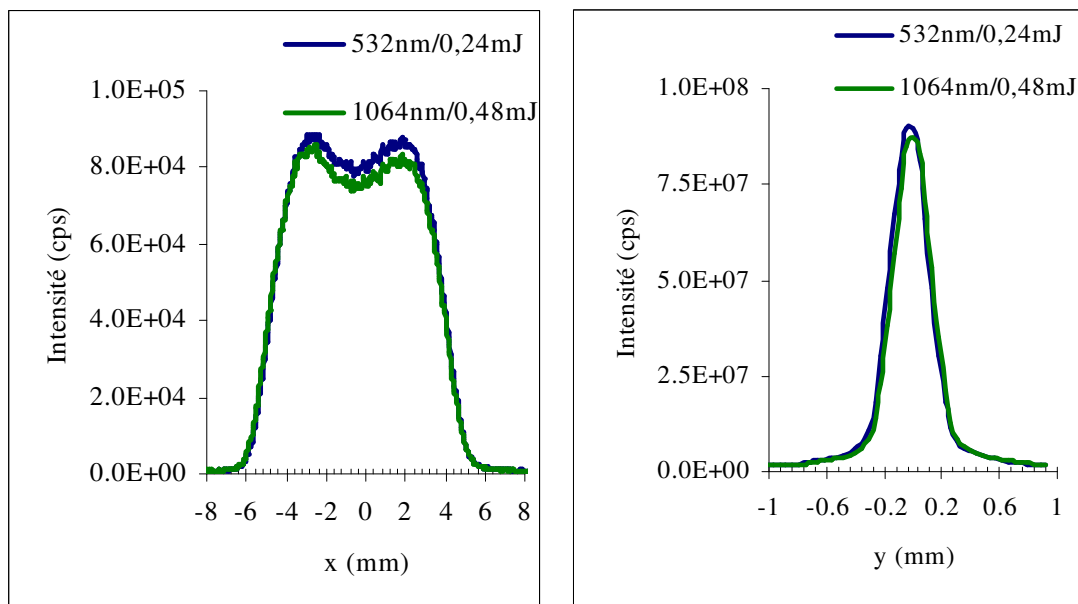


Figure IV.8. Profils spatiaux des signaux LII selon les directions x et y (CH₄ ; h=30mm)

IV.1.4.2 Flamme de prémélange C₂H₂ / air

La méthode de détermination des propriétés optiques des suies a également été testée sur des flammes de prémélange acétylène/air pour des richesses de 2,9 et 3,5. La hauteur d'analyse est fixée à 40 mm pour les deux flammes.

La fente d'entrée du photomultiplicateur est de 400 µm, ce qui permet d'imager 1 mm dans la flamme comme dans le cas précédent. Le nombre d'accumulations sur la caméra CCD est de 100 tirs. L'ouverture de la porte de la caméra est décalée de 50 ns par rapport au début du pulse laser. La largeur des portes de la caméra est ajustée en fonction du temps de vie total du signal LII :

- 200 ns pour $\Phi = 2,9$
- 500 ns pour $\Phi = 3,5$

Cette intégration temporelle permet d'augmenter le rapport signal/bruit des signaux enregistrés par la caméra CCD. Elle ne pose aucun inconvénient car l'histoire thermique est identique quelle que soit la longueur d'onde d'excitation à partir du moment où la température maximale des suies est la même dans les deux cas. De plus, la perte de masse des particules de suies est négligeable car les mesures sont réalisées dans la zone de basse densité d'énergie (low-fluence).

IV.1.4.2.1 Richesse 3,5

Les figures IV.9 et IV.10 montrent les signaux LII temporellement et spatialement résolus obtenus à 532 nm et 1064 nm dans la flamme de richesse 3,5 à une hauteur de 40 mm. Les énergies utilisées sont de 0,39 mJ/pulse à 532 nm et 0,7 mJ/pulse à 1064 nm. Une parfaite concordance des signaux LII est observée.

Compte tenu de l'équation IV.8, ces conditions d'excitation donnent le rapport des fonctions $E(m)$ suivant :

$$\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}} = 2 \times \frac{0,39}{0,7} = 1,11$$

Cette valeur est environ 10 % supérieure à celle obtenue dans la flamme de méthane pur. Nous avons obtenu des résultats similaires pour des énergies laser allant jusqu'à 2 mJ/pulse à 532 nm et 4 mJ/pulse à 1064 nm.

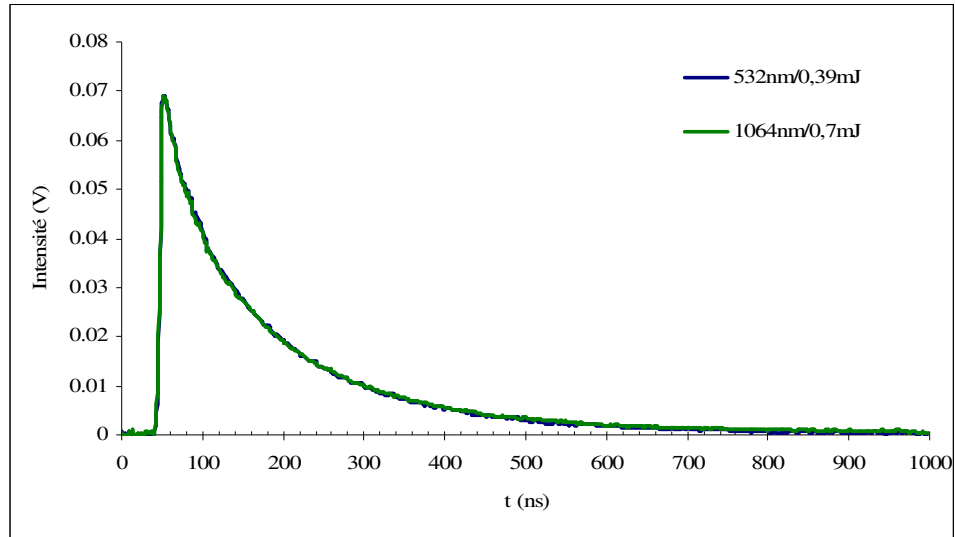
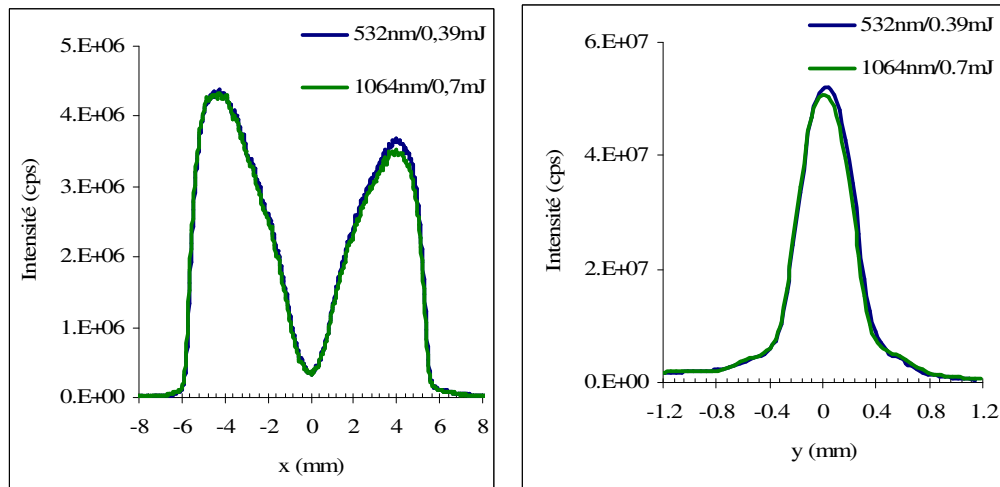


Figure IV.9. Équivalence des décroissances temporelles des signaux à 1064 et 532 nm


 Figure IV.10 Profils spatiaux des signaux LII selon les directions x et y (C_2H_2 ; $\Phi = 3,5$)

IV.1.4.2.2 Richesse 2,9

Les figures IV.11 et IV.12 montrent les signaux LII temporellement et spatialement résolus obtenus à 532 nm et 1064 nm dans la flamme de richesse 2,9 à une hauteur de 40 mm. Une bonne concordance des signaux LII est également observée, malgré un mauvais rapport signal/bruit. Les énergies utilisées sont de 0,355 mJ/pulse dans le vert et 0,64 mJ/pulse dans l'infrarouge. Compte tenu de l'équation IV.8, ces conditions d'excitation donnent le rapport des fonctions $E(m)$ suivant :

$$\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}} = 2 \times \frac{0,355}{0,64} = 1,11$$

Cette valeur est équivalente à celle obtenue dans la flamme de richesse 3,5 à la même hauteur de 40 mm. La richesse semble donc avoir peu d'influence sur l'évolution du rapport des fonctions d'indice avec la longueur d'onde.

Un profil de fraction volumique non homogène n'entraîne donc pas de problèmes majeurs en vue de la détermination du rapport des fonctions d'indice entre deux longueurs d'onde par la méthode proposée dans ce travail.

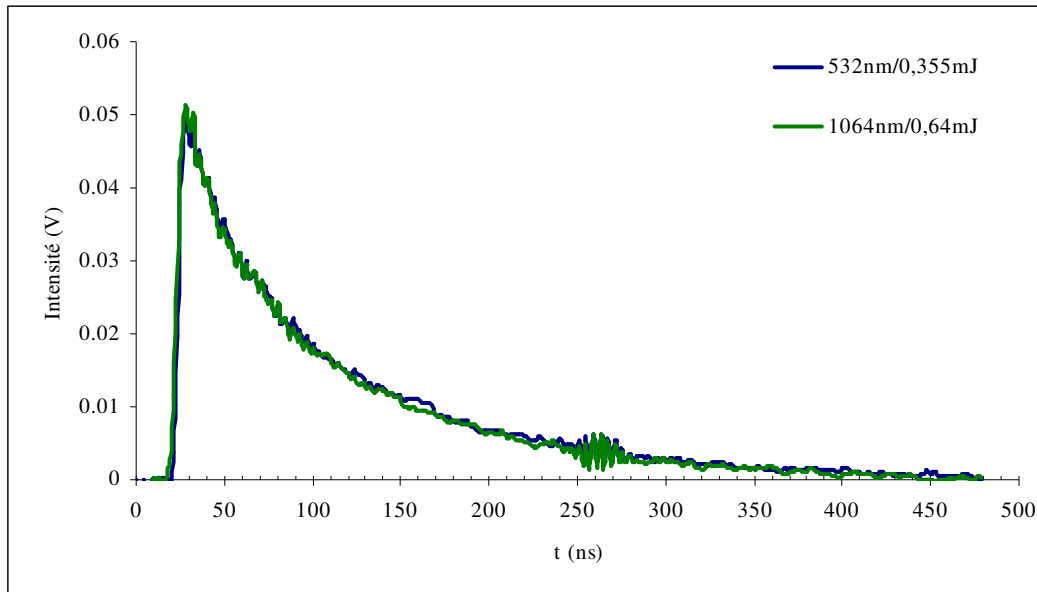


Figure IV.11. Équivalence des décroissances temporelles des signaux à 1064 et 532 nm

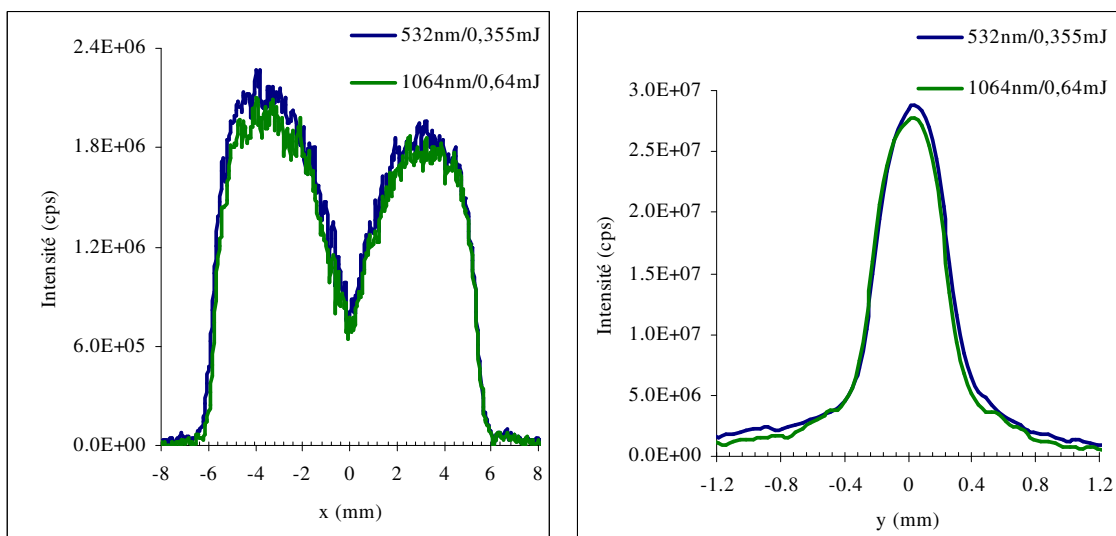


Figure IV.12 Profils spatiaux des signaux LII selon les direction x et y (C_2H_2 ; $\Phi = 2,9$)

IV.1.4.3 Etude spatiale de l'évolution du rapport $\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}}$

IV.1.4.3.1 Influence de la hauteur dans la flamme

La méthode de détermination du rapport des fonctions $E(m)$ entre 532 nm et 1064 nm exposée ci-dessus a été appliquée à plusieurs hauteurs d'analyse dans la flamme de méthane et dans les flammes de prémélange acétylène/air de richesses 2,9 et 3,5. Les résultats sont récapitulés sur la figure IV.13. Les hauteurs d'analyse sont de 10 mm, 20 mm et 40 mm dans les flammes de prémélange et de 26 mm, 30 mm, 35 mm et 40 mm dans la flamme de méthane. Notons que nous nous affranchissons toujours de la présence éventuelle d'HAP en décalant l'ouverture de la caméra 50 ns après le pulse laser.

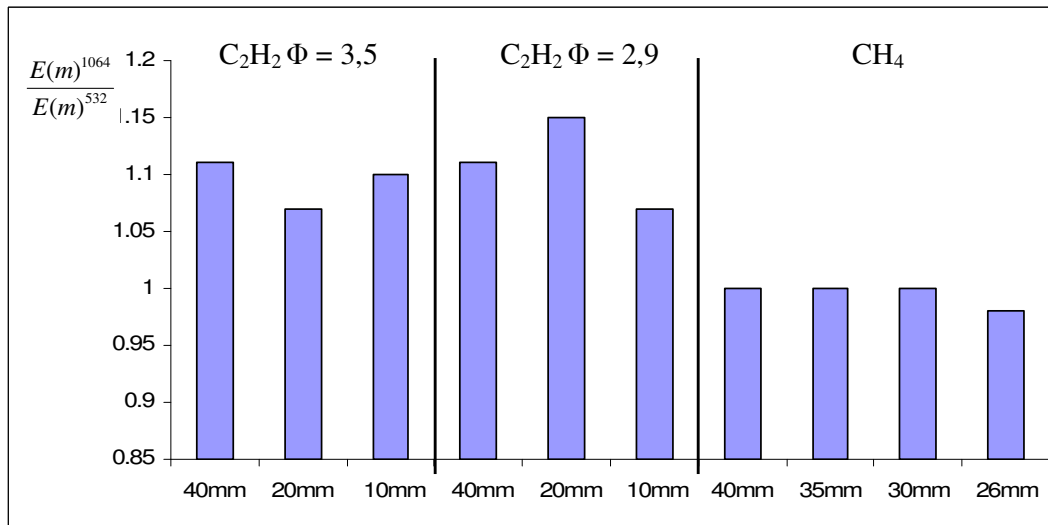


Figure IV.13. Synthèse des résultats obtenus dans les différentes flammes

Dans la flamme de méthane, le rapport $\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}}$ est environ égal à 1 quelle que soit la hauteur d'analyse. Par contre, la valeur obtenue dans les flammes C_2H_2 /air est toujours supérieure à 1. Ceci indique que la fonction d'indice $E(m)$ est plus importante dans l'infrarouge que dans le visible dans ce type de flammes fuligineuses. Ces résultats confirment l'évolution de la fonction d'indice entre 830 nm et 1600 nm obtenue par l'équipe de Choi en comparant les fractions volumiques obtenues par extinction ou gravimétrie [Zhu, 2004].

Dalzell et Sarofim obtiennent également une variation quasiment constante de la fonction d'indice $E(m)$ entre le visible et l'infrarouge [Dalzell, 1969]. Ces études ont été exposées au paragraphe I.2.3.2.

IV.1.4.3.2 Analyse locale sur le diamètre de la flamme

Une analyse locale du rapport des fonctions d'indice $E(m)$ entre 1064 nm et 532 nm est également accessible en comparant les profils radiaux aux deux longueurs d'onde d'excitation. Les énergies laser sont calées selon la méthode précédente. La figure IV.14 indique le rapport des profils de fraction volumique obtenus dans la flamme de diffusion de méthane pour des hauteurs de 30 mm (a) et 40 mm (b) et la figure IV.15 montre ce même rapport pour une hauteur de 40 mm dans les flammes de prémélange acétylène/air (a) richesse 3,5 et (b) richesse 2,9.

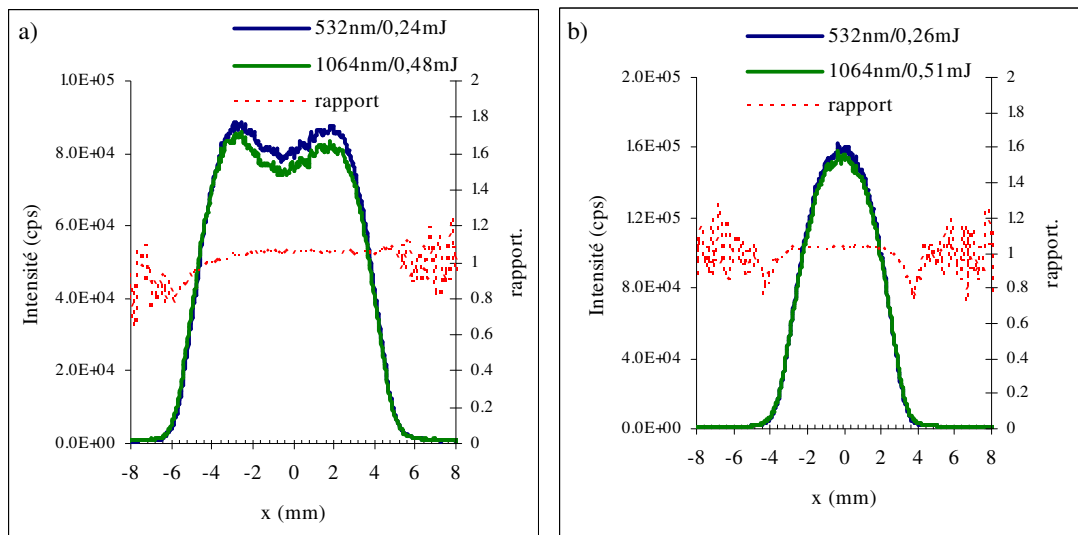


Figure IV.14 Rapport des profils radiaux dans la flamme de diffusion de méthane
(a) $h=30$ mm (b) $h=40$ mm

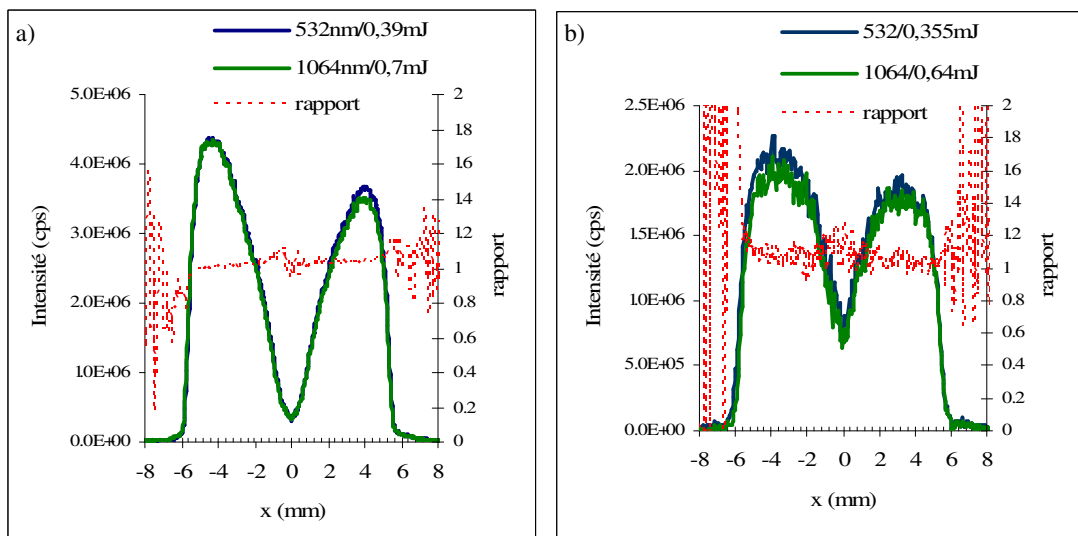


Figure IV.15 Rapport des profils radiaux dans les flammes de prémélange acétylène/air
à une hauteur de 40 mm (a) $\Phi=3,5$ (b) $\Phi=2,9$

Une parfaite concordance des profils radiaux est observée ce qui indique que le rapport des fonctions $E(m)$ ne varie pas radialement ce qui pourrait être une indication de la très faible variation locale de la fonction d'indice. Ce résultat est très important car il justifie les approximations implicites utilisées lors des mesures LII (constance de la fonction $E(m)$ dans la flamme d'étude).

IV.1.5 Discussion des résultats

L'un des avantages de la méthode proposée est de permettre une analyse locale non intrusive des propriétés optiques des suies contrairement aux mesures obtenues en comparant les mesures de fraction volumique de suies obtenues par extinction et gravimétrie [Choi, 1995] [Zhu, 2004]. Cette dernière mesure est intrusive car elle nécessite un prélèvement qui peut induire des erreurs. Avec la méthode basée sur l'Incandescence Induite par Laser proposée dans ce travail, il est possible d'obtenir des informations locales dans une flamme donnée, y compris dans une zone où suies et HAP coexistent.

Les principales difficultés rencontrées pour développer cette méthode de détermination de l'évolution de la fonction $E(m)$ avec la longueur d'onde ont été :

- La nécessité d'avoir des profils spatiaux lasers strictement identiques aux deux longueurs d'onde en vue de s'affranchir de la mesure du diamètre du faisceau laser. L'utilisation du phénomène de diffraction a permis de s'affranchir de ce problème. Il permet en effet d'obtenir des pulses laser identiques en combinant astucieusement la longueur d'onde du laser et la position du diaphragme par rapport à la flamme.
- La nécessité de sonder strictement les mêmes zones dans la flamme avec les deux longueurs d'onde. Nous avons résolu ce problème en utilisant la visualisation de la trace d'incandescence sur la caméra CCD placée à 90° . La précision de la mesure effectuée dans la flamme est alors de $44 \mu\text{m}$ suivant l'axe y .

La méthode proposée dans ce travail permet uniquement d'obtenir l'évolution de la fonction d'indice avec la longueur d'onde et non la valeur absolue de la fonction $E(m)$. Il s'agit du principal inconvénient alors que son majeur atout réside dans sa non intrusivité. La modélisation des courbes d'énergie pourraient permettre d'obtenir la valeur absolue de la fonction d'indice $E(m)$ [Snelling, 2000a].

L'étude bibliographique montre que les variations de la fonction d'indice sont plus importantes dans l'ultraviolet par rapport au visible ou à l'infrarouge ([Dalzell, 1969], [Lee, 1981]). Il serait intéressant d'étendre les mesures à d'autres longueurs d'onde d'excitation, notamment à 355 nm en utilisant un tripleur de fréquence. L'utilisation d'une longueur d'onde dans l'ultraviolet pourrait mettre en évidence des différences plus marquées entre les différents combustibles.

Dans une flamme donnée, on ne voit pas de variation du rapport des fonctions $E(m)$ sur la hauteur de la flamme avec la méthode LII, ni le long du diamètre de la flamme dans la gamme de longueur d'onde étudiée. Ces résultats permettent de confirmer la principale hypothèse émise lors de la mesure de la température des suies par pyrométrie à deux couleurs. En effet, les calculs sont basés sur le rapport des signaux d'incandescence émis à deux longueurs d'onde différentes :

$$\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{\lambda_2^6}{\lambda_1^6} \frac{E(m, \lambda_1)}{E(m, \lambda_2)} \frac{(e^{hc/k\lambda_2 T} - 1)}{(e^{hc/k\lambda_1 T} - 1)} \quad (\text{Equation IV.8})$$

La détermination de la température des suies par pyrométrie à deux ou trois couleurs implique donc la connaissance de la variation de la fonction $E(m)$ avec la longueur d'onde. On suppose souvent que les propriétés optiques des suies sont équivalentes aux deux longueurs d'onde. Notons que cette approximation est strictement valable dans le cas de certains combustibles (kérosène [Zhu, 2004] ou flamme de diffusion de méthane étudiée dans ce travail). Pour les autres combustibles, une augmentation ou une diminution de 10 % de la valeur de la fonction d'indice ne conduit qu'à une augmentation ou à une diminution de 2,5 % sur la valeur de la température estimée [Snelling, 2000b]. La prise en compte du rapport réel des fonctions d'indice pourrait cependant permettre d'affiner la précision des calculs de température.

IV.2 Mesure du rapport des fonctions d'indice $E(m)$ par CRDS

Des mesures par mesure du temps de déclin d'une cavité optique (CRDS) ont été effectuées afin de valider les valeurs du rapport des fonctions $E(m)$ obtenues avec la méthode précédente.

IV.2.1 Principe expérimental du CRDS

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. L'impulsion effectue des centaines d'allers-retours et on détecte l'intensité transmise à chaque passage par un détecteur placé en sortie du deuxième miroir. L'évolution temporelle du signal peut être décrite par une décroissance exponentielle (cf. Annexe A1). Nous présentons en figure IV.16 l'impulsion obtenue à 532 nm dans les gaz brûlés du brûleur Mc Kenna (cavité vide) ainsi que les impulsions enregistrées à une hauteur de 40 mm au centre des trois flammes étudiées.

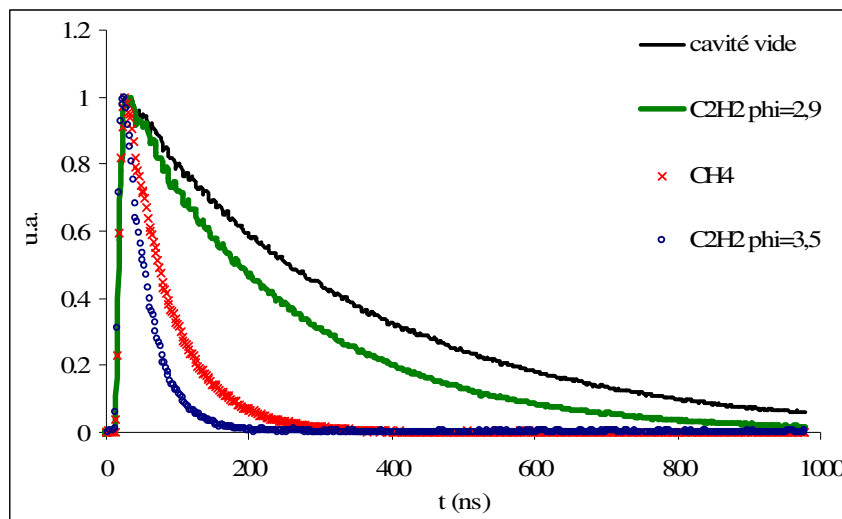


Figure IV.16. Exemples d'impulsions "à vide" et avec absorption à 532 nm

Dans le cas de particules de suie, il n'est pas nécessaire d'accorder le faisceau laser puisque le spectre d'absorption des suies est large bande. Nous pouvons ainsi utiliser les deux longueurs d'onde laser disponibles (532 nm et 1064 nm). La seule différence réside dans la valeur de K_e qui représente les propriétés optiques des suies.

Contrairement à la méthode par LII, la détermination du rapport des fonctions $E(m)$ par CRDS se fait par intégration sur le diamètre de la flamme. Il est donc nécessaire d'effectuer des mesures intégrées sur le diamètre de la flamme et de déplacer le brûleur suivant l'axe z afin de reconstituer un profil de fraction volumique. Un schéma explicitant l'obtention des profils par mesure CRDS est présenté figure IV.17. L'utilisation de la vis micrométrique permet d'obtenir une précision de déplacement de $10\ \mu\text{m}$. Il nous est ainsi possible de mesurer les temps de vie à différentes positions de l'axe de la flamme (figure IV.18). La reproductibilité des mesures a été vérifiée aux deux longueurs d'onde.

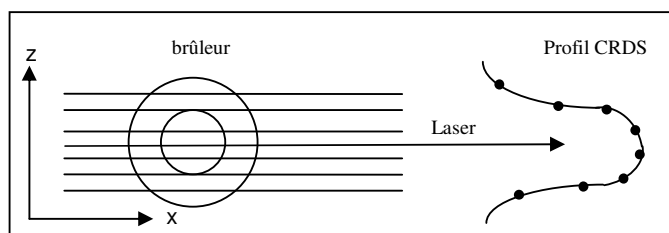


Figure IV.17. Obtention des profils par CRDS

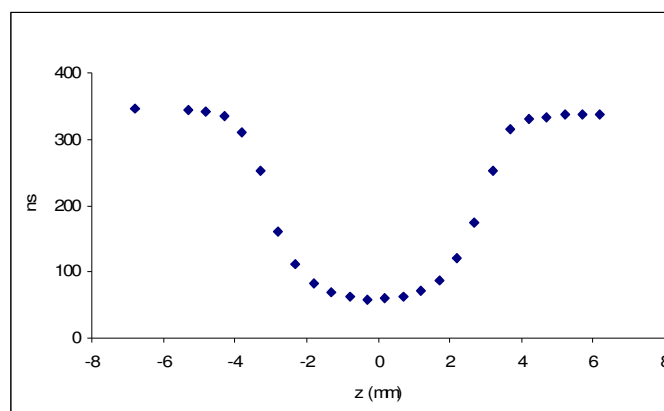


Figure IV.18. Evolution du temps de vie à 532 nm avec la position radiale (flamme CH_4 ; $h=40\ \text{mm}$)

IV.2.2 Aspect théorique : méthode de détermination du rapport des fonctions $E(m)$ par CRDS

La mesure du temps de déclin dans la flamme en présence de suies permet d'accéder au coefficient d'extinction intégré sur la largeur de la flamme ($K_{\text{ext}}.L$). Le temps de vie de l'impulsion est fonction du coefficient de réflexion des miroirs et de l'absorption du milieu absorbant selon l'équation IV.10 :

$$\frac{I}{\tau} = \frac{c}{d}(1 - R + K_{ext}.L) \quad (\text{Equation IV.10})$$

Où d est la distance entre les miroirs de réflectivité R

Le coefficient d'extinction se déduit donc de la relation IV.11, où τ et τ_0 sont les temps de déclin de la cavité mesurés respectivement en présence de suies et à vide :

$$K_{ext}.L = \frac{I}{\tau} - \frac{I}{\tau_0} \quad (\text{Equation IV.11})$$

$$\frac{I}{\tau_0} = \frac{c}{d}(1 - R) \quad (\text{Equation IV.12})$$

En réalité, le temps de vie à vide τ_0 est déterminé à pression atmosphérique, les pertes par diffusion dans l'air ambiant étant négligeables devant 1-R.

Le coefficient d'extinction est la somme du coefficient d'absorption des suies et du coefficient de diffusion. Ici, nous avons négligé le terme de diffusion des suies devant l'absorption du fait de la très faible dimension des particules primaires estimée à environ 20 nm d'après des calculs antérieurs [Moreau Schoemaeker, 2002]. L'expression mathématique de l'extinction dépend des propriétés optiques des suies et de la fraction volumique selon l'équation IV.13. Pour un milieu homogène de longueur L, on obtient :

$$K_{ext}.L = \frac{K_e.f_v.L}{\lambda_{ex}} \quad (\text{Equation IV.13})$$

La constante d'extinction K_e est liée à la fonction d'absorption par la relation IV.14 :

$$K_e = 6\pi.E(m) \quad (\text{Equation IV.14})$$

La comparaison de l'extinction mesurée à 1064 nm et à 532 nm permet donc de déduire le rapport des fonctions E(m) entre les deux longueurs d'onde. En effet, l'extinction mesurée dans l'infrarouge et dans le vert dans la même zone de la flamme (profils de fraction volumique strictement identiques) se déduit de l'équation IV.13. On obtient alors les relations IV.15 et IV.16.

$$K_{ext.L}(1064nm) = \frac{6\pi.E(m)^{1064}.f_v.L}{1064} \quad (\text{Equation IV.15})$$

$$K_{ext.L}(532nm) = \frac{6\pi.E(m)^{532}.f_v.L}{532} \quad (\text{Equation IV.16})$$

Dans les équations IV.15 et IV.16, on a fait intervenir les valeurs de la fonction d'indice $E(m)$ supposée constante sur le trajet optique. La valeur d'extinction $K_{ext.L}$ est une valeur intégrée qui prend en compte le profil de fraction volumique de suie. Si l'on admet que la fonction d'indice ne varie pas le long du trajet optique, ce qui semble une hypothèse raisonnable d'après le paragraphe IV.1.4.3.2, il est possible d'accéder au rapport des fonctions d'indice entre 1064 nm et 532 nm en mesurant directement le rapport des coefficients d'extinction aux deux longueurs d'onde selon l'équation IV.17 :

$$\frac{K_{ext}(1064nm)}{K_{ext}(532nm)} = \frac{532}{1064} \cdot \frac{6\pi.E(m)^{1064}}{6\pi.E(m)^{532}} \quad (\text{Equation IV.17})$$

Il est donc facile de déduire le rapport des fonctions d'indice $E(m)$ par l'intermédiaire de l'équation IV.18. Le rapport des fonctions $E(m)$ obtenu est intégré sur la largeur de la flamme, c'est-à-dire qu'il est impossible d'extraire des informations locales sur le diamètre de la flamme.

$$\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}} = 2 \cdot \frac{K_{ext}(1064nm)}{K_{ext}(532nm)} \quad (\text{Equation IV.18})$$

En fait, cette relation implique que la seule source d'absorption provient des suies, c'est-à-dire que l'absorption des HAP et la diffusion des particules sont supposées négligeables.

IV.2.3 Résultats expérimentaux

La figure IV.19 présente les mesures d'extinction effectuées dans la flamme acétylène/air de richesse 3,5 à une hauteur de 40 mm. La cartographie de la flamme présentée en figure V.22 montre qu'une faible quantité d'HAP est présente à cette hauteur. En effet, nous avons déduit par comparaison des mesures CRDS effectuées à 532 nm et 1064 nm une absorbance due aux HAP d'environ 0,3 % à 532 nm. La diminution de la fraction volumique au centre est moins marquée que dans le cas des mesures par LII car les mesures sont intégrés

sur le diamètre de la flamme (cf. figure IV.10). L'extinction mesurée au maximum des profils est de $1,8 \cdot 10^{-2}$ à 1064 nm et de $3,4 \cdot 10^{-2}$ à 532 nm. Le rapport des fonctions E(m) entre 1064 nm et 532 nm vaut donc :

$$\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}} = 1,06$$

Cette valeur est très proche du rapport des fonctions d'indice obtenu par la méthode LII ($\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}} = 1,11$). Les mesures par Cavity Ring Down Spectroscopy effectuées dans la flamme de prémélange acétylène / air de richesse 3,5 confirment donc bien les résultats obtenus grâce à notre méthode basée sur la LII proposée dans ce chapitre.

En utilisant la relation IV.18 et le rapport des fonctions E(m) précédent, on obtient :

$$K_{\text{ext}}(532\text{nm}) = 1,9 K_{\text{ext}}(1064\text{nm})$$

Ainsi, en multipliant par 1,9 le profil radial du coefficient d'extinction obtenu à 1064 nm, on constate que ce profil épouse de façon très satisfaisante le profil d'extinction obtenu à 532 nm. Les profils ne sont pas parfaitement normalisables au centre à cause de la présence des HAP. Nous utiliserons le coefficient de 1,9 déduit de cette procédure dans le chapitre V pour extraire le coefficient d'absorption des HAP dans les flammes de prémélange acétylène/air dans des zones où suies et molécules hydrocarbonées coexistent.

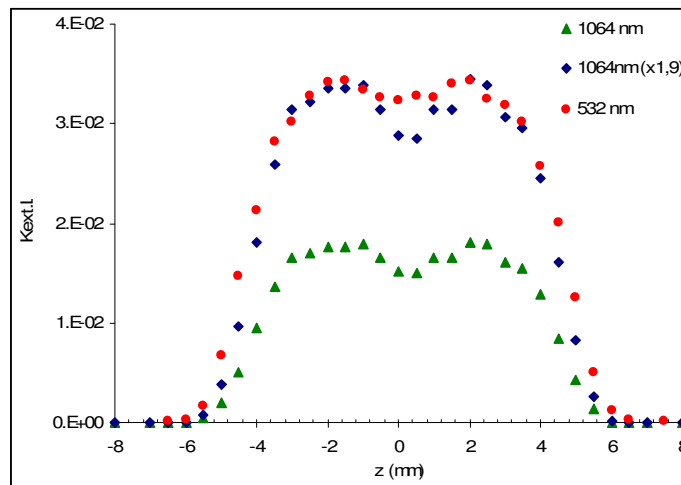


Figure IV.19. Extinction mesurée par CRDS à 532 nm et 1064 nm (flamme C_2H_2/air ; $\Phi=3,5$; hauteur=40mm)

IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre, une méthode originale de détermination de l'évolution des propriétés optiques des suies avec la longueur d'onde est proposée. En effet, les mesures sont effectuées de manière non intrusive par diagnostic laser et permettent une analyse spatiale des propriétés optiques des suies au sein de différentes flammes.

La méthode proposée est basée sur la différence des propriétés d'absorption des suies excitées par deux longueurs d'onde différentes lors de l'incandescence induite par laser. L'égalité spatiale et temporelle des radiations thermiques émises permet de déduire les conditions pour lesquelles l'absorption d'énergie par les particules est équivalente. Par ailleurs, l'énergie absorbée est proportionnelle à l'énergie laser multipliée par la fonction d'indice $E(m)$. Ainsi, la mesure de l'énergie laser assurant la concordance des signaux LII aux deux longueurs d'onde permet de déduire la variation de la fonction $E(m)$ avec la longueur d'onde. La méthode a été validée par des mesures d'extinction par CRDS à deux couleurs.

Les mesures effectuées à 532 nm et 1064 nm montrent que la fonction d'indice $E(m)$ évolue peu entre ces deux longueurs d'onde et que la distribution spatiale du rapport des fonctions $E(m)$ est relativement uniforme dans chaque flamme. Ceci semble indiquer que le rapport des fonctions $E(m)$ n'est pas modifié au cours du processus de formation des suies. Il ne semble donc pas y avoir un effet de taille sur la mesure de ce rapport dans une flamme donnée. Cette donnée est importante pour les mesures de températures de suies par pyrométrie à deux couleurs. Il serait intéressant d'étendre cette méthode de détermination de l'évolution de la fonction d'indice à d'autres longueurs d'onde, notamment dans l'ultraviolet.

Chapitre V : Distribution spatiale quantitative de fractions volumiques de suies et d'absorbances de HAP dans des flammes suitées axisymétriques

Diverses méthodes analytiques peuvent être utilisées pour étudier les suies dans les flammes fuligineuses. Celles-ci peuvent être *ex situ* (gravimétrie, prélèvement thermophorétique) ou *in situ* par méthode optique comme les diagnostics laser. Dans ce cas, les mesures sont non intrusives, c'est-à-dire que le volume de mesure n'est pas perturbé au cours des analyses. La caractérisation optique des suies résulte essentiellement de méthodes basées sur l'absorption telle que l'extinction ou plus récemment la mesure du temps de déclin d'une cavité optique (CRDS), la diffusion de la lumière (diffusion Rayleigh ou diffusion de Mie) ou sur l'émission des suies (LII, pyrométrie). Parmi ces différentes techniques, l'extinction a été la plus couramment utilisée en vue d'obtenir des profils de fraction volumique de suie dans des flammes [Santoro, 1983]. Les avantages de cette méthode de diagnostic sont sa simplicité de mise en œuvre et de permettre une analyse quantitative. Cependant, l'extinction n'est pas spatialement résolue et donne des fractions volumiques intégrées sur la largeur de la flamme. Elle est particulièrement adaptée à des flammes fortement riches présentant des fractions volumiques supérieures au ppm.

L'incandescence induite par laser présente l'avantage d'être spatialement résolue et d'être davantage adaptée aux plus faibles fractions volumiques. L'inconvénient majeur de cette technique est de fournir des fractions volumiques relatives. La détermination des valeurs absolues nécessite un couplage avec une technique quantitative (gravimétrie, extinction ou CRDS).

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à des études fondamentales du processus LII (étude des effets de bord et de l'évolution des propriétés optiques des suies entre 1064 nm et 532 nm). Les expériences ont été réalisées dans des flammes jets axisymétriques de diffusion de méthane et d'acétylène/air prémélangées. Par ailleurs, ces flammes jets ont fait l'objet d'analyses *ex situ* dans le cadre de la thèse de C. Mihasan dans le but de déterminer la composition chimique des HAP adsorbés à la surface des suies. Dans ce contexte, il était nécessaire de caractériser ces flammes jets en terme de fraction volumique de suies et de HAP, notamment au point de prélèvement afin de connaître la proportion de HAP gazeux présents à l'endroit de cette collecte.

Ce chapitre donne une description des flammes ayant servi de support aux analyses par Incandescence Induite par Laser exposées dans les chapitres III et IV. Les conditions d'injection des gaz sont reportées au paragraphe II.1.4.

La distribution des suies et des HAP est obtenue à partir d'une excitation laser à 532 nm. Nous montrons qu'il est possible d'extraire du rayonnement émis la contribution due aux suies (LII) et celle due aux HAP (LIF).

La fraction volumique absolue des suies est obtenue par des mesures CRDS à 1064 nm. Le calibrage des HAP est effectué en mesurant le coefficient d'absorption à 532 nm par CRDS.

Enfin, des mesures de vitesse sont effectuées de manière originale en utilisant le déplacement de la zone de suie sublimée par le faisceau laser à haute énergie.

V.1 Détection de HAP dans des flammes suitées

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) formés dans les flammes sont généralement caractérisés de manière ex situ par spectrométrie de masse et/ou chromatographie. Des analyses in situ peuvent également être effectuées par Fluorescence Induite par Laser (LIF) avec des longueurs d'onde d'excitation situées dans l'ultraviolet ou le visible [Beretta, 1985]. Le signal de fluorescence émis dépend de la nature des HAP. Un décalage du signal vers le rouge est généralement observé pour les HAP de plus grande dimension [Coe, 1981].

La figure V.1 schématise la relation entre la longueur d'onde d'absorption des HAP en fonction de leur poids moléculaire [Leipertz, 2002]. Les HAP présentent des spectres d'absorption large bande dont le maximum s'étend de l'ultraviolet au visible. Une excitation dans le visible peut être utilisée en vue d'obtenir un signal de fluorescence induite par laser des HAP [Moreau Schoemaeker, 2002]. Une excitation à 532 nm permet d'exciter des HAP comportant quatre cycles ou plus [Leipertz, 2002].

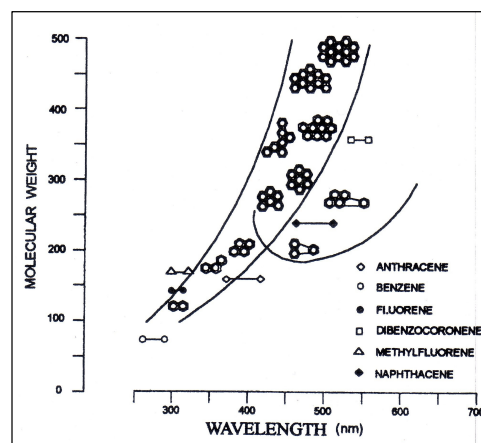


Figure V.1. Absorption des HAP en fonction de leur masse molaire et de la longueur d'onde [Leipertz, 2002]

V.1.1 LIF des HAP dans une zone exempte de suies

Dans ce paragraphe, nous reportons quelques mesures préliminaires réalisées dans une zone exempte de suies dans la flamme de diffusion de méthane. Le signal recueilli sous l'excitation laser à 532 nm est attribué aux HAP. En effet, le signal de diffusion Rayleigh est totalement éliminé en utilisant deux filtres négatifs à 532 nm (avec la caméra CCD) ou le filtre RG630 (avec le photomultiplicateur). Cette étude est menée dans la flamme de méthane à différentes hauteurs. Le comportement de la fluorescence induite par laser des hydrocarbures aromatiques polycycliques a été étudié afin de choisir les conditions expérimentales à utiliser pour effectuer la cartographie des flammes. Nous décrivons ci-dessous les caractéristiques temporelles et énergétiques de la LIF des HAP avec une excitation à 532 nm.

V.1.1.1 Largeur temporelle de la LIF des HAP

Le profil temporel du signal de fluorescence induite par laser des HAP a été enregistré à une hauteur de 17 mm dans la flamme de méthane, exempte de suies (figure V.2). La longueur d'onde d'excitation est de 532 nm et l'énergie utilisée est de 0,24 mJ/pulse (0,09 J/cm²). Rappelons que toutes contributions en provenance de phénomènes de diffusion ou de réflexions spéculaires ont parfaitement été supprimées au cours de ces expériences. La fente du photomultiplicateur est ouverte à 400 μm ce qui permet d'imager une hauteur de 1 mm dans la flamme. La largeur à mi-hauteur du signal de LIF est de 9 ns. Compte tenu de la largeur à mi-hauteur de l'impulsion laser (6 ns), il semble que la durée de vie de la fluorescence soit légèrement supérieure à celle du pulse laser. Notons qu'avec un laser picoseconde à 266 nm, Ossler indique des durées de vie de HAP qui s'étalent de 100 ns à 1 ns pour des températures variant de 400 K à 1200 K [Ossler, 2001].

Le signal de fluorescence à 30 mm a été obtenu par soustraction du signal dû aux suies (1064 nm) à l'émission totale à 532 nm. Cette soustraction est nécessaire afin de s'affranchir du signal LII à 532 nm. La procédure a été décrite au chapitre IV (figure IV.8). Rappelons que l'énergie laser a été ajustée aux deux longueurs d'onde de manière à s'affranchir des propriétés optiques des suies. La concordance entre les deux profils temporels normalisés est particulièrement remarquable.

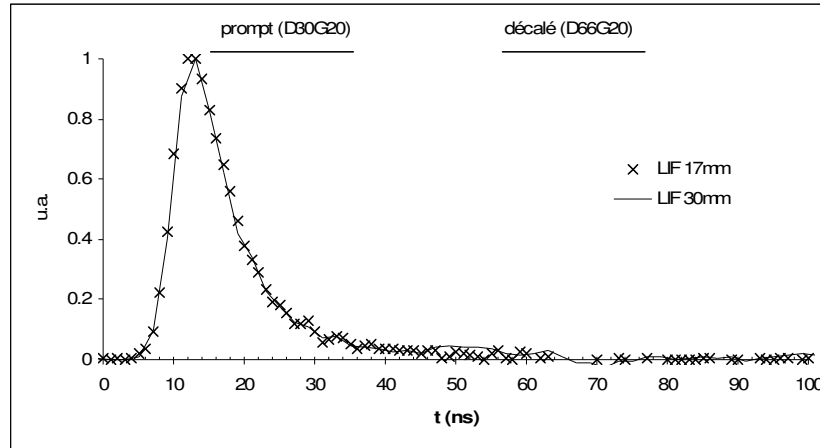


Figure V.2. Durée temporelle de la LIF des HAP

La position de la porte de la caméra en détection prompte et décalée est également indiquée sur cette figure. La détection prompte est volontairement décalée de quelques nanosecondes par rapport au maximum du signal de LIF afin d'atténuer les signaux de diffusion parasitant les mesures (Diffusion et réflexion spéculaire). L'ouverture de la porte de la caméra en détection décalée permet de s'affranchir complètement du signal de fluorescence. Nous utilisons cette propriété afin d'extraire le signal de fluorescence des HAP par comparaison des signaux émis à 532 nm en détection prompte et décalée. Cette méthode est exposée au paragraphe V.1.3.

V.1.1.2 Influence de l'énergie laser

L'influence de l'énergie laser sur la Fluorescence Induite par Laser des HAP a été étudiée expérimentalement dans une zone de la flamme de méthane **exempte de suies** mais où les HAP sont en concentration suffisante ($z = 17$ mm). Les profils de concentration des HAP suivant la largeur de la flamme ont été enregistrés avec la caméra CCD. La largeur de la porte de la caméra est fixée à 20 ns et le nombre d'accumulations est de 50 tirs laser.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de vérifier l'absence des particules de suies de la zone sondée. Les profils de concentration obtenus avec une détection prompte (D30G20) et en décalant l'ouverture de la porte de la caméra (D66G20) sont représentés en figure V.3. Le signal décalé étant nul à cette hauteur, l'absence de suies dans cette zone est bien confirmée.

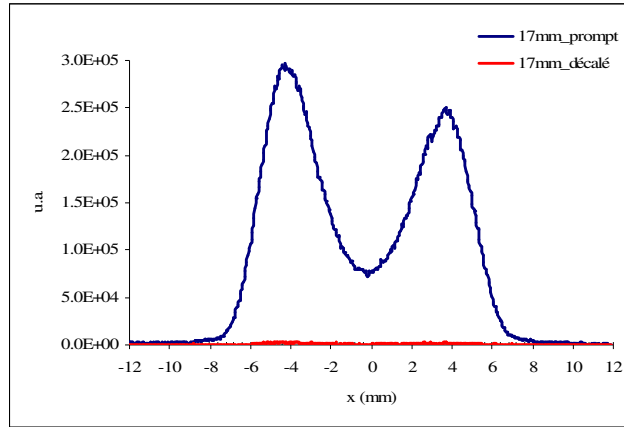


Figure V.3. Profils de LIF des HAP à une hauteur de 17 mm dans la flamme de méthane avec des détections promptes et décalées

Le signal total déduit de l'intégration spatiale des signaux obtenus en détection prompte est tracé en fonction de l'énergie laser en figure V.4. On observe une évolution caractéristique de la fluorescence partiellement saturée [Daily, 1978]. Le signal n'atteint pas un plateau à cause de la présence d'effets de bord. Dans nos conditions, le palier de saturation intervient à 0,4 mJ/pulse (0,09 J/cm²).

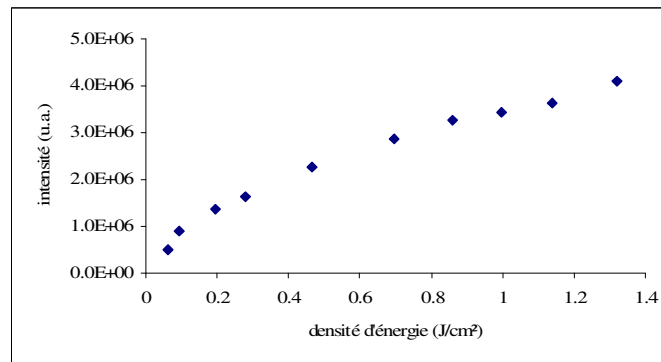


Figure V.4. Evolution de l'intensité de la LIF des HAP avec l'énergie laser

V.1.2 LIF des HAP en présence de suies

En présence de suies, la détection des HAP nécessite la mise en place de différentes stratégies afin d'éliminer la contribution au signal dû à l'Incandescence Induite par Laser des suies. Nous décrivons dans ce paragraphe des méthodes permettant d'extraire le signal de LIF des HAP à 532 nm dans des zones de la flamme où suies et HAP coexistent. La première méthode est basée sur la différence des propriétés d'absorption des suies et des HAP

(méthode à deux couleurs). La deuxième méthode repose quant à elle sur la différence de temps de vie des signaux de LIF (quelques dizaines de nanosecondes) et de LII (quelques centaines de nanosecondes). Une comparaison des deux méthodes est effectuée au paragraphe V.1.2.3.

V.1.2.1 Méthode à deux couleurs

Les mesures de fraction volumique de suies sont généralement effectuées en utilisant une excitation dans l'infrarouge ($\lambda = 1064$ nm). Cette longueur d'onde permet de s'affranchir de la fluorescence des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) [Quay, 1994]. En effet, les HAP sont transparents dans le proche infrarouge alors qu'ils émettent un signal de fluorescence lorsqu'ils sont excités avec des longueurs d'onde plus courtes. Lorsqu'on étudie une zone de la flamme où les suies et les HAP coexistent, il est donc possible de localiser les HAP en utilisant une longueur d'onde d'excitation dans l'infrarouge couplée à une excitation dans l'ultraviolet ([Vander Wal, 1997], [Cignoli, 1992]). Cette technique présente l'avantage de fournir simultanément des informations sur la phase gazeuse (précurseur des suies) et sur les particules formées.

Moreau et al. [Moreau-Schoemaeker, 2004] ont aussi utilisé deux radiations (1064 nm et 532 nm) pour obtenir des cartographies de suies et de HAP, mais dans leur approche présentée ci-dessous, ils parviennent à quantifier le signal de LIF par rapport au signal LII. Sous l'impulsion d'un rayonnement laser à la longueur d'onde λ_{exc} , le signal émis correspond à la superposition des signaux d'incandescence des suies et de fluorescence des HAP :

$$S_{\lambda_{exc}} = LII_{\lambda_{exc}} + LIF_{\lambda_{exc}} \quad (\text{Equation V.1})$$

Compte tenu de l'expression du signal LII, on peut aisément montrer que le signal est directement proportionnel à la fraction volumique de suies :

$$LII = K \cdot f_V \quad (\text{Equation V.2})$$

En utilisant une longueur d'onde d'excitation dans l'infrarouge, on ne visualise que le signal LII provenant des suies alors qu'en excitant dans le vert, le signal de fluorescence des HAP se superpose au rayonnement thermique des suies.

$$S_{1064nm} = LII_{1064nm} = K_{1064nm} \cdot f_V \quad (\text{Equation V.3})$$

$$S_{532nm} = LII_{532nm} + LIF_{532nm} = K_{532nm} \cdot f_V + LIF_{532nm} \quad (\text{Equation V.4})$$

La soustraction des deux signaux permet donc de recueillir uniquement une information provenant des HAP.

$$LIF_{532nm} = S_{532nm} - S_{1064nm} \cdot \frac{K_{532nm}}{K_{1064nm}} \quad (\text{Equation V.5})$$

Il est nécessaire d'ajuster le coefficient de soustraction. Compte tenu de l'expression du signal LII (Equation I.29) et du fait que les conditions de détection sont strictement identiques aux deux longueurs d'onde d'excitation, le rapport des deux constantes est directement influencé par les propriétés optiques des suies et la température des particules lors de la détection du signal LII (Equation V.6).

$$\frac{K_{532nm}}{K_{1064nm}} = \frac{E(m,532)}{E(m,1064)} \cdot \exp\left[-\frac{hc}{k\lambda_{em}} \left(\frac{1}{T_{532}} - \frac{1}{T_{1064}}\right)\right] \quad (\text{Equation V.6})$$

On peut obtenir le coefficient de soustraction en appliquant la méthode à une hauteur plus élevée de la flamme, dans une zone où il n'y a que des suies. La normalisation des profils donne alors le coefficient $\frac{K_{532nm}}{K_{1064nm}}$. Cependant, cette méthode suppose que les propriétés optiques des suies soient exactement les mêmes à n'importe quel stade de la formation des suies y compris dans la zone de nucléation et que les températures atteintes soient identiques. Il est également possible d'obtenir le coefficient de soustraction de manière "artificielle", en normalisant les profils sur les ailes, c'est à dire dans la zone de la flamme où n'existent que les suies (cf. V.1.2.3).

V.1.2.2 Méthode à 1 couleur (prompte/décalée)

Dans ce travail, la discrimination entre suies et HAP a été effectuée en jouant sur le délai d'ouverture de la porte de la caméra. En effet, la durée de vie la LIF des HAP est relativement courte (moins de 50 ns) par rapport à la durée de vie du signal LII. Ainsi, en utilisant une détection pendant le pulse laser, le signal est représentatif de la LII des suies et de la LIF des HAP.

$$S_{\text{prompt}} = S_{\text{LII prompt}} + S_{\text{LIF}} \quad (\text{Equation V.7})$$

Par contre, en ouvrant la porte de la caméra CCD 50 ns après le passage du pulse laser, seule la LII des suies est visualisable.

$$S_{\text{décalé}} = S_{\text{LII décalé}} \quad (\text{Equation V.8})$$

Il est donc possible d'extraire le signal de fluorescence des HAP en soustrayant les signaux. Un coefficient de normalisation est cependant nécessaire afin de rendre compte de la diminution du signal LII pris 50 ns après le pulse laser. Ce coefficient est estimé en normalisant les signaux sur les ailes du profil (cf. V.1.2.3). Cette méthode est une variante de la méthode de détection des HAP à 2 couleurs décrite au paragraphe V.1.2.1. Elle permet également de quantifier le signal de HAP par rapport à celui des suies.

V.1.2.3 Comparaison entre les méthodes LII/LIF à 1 et 2 couleurs

Une comparaison des deux méthodes LII/LIF à 1 et 2 longueurs d'onde d'excitation a été effectuée à une hauteur de 35 mm dans la flamme de méthane (figure V.5). Les signaux de fluorescence extraits par les deux méthodes sont quasiment identiques en forme et en intensité. On observe toutefois un léger élargissement du signal de LIF extrait par la méthode prompte/décalée. Notons que le rapport signal / bruit des deux signaux de LIF est équivalent.

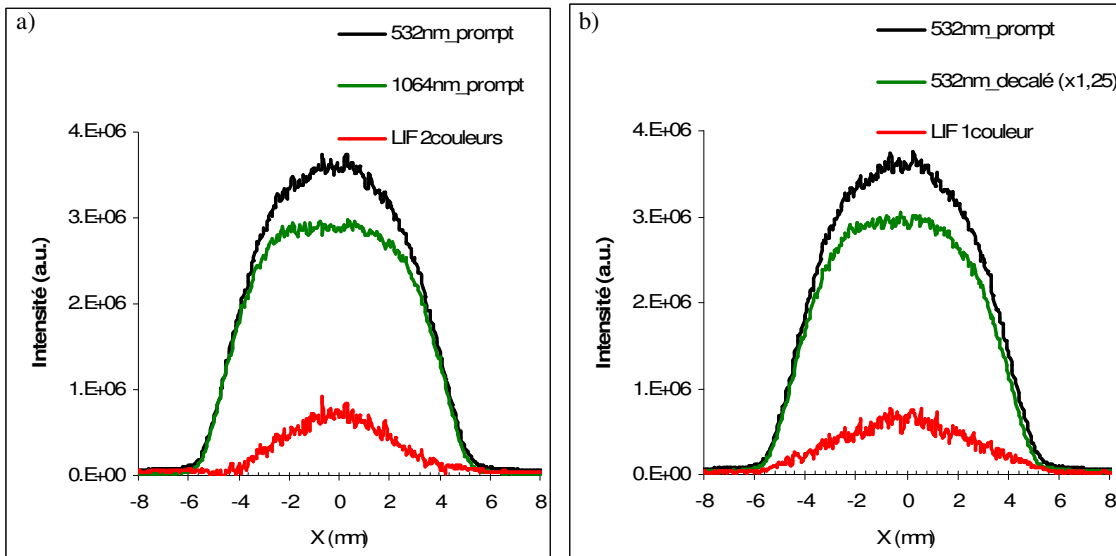


Figure V.5. Comparaison des signaux de LIF obtenus a) avec la méthode à 2 couleurs (1064 nm et 532 nm) b) avec la méthode à 1 couleur (532nm détection prompte/décalée)

Dans le cas de la méthode à deux couleurs, le coefficient de soustraction s'exprime par la relation V.6. La méthode de détermination du rapport des fonctions $E(m)$ exposée au chapitre IV permet de connaître les couples d'énergies laser à utiliser afin d'avoir des signaux LII de même intensité dans les deux conditions d'excitation (respectivement 0,24 mJ/pulse et 0,5 mJ/pulse à 532 nm et 1064 nm). Ces conditions impliquent l'égalité des températures atteintes à 532 nm et 1064 nm. Nous avons montré que le rapport des fonctions $E(m)$ valait 1 dans la flamme de méthane pour des hauteurs allant de 26 à 40 mm. Ainsi, en utilisant une valeur d'énergie laser deux fois plus grande à 1064 nm par rapport à celle utilisée à 532 nm, le rapport $\frac{K_{532nm}}{K_{1064nm}}$ est égal à 1. Le signal de fluorescence est donc déduit par soustraction des deux signaux bruts. L'avantage de cette méthode est d'effectuer une détection sur le maximum du signal LII dans les deux cas (prompt LII) en s'affranchissant de la variation de taille des particules dans la flamme. Cependant, la mise en œuvre expérimentale nécessite de déplacer le diaphragme de mise en forme du faisceau pour que les diamètres des faisceaux laser soient équivalents. Notons toutefois que cette méthode a été appliquée sans cet ajustement préalable des faisceaux laser. Dans ce cas, le coefficient de soustraction doit être déterminé expérimentalement dans une zone de la flamme exempte de HAP comme réalisé par [Moreau Schoemaeker, 2004].

Dans le cas de la méthode à 1 couleur, le profil obtenu à 532 nm en décalant l'ouverture de la porte de la caméra de 45 ns par rapport au prompt LII est normalisé sur les ailes du profil obtenu en détection prompte à la même longueur d'onde. Le coefficient de normalisation est de 1,25. Ce coefficient est directement influencé par la taille des particules de suies. En effet, la détection prompte est effectuée sur le maximum de la décroissance temporelle du signal LII alors que la détection décalée est effectuée après le pic LII. Comme la décroissance du signal LII à faible densité d'énergie rend compte de la taille des particules de suies, plus les particules sont petites, plus le coefficient de normalisation est important.

V.2 Calibrage des distributions spatiales axisymétriques suies/HAP par CRDS

L'Incandescence Induite par Laser est une technique d'analyse spatialement résolue. Elle permet donc d'obtenir des profils de fraction volumique le long de l'axe du faisceau laser. Cependant, cette méthode nécessite un calibrage afin d'obtenir des valeurs absolues de fraction volumique de suies. On utilise généralement des techniques basées sur l'extinction ([Santoro, 1983] [Vander Wal, 1994]) ou le CRDS [Vander Wal, 1999b]. Dans les conditions de combustion utilisées dans cette étude, les quantités de suies sont relativement faibles et il est nécessaire de calibrer par CRDS.

Le temps de vie de l'impulsion est fonction du coefficient de réflexion des miroirs et de l'absorption du milieu absorbant. Les temps de vie à vide et avec le milieu absorbant peuvent être exprimés en fonction de la distance entre les deux miroirs formant la cavité optique et de leur coefficient de réflectivité selon les équations IV.10 et IV.12. La combinaison de ces équations permet de déduire la valeur absolue de la fraction volumique de suies en fonction des temps de vie mesurés avec et sans milieu absorbant :

$$f_v = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{vide}} \right) \frac{\lambda}{L \cdot Ke(\lambda)} \quad (\text{Equation V.9})$$

V.2.1 Application à la mesure de fractions volumiques absolues de suies

V.2.1.1 Prise en compte du profil axisymétrique des suies

L'équation V.9 permet de calculer la fraction volumique de suies moyennant la connaissance des propriétés optiques des suies ($Ke(\lambda)$) et de la longueur du milieu absorbant (L). Les mesures réalisées par CRDS sont intégrées le long du faisceau (axe x). Le principe du calibrage repose alors sur la comparaison des profils CRDS selon l'axe z et des profils LII (x,z) sommés selon l'axe x (figure V.6). A partir d'un traitement mathématique explicité ci après, on peut montrer que la comparaison des mesures spatialement intégrées ($\overline{K_{cr} \cdot L(z)}$ et LII (z)) conduit à la valeur maximale (et locale) de la fraction volumique de suies déduit du profil local LII (x,z).

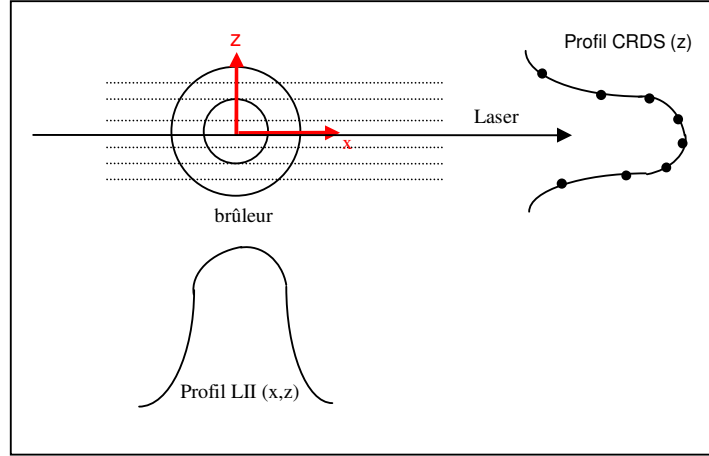


Figure V.6. Axes d'intégration des signaux LII et CRDS

La perte par passage mesurée par CRDS selon l'axe transversal à une certaine cote « z » s'exprime sous la forme :

$$\begin{aligned} \overline{K_{ext}.L(z)} &= \int K_{ext}(x, z) dx = \frac{K_e(\lambda)}{\lambda} \int f_v(x, z) dx \\ &= \frac{K_e(\lambda)}{\lambda} \cdot f_{v \max} \int \frac{f_v(x, z)}{f_{v \max}} dx \end{aligned} \quad (\text{Equation V.10})$$

où $f_{v \max}$ représente le pic de fraction volumique de suie à cette cote et $f_v(x, z)$ est la fraction volumique locale à la position (x, z) .

Le signal LII à une certaine position transversale (x, z) est également proportionnel à la fraction volumique de suie. L'intégration du profil transversal du signal LII conduit à :

$$S_{LII}(z) = \int S_{LII}(x, z) dx \quad (\text{Equation V.11})$$

Soit :

$$\int \frac{S_{LII}(x, z)}{S_{LII \max}} dx = \int \frac{f_v(x, z)}{f_{v \max}} dx = A_{N \text{ LII}} \quad (\text{Equation V.12})$$

avec $S_{LII \max}$ la valeur maximale du signal LII dans le plan (x, z) considéré et $A_{N \text{ LII}}$ l'aire du profil transversal du signal LII (x, z) normalisé par rapport à la valeur maximale. La

comparaison des profils intégrés permet de vérifier la bonne adéquation des résolutions spatiales des mesures intégrées des deux méthodes (LII et CRD). Cette comparaison permet d'utiliser de manière évidente l'aire normalisée du profil local LII pour le calcul de la fraction volumique maximale.

La comparaison des deux expressions V.10 et V.12 conduit donc à la détermination du pic de fraction volumique $f_{v \max}$.

$$f_{v \max} = \frac{\overline{K_{ext} \cdot L(z)} \cdot \lambda}{K_e(\lambda)} \cdot \frac{1}{\int \frac{S_{LII}(x)}{S_{LII \max}} dx} = \frac{\overline{K_{ext} \cdot L(z)} \cdot \lambda}{K_e(\lambda)} \cdot \frac{1}{A_{N \text{ LII}}} \quad (\text{Equation V.13})$$

Ainsi, à partir de l'aire du profil de fraction volumique spatialement résolu obtenu par LII au centre de la flamme ($S_{LII}(x, z=0)$) et de la valeur de l'extinction obtenue au centre du brûleur (intégré selon x), on peut accéder à la fraction volumique maximale sans avoir recours à des méthodes d'inversion. Le calibrage des cartographies de fraction volumique de suies est alors immédiat.

V.2.1.2 Calibrage des 3 flammes

V.2.1.2.1 Flamme de diffusion de méthane

Les profils d'extinction obtenus dans la flamme de méthane par mesure du temps de déclin d'une cavité optique à 1064 nm sont présentés en figure V.7. Trois hauteurs d'analyse ont été choisies sur la base des résultats obtenus par LII/LIF (figure V.18) :

- Une hauteur exempte de suies ($h=17$ mm).
- Une hauteur où suies et HAP coexistent ($h=30$ mm).
- Une hauteur où seules les suies sont présentes ($h=40$ mm).

Les résultats obtenus par LII/LIF à 532 nm ont montré que les suies ne sont pas présentes dans la flamme de méthane à une hauteur de 17 mm. L'absence de signal obtenu par CRDS à 1064 nm dans cette zone confirment ces résultats.

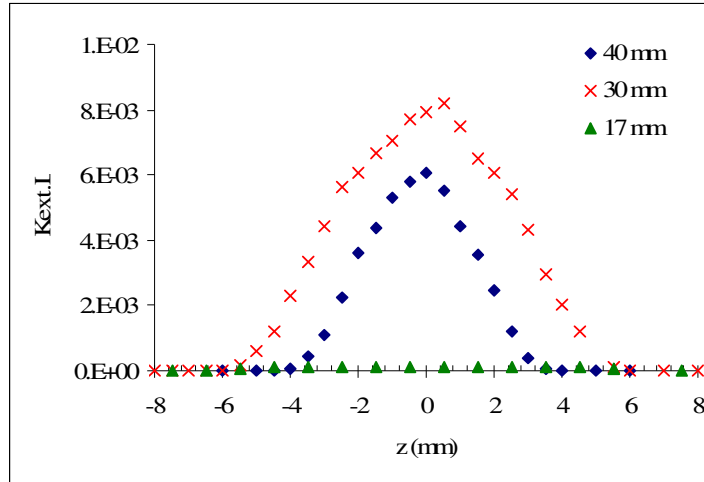


Figure V.7. Profils d'extinction obtenus par CRDS à 1064 nm (flamme de méthane)

Le calibrage est effectué à une hauteur de 40 mm par comparaison entre les profils de fractions volumiques normalisés obtenus par LII et les mesures d'extinction par mesure du temps de déclin d'une cavité optique. Cette comparaison est effectuée au centre de la flamme (figure V.8). Le bon accord entre le profil LII intégré $LII(z)$ et le profil d'extinction $\overline{K_{ext.L}(z)}$ montre que la résolution spatiale des deux méthodes intégrées suivant l'axe x est similaire. Le profil local obtenu à la cote $z=0$ (au centre de la flamme) est également représenté sur cette figure. Il a été tracé en fonction de l'abscisse z pour des questions de commodité. Nous admettons l'axisymétrie de la flamme, c'est-à-dire que $LII(x,0) = LII(0,z)$. On obtient ainsi une fraction volumique de 256 ppb au centre de la flamme à une hauteur de 40 mm.

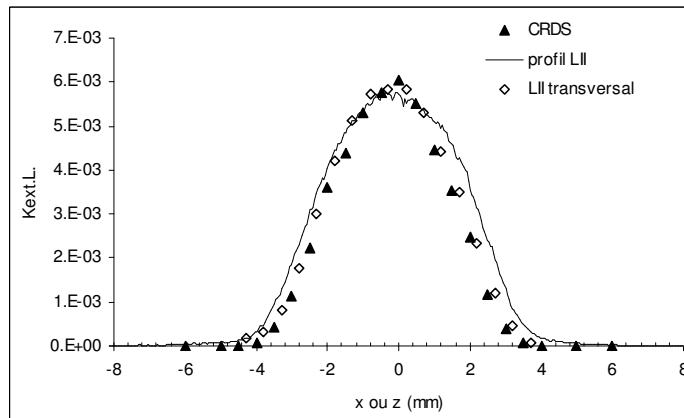


Figure V.8. Comparaison entre le profil d'extinction ($K_{ext.L}$), le profil LII intégré et le profil LII local $LII(x,0)$ (méthane ; hauteur = 40 mm)

V.2.1.2.2 *Flammes de prémélange acétylène/air*

Des mesures d'extinction par mesure du temps de déclin d'une cavité optique à 1064 nm ont également été effectuées dans les flammes de prémélange acétylène / air. Les résultats sont présentés en figure V.9 pour des hauteurs de 15 mm et 40 mm dans la flamme de richesse 3,5 et pour une hauteur de 40 mm dans la flamme de richesse 2,9. La comparaison entre les extinctions mesurées aux deux longueurs d'onde est effectuée au paragraphe V.2.3 afin d'obtenir l'absorbance des HAP.

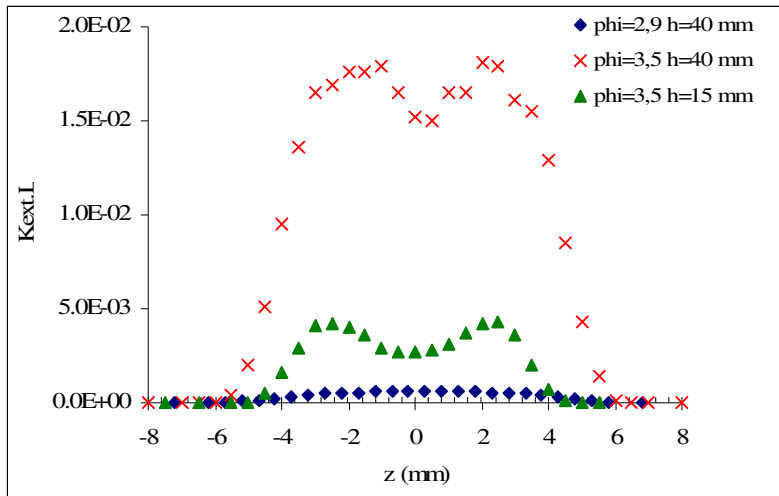


Figure V.9. Mesures d'extinction par CRDS à 1064 nm dans les flammes acétylène / air de prémélange

Le calibrage est effectué à une hauteur de 40 mm dans la flamme de richesse 3,5 (figure V.10a) et dans la flamme de richesse 2,9 (figure V.10b). A nouveau, un bon accord entre les profils intégrés le long de l'axe x obtenus par LII et CRD est observé et montre que la résolution spatiale des deux méthodes est équivalente. La fraction volumique maximale du profil local LII (x,0) peut donc être déduite de l'équation V.13 en calculant l'aire normalisée du profil LII (x,0) et en utilisant la mesure d'extinction au centre du brûleur $K_{ext-L}(z=0)$.

On obtient ainsi une fraction volumique de 15 ppb dans la flamme de richesse 2,9 et de 477 ppb dans la flamme de richesse 3,5. Elles sont localisées à une position radiale $r = \pm 4$ mm dans les deux cas. Ces valeurs sont calculées en supposant une valeur de la fonction d'indice de réfraction des suies $E(m) = 0,26$ [Dalzell, 1969].

Les profils spatialement résolus obtenus par LII au centre de la flamme sont totalement différents des profils intégrés car la flamme présente une couronne externe de suies. La connaissance expérimentale des profils radiaux réels est donc un avantage dans le calcul de la fraction volumique. Sans le profil spatialement résolu, il serait nécessaire de déconvoluer le signal intégré par une méthode d'inversion telle que l'inversion d'Abel en vue de reconstruire le profil de fraction volumique réel.

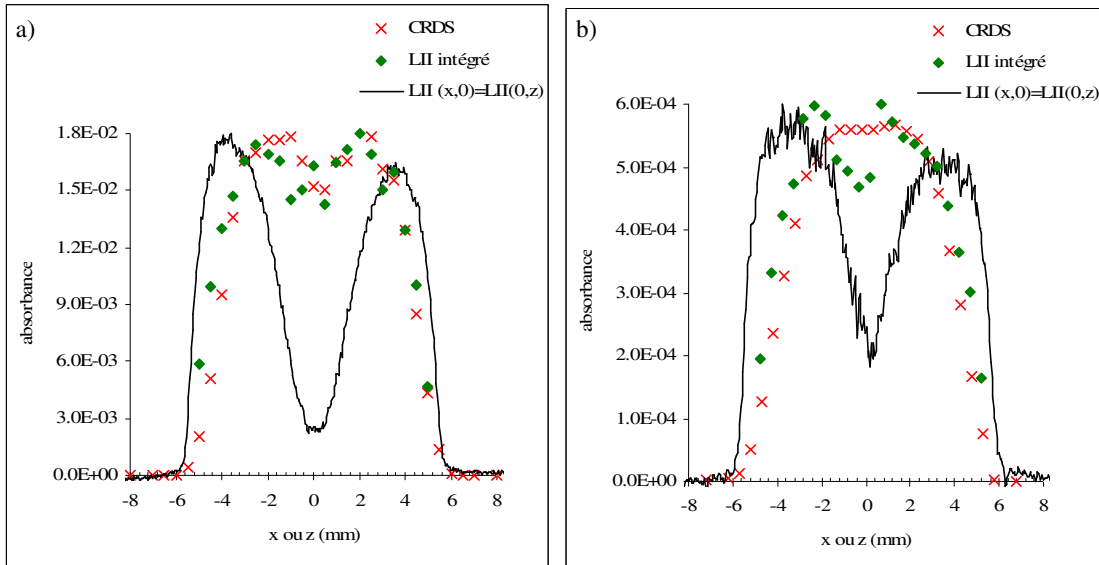


Figure V.10. Comparaison entre le profil d'extinction ($K_{ext,L}$), le profil LII intégré et le profil LII local $LII(x,0)$ a) richesse 3,5 ; hauteur = 40 mm b) richesse 2,9 ; hauteur = 40 mm

V.2.2 Application à la mesure du coefficient d'absorption des HAP

Dans ce paragraphe, le coefficient d'absorption des HAP est évalué afin de calibrer les cartographies représentant l'évolution de la LIF des HAP. Le signal de fluorescence des HAP est proportionnel au coefficient d'absorption modifié par le rendement quantique de fluorescence. En l'absence de toute donnée sur l'évolution du rendement quantique des HAP dans nos flammes (influence de la température, de la composition gazeuse et surtout des suies), nous avons appliqué le calibrage CRDS aux cartographies de suies en considérant constant le rendement quantique dans chaque flamme. Le calibrage a été effectué dans les trois flammes à différentes hauteurs.

Dans la flamme de diffusion de méthane, il existe des zones où il n'existe que des HAP. Nous utilisons donc la valeur de l'absorbance obtenue à 532 nm pour une hauteur de 17 mm pour calibrer la cartographie.

Par contre, les suies et les HAP coexistent sur toute la hauteur des flammes acétylène/air. La présence des suies dans les flammes de prémélange perturbe les mesures d'extinction effectuées à 532 nm. Nous utilisons alors une comparaison entre les absorbances mesurées à 532 nm et à 1064 nm afin de nous affranchir de l'extinction due aux suies, selon une méthode tout à fait similaire à la LII à deux couleurs.

V.2.2.1 En l'absence de suies

Les profils radiaux de LIF sont calibrés à partir des mesures d'absorbance des HAP selon une méthode similaire à celle utilisée pour calibrer les profils de fraction volumique de suies. Etant donné que les résolutions spatiales des méthodes LII intégré et CRDS se sont avérées similaires, nous admettons qu'il en est de même pour les méthodes LIF intégré et CRDS des HAP puisque le dispositif optique est strictement identique. On aboutit donc à la relation suivante qui lie l'absorbance des HAP, le coefficient d'absorption des HAP et l'aire normalisée du profil de LIF obtenu au centre du brûleur ($z=0$)

$$A(z=0) = \int A(x) \cdot dx = K_{abs} \int \frac{A(x)}{K_{abs}} \cdot dx = K_{abs} \cdot AN_{LIF} \quad (\text{Equation V.14})$$

Donc :

$$K_{abs} = \frac{A(z=0)}{AN_{LIF}} \quad (\text{cm}^{-1})$$

Avec :

$A(z)$: absorbance mesurée au centre du brûleur (sans unité)

K_{abs} : coefficient d'absorption au maximum du profil d'absorption des HAP (cm^{-1})

AN_{LIF} : aire du profil LIF normalisé (cm)

Nous présentons en figure V.11 la comparaison entre le profil de fluorescence radial (axe x) et le profil d'absorbance mesuré selon l'axe z pour une hauteur de 17 mm dans la flamme de méthane.

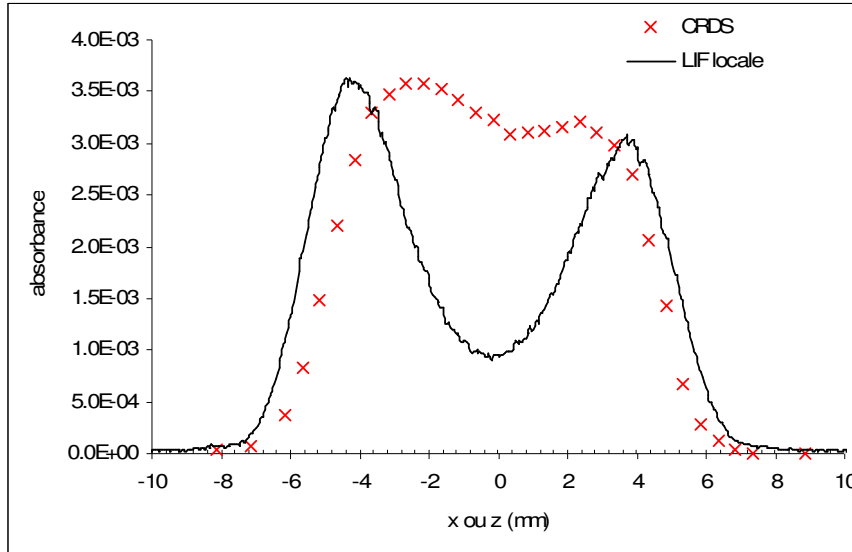


Figure V.11. Comparaison des profils d'absorbance des HAP obtenus par CRDS et LIF locale à 532 nm (flamme de diffusion de méthane ; hauteur=17 mm)

Les signaux détectés sont uniquement dus aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques car cette zone est exempte de suies. Cette information a été obtenue par LII/LIF à 532 nm et corroborée par les mesures d'extinction effectuées à 532 nm et 1064 nm. L'absorbance intégrée sur la largeur de la flamme due aux HAP vaut donc $A = 0,3 \%$. Compte tenu de l'aire du profil de fluorescence normalisé, cette valeur conduit à un coefficient d'absorption maximal $K_{abs} = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ localisé à une position radiale $r = -4 \text{ mm}$.

V.2.2.2 En présence de suies : Méthode à deux couleurs

V.2.2.2.1 Absorbance totale

Lorsque les mesures d'extinction par CRDS sont réalisées à 1064 nm, la décroissance temporelle du signal en sortie de cavité est uniquement liée à l'absorption des suies selon l'équation V.15 :

$$K_{ext(1064nm)}.L = \frac{Ke(1064nm).f_v.L}{1064 \cdot 10^{-9}} \quad (\text{Equation V.15})$$

Par contre, l'absorption des HAP contribue également à la perte par passage totale à 532 nm :

$$K_{ext(532nm)}.L = \frac{Ke(532nm).f_v.L}{532.10^{-9}} + K_{abs}(HAP).L \quad (\text{Equation V.16})$$

Il est donc possible d'accéder à l'absorption due aux HAP à 532 nm par soustraction des signaux :

$$K_{abs}(HAP).L = K_{ext(532nm)}.L - \frac{Ke(532nm).f_v.L}{532.10^{-9}} \quad (\text{Equation V.17})$$

En combinant les équations V.14 et IV.16, on obtient le coefficient d'absorption des HAP à 532 nm en fonction de l'extinction mesurée aux deux longueurs d'onde et du rapport des propriétés optiques des suies :

$$K_{abs}(HAP).L = K_{ext(532nm)}.L - 2.K_{ext(1064nm)}.L \frac{Ke(532nm)}{Ke(1064nm)} \quad (\text{Equation V.18})$$

Des mesures d'extinction par mesure du temps de déclin d'une cavité optique à 1064 nm et 532 nm ont été effectuées à une hauteur de 15 mm, dans une zone où les HAP sont fortement présents dans la flamme de richesse 3,5 (figure V.12a). Dans ce cas, les profils CRDS obtenus à 532 nm et 1064 nm ne sont plus normalisables. Par contre, il est possible d'accéder au profil de coefficient d'absorption dû aux HAP grâce à l'équation V.19. Nous avons donc appliqué au signal à 1064 nm le coefficient de normalisation obtenu dans la même flamme à une hauteur de 40 mm (soit 1,9 ; cf. paragraphe IV.2.3). Nous supposons donc que les propriétés optiques des suies ne varient pas avec le temps de séjour dans la flamme. Compte tenu de la largeur de la flamme, l'absorbance des HAP vaut environ 0,33 %. Cette valeur est proche de celle obtenue dans la flamme de diffusion de méthane.

La figure V.12b présente les mesures CRDS effectuées à 1064 nm et 532 nm dans la flamme de richesse 2,9. Comme les HAP sont présents sur toute la hauteur de la flamme, nous utilisons la méthode décrite précédemment afin d'obtenir le coefficient d'absorption des HAP à une hauteur de 40 mm. Dans cette flamme, l'absorbance due aux HAP est A = 0,1 %.

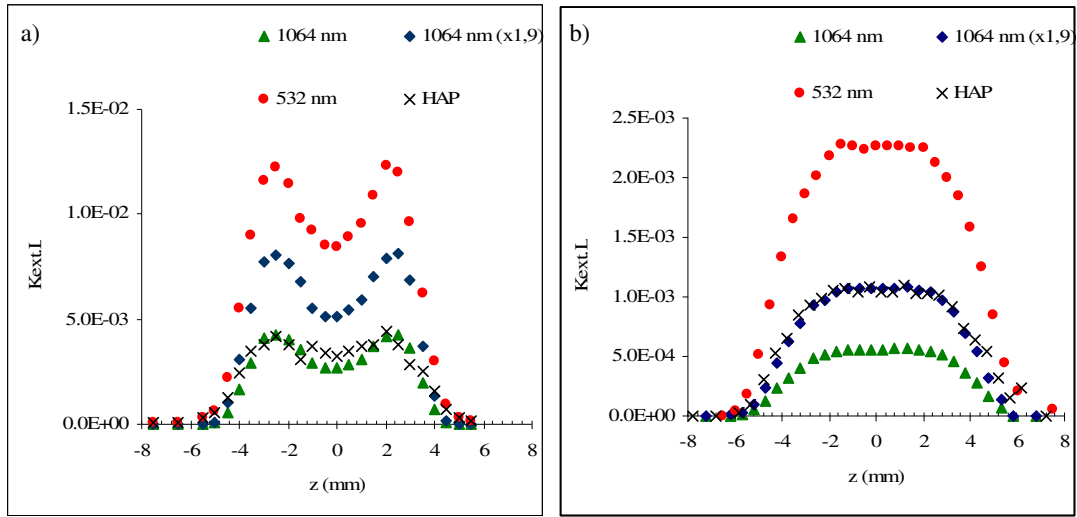


Figure V.12. Extinction mesurée par CRDS à 532 nm et 1064 nm

a) flamme C_2H_2/air ; $\Phi=3,5$; hauteur=15mm b) flamme C_2H_2/air ; $\Phi=2,9$; hauteur=40mm

V.2.2.2.2 Coefficient d'absorption local

Le principe du calcul du coefficient d'absorption local des HAP est identique à celui exposé dans une zone où les suies sont absentes (cf. paragraphe V.2.3.1). La seule différence repose sur le fait que les mesures d'absorbance sont obtenues par comparaison entre les mesures d'extinctions obtenues à 532 nm et 1064 nm. Compte tenu de la géométrie des flammes, l'intégrale des profils radiaux de fluorescence permet de prendre en compte la longueur équivalente d'absorption (ou épaisseur optique). Dans une zone où les suies et les HAP coexistent, le profil local de LIF est obtenu grâce à la méthode prompt/décalée exposée au paragraphe V.1.2.2. Nous supposons que la résolution spatiale des deux méthodes (LIF et CRDS) est équivalente, comme dans le cas de la comparaison des profils intégrés LII et CRDS.

Le profil d'absorption des HAP obtenu par la comparaison entre les extinctions mesurées à 532 nm et 1064 nm est présenté figure V.13a pour la flamme de richesse 3,5 à une hauteur de 15 mm. Ce profil est comparé au profil de fluorescence obtenu par LII/LIF à 532 nm. Le profil spatialement résolu de fluorescence est fortement bruité car les HAP sont présents en très faible quantité dans cette flamme et il est obtenu par soustraction mathématique de deux signaux d'émission. Il est toutefois possible de l'utiliser afin d'évaluer l'absorbance maximale des HAP dans cette flamme. Le calcul conduit à coefficient d'absorption maximal $K_{abs} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ à une hauteur de 15 mm dans la flamme localisé à une position radiale $r = -2 \text{ mm}$.

Dans la flamme d'acétylène de richesse 2,9, la comparaison avec le profil local obtenu par LIF permet d'obtenir un coefficient d'absorption de $3.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ localisé au centre de la flamme (figure V.13b). Cette valeur est à prendre avec précaution compte tenu du mauvais rapport signal/bruit du signal de fluorescence.

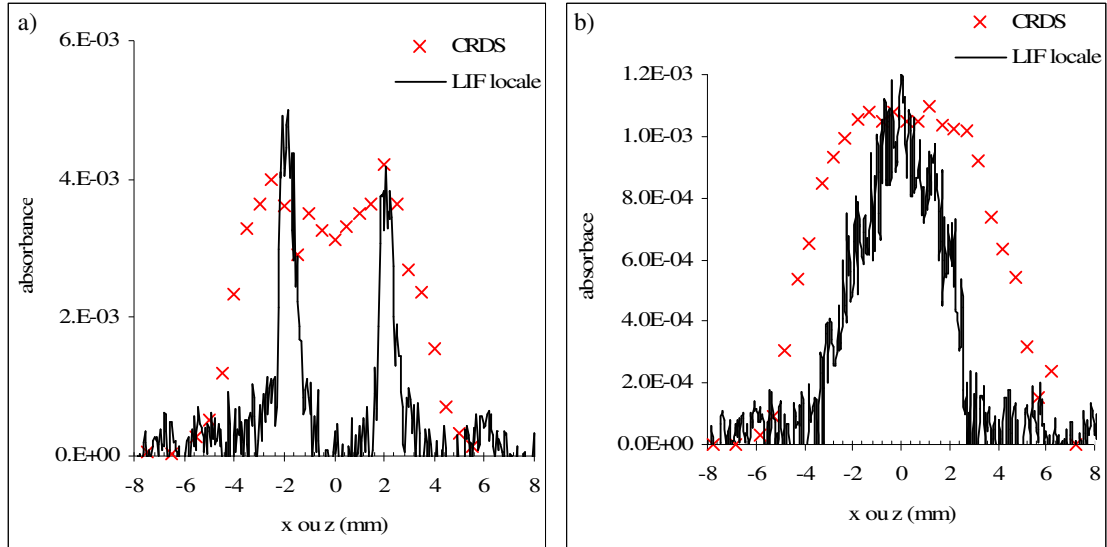


Figure V.13. Comparaison des profils d'HAP obtenus par CRDS et LIF à 532 nm

a) flamme $\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$; $\Phi=3,5$; hauteur=15mm b) flamme $\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$; $\Phi=2,9$; hauteur=40 mm

V.3 Description des flammes jets axisymétriques suitées à partir des mesures laser réalisées par couplage LII/CRDS

Dans cette partie, nous donnons une description détaillée des 3 flammes axisymétriques étudiées dans ce travail. Les flammes ont été caractérisées de quatre manières différentes :

- La localisation des particules de suies et de leurs précurseurs gazeux a été réalisée en utilisant la longueur d'onde de 532 nm comme source d'excitation (méthode à 1 couleur). La méthode a été explicitée au paragraphe V.1.2.2. Le faisceau laser est mis en forme avec un diaphragme de diamètre 1 mm placé à 80 cm de la flamme. Le profil spatial du faisceau est alors quasiment gaussien avec une largeur à mi-hauteur d'environ 450 μm (cf. figure IV.2).
- Ensuite, nous avons utilisé les mesures d'extinction par CRDS à 1064 nm en vue d'obtenir les valeurs absolues de fractions volumiques de suies. Le coefficient d'absorption des HAP est déduit de la comparaison entre les mesures d'extinctions effectuées à 532 nm et 1064 nm.
- Les décroissances temporelles du signal LII sont mesurées à faible densité d'énergie à 1064 nm en vue de comparer la taille des particules de suies dans les trois flammes.
- La mesure de vitesse des flammes, effectuée de manière originale en visualisant le déplacement de la zone de suies sublimée par le laser à haute énergie, permet d'obtenir le temps réactionnel le long de l'axe des flammes.

V.3.1 Distribution spatiale des suies et des HAP

V.3.1.1 Flamme de diffusion de méthane

Les signaux ont été obtenus en utilisant une densité d'énergie de 0,09 J/cm² à 532 nm et une détection large bande. Seuls les signaux de Mie et de Rayleigh à 532 nm sont éliminés à l'aide de deux filtres présentant chacun une transmission de 1% à 532 nm. Les signaux ont été moyennés sur 100 tirs laser. L'émissivité de la flamme est soustraite des profils pour chaque hauteur. La méthode LII/LIF à une couleur a été appliquée sur l'axe de la flamme en déplaçant le brûleur par pas de 1 mm. Un exemple de profils de suies et de HAP est donné en figure V.14 pour des hauteurs de 26 mm et 35 mm.

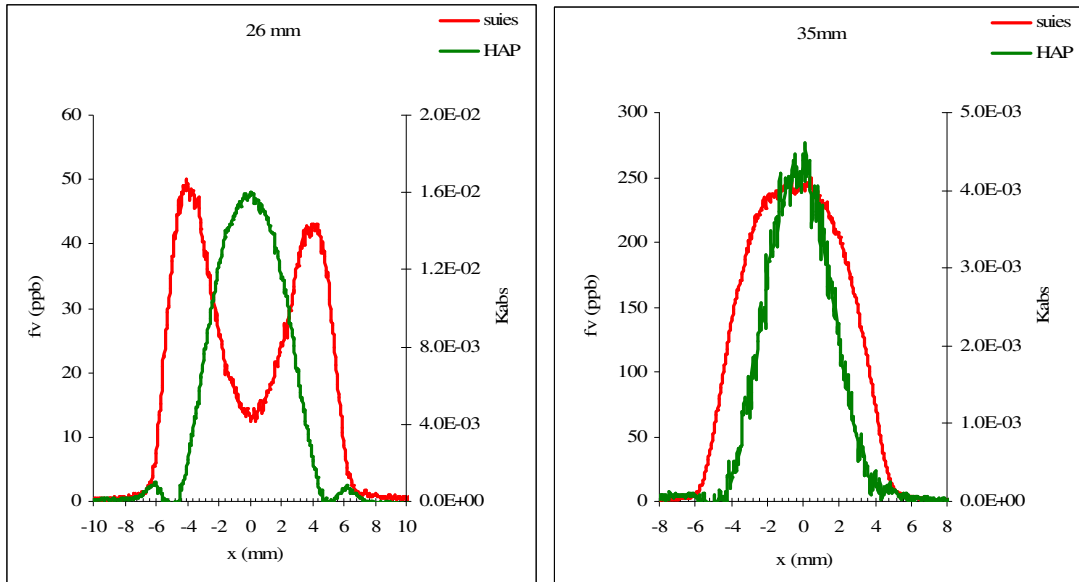


Figure V.14. Profils de fraction volumique de suies et d'absorbance de HAP dans la flamme de diffusion de méthane pour des hauteurs de 26 mm et 35 mm

L'évolution du signal des suies et des HAP selon la hauteur de la flamme est représentée figure V.15. On y a reporté la valeur maximale des profils de LII et de LIF, ainsi que la valeur intégrée des signaux le long du diamètre de la flamme. Les profils sont normalisés à 100 pour le maximum de fraction volumique de suie, mais les intensités de LIF et de LII sont directement comparables sur l'axe des ordonnées.

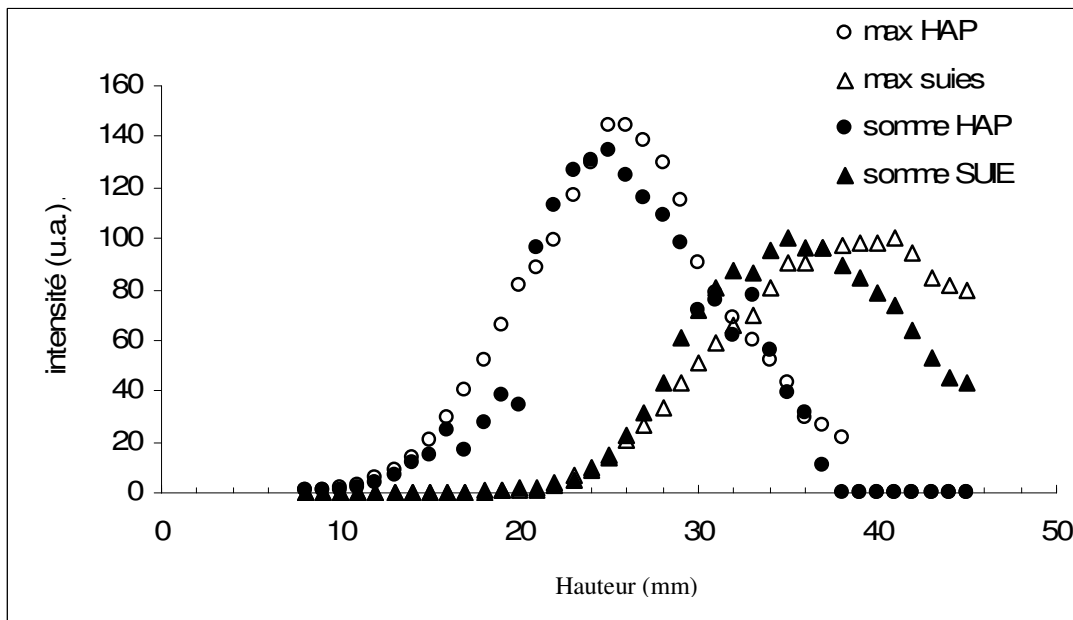


Figure V.15. Evolution des quantités de suies et des HAP en fonction de la hauteur au dessus du brûleur dans la flamme de diffusion de méthane

En deçà de 20 mm, on ne détecte que des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Le maximum de quantité des HAP est localisé à une hauteur de 26 mm, alors que les particules de suies commencent à apparaître. Les émissions représentatives des suies et des HAP sont équivalentes vers $y = 30$ mm. Le maximum de concentration des suies est observé vers 40 mm, lorsque les HAP deviennent négligeables. Le caractère précurseur des HAP dans le mécanisme de formation des suies est donc bien vérifié dans cette flamme. Après une hauteur de 40 mm, la quantité de suie diminue à cause des phénomènes d'oxydation.

La cartographie 2D des suies et des HAP reconstituée pour la flamme de diffusion de méthane est présentée en figure V.16. Le calibrage est réalisé à partir de la fraction volumique calculée à une hauteur de 40 mm et du coefficient d'absorption des HAP calculé à une hauteur de 17 mm. Nous supposons ensuite qu'il existe une relation de proportionnalité entre le coefficient d'absorption et l'évolution de la LIF des HAP avec la hauteur dans la flamme. Le coefficient d'absorption au maximum du profil de concentration des HAP (hauteur de 26 mm) est de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Le programme MATLAB utilisé est reporté en annexe A5.1.

On constate que les HAP s'imbriquent dans les suies pour une hauteur supérieure à 26 mm. De telles observations ont également été effectuées dans une flamme de méthane/air stabilisée sur un brûleur à trois fentes (Wolfhard Parker) par C. Moreau avec la méthode LII à deux couleurs (1064 nm et 532 nm) [Moreau Schoemaeker, 2002].

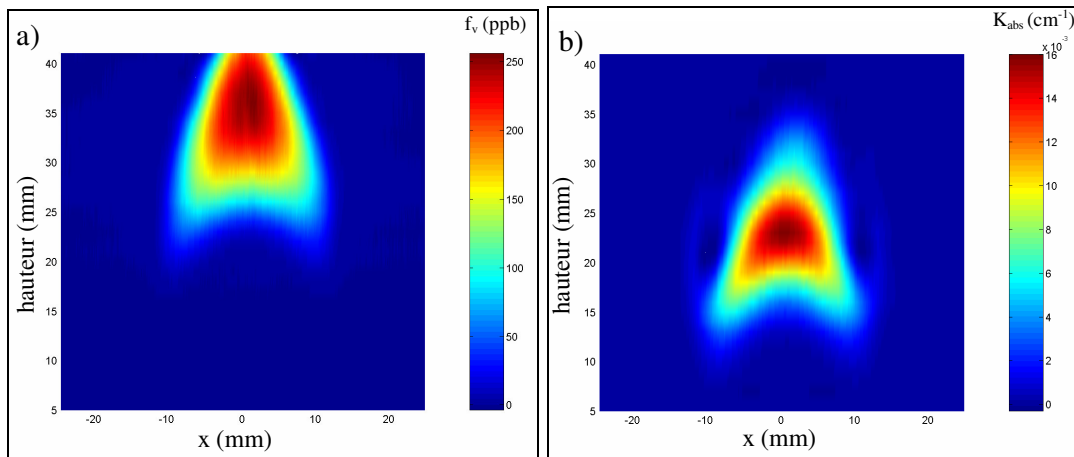


Figure V.16. Cartographie de la flamme de diffusion de méthane
a) suies b)HAP

V.3.1.2 Flamme de prémélange acétylène/air

Nous présentons dans ce paragraphe les profils de concentration obtenus avec une excitation à 532 nm dans la flamme de prémélange C₂H₂/air de richesse 2,9 et 3,5 pour des hauteurs de 15 et 40 mm. Les signaux ont été obtenus en utilisant une densité d'énergie de 0,11 J/cm² à 532 nm. Les signaux ont été moyennés sur 100 tirs laser et l'émissivité de la flamme est soustraite des profils pour chaque hauteur. Les flammes ont été sondées par pas de 1 mm pour des hauteurs allant de 2 mm à 45 mm.

V.3.1.2.1 Richesse 2,9

La figure V.17 présente les profils de concentration obtenus dans la flamme de prémélange de richesse 2,9. La forme des profils obtenus est complètement différente de celle observée dans la flamme de diffusion de méthane. Cette flamme présente une couronne externe de suies pour les faibles hauteurs puis les suies apparaissent au centre de la flamme. La normalisation sur les ailes du profil LII décalé par rapport au profil LII obtenu en détection prompte fournit le profil des HAP, qui est localisé au centre de la flamme. Les HAP sont présents sur l'ensemble de la hauteur sondée. Le caractère précurseurs des HAP dans le mécanisme de formation des suies est bien encore vérifié dans cette flamme. Le mauvais rapport Signal/Bruit qui affecte les mesures de HAP est lié à la présence importante de suies par rapport aux HAP dans les mêmes zones de la flamme contrairement à la flamme de méthane où deux zones bien distinctes sont observées.

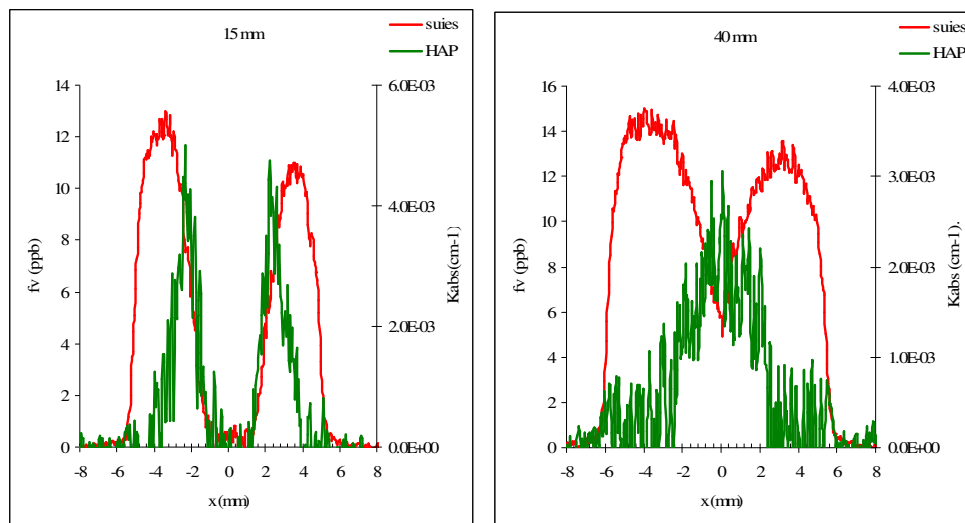


Figure V.17. Profils radiaux d'absorbance et d'incandescence obtenus à 532 nm dans la flamme de richesse 2,9 a) hauteur=15mm b) hauteur=40mm

L'évolution de l'intensité maximale des signaux LII et LIF et des signaux intégrés est représentée en fonction de la hauteur au dessus du brûleur en figure V.18. Après une phase de croissance du signal de fluorescence des HAP jusqu'à une hauteur de 10 mm, les HAP présentent une concentration constante de 10 à 25 mm puis décroissent lentement le long de la flamme. Le signal de fluorescence représente au maximum 20 % du signal d'Incandescence.

Le maximum du profil de fraction volumique de suie est observé vers 20 mm puis il reste constant. Par contre, la quantité totale de suie (c'est-à-dire l'intégration des profils pour chaque hauteur) augmente continuellement dans cette flamme, car la croissance des suies s'effectue ensuite au centre de la flamme. Notons que les suies ne sont pas complètement matures à 5 cm de hauteur dans cette flamme.

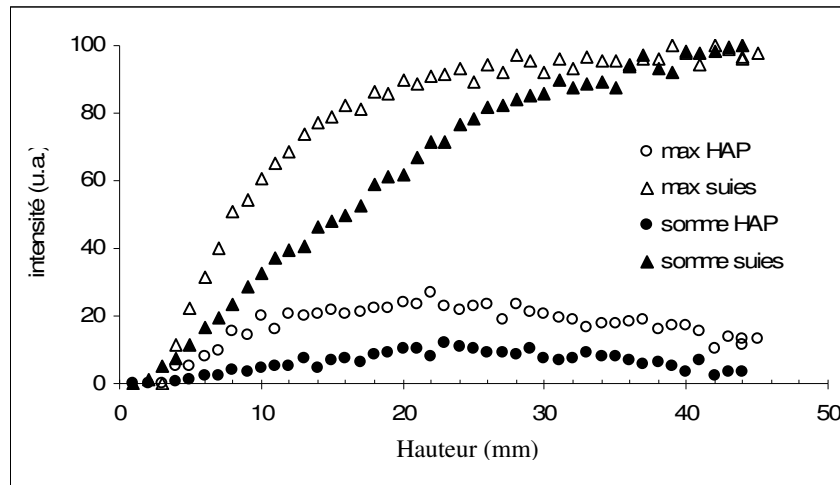


Figure V.18 Evolution des quantités de suies et des HAP en fonction de la hauteur au dessus du brûleur dans la flamme de richesse 2,9

Ces observations sont totalement différentes de celles effectuées dans la flamme de diffusion de méthane. L'acétylène a une proportion à former beaucoup plus des suies que le méthane car C_2H_2 intervient directement dans le mécanisme de formation des HAP (mécanisme HACA [Frenklach, 1984]) et dans le mécanisme de croissance surfacique des suies. Dans le cas du méthane, le combustible CH_4 doit subir une série de transformations radicalaires afin de former de l'acétylène. Le processus chimique est donc totalement différent, d'autant plus que les conditions de combustion sont très différents (flamme de diffusion ou flamme prémélangée avec de l'air).

V.3.1.2.2 Richeesse 3,5

La figure V.19 présente les profils de concentration obtenus dans la flamme de prémélange de richesse 3,5. La forme des profils de suies est similaire à celle observée dans la flamme de richesse 2,9. Les quantités de suies étant plus importantes, un meilleur rapport S/B est observé. Un très faible signal provenant de la fluorescence des HAP est extrait par soustraction des profils obtenus en détection prompte et décalée. L'évolution du maximum des quantités de suies et de HAP est similaire à celle observée dans la flamme de richesse 2,9 (figure V.20). Cependant, la proportion du signal de fluorescence par rapport au signal d'incandescence est relativement faible dans cette flamme.

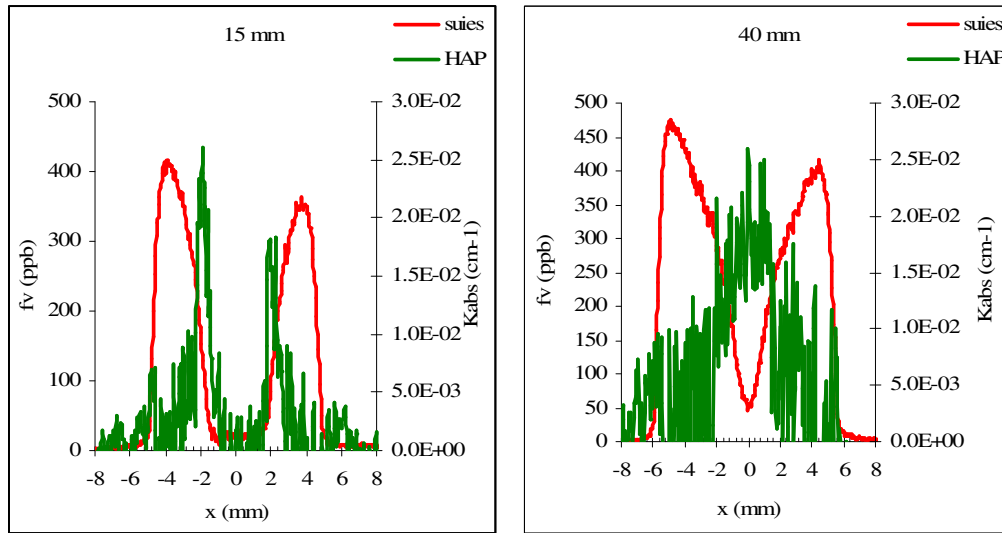


Figure V.19. Profils radiaux d'absorbance et d'incandescence obtenus à 532 nm dans la flamme de richesse 3,5 a) hauteur=15mm b) hauteur=40mm

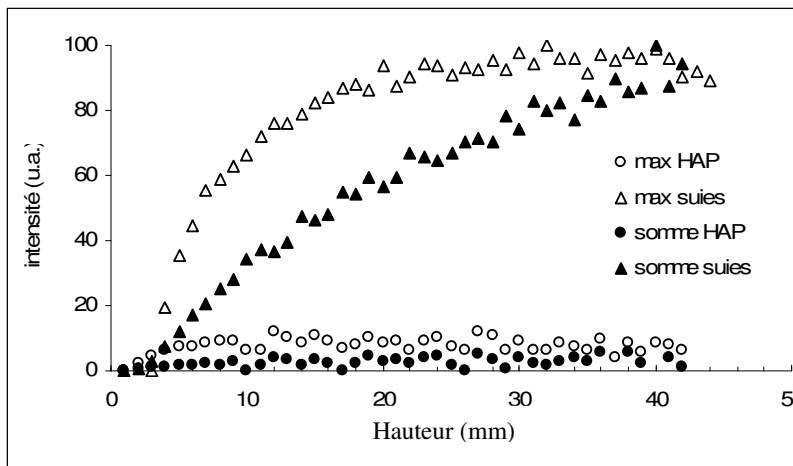


Figure V.20. Evolution des quantités de suies et des HAP en fonction de la hauteur au dessus du brûleur dans la flamme de richesse 3,5

Les cartographies 2D des suies et des HAP reconstituées pour les flammes de prémélanges acétylène / air sont présentées en figure V.21 pour la flamme de richesse 2,9 et V.22 pour la flamme de richesse 3,5. Les HAP sont formés au centre de la flamme et les suies à l'extérieur. Une couronne de suies a également été observée dans des flammes d'éthylène non prémélangées [Arana, 2004].

Pour les deux richesses, les HAP sont présents sur toute la hauteur analysée (45 mm). Un lissage est réalisé dans les directions verticales (hauteur de la flamme) et horizontales (largeur de la flamme) au moyen d'une procédure Stavinsky-Golay. Le programme ayant servi à la construction de ces cartographies est reporté en annexe A5.2.

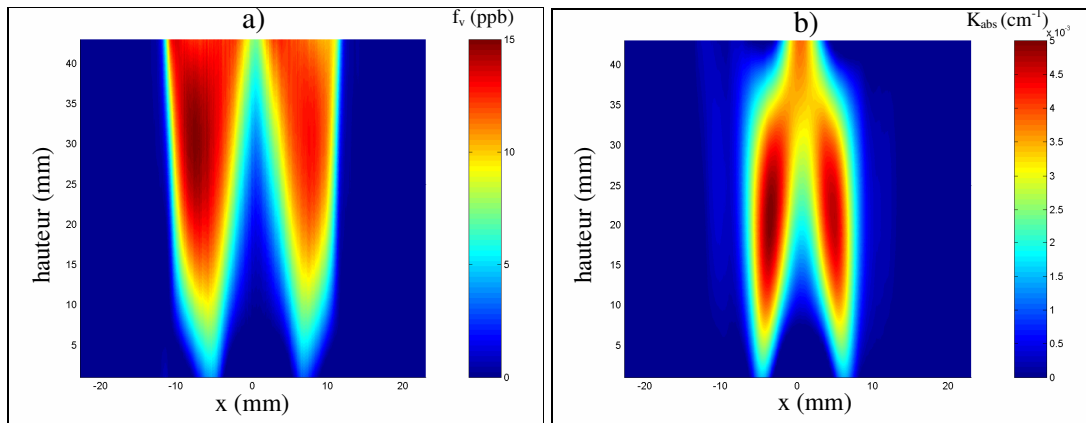


Figure V.21. Cartographie de la flamme acétylène/air de richesse 2,9

a) suies ; b)HAP

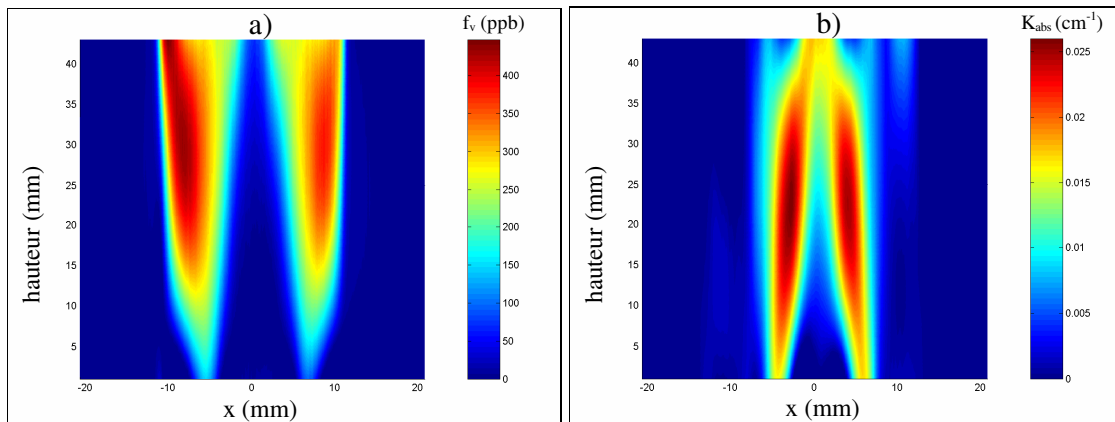


Figure V.22. Cartographie suies/HAP de la flamme acétylène/air de richesse 3,5

a) suies ; b)HAP

V.3.2 Mesure de la vitesse des flammes

Il est possible d'effectuer des mesures de vitesses dans des flammes fuligineuses en utilisant la sublimation des suies à haute énergie lors du phénomène LII. Cette technique a déjà été démontrée en utilisant deux faisceaux laser (532 nm et 1064 nm). Le faisceau infrarouge sert à vaporiser les suies et une nappe laser dans le vert permet de visualiser la zone sublimée par l'intermédiaire de la diffusion Rayleigh ou du signal LII ([Yang, 2000], [Park, 2002]). Cette méthode est appelée Particle Vaporization Velocimetry (PVV).

Au cours de ce paragraphe, nous montrerons qu'il est possible d'obtenir des mesures de vitesses dans les flammes fuligineuses en utilisant un seul laser, la visualisation de la zone sublimée se faisant par l'intermédiaire de l'émission naturelle de la flamme.

V.3.2.1 Flamme de méthane

Les expériences effectuées lors de la comparaison entre les configurations rétro –LII et angle droit montrent que la disparition des suies à haute énergie est quasiment totale (paragraphe III.3.3.2). La méthode que nous avons mise en œuvre pour mesurer la vitesse des flammes consiste à « écrire » une ligne de suies sublimées en les échauffant très fortement avec le laser, puis à suivre cette ligne au cours de sa propagation dans la flamme. Nous avons constaté que la ligne était détectable en captant l'émission de la flamme sur le capteur CCD avec un délai de l'ordre de 2 μ s après le passage du pulse (c'est-à-dire au-delà de la durée de vie totale du signal LII). Dans le principe, cette méthode est proche de la « tagg velocimetry » où un laser excite des molécules traceurs injectées dans un écoulement et dont on suit la phosphorescence au cours de leur entraînement.

En utilisant une détection à 90°, la technique est plus difficile à mettre en œuvre qu'en rétro-LII puisque la zone sublimée est masquée par l'émission de la flamme à cause de l'intégration dans la profondeur de champ des lentilles. Cependant, en faisant une soustraction de l'émissivité de la flamme non irradiée, il est possible d'observer une trace de faible intensité correspondant à la position de la zone sublimée lors de l'ouverture de la caméra (figure V.23). La méthode proposée est plus simple à mettre en œuvre que la Particle Vaporization Velocimetry classique [Yang, 2000]. Cependant, la précision de la méthode est bien inférieure à celle utilisée avec deux lasers puisque la détection se fait avec une largeur de porte de 20 ns dans leur cas.

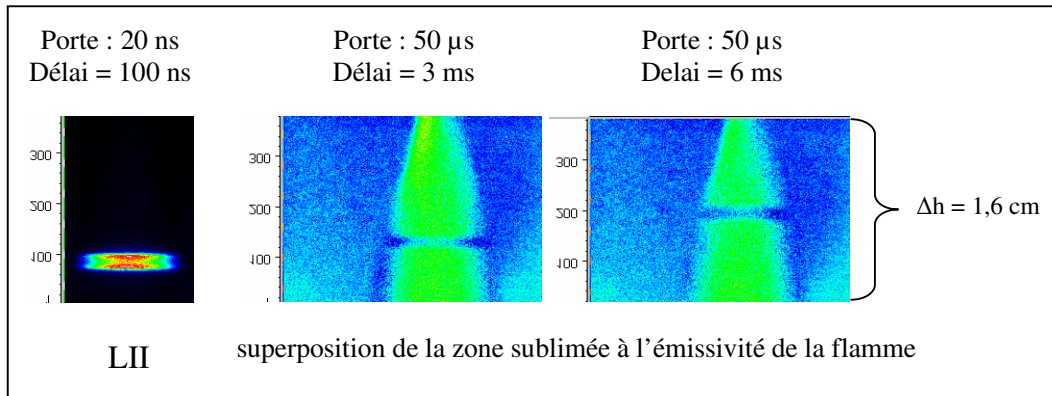


Figure V.23. Visualisation de la zone sublimée à angle droit (flamme de méthane)

La connaissance des distances et des intervalles de temps séparant deux zones vaporisées permet ensuite de calculer la vitesse de la flamme dans une zone suitée. Le calcul de vitesse dans la flamme de diffusion de méthane conduit à $v_{\text{CH}_4} = 0,6$ m/s à une hauteur de 40 mm. Cette valeur est supérieure à la vitesse d'injection des gaz frais ($v = 0,15$ m/s) à cause de l'expansion thermique.

V.3.2.2 Flammes de prémélange acétylène/air

Nous avons appliqué la méthode décrite ci-dessus dans les flammes de prémélange acétylène / air. La figure V.24 présente la superposition des zones sublimées visualisées avec des délais de 1 μ s, 500 μ s, 1 ms et 1,5 ms dans la flamme de richesse 3,5. Contrairement à la flamme de diffusion de méthane, on remarque qu'il existe un gradient de vitesse dans cette flamme : la vitesse des particules au centre de la flamme est plus importante que celle des particules situées au bord de la flamme.

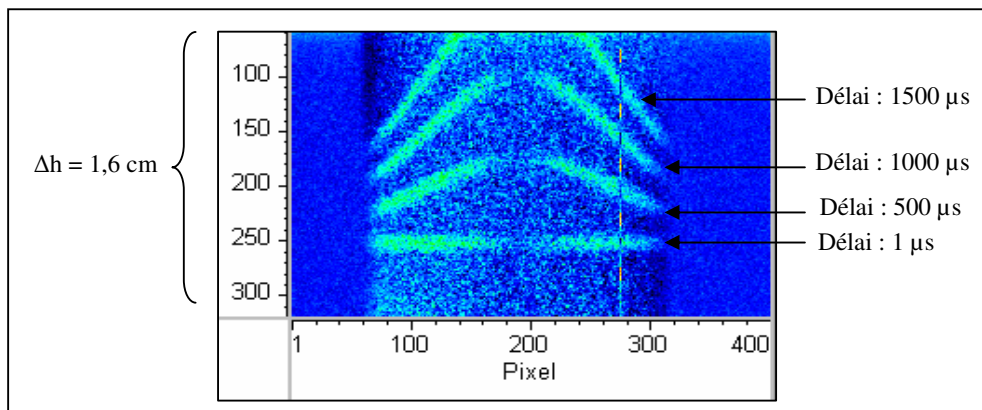


Figure V.24. Mesure de vitesse dans la flamme $\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$ de richesse 3,5

Les résultats obtenus à une hauteur de 40 mm dans les deux flammes sont présentés dans le tableau V.1. Les vitesses moyennes d'injection des gaz frais sont respectivement de 4,2 m/s et 4,4 m/s pour les richesses 2,9 et 3,5. La différence de vitesse entre les bords et le centre de la flamme doit être due au profil de vitesse des gaz frais dans l'injecteur (existence d'une couche limite aux parois).

	Phi = 2,9		Phi = 3,5	
	centre	bord	centre	bord
Vitesse (m/s)	5,0	3,4	5,8	3,4

Tableau V.1 Vitesses mesurées dans les flammes de prémélange acétylène / air à une hauteur de 40 mm

V.3.2.3 Estimation de la précision des mesures

La zone de faible intensité correspond au déplacement de la zone sublimée pendant la durée d'ouverture de la caméra CCD. Afin de pouvoir visualiser correctement l'émission de la flamme, une largeur de porte de plusieurs microsecondes est nécessaire. Les mesures des vitesses se font en utilisant deux traces suffisamment éloignées. La position de la zone vaporisée est estimée sur le bord inférieur de la trace ce qui permet de s'affranchir du déplacement de la zone sublimée pendant la durée de l'ouverture de la porte.

Une erreur d'un pixel (44 μm) sur chaque trace sur un temps de 1 ms conduit à une erreur sur la vitesse de 0,088 m/s. La résolution spatiale de la caméra est donc une donnée importante pour estimer la précision des mesures. Pour une vitesse de 1 m/s, l'erreur relative est donc de 8,8 %. Plus les vitesses de flamme sont élevées, plus l'erreur relative diminue.

La résolution spatiale de la caméra étant de 44 μm par pixel, il est nécessaire d'harmoniser autant que possible les conditions de détection à la vitesse de la flamme et à sa luminosité.

V.3.3 Comparaison des trois flammes

Dans cette partie, nous donnons une description des flammes à la hauteur de 40 mm dans chaque flamme. En effet, cette hauteur est celle utilisée lors des prélèvements des suies. Nous donnons également les premiers résultats obtenus lors des analyses de la phase adsorbée à la surface des suies. Notons que les hauteurs des flammes sans le collecteur sont respectivement 6 cm pour le méthane, 12 cm pour la flamme de richesse 2,9 et 20 cm pour la

flamme de richesse 3,5. Les hauteurs analysées dans les trois flammes correspondent donc à des étapes différentes du processus de formation des suies.

V.3.3.1 Analyse qualitative de la taille des particules primaires

La figure V.25 montre la comparaison entre les décroissances temporelles LII mesurées à faible densité d'énergie laser à 1064 nm dans les trois flammes. Les hauteurs analysées sont 10 mm et 40 mm dans les flammes de prémélanges et 22 mm et 40 mm dans la flamme de diffusion de méthane. Ces hauteurs permettent de comparer la taille des suies dans la phase de nucléation et dans la phase de coagulation/agglomération du mécanisme de formation.

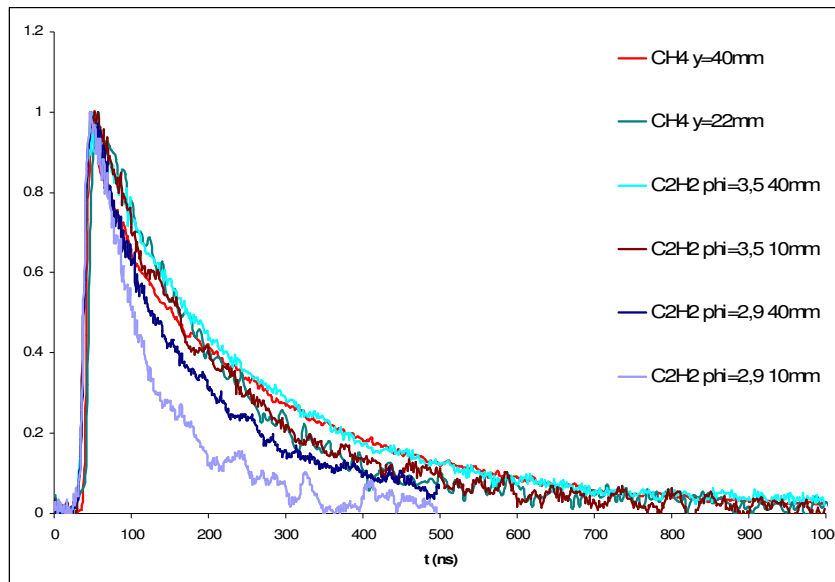


Figure V.25. Evolution des décroissances temporelles dans les trois flammes en fonction de la hauteur

Dans la flamme de méthane, la durée de vie du signal LII augmente avec la hauteur dans la flamme ce qui indique un accroissement du diamètre des particules primaires de suies. De plus, nous avons remarqué que les décroissances normalisées sont identiques pour des hauteurs allant de 30 à 40 mm, ce qui signifie que la taille des particules n'évolue presque pas dans cette partie de la flamme. Ces résultats confirment l'évolution des signaux LII et LIF avec la hauteur dans la flamme, c'est-à-dire que la maturation des particules de suies est complète après une hauteur de 30 mm et que la zone de croissance des suies est localisée avant 26 mm.

On constate que le diamètre des particules est relativement proche pour les flammes de méthane et acétylène / air prémélangée de richesse 3,5 pour une hauteur de 40 mm. Le diamètre des particules est relativement proche pour des hauteurs de 22 mm dans la flamme de méthane et 10 mm dans la flamme acétylène / air de richesse 3,5.

Dans la flamme acétylène / air de richesse 2,9, le diamètre des suies est inférieur à celui observé dans les deux autres flammes quelle que soit la hauteur dans la flamme ce qui indique que le processus de croissance des suies est incomplet, même à une hauteur de 40 mm dans cette flamme.

Ces données temporelles seront exploitées en vue de déterminer la dimension des particules primaires dans les flammes. Cela nécessite la mise au point d'un modèle dont l'optimisation n'a pu être finalisée dans le cadre de cette thèse.

V.3.3.2 Profils de fractions volumiques de suies et d'absorbance des HAP

Les profils de fraction volumique calibrés à 1064 nm et spatialement résolus sont reportés en figure V.26 pour une hauteur de 40 mm dans les trois flammes. Nous avons choisi de reporter cette hauteur car les échantillons de suies destinés à être analysés par désorption laser ont été prélevés à cet endroit dans les trois flammes. Une très faible quantité de suies a été mesurée dans la flamme de prémélange acétylène/air de richesse 2,9 (15 ppb) alors que les deux autres flammes présentent des fractions volumiques relativement importantes (256 ppb pour la flamme de diffusion de méthane et 477 ppb dans la flamme de richesse 3,5).

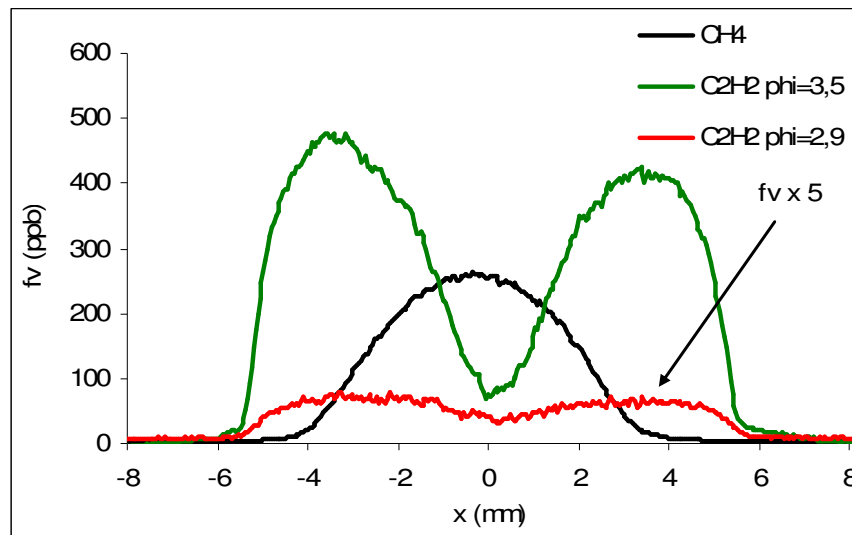


Figure V.26 Profils de fraction volumique calibrés à une hauteur de 40 mm dans les trois flammes

L'utilisation de deux longueurs d'onde d'excitation (532 nm et 1064 nm) a permis d'extraire le signal de fluorescence des HAP. Le calibrage à ces deux longueurs d'onde par CRDS a en outre permis de calibrer les profils de LIF en coefficient d'absorption.

Les fractions volumiques et les coefficients d'absorption maxima mesurés dans les trois flammes sont synthétisés dans le tableau V.2. Le rapport K_{abs}/f_v est environ équivalent dans la flamme de diffusion de méthane et la flamme acétylène/air de richesse 3,5. La propension à former des suies est donc identique dans ces deux conditions de combustion. Par contre, ce même rapport est environ 6 fois plus important dans la flamme de richesse 2,9 ce qui montre que la propension des HAP à former des suies est plus grande dans cette flamme. Ceci confirme que la flamme prémélangée de plus faible richesse tend à former moins de suie.

	Temps réactionnel à h = 40 mm	f_v (max) en ppb	K_{abs} (max) en cm^{-1}	K_{abs}/f_v en $\text{cm}^{-1}/\text{ppb}$
CH ₄	66 ms	256 ppb	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₂ / air $\Phi = 3,5$	8 ms	477 ppb	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₂ / air $\Phi = 2,9$	8 ms	15 ppb	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$

Tableau V.2. Fractions volumiques maximales et coefficient d'absorption maximum mesurés dans les trois flammes

Nous avons également estimé un temps réactionnel moyen dans chaque flamme pour une hauteur de 40 mm grâce à la mesure de vitesse exposée au paragraphe V.3.2. Les temps réactionnels sont identiques dans les deux flammes prémélangées (8 ms) mais les hauteurs des flammes sont différentes (12 cm pour la flamme de richesse 2,9 et 20 cm pour la flamme de richesse 3,5). Ceci indique que les prélèvements ont été effectués à des stades différents du processus de formation des suies (33% et 20% de la hauteur maximale des flammes). Pour la flamme de diffusion de méthane, la faible vitesse induit un temps réactionnel relativement long (66 ms) et les prélèvements ont été effectués au début de la phase d'oxydation des suies située à environ 40 mm (cf. figure V.15).

V.3.3.3 Analyse de la nature des HAP adsorbés à la surface des suies

Nous présentons dans cette partie les premiers résultats obtenus par C. Mihehan sur la nature des HAP adsorbés à la surface des suies issues de la flamme de diffusion de méthane. Le collecteur en quartz développé au cours de ce travail a permis de récolter les suies sur un filtre en borosilicate. Le collecteur est placé à une hauteur de 50 mm et de l'azote est introduit à la base du collecteur en vue de diluer le prélèvement en refroidissant les suies et en limitant les phénomènes d'oxydation.

Les analyses ont été effectuées par désorption laser couplée à spectromètre à temps de vol. La technique a été développée au laboratoire Phlam sur des échantillons de glace dopés. Elle a ensuite été appliquée sur des échantillons d'HAP purs en vue d'établir une base de données pour l'interprétation des analyses effectuées sur les suies [Mihehan, 2005]. La méthode consiste en trois étapes :

- Désorption laser à 532 nm des HAP adsorbés à la surface des suies
- Ionisation multi photonique UV (266 nm) des HAP neutres désorbés
- Analyse par spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-MS) de la phase désorbée et ionisée.

La figure V.27 présente un spectre de masse obtenu sur un échantillon de suies issues de la flamme de diffusion de méthane.

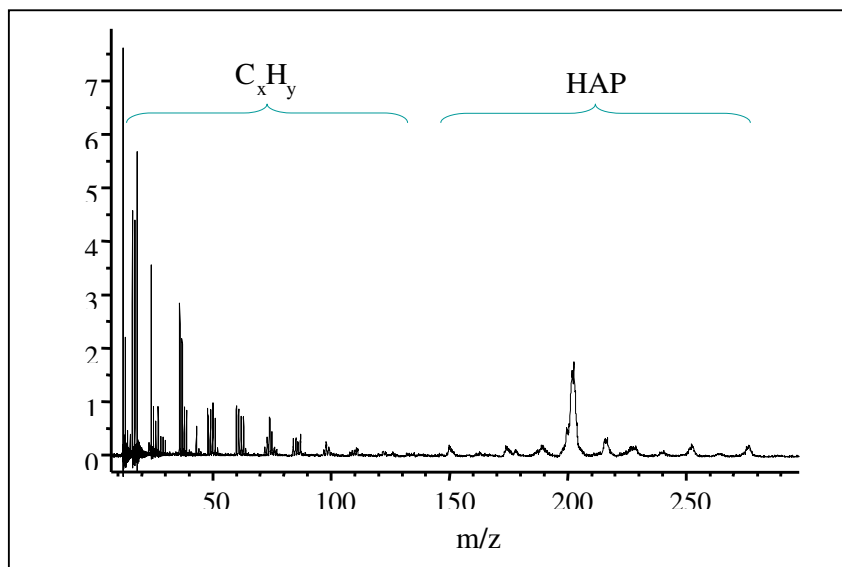

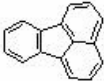
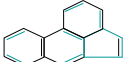


Figure V.27. Spectre de masse obtenu sur des suies prélevées dans la flamme de diffusion de méthane

Les pics obtenus pour des masses inférieures à 100 correspondent aux différents fragments obtenus lors de la phase de ionisation. Les masses plus élevées correspondent aux HAP. Les HAP adsorbés à la surface des suies de méthane ont principalement une masse de 202 et correspondent à des Hydrocarbures comportant 4 cycles :

- le pyrène : 
- le fluoranthène : 
- l'acéphénanthrylène : 

V.4 Conclusion

La distribution spatiale de fractions volumiques de suies et d'absorbance de HAP de flammes jets axisymétriques fuligineuses a été obtenue par couplage entre les techniques d'Incandescence Induite par Laser et la Fluorescence Induite par Laser (LII / LIF) à 532 nm. L'utilisation simultanée de ces deux méthodes d'analyse permet de localiser les suies et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et ainsi reconstituer des cartographies de ces deux espèces. Un calibrage est cependant nécessaire :

- la fraction volumique absolue des suies est obtenue par comparaison entre les mesures d'extinction par CRDS et les profils LII.
- Les HAP sont quantifiés en terme d'extinction. Les mesures sont uniquement réalisées à 532 nm si il existe des zones de la flamme exempte de HAP. S'il n'est pas possible de distinguer de telles zones, l'extinction est obtenue par comparaison entre les mesures effectuées à 532 nm et 1064 nm. La comparaison du profil d'absorbance des HAP et le profil radial de LIF permet de déduire le coefficient d'absorption local des HAP.

Des analyses complètes ont été réalisées à 40 mm au dessus du brûleur dans le but d'interpréter les résultats obtenus au cours d'une thèse en cours portant sur l'identification des HAP adsorbés sur les suies collectées à 40 mm. En effet, il est prévisible que les HAP adsorbés soient liés à la composition chimique de la flamme en HAP gazeux. Ces HAP participent à la croissance de surface des suies et l'objectif ultime de l'ensemble de ces travaux consistera à établir un lien entre la nature de la phase adsorbée sur les suies et celle de la phase gaz environnant directement les suies. Il est envisageable d'enrichir les mesures LIF actuelles en travaillant à des longueurs d'onde plus courtes afin d'obtenir des informations sur les HAP de différentes tailles. La base de données sur les mesures temporelles des signaux LII sera exploitée afin de déterminer la taille des particules primaires au cours du processus de croissance de surface dans les flammes.

La zone sublimée perdure longtemps après le phénomène LII et est utilisée comme marqueur pour effectuer des mesures de vitesses dans les flammes. Cette mesure est réalisée de manière originale en utilisant l'émissivité de la flamme et une seule longueur d'onde laser permettant de sublimer les suies.

CONCLUSION GENERALE

Depuis quelques années, le laboratoire PC2A développe ses activités de recherches dans le domaine de la détection quantitative de particules de suies et de leurs précurseurs, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). En utilisant des diagnostics laser basés sur une technique novatrice appelée l'Incandescence Induite par Laser (LII) des suies couplée à la Fluorescence Induite par Laser (LIF) d'espèces gazeuses (HAP), ces travaux ont conduit à la détection de suies et de HAP dans des flammes de méthane sur un brûleur modèle à fentes (brûleur Wolfard-Parker), ainsi qu'à leur dosage par couplage avec des mesures d'absorption ultrasensibles basées sur la technique CRDS (thèse de Coralie Schoemaeker-Moreau, 2002).

Inscrit dans la continuité de cette étude, ma thèse avait pour objectif d'étendre ce couplage de techniques laser au dosage de suies dans d'autres types de flammes car les propriétés optiques des suies, la configuration des flammes et la mise en forme du faisceau laser constituaient un axe de recherches très prometteur. Dans ces conditions, mon travail de thèse s'est articulé de la façon suivante :

Premièrement, j'ai eu à concevoir, dimensionner et mettre en place un brûleur de laboratoire capable d'enflammer tous types d'hydrocarbures gazeux ou liquides et de collecter les suies issues de la combustion incomplète de ces hydrocarbures. Opérationnel, le dispositif expérimental est maintenant constitué d'un brûleur à flamme plate pilote (de méthane) muni d'un injecteur central qui permet la stabilisation de flammes « jet » fuligineuses de quelques centimètres de hauteur. Le dispositif étant muni d'un collecteur axial, les suies peuvent être extraites du milieu réactionnel à différentes hauteurs pour être analysées ex-situ.

Un système de « mélange » des faisceaux laser à 1064 nm et 532 nm a été mis au point. Il permet de sonder rapidement la flamme en un même point avec les deux faisceaux laser. De plus, l'interposition d'un diaphragme sur l'axe du faisceau laser à des distances variables de la flamme permet une filtration spatiale contrôlée du faisceau au sein de la flamme. Dorénavant, le dispositif de détection permet d'imager et de suivre l'évolution temporelle des signaux LII et LIF par l'utilisation simultanée de la caméra CCD et d'un photomultiplicateur judicieusement positionnés par rapport à la flamme et à l'axe d'excitation. Les méthodes d'analyses in situ par diagnostic laser permettent de détecter

spatialement et temporellement les suies et les HAP en couplant les techniques LII / LIF avec une quantification par mesure du temps de déclin d'une cavité optique.

Sur la base de ce développement expérimental, nous avons pu entreprendre une étude poussée de l'influence de la densité d'énergie laser sur le volume d'émission LII en considérant avec attention la distribution gaussienne d'énergie du faisceau laser. La détection des signaux LII a été effectuée à angle droit et en position dite "rétro-LII", c'est-à-dire lorsque les photons LII sont collectés à contre sens de la propagation du faisceau laser.

Nous avons mis en évidence des effets de bord. En effet, le volume d'émission LII est fonction de la densité d'énergie du laser. Lorsque l'énergie laser augmente, le volume d'émission s'élargit conduisant à une perte d'intensité au centre du faisceau. En effet, à forte densité d'énergie locale, une sublimation excessive des particules de suies se produit et conduit à la disparition totale de la matrice carbonée. Un travail expérimental détaillé sur les effets de bords du phénomène LII est totalement inédit. Une très bonne concordance a été observée entre ces deux configurations de détection (rétro et angle droit), quel que soit le délai d'ouverture des caméras CCD. L'impact de la forme spatiale du faisceau laser a également été étudié. Nous avons montré qu'un profil gaussien conduit à une courbe d'énergie présentant un plateau pour des densités d'énergie comprises entre 0,3 et 0,6 J/cm². Pour des densités d'énergie plus importantes, une ré-augmentation du signal est observée. L'analyse du volume de mesure a également été effectuée avec un profil spatial du laser créneau. Un tel profil est utilisé depuis quelques années par d'autres équipes afin d'effectuer des mesures affranchies des effets de bord. Cependant, l'analyse du volume de mesure montre qu'il existe malgré tout des effets de bord à haute densité d'énergie laser (environ 0,4 J/cm² à 1064 nm). Avec un faisceau gaussien, il ne semble pas y avoir d'effets de bord marqués avant 0,12 J/cm². Ces constatations expérimentales ont été reproduites par modélisation du phénomène pour les deux configurations de détection dans le cadre d'une collaboration avec H. Bladh et P.E. Bengtsson de l'Université de Lund (Suède).

L'affranchissement total des effets de bord a été réalisé de manière originale en utilisant une flamme de petite taille par rapport au faisceau laser. Nous montrons ainsi que la durée de vie réelle du signal LII à haute densité d'énergie est proche de celle du pulse laser. Ces résultats pourront permettre la mise au point d'un modèle capable de reproduire des durées de vie du signal LII aussi faibles en optimisant les paramètres thermodynamiques liés aux phénomènes de sublimation mais aussi en proposant d'autres phénomènes lors de l'interaction laser particules comme la photo-désorption.

Pour des énergies très faibles, une méthode originale de détermination de l'évolution des propriétés optiques des suies avec la longueur d'onde est proposée. Les mesures sont effectuées de manière non intrusive et permettent une analyse spatiale des propriétés optiques des suies. La méthode proposée est basée sur la différence d'absorption des suies excitées par deux longueurs d'onde différentes lors de l'incandescence induite par laser. L'égalité des radiations thermiques émises permet de déduire les conditions pour lesquelles l'absorption d'énergie est équivalente. L'énergie absorbée étant proportionnelle à l'énergie laser multipliée par la fonction d'indice de réfraction $E(m)$, la mesure de l'énergie laser conduisant à la concordance des signaux LII aux deux longueurs d'onde permet de déduire la variation de $E(m)$ avec la longueur d'onde.

Dans une flamme de méthane, les mesures effectuées à 532 nm et 1064 nm montrent que la fonction $E(m)$ évolue peu entre ces deux longueurs d'onde ($\frac{E(m)^{1064}}{E(m)^{532}}$ proche de 1) et que cette évolution reste constante à la fois sur le diamètre et sur la hauteur pour une flamme donnée. Une augmentation d'environ 10% de ce rapport a été observée dans les deux flammes d'acétylène de richesse différente investiguées. Cette donnée est importante pour les mesures de températures de suies par pyrométrie à deux couleurs qui sont basées sur l'égalité des fonctions $E(m)$ aux deux longueurs d'onde considérées. Il serait intéressant d'étendre cette méthode de détermination de l'évolution de la fonction d'indice à d'autres longueurs d'onde, notamment à l'ultraviolet.

Pour terminer, la cartographie quantitative de la fraction volumique de suies et du coefficient d'absorption des HAP a été obtenue sur trois flammes « jet » stabilisées sur le nouveau brûleur à flamme plate pilote. Il s'agit d'une flamme de diffusion de méthane et deux flammes de prémélange de richesse globale différente (2,9 et 3,5). Ces trois flammes présentent des localisations respectives de suies et de HAP totalement différentes pour des niveaux de fraction volumique et de coefficient d'absorption également très différents.

L'obtention d'une sublimation excessive des particules de suies pour des densités d'énergie laser suffisamment élevées a été mise à profit pour mettre au point une méthode mesure de vitesse de flammes fuligineuses. Une zone, où les suies ont été totalement sublimées, est imagée sur la hauteur de la flamme en utilisant l'émission naturelle des suies dans la flamme.

Enfin, en mettant à profit le système de prélèvement des particules dans l'axe de la flamme "jet" pour des hauteurs de prélèvement caractérisées auparavant par diagnostics laser, l'analyse des suies par désorption laser contrôlée, photo-ionisation des espèces désorbées et

analyse par spectrométrie de masse a donné des résultats préliminaires encourageant lors des travaux de thèse en cours de Claudia Mihesan dans le cadre d'une collaboration entreprise entre le laboratoire PC2A et le laboratoire PhLAM de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. La présence d'HAP de masse moléculaire élevée comme le pyrène a été mis en évidence, ce qui donne des perspectives très intéressantes pour une détection ultrasensible et sélective d'HAP adsorbés à la surface de suies, couplée à une détection in situ par diagnostics laser dans la flamme. Ces résultats fourniront des données essentielles à la mise au point de modèles de formation des suies.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

Nous donnons dans cette partie les références bibliographiques citées au cours de ce mémoire. La nomenclature utilisée est sous la forme [premier auteur, date].

A

[Aranna, 2004] C.P. Aranna, M. Pontoni, S. Sen and I.K. Puri
Field measurements of soot volume fractions in laminar partially premixed coflow ethylene/air flames
Combustion and Flame, 138, 362-372 (2004).

B

[Baronne, 2003] A.C. Baronne, A. D'Alessio and A. D'Anna
Morphological characterization of the early process of soot formation by atomic force microscopy
Combustion and Flame, 132, 181-187 (2003).

[Bengtsson, 1995] P.E. Bengtsson and 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, 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).

[Bittner, 1981] J.D. Bittner and J.B. Howard
Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene / oxygen/ argon flame
Proceedings of the Combustion Institute, 18, 1105-1115 (1981).

[Bladh, 2004] H. Bladh, P.-E. Bengtsson
Characteristics of laser-induced incandescence from soot in studies of a time-dependent heat- and mass-transfer model
Applied Physics B 78, 241-248 (2004).

[Bladh, 2005] H. Bladh, J. Delhay, Y. Bouvier, E. Therssen, P.-E. Bengtsson and P. Desgroux
Experimental and theoretical comparison of spatially resolved laser-induced incandescence signals in a sooting flame
Proceedings of the European Combustion Meeting (2005).

[Bladh, 2006] H. Bladh, P.-E. Bengtsson, J. Delhay, Y. Bouvier, E. Therssen, and P. Desgroux
Experimental and theoretical comparison of spatially resolved laser-induced incandescence signals of soot in backward and right-angle configuration
Applied Physics B (accepté).

[Bockhorn, 1994] H. Bockhorn
Soot formation in combustion: mechanisms and models
Berlin: Springer series in chemical physics, 59 (1994).

[Böhm, 2000] H. Böhm and F. Lacas
On extinction limits and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation in strained counterflow diffusion flames
Proceedings of the Combustion Institute, 28, 2627-2624 (2000).

[Bouvier, xxxx] Y. Bouvier, C. Miheșan, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, J. F. Pauwels and P. Desgroux
Chemical species adsorbed on soot particles issued from low sooting methane and acetylene laminar flames: a laser-based experiment.
Thirty first Symposium (International) on Combustion (accepté).

C

[Calcote, 2001] H. F. Calcote
Comments on "The Origin of Soot in Flames: Is the Nucleus an Ion?" by Hall-Roberts, Hayhurst, Knight and Taylor
Combustion and Flame, 126, 1607-1610 (2001).

[Choi, 1995] Choi, Mulholland, Hamins, Kashiwagi
Comparisons of the soot volume fraction using gravimetric and light extinction techniques
Combustion and Flame, 102, 161-169 (1995).

[Cignoli, 1992] F. Cignoli, S. Benecchi and G. Zizak
Simultaneous one-dimensional visualization of OH, polycyclic aromatic hydrocarbons, and soot in a laminar diffusion flame
Optical Letters, 17, 229-231 (1992).

[Coe, 1981] D. S. Coe, B. S. Hayne and J. I. Steinfeld
Identification of a Source of Argon-Ion-Laser Excited Fluorescence in Sooting Flames
Combustion and Flame, 43, 211-214 (1981).

D

[Daily, 1978] J.W. Daily
Saturation of fluorescence in flames with a Gaussian laser beam
Applied Optics, 17, 225-229 (1978).

- [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
Proceedings of the Combustion Institute, 15, 1427-1438 (1975).
- [D'Alessio, 2000] A. D'Alessio, A. D'Anna, P. Minutolo, L.A. Sgro and A. Violi
On the relevance of surface growth in soot formation in premixed flames
Proceedings of the Combustion Institute, 28, 2547-2554 (2000).
- [Dalzell, 1969] W.H. Dalzell, A.F. Sarofim
Optical constants of soot and their application to heat-flux calculations
Journal of Heat Transfer, 91, 100-104 (1969).
- [D'Anna, 2004] A. D'Anna, G. Mazzoti, J. Kent
Modeling of particulate formation in a coflowing diffusion flame
Combustion and Science Technology, 176, 753-767 (2004).
- [De Iuliis, 1998] 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, 253-261 (1998).
- [Delhay, xxxx] J. Delhay
Thèse de doctorat de l'Université de Lille (en cours).
- [Delhay, 2005] J. Delhay, Y. Bouvier, E. Therssen, J.D. Black and P. Desgroux
2D imaging of laser wing effects and of soot sublimation in laser-induced incandescence measurements
Applied Physics B, 81, 181-186 (2005).
- [Dobbins, 1990] R. A. Dobbins, R. J. Santoro, H. G. Semerjian
Analysis of Light Scattering from Soot Using Optical Cross Sections for Aggregates
Proceedings of the Combustion Institute, 23, 1525-1532 (1990).
- [Doherty, 2001] M.W. Doherty, A.N. Hayhurst, S.F.S Hunt and S.G. Taylor
Reply to H.F. Calcote's : Comments on "The Origin of Soot in Flames: Is the Nucleus an Ion?"
Combustion and Flame, 126, 1611-1615 (2001).
- [Douce, 2001] F. Douce
Etude de la formation des particules de suie à partir des constituants représentatifs du gazole
Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2001).
- [Draine, 1994] B.T. Draine and P.J. Flateau
Discrete dipole approximation for scattering calculations
Opt. Soc. Am., 11, 1491-1499 (1994).

E

[Eckbreth, 1977] A.C. Eckbreth
Effects of laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics
Journal of Applied Physics, 11, 4473-4479 (1977).

F

[Faeth, 1995] G.M. Faeth and U.O. Koylu
Soot morphology and optical properties in nonpremixed turbulent flame environments
Combustion Science and Technology, 108, 207-229 (1995).

[Fialkov, 1997] A.B. Fialkov
Investigations on ions in flames
Progress in Energy and Combustion Science, 23, 399-528 (1997).

[Filippov, 2000a] A.V. Filippov, M. Zurita, D.E. Rosner
Fractal-like Aggregates: Relation between Morphology and Physical properties
Journal of Colloid and Interface Science, 229, 261-273 (2000).

[Filippov, 2000b] 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, 127-138 (2000).

[Frenklach, 1984] M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner, S.E. Stein
Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-tube pyrolysis of Acetylene
Proceedings of the Combustion Institute, 20, 1559-1566 (1984).

H

[Hall-Roberts, 2000] V. J Hall-Roberts, A. N. Hayhurst, D. E. Knight and S. G. Taylor
The Origin of Soot in Flames: Is the Nucleus an Ion?
Combustion and Flame, 120, 578-584 (2000).

[Harris, 2001] S. J. Harris and M. M. Maricq
Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter
Journal of Aerosol Science, 32, 749-764 (2001).

[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, 119 (2001).

[Heywood, 1988] J.B. Heywood
Internal Combustion Engine Fundamentals
Ed :Mc Graw Hill, 930 (1988).

[Homann, 1967] K. H. Homann and H. GG. Wagner
Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames
Proceedings of the Combustion Institute, 11, 371-379 (1967).

[Hofmann, 2003] M. Hofmann, W.G. Bessler and C. Schulz
Laser-induced incandescence (LII) for soot diagnostics at high pressures
Applied Optics, 42, 2052-2062 (2003).

[Hofmann, 2005] M. Hofmann, H. Kronemayer, B.F. Kock, H. Jander and C. Schulz
Soot diagnostics at elevated pressure: Laser-induced incandescence and multi-line NO-LIF thermometry
Fourth Australian Conference on LaserDiagnostics in Fluid Mechanics and Combustion (2005).

J

[Jullien, 1987] R. Jullien and R. Botet
Aggregation and fractal aggregates
World Scientific, Singapore (1987).

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, 188-199 (2000).

[Krishnan, 2000] S.S. Krishnan, K.C. Lin, G.M. Faeth
Optical properties in the visible of overfire soot in large buoyant turbulent diffusion flames
Journal of Heat Transfer Transactions of the ASME, 122, 517-524 (2000).

[Kiselev, 1999] A.A. Kiselev, E.F. Mikhailov, S.S. Vlasenko, J.F. Saphronova
Experimental Study of light scattering and extinction of the aggregates of soot particles
Journal of Aerosol Science, 30, suppl 1, S863-S864 (1999).

[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, 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).
- [Lee, 1981] S.C. Lee and C.L. Tien
Optical constants of soot in hydrocarbon flames
Proceedings of the Combustion Institute, 18, 1159-1166 (1981).
- [Lee, 2000] K. Lee, C.M. Megaridis, S. Zelepouga, A.V. Saveliev, L.A. Kennedy, O. Charon, F. Ammouri
Soot Formation Effects of Oxygen Concentration in the Oxidizer Stream of Laminar Coannular Nonpremixed Methane/Air Flames
Combustion and Flame, 121, 323-333 (2000).
- [Lehre, 2003] T. Lehre, B. Jungfleisch, R. Suntz and H. Bockhorn
Size distributions of nanoscaled particles and gas temperatures from time-resolved laser-induced-incandescence measurements
Applied Optics, 42, 2021-2030 (2003).
- [Leider, 1973] H.R. Leider, O.H. Krikorian and D.A. Young
thermodynamic properties of carbon up to the critical point
Carbon, 11, 555-563 (1973).
- [Leipertz, 2002] A. Leipertz, F. Ossler and M. Alden
PAH and Soot Diagnostics by Optical Techniques
in : Applied combustion Diagnostics, ed. By K. Kohse-Hoinghaus, J.B. Jeffries Taylor and Francis, New York, Chap 13 (2002).
- [Liu, 2004] F. Liu, G.J. Smallwood and D.R. Snelling
Effects of primary particle diameter and aggregate size distribution on the temperature of soot particles heated by pulsed lasers
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 93, 301-312 (2004).
- [Liu, 2005] L. Liu, M.I. Mishchenko
Effects of aggregation on scattering and radiative properties of soot aerosols
Journal of Geophysical Research, 110, D11211 (2005).

M

- [Manzello, 2005] S. L. Manzello, G. W. Mulholland, M. Donovan, W. Tsang, K. Park, M. R. Zachariah and S. D. Stouffer
On the use of a well stirred reactor to study soot inception
Combustion Institute, Fourth Joint Meeting of the U.S. Sections, (2005)
- [Maricq, 2004] M.M. Maricq

Size and charge of soot particles in rich premixed ethylene flames
Combustion and Flame, 137, 340-350 (2004).

[Marjamaki, 2000] M. Marjamaki, J. Keskinen, D.R. Chen and D.Y. Pui
Performance evaluation of the Electrical Low-Pressure Impactor (ELPI)
Journal of Aerosol Science, 31, 249-261 (2000).

[McCoy, 1974] B. J. McCoy and C. Y. Cha
Transport Phenomena in the Rarefied Gas Transition Regime
Chemical Engineering Science, 29, 381-388 (1974)

[Mc Lean, 1998] J. A. Mc Lean, H. Zang and A. Montaser
A direct Injection High Efficiency Nebulizer for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
Anal Chem, 70, 1012-1020 (1998).

[Mc Manus, 1997] K.R. McManus, M.G. Allen and W.T. Rawlins
Quantitative Detection and Imaging of Soot Particles by Laser Induced Incandescence
AIAA-97-0117 (1997).

[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, 23, 2201-2208 (1984).

[Mercier, 2000] X. Mercier
Mesures de Concentration Absolues d'Espèces Réactives Minoritaires dans les Flamme par la Technique d'Absorption Cavity Ring Down Spectroscopy
Thèse de doctorat de l'Université de Lille (2000).

[Michelsen, 2003a] H.A. Michelsen, P.O. Witze, D. Kayes and S. Hochgreb
Time-resolved laser-induced incandescence of soot : the influence of experimental factors and microphysical mechanisms
Applied Optics, 42, 5577-5590 (2003).

[Michelsen, 2003b] H.A. Michelsen
Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles
Journal of Chemical Physics, 118, 7012-7045 (2003).

[Mihsan, xxxx] C. Mihsan,
Thèse de doctorat de l'Université de Lille (en cours).

[Mihsan, 2005] C. Mihsan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux and C.Focsa
Wavelength-selective laser desorption of doped ice surfaces
Surface Sciences, 593, 221-228 (2005).

[Miller, 1989] J. A. Miller and C. T. Bowman
Progress in Energy and Combustion Science, 15, 287 (1989).

[Min, 2005] M. Min, J.W. Hovenier, C. Dominik, A. de Koter and M.A. Yurkin
Absorption and scattering properties of arbitrarily shaped particles in the Rayleigh domain: A rapid computational method and a theoretical foundation for the statistical approach
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 97, 161-180 (2005).

[Minnich, 2001] M.G. Minnich, Mc Lean and A. Montaser
Spatial aerosol characteristics of a DIHEN via optical patterning
Spectrochimica Acta part B, 56, 1113-1126 (2001).

[Minutolo, 1998] P. Minutolo, G. Gambi and A. D'Alessio
Properties of carbonaceous nanoparticles in flat premixed C₂H₄/air flames with C/O ranging from 0.4 to soot appearance limit
Proceedings of the Combustion Institute, 27, 1461-1469 (1998).

[Moreau Schoemaeker, 2002] C. Moreau Schoemaeker
Diagnostics laser dans une flamme de diffusion: imagerie quantitative de nanoparticules de suies et d'espèces majoritaires et minoritaires
Thèse de doctorat de l'Université de Lille (2002).

[Moreau Schoemaeker, 2004] C. Moreau Schoemaeker, E. Therssen, X. Mercier, J.F. Pauwels, P. Desgroux
Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and quantitative imaging of soot and PAHs in flames
Applied Physics B (2004).

N

[Ni, 1995] T. Ni, J.A. Pinson, S. Gupta, R.J. Santoro
Two-dimensional imaging of soot volume fraction by the use of laser-induced incandescence
Applied Optics, 34, 7083-7091 (1995).

O

[Oktem, 2005] B. Oktem, M.P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang and M.V. Johnston
Chemical species associated with the early stage of soot growth in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame
Combustion and Flame, 142, 364-373 (2005).

[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, 59, 2544 (1988).

[Ossler, 2001] F. Ossler, T. Metz and M. Alden
Picosecond laser-induced fluorescence from gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. II. Flame-Seeding Measurements
Applied Physics B 72, 479-489 (2001).

P

[Park, 2002] J.K. Park, S.Y. Lee and R. Santoro
Laser induced soot vaporization characteristics in the laminar diffusion flames
International journal of automotive technology, 3, 95-99 (2002).

[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 (1993).

[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
Proceedings of the Combustion Institute, 18, 1127-1136 (1981).

[Popovitcheva, 2000] O.B. Popovitcheva, N.M. Persiantseva, M.E. Trukhin, G.B. Rulev, N.K. Shonija, Y.Y. Buriko, A.M. Starik, B. Demirdjian, D. Ferry, J. Suzanne
Experimental characterisation of aircraft combustor soot: microstructure, surface area, porosity and water adsorption
Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 4421-4426 (2000).

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

[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, 565-608 (2000).

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).
- [Schäfer, 2000] K. Schäfer, J. Heland, D.H. Lister, C.W. Wilson, R.J. Howes, R.S. Falk, E. Lindermeir, M. Birk, G. Wagner, P. Haschberger, M. Bernard, O. Legras, P. Wiesen, R. Kuntenbach, K.J. Brockmann, V. Kricshe, M. Hilton, G. Bishop, R. Clarke, J. Workman, M. Caola, R. Geatches, R. Burrows, J.D. Black, P. Hervé and J. Valyl
Laser induced incandescence measurements of particles in aero-engine exhausts
Applied Optics, 39, 441 (2000).
- [Schnaiter, 2003] M. Schnaiter, H. Horvath, O. Möhler, K. Naumann, H. Saathoff, O. Schöck
UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols
Aerosol Science, 34, 1421-1444 (2003).
- [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, 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).
- [Shaddix, 2005] C.R. Shaddix, A.B. Palotas, C.M. Megaridis, M.Y. Choi, N.Y.C. Yang
Soot graphitic order in laminar diffusion flames and large scale JP-8 pool fire
International Journal of Heat and Mass Transfer, 48, 3604-3614 (2005).
- [Smyth, 1996] K.C. Smyth and C.R. Shaddix
The elusive history of $m = 1.57 - 0.56i$ for refractive index of soot
Combustion and Flame, 107, 314-320 (1996).
- [Snelling, 2000a] D.R. Snelling, F. Liu, G.J. Smallwood, O.L. Gülder
Evaluation of the nanoscale heat and mass transfer model of LII : prediction of the excitation intensity
NHTC2000-12132 (2000).
- [Snelling, 2000b] D.R. Snelling, G.J. Smallwood, O.L. Gülder
Soot volume fraction characterization using the laser induced incandescence detection method
Tenth International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics (2000).
- [Snelling, 2002] D.R. Snelling, Thomson, G.J. Smallwood, O.L. Gülder, Weckman and Fraser
Spectrally resolved measurement of flame radiation to determine soot temperature and concentration
American Institute of Aeronautics and Astronautics, 40 n°9, 1789-1795 (2002).

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

[Sorensen, 1996] C.M. Sorensen and G.D. Foke
The morphology of macroscopic soot
Aerosol Sci. Technol., 25, 328-337 (1996).

[Stanmore, 2001] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac and P. Gilot
The oxidation of soot : a review of experiments, mechanisms and models
Carbon, 39, 2247-2268 (2001).

[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°C
Combustion and Flame, 94, 381-396 (1993).

T

[Tait, 1992] N.P. Tait and D.A Greenhalgh
2D soot field measurements by laser induced incandescence
Proceedings of the Optical Methods and Data Processing in Heat Transfer and Fluid Flow Conference (Inst. Of Mech. Engin. London), 185-193 (1992).

[Therssen, 1993] E. Therssen
Etude de la dévolatilisation de charbons pulvérisés dans une flamme plate de propane
Thèse de doctorat de l'Université de Lille (1993).

[Tompkins, 1969] E. E. Tompkins and R. Long
The flux of polycyclic aromatic hydrocarbons and of insoluble material in pre-mixed acetylene-oxygen flames
Proceedings of the Combustion Institute, 625-634 (1969).

V

[Vander Wal, 1994] R.L. Vander Wal and 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, 1997] R.L. Vander Wal, K.A. Jensen and M.Y. Choi
Simultaneous laser-induced emission of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame
Combustion and Flame, 109, 399-414 (1997).

[Vander Wal, 1998a] R.L. Vander Wal, K.A. Jensen
Laser induced incandescence: excitation intensity
Applied Optics, 37, 1607-1616 (1998).

[Vander Wal, 1998b] R.L. Vander Wal
Calibration and comparison of laser-induced incandescence with cavity ring-down
Proceedings of the Combustion Institute, 27, 59-67 (1998).

[Vander Wal, 1999a] R.L. Vander Wal, T. M. Ticich and A.B. Stephens
Can soot primary particle size be determined using laser-induced incandescence
Combustion and Flame, 116, 291-296 (1999).

[Vander Wal, 1999b] R.L. Vander Wal and T. M. Ticich
Cavity ringdown and laser-induced incandescence measurements of soot
Applied Optics, 38, 1444-1451 (1999).

[Vander Wal, 2003a] R.L. Vander Wal, A. J. Tomasek
Soot nanostructure : dependence upon synthesis conditions
Combustion and Flame, 136, 129-140 (2003).

[Vander Wal, 2003b] R.L. Vander Wal, A. J. Tomasek
Soot oxidation : dependence upon initial nanostructure
Combustion and Flame 134, 1-9 (2003).

[Van-Hulle, 2002] P. Van-Hulle, M.E Weill, M. Talbaut, A. Coppalle
Comparison of numerical studies characterizing optical properties of soot aggregates for improved EXSCA measurements
Part. Part. Syst. Charact., 19, 47-57 (2002).

W

[Wainner, 1999a] R.T. Wainner, J.M. Seitzman
Soot diagnostics using laser induced incandescence in flames and exhaust flows
American Institute of Aeronautics and Astronautics, 99-0640 (1999).

[Wainner, 1999b] R.T. Wainner
An analytical and quantitative analysis of the laser-induced incandescence of soot
Thèse de doctorat de l'Institut de Technologies de Géorgie (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, 45, 4661-4662 (1974).

[Widmann, 2003] J.F. Widmann, J.C. Yang, T.J. Smith, S.L. Manzello, G.W. Mulholland
Measurement of the optical extinction coefficients of post-flame soot in the infrared
Combustion and Flame, 134, 119-129, (2003).

[Widmann, 2004] J.F. Widmann, J. Duchez, J.C. Yang, J.M. Conny, G.W. Mulholland
Measurement of the optical extinction coefficients of combustion-generated aerosol
Journal of Aerosol Science (2004).

[Witze, 2001] P.O. Witze, S. Hochgreb, D. Kayes, H.A. Michelsen and C.R. Shaddix
Time-resolved laser-induced incandescence and laser elastic-scattering measurements in a propane diffusion flame
Applied Optics, 40, 2443-2451 (2001).

X

[Xu, 1998] Y.L. Xu and R.T. Wang
Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: theoretical and experimental study of the amplitude scattering matrices
Phys. Rev. E 58, n°3 (1998).

Y

[Yang, 2000] P. Yang, J.M. Seitzman and R.T. Wainner
Particle vaporization velocimetry for soot-containing flows
American Institute of Aeronautics and Astronautics, 38, 2000-0645 (2000).

Z

[Zhou, 1998] Z. Q. Zhou, T.U. Ahmed, M.Y. Choi
Measurement of dimensionless soot extinction constant using a gravimetric sampling technique
Experimental Thermal and Fluid Science, 18, 27-32 (1998).

[Zhu, 2000] J. Zhu, M.Y. Choi, G.W. Mulholland, L.A. Gritzko
Measurement of soot optical properties in the near-infrared spectrum
International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, 3299-3303 (2000).

[Zhu, 2004] J. Zhu, A. Irrera, M.Y. Choi, G.W. Mulholland, J.S. Antila, L.A. Gritzko
Measurement of light extinction constant of JP-8 soot in the visible and near-infrared spectrum
International Journal of Heat and Mass Transfer, 47, 3643-3648 (2004).

ANNEXES

Annexe A1 : 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 :

$$S(t) = I_0(t) \cdot T^2 \quad (\text{Equation A.1})$$

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 A.1):

$$I(t+t_r) = R^2 \cdot I(t) \quad (\text{Equation A.2})$$

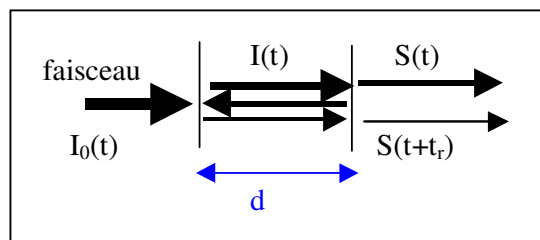


Figure A.1 : Schéma de la cavité CRDS

Après n allers et retours, le signal à la sortie sera de la forme :

$$S(t+n \cdot t_r) = R^{2n} \cdot S(t) = \exp^{2n \cdot \ln R} \cdot S(t) \quad (\text{Equation A.3})$$

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 :

$$\ln R = -(1-R) \quad (\text{Equation A.4})$$

$$\text{et } S(t+n.t_r) = \exp^{-2n \cdot (1-R)} \cdot S(t) \quad (\text{Equation A.5})$$

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 $2 K_{\text{ext}} \cdot L$ (K_{ext} étant le coefficient d'extinction 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 :

$$S(t+n.t_r) = \exp^{-2n \cdot [(1-R) + K_{\text{ext}} \cdot L]} \cdot I_0(t) \cdot T^2 \quad (\text{Equation A.6})$$

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 :

$$\tau = \frac{d}{c \cdot (1 - R + K_{\text{ext}} \cdot L)} \quad (\text{Equation A.7})$$

On a donc :

$$\frac{n \cdot t_r}{\tau} = 2n \cdot (1 - R + K_{\text{ext}} \cdot L) \quad (\text{Equation A.8})$$

En prenant comme origine des temps la date d'apparition de la première impulsion transmise par la cavité, les équations A.6, A.7 et A.8 conduisent à :

$$S(t) = \exp^{-t/\tau} \cdot I_0(t) \cdot T^2 \quad (\text{Equation A.9})$$

L'intensité de la lumière décroît donc de manière exponentielle. Un exemple de décroissance CRDS obtenue à 1064 nm est présenté en figure A.2. L'allure exponentielle est vérifiée sur Excel en utilisant une fonction du type :

$$y = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + B \quad (\text{Equation A.10})$$

Les mesures sont jugées exploitables lorsque la décroissance expérimentale est de type exponentielle pour un intervalle de temps de 3τ . Avec le 532 nm, les simulations ont été effectuées sur un intervalle de 10%-90% et avec le 1064 nm, nous avons été obligé de calculer le temps de vie de l'impulsion sur un intervalle de 20%-80%. Ceci est lié au temps de réponse de la photodiode utilisée (50 ns).

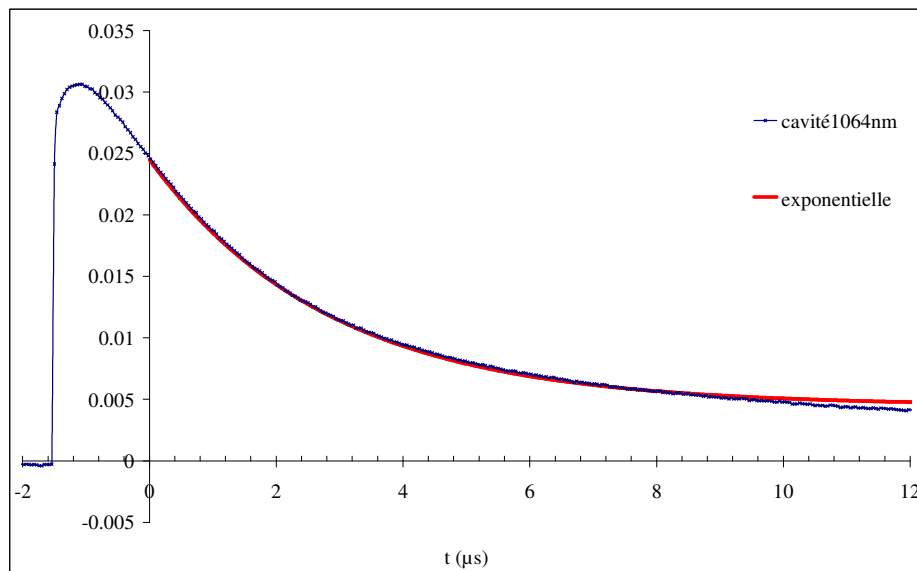


Figure A.2. Exemple de fit de cavité CRDS (80%-20%)

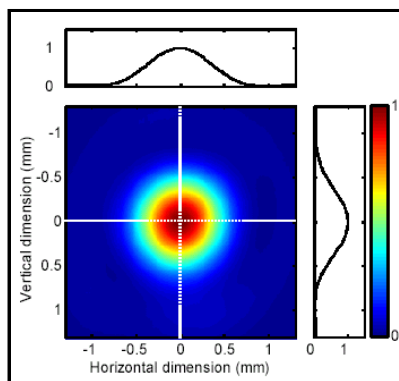
Annexe A2 : Analyse des profils spatiaux des faisceaux laser

La distribution spatiale d'irradiance du laser a été enregistrée en utilisant deux analyseurs de faisceaux : une caméra CCD (Gentec EO WincamD) et un analyseur de faisceau (Photon 2340-2321). Nous présentons ci-dessous les influences de la longueur d'onde d'excitation, du diamètre du diaphragme et de la distance diaphragme-flamme sur les profils spatiaux du laser. Ces analyses ont permis de mesurer les diamètres des faisceaux en vue de représenter l'évolution du signal LII en fonction de la densité d'énergie, ainsi que d'obtenir des faisceaux strictement identiques à 532 nm et 1064 nm en jouant sur la distance diaphragme-flamme.

A2.1 Mise en évidence de la figure de diffraction

A2.1.1 Influence de la longueur d'onde et du diamètre du diaphragme

Dans un premier temps, nous avons utilisé une caméra CCD (Gentec EO WincamD) en vue d'étudier l'influence de la longueur d'onde du laser et du diamètre du diaphragme sur le profil spatial du faisceau laser. La résolution de l'analyseur de faisceau utilisé est de $9,4 \mu\text{m}$. Un exemple d'image obtenue est proposé en figure A.3. Les profils verticaux et horizontaux représentés correspondent aux profils obtenus au centre du faisceau. Cette première campagne de mesure a été réalisée avec H. Bladh (université de Lund, Suède) au cours des expériences préliminaires sur la comparaison rétro-LII/angle droit exposée au paragraphe III.3. Les premières analyses ont permis de mettre en évidence le phénomène de diffraction, bien que les diamètres des diaphragmes soient bien supérieurs aux longueurs d'onde des faisceaux laser.



**Figure A.3. Exemple d'image de faisceau obtenue avec l'analyseur de faisceau
(1064nm/diamètre du diaphragme=1mm/Distance=80cm)**

Des mesures semblables ont été effectuées avec les deux longueurs d'onde disponibles, c'est-à-dire 1064 nm et 532 nm (figure A.4). Deux diamètres de diaphragme ont également été utilisés : 1 mm et 1,5 mm. La distance diaphragme - analyseur de faisceau est fixée à 50 cm.

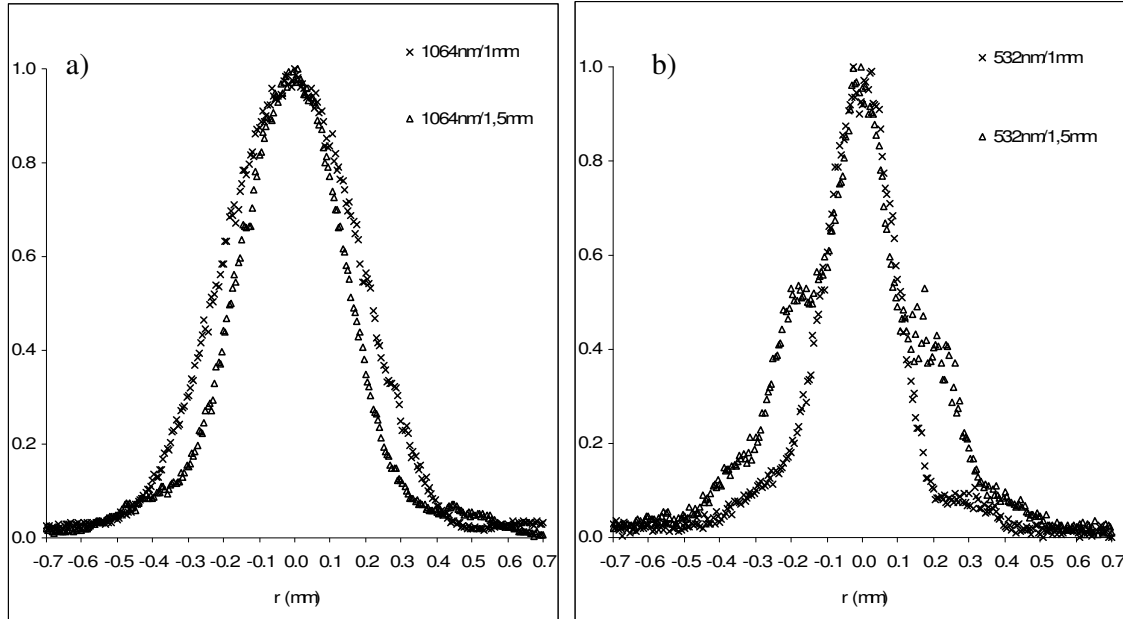


Figure A.4 Influence du diamètre du diaphragme sur les profils spatiaux du faisceau laser
a)1064 nm b) 532 nm

En utilisant la longueur d'onde de 1064 nm, les faisceaux semblent quasiment gaussiens quel que soit le diamètre utilisé. L'augmentation du diamètre du diaphragme correspond à une diminution de la largeur du faisceau. On remarque que le profil obtenu avec le couple 532nm/1,5mm présente trois maxima bien distincts. Ce comportement est caractéristique d'une figure de diffraction bien que la longueur d'onde du laser soit très différente du diamètre du diaphragme. En utilisant le couple 532nm/1mm, la figure de diffraction est beaucoup moins apparente mais le premier ordre de diffraction représente encore environ 15 % du signal maximum. Notre choix s'est donc orienté vers le diaphragme de 1 mm de diamètre, d'autant plus que les images LII obtenues avec une excitation à 532 nm présentent 3 maxima à hautes énergies avec le diaphragme de 1,5 mm.

A2.1.2 Influence de la distance diaphragme-analyseur de faisceau

Nous avons également utilisé un analyseur de faisceau (Photon 2340-2321) en vue de déterminer l'impact de la distance diaphragme-flamme (D) sur la figure de diffraction. L'encombrement du dispositif expérimental permet de positionner le diaphragme à une distance allant de 40 à 80 cm de la flamme. Les largeurs à mi-hauteur des faisceaux expérimentaux obtenus avec un diaphragme de 1 mm de diamètre positionné à différentes distances de l'analyseur de faisceaux sont rassemblées dans le tableau A.1.

D (cm)	40 cm	50 cm	60 cm	70 cm	80 cm
1064 nm	440 μm	530 μm	610 μm	720 μm	840 μm
532 nm	-	290 μm	340 μm	400 μm	440 μm

Tableau A.1. Largeurs à mi hauteur des profils laser avec un diaphragme de 1 mm de diamètre

On constate que les profils spatiaux des couples 1064nm/ $D=40\text{cm}$ et 532nm/ $D=80\text{cm}$ ont même largeur à mi-hauteur. Ces conditions d'excitation ont donc été retenues pour l'application de la méthode de détermination du rapport des fonctions $E(m)$ par LII à deux couleurs, même si le premier ordre de diffraction reste visible. Le diamètre du faisceau est alors de 440 μm à mi-hauteur et 740 μm à $1/e^2$.

Les trois conditions utilisées dans les études expérimentales présentées dans ce mémoire sont indiquées dans le tableau A.2, ainsi que les densités d'énergie maximales correspondantes. Ces densités d'énergie ont été calculées en utilisant la largeur du faisceau à mi-hauteur et à $1/e^2$ (environ 13%).

Conditions	1064nm/ $D=80\text{cm}$	1064nm/ $D=40\text{cm}$	532nm/ $D=80\text{cm}$
Largeur à $1/e^2$	1300 μm	740 μm	740 μm
Section (cm^2)	$13,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Densité d'énergie maximale	0,6 J/ cm^2	1,86 J/ cm^2	1,86 J/ cm^2

Tableau A.2. Conditions de mise en forme des faisceaux laser

A2.2 Calcul du profil du faisceau après le diaphragme

Les profils expérimentaux montrent que la forme spatiale des faisceaux obéit à une loi de diffraction. La loi mathématique qui régit la distribution d'irradiance par une ouverture circulaire est la fonction I_x :

$$I_x = I_0 \left[\frac{2J_1(x)}{x} \right]^2 \quad (\text{Equation A.11})$$

Avec $J_1(x)$: fonction de Bessel du 1^{er} ordre

$$J_1(x) = x \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^{2n-2}}{(n-1)! n! 2^{2n-1}} \quad (\text{Equation A.12})$$

$$x = \frac{\pi \Delta}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{Equation A.13})$$

Avec λ : longueur d'onde
 Δ : diamètre d'ouverture
 θ : angle de diffraction

La figure de diffraction théorique est comparée aux profils expérimentaux utilisés dans cette thèse (figure A.5). La distance radiale r est calculée grâce à la formule de trigonométrie :

$$r = D \cdot \tan \theta \quad (\text{Equation A.14})$$

où D représente la distance diaphragme- analyseur de faisceau.

Une très bonne concordance est observée entre les profils calculés et les profils expérimentaux. De plus, le calcul rend également parfaitement compte de la similitude des profils spatiaux relatifs aux couples 532nm/80cm et 1064nm/40cm. Le calcul de la figure de diffraction pourrait donc être utilisé en vue d'obtenir le profil spatial à différentes longueurs d'onde et d'étendre ainsi la méthode de détermination de l'évolution de la fonction $E(m)$ à

l'ultraviolet. En utilisant une longueur d'onde de 266 nm, le calcul prédit un profil identique aux deux précédents en plaçant le diaphragme à 2 m de la flamme. On peut également utiliser un diaphragme de 0,5 mm de diamètre placé à 1 m de la flamme. Cette configuration semble plus judicieuse compte tenu de l'encombrement du dispositif expérimental. Avec une excitation à 355 nm, il faudrait placer le diaphragme de 1 mm à 1,5 m de la flamme ou le diaphragme de 0,5 mm à une distance de 75 cm de la flamme.

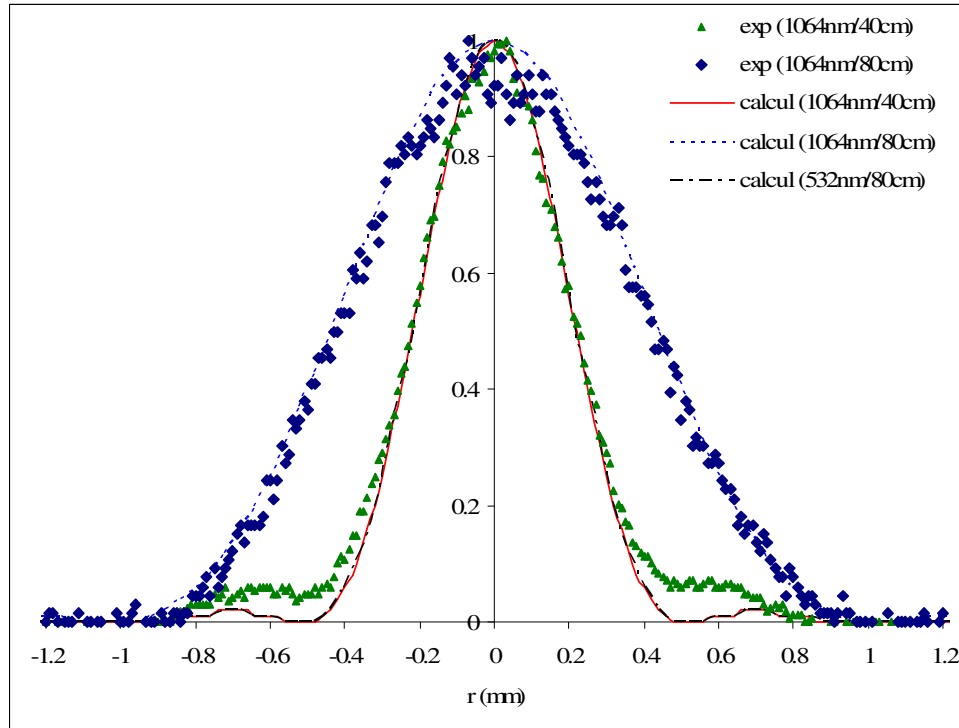


Figure A.5. Calcul des profils spatiaux du faisceau laser obtenus avec un diaphragme de 1 mm de diamètre

A2.3 Profil laser créneau

A2.3.1 Influence du diamètre du diaphragme

La figure A.6 présente l'influence de la largeur du diaphragme sur les profils laser avec une longueur d'onde de 1064 nm. On constate que la largeur du profil obtenu avec un diaphragme de 1,5 mm est supérieure à celui obtenu avec un diaphragme de 1 mm. Les valeurs des diamètres obtenus avec les deux diaphragmes sont reportées dans le tableau A.3, ainsi que les densités d'énergie laser correspondant à 1 mJ/pulse. Etant donnée la forme

créneau de profils obtenus, nous avons utilisé la largeur à mi-hauteur pour calculer les densités d'énergie laser.

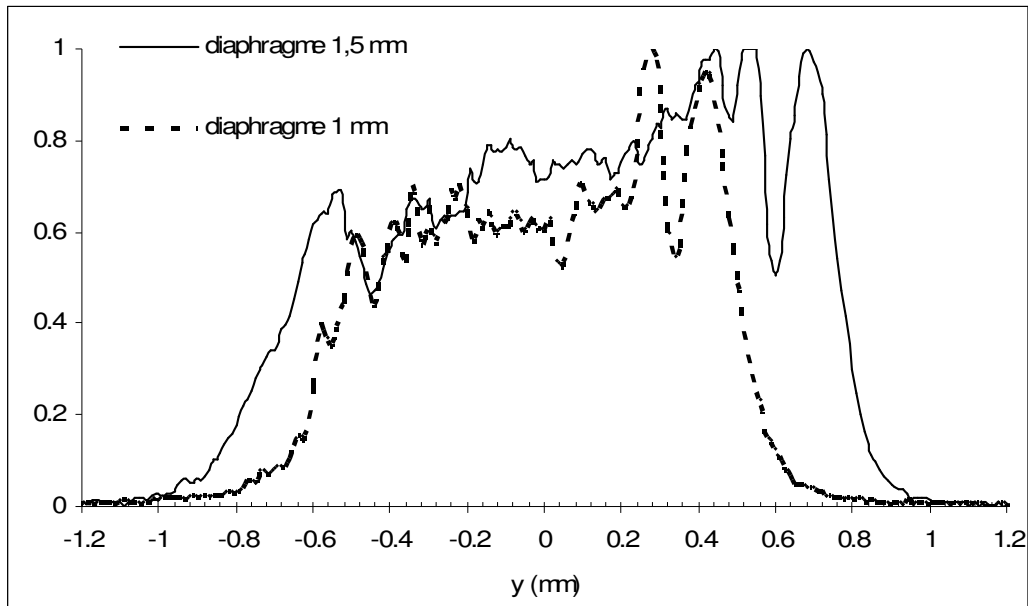


Figure A.6. Influence du diamètre du diaphragme sur les profils spatiaux lasers

Diamètre du diaphragme	1 mm	1,5 mm
Diamètre du faisceau à mi-hauteur	1,04 mm	1,43 mm
Section du faisceau à mi-hauteur	$8,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$	$16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$
Densité d'énergie pour 1 mJ/pulse	0,117 J/cm ²	0,062 J/cm ²

Tableau A.3. Section des faisceaux laser créneaux

A2.3.2 Influence de la longueur d'onde

La figure de diffraction permet d'obtenir des conditions expérimentales où les profils spatiaux sont strictement équivalents à 532 nm et 1064 nm. Cependant, il est nécessaire de déplacer le diaphragme ce qui est une contrainte expérimentale importante. En générant un profil créneau, il est possible d'obtenir des profils spatiaux équivalents aux deux longueurs d'onde sans faire varier la distance flamme-diaphragme (figure A.7). Le principe de cette mise en forme du faisceau est explicité au paragraphe III.4.1. Malheureusement, les profils spatiaux ne sont plus strictement équivalents contrairement à la mise en forme avec une figure

de diffraction. En effet, on observe dans ce cas des différences importantes au niveau du plateau du profil créneau. Ces inhomogénéités peuvent conduire à des variations de l'intensité du signal LII. Il est donc préférable d'utiliser une mise en forme avec une figure de diffraction où le calcul rend parfaitement compte de l'expérience en vue de déterminer l'évolution de la fonction $E(m)$ avec la longueur d'onde exposée au chapitre IV.

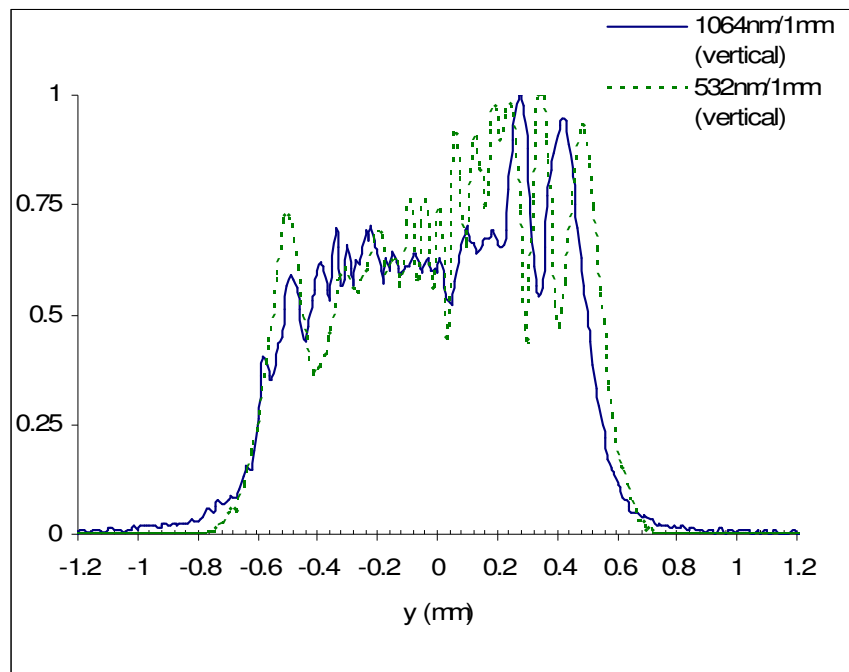


Figure A.7. Comparaison des profils créneaux obtenus à 532 nm et 1064 nm

Annexe A3: Images 2D de la LII : influence du délai

La figure A.8 présente la séquence d'images LII obtenues dans les configurations rétro-LII et à angle droit pour quatre délais d'ouverture différents (10 à 100 ns). Ces images sont exploitées dans la partie III.3. La largeur de la porte des caméras est fixée à 20 ns (G20) pour les deux détections.

- La première série (D10G20) correspond à une largeur de porte des caméras de 20 ns et à une ouverture de la porte des caméras 10 ns avant la racine du pulse laser de largeur temporelle 6 ns. Ces conditions correspondent donc à une détection pendant le passage du pulse laser.
- Pour la synchronisation D30G20, l'ouverture de la porte commence juste après le passage du pulse laser.
- Nous avons ensuite choisi deux délais pendant la phase de refroidissement des particules : 30 ns après le passage du pulse (D50G20) et 80 ns après le passage du pulse laser (D100G20).

Nous avons également utilisé des portes de 100 ns destinées à fournir une base de données expérimentale à H. Bladh en vue d'une modélisation des effets de bord dans le cadre du projet AEROTEST. Nous avons vérifié que l'intensité LII obtenue avec la porte de 100 ns correspond à la somme des intensités des signaux LII enregistrés avec une porte de 20 ns avec les délais reportés ci-dessus. La modélisation est exposée en annexe A4 et les premiers résultats ont été soumis en vue d'une publication [Bladh, 2006].

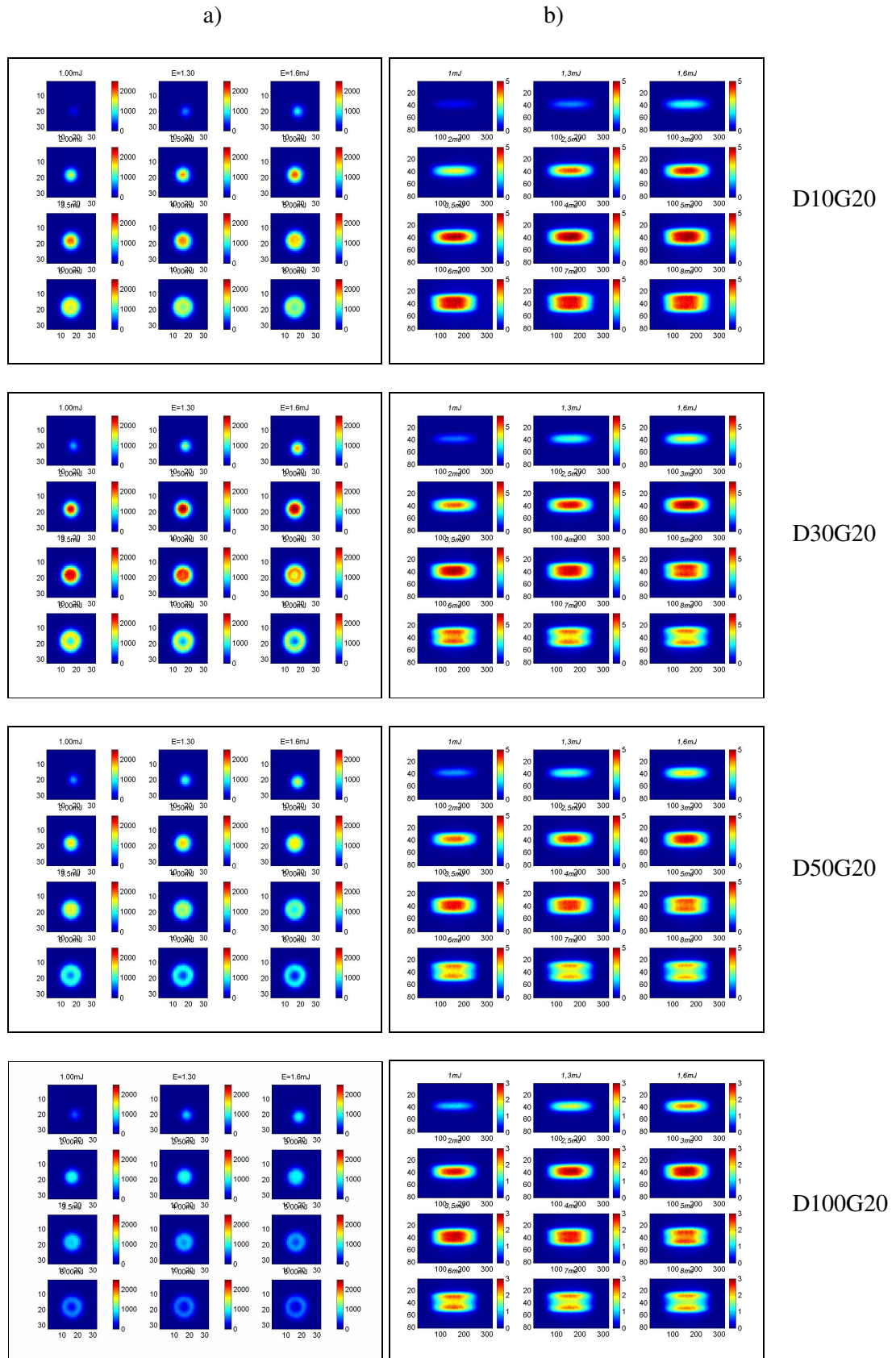


Figure A.8. Evolution des signaux LII avec l'énergie laser

a) rétro-LII b) angle droit

Annexe A4 : Modélisation des images LII

Les images d'incandescence obtenues dans les deux configurations d'analyse ont été modélisées par H. Bladh et P.E. Bengtsson (Université de Lund, Suède) dans le cadre d'une collaboration au sein d'un contrat européen (AEROTEST). La modélisation a été réalisée par H. Bladh et a donné lieu à une présentation au congrès européen sur la combustion en 2005 ([Bladh, 2005]).

A4.1 Paramètres du modèle

Le modèle utilisé est essentiellement basé sur celui développé par Melton [Melton, 1984]. Les bilans thermiques et massiques sont effectués sur une particule de suie isolée selon les équations A.15 et A.16.

Equation de bilan thermique :

$$\frac{\pi^2 E(m) d_p^3}{\lambda} q(t) - \frac{2k_a(T - T_g) \pi d_p^2}{d_p + G \lambda_{pm}} - \frac{\Delta H_v}{M_v} \pi d_p^2 \beta P_v(T) \sqrt{\frac{M_v}{2\pi RT}} + q_{rad} - \frac{1}{6} \pi d_p^3 \rho_{scs} \frac{dT}{dt} = 0 \quad (\text{Equation A.15})$$

Equation de bilan massique :

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{2} \rho \pi d_p^2 \frac{d(d_p)}{dt} = -\pi d_p^2 \beta P_v(T) \sqrt{\frac{M_v}{2\pi RT}} \quad (\text{Equation A.16})$$

Afin de générer les images LII, le profil de fraction volumique des suies obtenues avec la détection à 90° est injecté dans le modèle, ainsi que le profil spatial du faisceau laser. Nous considérons que le diamètre des particules est de 18 nm et que la fonction d'indice de réfraction vaut $E(m) = 0,26$ [Dalzell, 1969]. Le signal LII est intégré sur l'ensemble des longueurs d'onde et la réponse spectrale de la chaîne de détection est introduite dans le modèle. Les variations avec la température du coefficient de conduction (k_a), de la densité des suies (ρ_s), de la chaleur spécifique de la particule (C_p), et du facteur de transfert de chaleur (G) sont dérivées des données proposée par Michelsen [Michelsen, 2003].

A4.2 Résultats

Nous présentons en figure A.9 une comparaison entre les images LII expérimentales et modélisées pour les deux directions de détection. Les images expérimentales ont été obtenues sur un seul tir laser et l'ouverture de la porte des caméras CCD est de 100 ns. Les profils LII suivant le diamètre du faisceau laser (axe y) expérimentaux et modélisés sont représentés en figure A.10. On constate que la perte de signal LII au centre du faisceau laser est uniquement prédite par le modèle dans la configuration rétro car les images à 90° sont intégrées suivant la profondeur de champ des lentilles. L'élargissement du signal LII avec l'augmentation de la densité d'énergie laser est reproduit par le modèle dans les deux configurations d'analyse.

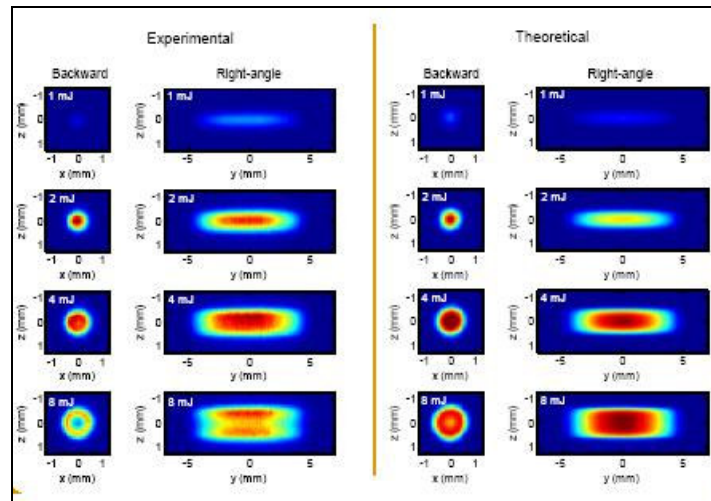


Figure A.9. Comparaison entre les images LII expérimentales et modélisées

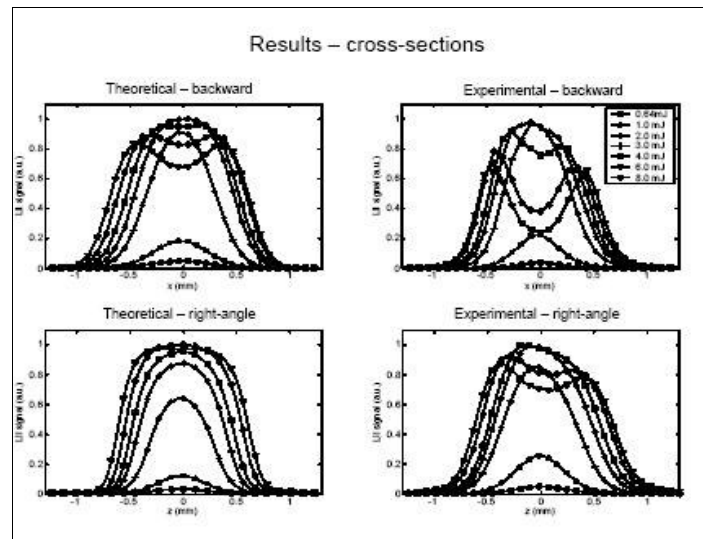


Figure A.10. Comparaison des profils LII expérimentaux et modélisés suivant les deux axes de détection

Les courbes d'énergie modélisées et expérimentales sont représentées en figure A.11 pour la configuration rétro. Un bon accord est obtenu entre les résultats expérimentaux et la modélisation en ce qui concerne la croissance du signal LII. Cependant, le modèle sous estime la décroissance du signal à haute énergie. La modélisation obtenue en appliquant la modélisation sur une particule isolée est également tracée. On remarque que la phase de croissance du signal LII est plus rapide après une densité d'énergie de 0,12 J/cm².

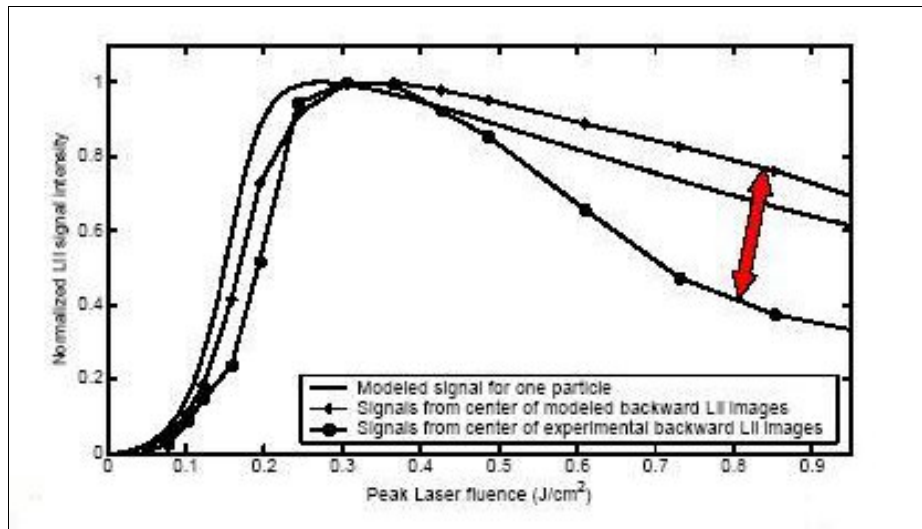


Figure A.11. Comparaison des courbes d'énergie modélisées et expérimentales

Globalement, les résultats de la modélisation sont satisfaisant à faible densité d'énergie mais la décroissance du signal liée à la sublimation des suies est mal reproduite aux fortes densités d'énergie. Michelsen a récemment mis en évidence que d'autres transferts de chaleur interviennent dans le processus LII (photodésorption, annealing...) [Michelsen, 2003]. L'introduction de ces différents transferts de valeur pourrait améliorer la modélisation de la décroissance du signal à haute énergie. Ces travaux sont actuellement en cours.

La modélisation des images LII a été obtenue en injectant dans le modèle le profil de fraction volumique expérimental et le profil spatial du faisceau laser. Cette modélisation est particulièrement importante pour valider la quantification de la fraction volumique de suies émises à l'échappement des moteurs effectuée en configuration rétro-LII. La quantification des effets de bord pourrait également permettre d'obtenir des informations sur la fonction d'indice de réfraction $E(m)$. En effet, on observe expérimentalement une différence entre le volume d'émission de la LII en fonction du combustible utilisé (méthane ou acétylène).

Annexe A5 : Construction des cartographies suies/HAP (matlab)

A5.1 Flamme diffusion de méthane

```

clear all

toto=xlsread('fichier carto CH4');
for i=1:562
    for j=2:76
        if or(toto(i,j)<0, isnan(toto(i,j))==1)
            toto(i,j)=0;
        end
    end
end
a=0;
for i=3:2:76
    a=a+1;
    LIF(:,a)=toto(:,i);
end

a=0;
for i=2:2:75
    a=a+1;
    LII(:,a)=toto(:,i);
end

pix_centre=290

for i=24:37

    grad=gradient(LII(260:350,i));
    [p,s]=polyfit((1:length(grad))',grad,1);
    indLII(i)=round(260+p(2)/(-p(1)));
    if or(isnan(indLII(i))==1, indLII(i)>350)
        indLII(i)=281;
    end

    decalage=(indLII(i)-pix_centre)

    if decalage>0;
        LII(:,i)=[LII(decalage+1:562,i);zeros(1,decalage)];
    end
    if decalage<0;
        LII(:,i)=[zeros(1,abs(decalage));LII(abs(decalage)+1:562,i)];
    end
end

%for i=1:length(LIF)
% LIF_liss(i,:)=interp(LIF(i,:),10);

```

```

% LII_liss(i,:)=interp(LII(i,:),10);

%end

for i=1:length(LIF)
    LIF_liss(i,:)=(smooth(1:size(LIF,2),LIF(i,:),10,'sgolay'));
    LII_liss(i,:)=(smooth(1:size(LII,2),LII(i,:),10,'sgolay'));
end

for i=1:size(LIF_liss,2)
    LIF_liss(:,i)=smooth(1:size(LIF_liss,1),LIF_liss(:,i),10,'sgolay');
end

LIF_liss=(LIF_liss/max(max(LIF_liss)));
LII_liss=(LII_liss/max(max(LII_liss)));

LIF=(LIF/max(max(LIF)));
LII=(LII/max(max(LII)));

figure(1)
%hold on
%subplot(2,2,1)
%imagesc(rot90(LIF))
%subplot(2,2,2)
%imagesc(rot90(LII))
%subplot(2,2,1)

% echelle 1 pix = 44 micron
% d'où 5mm = 113 pix

x_1=fliplr([281:-113:0]);
x_2=[281:113:562];
x_=[round(x_1) round(x_2(1,2:3))];
surf((LIF_liss)*1.6e-2)
colorbar
shading interp;view(-90,90);
axis ij
axis tight
colorbar
set(gca,'ytick',x_,'yticklabel',[-2 -1 0 1 2]);

figure(2)

surf((LII_liss)*256)
colorbar
shading interp;view(-90,90);
axis ij
axis tight
colorbar
set(gca,'ytick',x_,'yticklabel',[-2 -1 0 1 2]);

```

```
figure(3);
hold on;
surf((LII_liss))
shading interp;view(-90,90)
surf((LIF_liss))
shading interp;view(-90,90);
axis ij
axis tight
colorbar
set(gca,'ytick',x_,'yticklabel',[-2 -1 0 1 2]);
```

```
break
```

```
figure(1)
hold on
subplot(2,2,1)
imagesc(rot90(LIF))
subplot(2,2,2)
imagesc(rot90(LII))
subplot(2,2,3)
imagesc((rot90(LIF_liss)))
subplot(2,2,4)
imagesc(rot90((LII_liss)))
```

```
figure(2);
hold on;
surf((LII_liss))
shading interp;view(-90,90)
surf((LIF_liss))
shading interp;view(-90,90);
```

```
figure(3);
hold on;
surf((LII))
colorbar
shading interp;view(-90,90)
surf((LIF))
shading interp;view(-90,90);
```

A5.2 Flamme de prémélange acetylene/air

```

clear all

toto=xlsread('carto35');
%for i=1:size(toto,1)
% for j=1:size(toto,2)
%   if or(toto(i,j)<0, isnan(toto(i,j)))==1)
%       toto(i,j)=0;
%   end
% end
%end

a=0;
for i=3:2:size(toto,2)
    a=a+1;
    LIF(:,a)=toto(:,i);
end

a=0;
for i=2:2:size(toto,2)-1
    a=a+1;
    LII(:,a)=toto(:,i);
end

%pix_centre=294

%for i=24:38

% grad=gradient(LII(260:350,i));
% [p,s]=polyfit((1:length(grad))',grad,1);
% indLII(i)=round(260+p(2)/(-p(1)));
% if or(isnan(indLII(i))==1, indLII(i)>350)
%     indLII(i)=281;
% end

% decalage=(indLII(i)-pix_centre)

% if decalage>0;
%     LII(:,i)=[LII(decalage+1:520,i);zeros(1,decalage)'];
% end
% if decalage<0;
%     LII(:,i)=[zeros(1,abs(decalage))';LII(abs(decalage)+1:562,i)];
% end
%end

%pts=input('Nb pts = ')
%if length(pts)==0
    pts=60
%end

```

```

for i=1:length(LIF)
% [P,s]=polyfit(1:size(LIF,2),LIF(i,:),4);
% LIF_liss(i,:)=polyval(P,1:size(LIF,2));

LIF_liss(i,:)=(smooth(1:size(LIF,2),LIF(i,:),pts,'sgolay'))';
end

for i=1:length(LII)
% [P,s]=polyfit(1:size(LII,2),LII(i,:),4);
% LII_liss(i,:)=polyval(P,1:size(LII,2));
LII_liss(i,:)=(smooth(1:size(LII,2),LII(i,:),pts,'sgolay'))';
end

%*****

for i=1:size(LIF_liss,2)

LIF_liss(:,i)=smooth(1:size(LIF_liss,1),LIF_liss(:,i),pts,'sgolay');
end

%[p s]=polyfit([1:472],LIF(:,10)',31);plot(LIF(:,10));plot(polyval(p,1:472));

% *****

LIF_liss=(LIF_liss/max(max(LIF_liss)));
LII_liss=(LII_liss/max(max(LII_liss)));

LIF=(LIF/max(max(LIF)));
LII=(LII/max(max(LII)));

% echelle 1 pix = 44 micron
% d'où 5mm = 113 pix

x_1=fliplr([281:-113:0]);
x_2=[281:113:562];
x_=[round(x_1) round(x_2(1,2:3))];

figure(1)
surf((LIF_liss)*2.6e-2)
colorbar
shading interp;view(-90,90);
axis ij
axis tight
colorbar
set(gca,'ytick',x_,'yticklabel',[-2 -1 0 1 2]);

```

```
figure(2)
surf((LII_liss)*447)
colorbar
shading interp;view(-90,90);
axis ij
axis tight
colorbar
set(gca,'ytick',x_,'yticklabel',[-2 -1 0 1 2]);
```

```
figure(3);
hold on;
surf((LII_liss))
shading interp;view(-90,90)
surf((LIF_liss))
shading interp;view(-90,90);
axis ij
axis tight
colorbar
set(gca,'ytick',x_,'yticklabel',[-2 -1 0 1 2]);
```