



HAL
open science

Détection du kérosène par imagerie de fluorescence induite par laser, pour application sur foyer aéronautique

Philippe Baranger

► **To cite this version:**

Philippe Baranger. Détection du kérosène par imagerie de fluorescence induite par laser, pour application sur foyer aéronautique. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT : . tel-00009189

HAL Id: tel-00009189

<https://theses.hal.science/tel-00009189>

Submitted on 5 May 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : 7641

**UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée

pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

Spécialité : Chimie-Physique

PAR

Philippe BARANGER

SUJET : Détection du kérosène par imagerie de fluorescence induite par laser, pour application sur foyer aéronautique

Soutenue le 05 octobre 2004 devant la commission d'examen

M^{me}. Dolorès GAUYACQ

Directrice de thèse

M. Christian BOULET

Président du jury

M. Stéphane CUEILLE

M. Frédéric GRISCH

M. Fabrice LEMOINE

Rapporteur

M. Juan-Carlos ROLON

Rapporteur

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	VII
INTRODUCTION	1
1. LA METROLOGIE OPTIQUE APPLIQUEE AU KEROSENE	5
1.1. Utilisation de la PLIF comme métrologie optique	5
1.1.1. Exigences des mesures	5
1.1.2. L'optique : la seule réponse possible à nos besoins	6
1.1.3. Méthodes d'indice	7
1.1.4. Méthodes par émission propre	7
1.1.5. Les techniques lasers	8
1.1.5.1. <i>La diffusion Raman anti-Stokes cohérente et le mélange dégénéré à quatre ondes</i>	8
1.1.5.2. <i>Les diffusions Rayleigh, Mie et Raman spontanée</i>	9
1.1.5.3. <i>La fluorescence induite par laser</i>	10
1.2. La métrologie optique sur un combustible	12
1.2.1. Quelques techniques de mesure	12
1.2.2. Application de la PLIF UV aux moteurs à combustion interne	13
1.2.2.1. <i>La LIF à deux couleurs pour la mesure de température</i>	13
1.2.2.2. <i>LIF sur deux traceurs ayant des taux de vaporisation différents</i>	13
1.2.2.3. <i>Application de la LIEF pour étudier un mélange diphasique</i>	14
1.2.3. Métrologie optique dans les moteurs aéronautiques.	15
1.3. Le kérosène et ses constituants	18
1.3.1. Le kérosène	18
1.3.2. Composition du Jet A1	19
1.3.3. La fluorescence du Jet A1	21
1.4. La spectroscopie des molécules aromatiques	22

1.4.1. Généralités	22
1.4.2. Les niveaux d'énergie des aromatiques	22
1.4.2.1. Les états électroniques de la molécule	22
1.4.2.2. Généralités sur les niveaux vibrationnels de la molécule	23
1.4.2.3. Rappel sur les populations des états	24
1.4.3. Les processus photophysiques	24
1.4.4. L'absorption	26
1.4.5. Dynamique de désexcitation	28
1.4.5.1. Préparation de l'état excité	28
1.4.5.2. Les relaxations non radiatives iso-énergétiques (k_{NR})	29
1.4.5.3. L'influence des collisions	30
1.4.5.4. La fluorescence	35
1.5. Propriétés photophysiques des corps purs	37
1.5.1. Domaines spectraux d'absorption et d'émission	37
1.5.2. Les aromatiques monocycliques (1,2,4-triméthylbenzène)	38
1.5.3. Le naphthalène	40
1.5.3.1. Les états électroniques du naphthalène	40
1.5.3.2. Les vibrations du naphthalène	41
1.5.3.3. Les processus photophysiques	42
1.5.4. Le 1-méthyl-naphthalène	48
1.5.5. Le 1,3-diméthyl-naphthalène	50
1.5.6. Bilan des comportements spectraux attendus des aromatiques	50
1.5.6.1. L'absorption	50
1.5.6.2. La fluorescence	51
1.5.6.3. Sensibilité au quenching par l'oxygène	51
1.5.6.4. Tableau récapitulatif des données physiques attendues sur tous les aromatiques	51
2. EXPERIENCES SPECTROSCOPIQUES EN CUVE ET EN JET CHAUD	53
2.1. Contrôle des grandeurs physiques et conditions de mesures	53
2.1.1. Les lasers d'excitation	53
2.1.1.1. Les longueurs d'ondes disponibles	53
2.1.1.2. Contrôle de l'énergie d'excitation	54
2.1.1.3. Précautions sur le laser	55
2.1.2. La détection	55
2.1.2.1. Domaine spectral de détection	55
2.1.2.2. Optique de collection	56
2.1.2.3. Le spectrographe	56

2.1.2.4. <i>La caméra de détection</i>	57
2.1.2.5. <i>Reconstruction des spectres</i>	59
2.1.3. Composition des mélanges étudiés	62
2.1.4. Le contrôle des concentrations	62
2.1.5. Contrôle de la température	64
2.1.6. Contrôle de la pression	64
2.1.7. Précision de la mesure de fluorescence	64
2.1.7.1. <i>L'intensité des spectres</i>	65
2.1.7.2. <i>Déformation du profil spectral</i>	65
2.1.7.3. <i>Choix de présentation des mesures de fluorescence</i>	65
2.2. Réalisations expérimentales en cuve et en Jet chaud	66
2.2.1. Le montage en cuve	66
2.2.1.1. <i>Les hublots</i>	66
2.2.1.2. <i>Le gaz de dilution</i>	67
2.2.1.3. <i>L'absorption : une mesure spécifique à la cellule d'essai</i>	67
2.2.1.4. <i>Conditions spécifiques à la mesure de fluorescence en cellule d'essai</i>	68
2.2.2. Le montage en jet chaud	69
2.2.2.1. <i>Le jet chaud</i>	69
2.2.2.2. <i>Conditions spécifiques à la mesure en jet</i>	69
2.3. Mesures d'absorption	71
2.3.1. Mesures d'absorption en fonction de la température	71
2.3.2. Prise en compte de l'absorption dans les autres mesures	72
2.4. La fluorescence du kérosène	73
2.4.1. Influence de la longueur d'onde d'excitation	73
2.4.2. Comportement thermique du spectre de fluorescence du kérosène	74
2.4.3. Comportement en présence d'oxygène	75
2.4.4. Comportement en pression	78
2.4.4.1. <i>Mesures en pression dans l'azote</i>	78
2.4.4.2. <i>Mesures en pression dans l'air</i>	79
2.4.5. Différences de fluorescence en fonction de la provenance du Jet A1	81
2.5. La fluorescence des mono-aromatiques	83
2.5.1. Le choix du 1,2,4-triméthylbenzène	83
2.5.2. Evolution thermique de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène	83
2.5.3. Evolution spectrale en fonction de la fraction molaire d'oxygène	85
2.5.4. Comportement du 1,2,4-triméthylbenzène en pression	86
2.5.4.1. <i>Mesures en pression dans l'azote</i>	86

2.5.4.2. <i>Mesures en pression dans l'air</i>	88
2.5.5. Les autres mono-aromatiques	89
2.5.6. Bilan des mesures sur les mono-aromatiques	90
2.6. La fluorescence des naphthalènes	91
2.6.1. Le choix des molécules di-aromatiques	91
2.6.2. Evolution thermique de la fluorescence des naphthalènes	91
2.6.3. Comportement spectral des naphthalènes en fonction de x_{O_2}	93
2.6.4. Comportement des spectres des naphthalènes en pression	97
2.6.4.1. <i>Evolution en pression de la fluorescence des naphthalènes dans l'azote</i>	97
2.6.4.2. <i>Evolution en pression de la fluorescence des naphthalènes dans l'air</i>	99
2.6.5. Bilan des mesures sur les naphthalènes	100
2.7. Le mélange d'aromatiques	102
2.7.1. Le mélange réel	102
2.7.1.1. <i>Le choix du mélange</i>	102
2.7.1.2. <i>Le mélange en fonction de la fraction molaire d'oxygène</i>	104
2.7.1.3. <i>Le mélange en fonction de la pression</i>	105
2.7.2. Le mélange numérique	107
2.7.2.1. <i>Comparaison en température</i>	107
2.7.2.2. <i>Comportement en pression, dans l'azote</i>	107
2.7.2.3. <i>Comportement en pression dans l'air</i>	108
2.7.2.4. <i>Comparaison en fonction de la fraction molaire d'oxygène</i>	109
2.7.3. Conclusion sur l'identification des espèces fluorescentes du kérosène	110
3. ANALYSE DES MESURES SPECTROSCOPIQUES ET STRATEGIES DE DIAGNOSTIC OPTIQUE	113
3.1. Comportements généraux des aromatiques	113
3.1.1. Comportement thermique de l'absorption à 266 nm	113
3.1.2. Thermalisation des molécules	114
3.1.3. Profils des spectres de fluorescence	114
3.1.4. Evolution thermique des spectres de fluorescence	115
3.1.5. <i>Le quenching par l'oxygène</i>	115
3.1.6. Rendements de fluorescence	117
3.2. Particularités spectrales des molécules	118
3.2.1. Le 1,2,4-triméthylbenzène	118
3.2.1.1. <i>L'absorption en fonction de la température</i>	118
3.2.1.2. <i>Rendement de fluorescence</i>	119

3.2.1.3. <i>Le quenching par l'oxygène</i>	119
3.2.2. Le naphthalène	120
3.2.2.1. <i>L'absorption</i>	120
3.2.2.2. <i>Rendement de fluorescence</i>	120
3.2.2.3. <i>Spectre de fluorescence</i>	120
3.2.2.4. <i>Le quenching par l'oxygène</i>	121
3.2.3. Le 1-méthyl-naphthalène	122
3.2.4. Le 1,3-diméthyl-naphthalène	122
3.3. Simulation analytique des émissions des corps purs	123
3.3.1. Le 1,2,4-triméthylbenzène	123
3.3.2. Le naphthalène	124
3.3.3. Le 1-méthyl-naphthalène et le 1,3-diméthyl-naphthalène	126
3.4. Validation de la description analytique des aromatiques	127
3.4.1. Comparaisons spectrales en température	127
3.4.2. Comparaison des spectres en fonction de X_{O_2}	128
3.5. Résolution du problème inverse : le diagnostic optique	131
3.5.1. Stratégie de mesure	131
3.5.1.1. <i>Comportements et profils spectraux</i>	131
3.5.1.2. <i>Résolution du système à 2 ou 3 paramètres physiques</i>	132
3.5.2. Choix de filtres pour une mesure à 3 inconnues	133
3.5.2.1. <i>Les trois systèmes de détection</i>	133
3.5.2.2. <i>Approche pratique du filtrage</i>	134
3.5.3. Méthode de mesure et d'analyse pour l'obtention des 3 paramètres	135
3.5.3.1. <i>Dispositif de mesure par PLIF</i>	135
3.5.3.2. <i>Résultat d'une mesure de fluorescence</i>	136
3.5.3.3. <i>Les abaques T_n</i>	136
3.5.3.4. <i>Protocole d'analyse des images de fluorescence</i>	138
3.5.3.5. <i>Limitations propres à la méthode d'analyse</i>	139
3.6. Ecoulement d'air chaud ensemencé en kérosène	141
3.6.1. Dispositif d'imagerie en jet chaud	141
3.6.1.1. <i>Excitation laser</i>	142
3.6.1.2. <i>Système de détection</i>	142
3.6.1.3. <i>Le dispositif optique</i>	142
3.6.1.4. <i>Contrôle de l'excitation et de la détection</i>	143
3.6.2. Protocole de traitement des images	144
3.6.2.1. <i>De la mesure brute à l'image de fluorescence exploitable</i>	144

3.6.2.2. <i>La fluorescence en fonction de la concentration en kérosène et de la température</i>	145
3.6.2.3. <i>Détermination du champ partiel de température sur une image moyenne</i>	147
3.6.2.4. <i>Détermination du champ de concentration en kérosène</i>	150
3.6.2.5. <i>Mesures instantanées</i>	150
3.6.2.6. <i>Limitations de la méthode de mesure</i>	153
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	155
4.1. Mesures de fluorescence sur le kérosène et les aromatiques	155
4.2. Détermination de lois de fluorescence pour le kérosène	157
4.3. Application à la mesure de concentration	157
4.4. Perspectives sur l'analyse spectroscopique en phase gazeuse	158
4.5. Perspectives sur le diagnostic optique en milieu diphasique	159
ANNEXES	163
A. Quelques données physiques sur les produits de l'étude	163
A.1. Sécurité d'utilisation	163
A.2. Le kérosène	163
A.3. Les molécules hydrocarbonées pures	164
B. Calcul numérique des densités de niveaux vibrationnels	166
B.1. Les densités de niveaux vibrationnels	166
B.2. Fréquences fondamentales connues des modes de vibration	167
B.2.1. <i>L'état S_0 du 1,2,4-triméthylbenzène</i>	167
B.2.2. <i>L'état S_0 du naphthalène</i>	168
B.2.3. <i>L'état S_1 du naphthalène</i>	169
C. Lois de fluorescence des molécules di-aromatiques	171
C.1. Le naphthalène	171
C.2. Le 1-méthylnaphthalène	172
C.3. Le 1,3-diméthylnaphthalène	172
BIBLIOGRAPHIE	175

REMERCIEMENTS

Je remercie Pierre Touboul de m'avoir permis d'accomplir cette thèse à l'ONERA, au sein du DMPH. Je remercie Emmanuel Rosencher pour son aura sur les doctorants de notre unité. Je souhaite également remercier l'ensemble des permanents du DOP pour tous leurs petits conseils, tant amicaux que scientifiques. Je remercie de tout cœur Brigitte Attal-Trétout qui dirige notre Unité, elle est toujours pleine d'attentions pour nous et sait nous faire profiter de ses connaissances et de son expérience.

Je tiens à remercier Fabrice Lemoine et Juan-Carlos Rolon qui ont accepté de lire ce manuscrit et de faire partie de mon jury. Je remercie également Stéphane Cueille d'avoir accepté de faire partie de mon jury, ainsi que Christian Boulet de l'avoir présidé.

Je remercie chaleureusement Frédéric Grisch qui a cru en cette thèse, m'a transmis sa conviction et a su me guider tout au long de ces trois années. Je le remercie en particulier pour avoir su me remotiver aux heures sombres de la thèse quand telle ou telle expérience semblait prendre plaisir à vouloir échouer. Je remercie également Dolorès Gauyacq qui a dirigé cette thèse, elle s'est toujours montrée d'un enthousiasme communicatif au long de ces années.

Toute ma gratitude va à Gilles Bruneaux de l'Institut Français du Pétrole pour avoir réalisé une analyse chimique de notre kérosène. Je remercie également Mickael Sicard du DEFA pour m'avoir (patiemment) guidé dans la découverte d'un domaine que j'imaginai comme obscur : la chimie.

Je remercie bien sûr toutes les personnes du bâtiment S pour leur indulgence lorsque j'étais en quête de matériel, de gaz, de kérosène... Je n'oublierais pas non plus Michel Ory et Jean-Pierre Faleni qui ont arrondi bien des angles pour me faciliter la tâche.

Je remercie de tout cœur l'ensemble des doctorants, qui sont devenus peu à peu des amis et avec lesquels la vie de tous les jours a été un plaisir. Je ne pense pas, dans la suite de ma carrière, pouvoir retrouver une telle ambiance, en même temps pleine d'idées scientifiques et de partage d'opinions et d'attentions. Je remercie particulièrement Mikael Orain pour son aide inestimable dans mes expériences, dans le bruit, à la lumière du laser et avec une bonne odeur de kérosène.

Bien sûr, sans Céline cette thèse n'aurait pas eu de sens, sa présence et son attention au quotidien furent les garants de la réussite de cette entreprise. Un grand merci à nos parents pour leur soutien tout au long de ces années (deux thésards, il faut les supporter).

INTRODUCTION

L'un des objectifs majeurs requis pour la génération de nouveaux foyers de combustion aéronautiques concerne la réduction des polluants de type NO_x (oxydes d'azote), afin de respecter les niveaux réglementaires imposés par la communauté européenne. En effet, ce contrôle des émissions de NO_x dans l'atmosphère est important en regard de ses effets sur la génération de produits oxydants dans l'environnement urbain, sur la production de pluies acides dans la troposphère et sur la destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère.

Les foyers aéronautiques présentant les caractéristiques nécessaires à des émissions réduites de NO_x reposent sur plusieurs nouveaux concepts tels que le RQL (*Rich-burn, Quick-burn/Lean-burn*) et le LPP (*Lean-premixed-prevaporized*) [Lefebvre 99]. Toutes ces solutions sont basées sur une amélioration des procédés d'injection de carburant liquide et de mélange dans la chambre de combustion, afin de minimiser les émissions de polluants en sortie de foyer. La validation de ces solutions expérimentales passe par une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors des phases d'injection et de mélange. Il n'y a pas actuellement d'outil de modélisation suffisamment élaboré pour pouvoir se passer de validation expérimentale. Cela demande donc des outils de mesures susceptibles de caractériser qualitativement et quantitativement les processus d'injection et de mélange. La vaporisation du kérosène est un phénomène majeur dans ces processus, il est donc important de définir une métrologie adaptée à l'étude de la phase vapeur du kérosène.

Depuis sa création, l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA) se donne les moyens de mettre en œuvre des techniques de mesure fines ainsi que de puissants moyens de simulation afin de mieux comprendre et exploiter les phénomènes physiques liés au domaine aérospatial. Il entre donc dans la mission de l'ONERA de mettre en place une métrologie efficace sur les procédés d'injection et de mélange dans un foyer aéronautique.

Afin de mettre au point cette métrologie, il est nécessaire d'évaluer les exigences de telles mesures. Elles doivent être non-intrusives et permettre d'acquérir la plus grande quantité d'informations en un temps donné. Cela implique la réalisation de mesures instantanées possédant une grande résolution spatiale. A cela, il faut ajouter la possibilité de sonder instantanément un champ aussi large

que possible. Un moyen d'y parvenir consiste à utiliser des diagnostics optiques non intrusifs présentant une grande résolution spatiale et temporelle. En particulier, les techniques d'imagerie par laser développées depuis de nombreuses années se sont avérées être extrêmement utiles à l'étude de la dynamique des fluides et de la combustion. L'imagerie de fluorescence induite par laser (PLIF – *Planar Laser-Induced Fluorescence*), la diffusion de Mie, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman spontanée ont démontré leurs avantages respectifs dans de nombreux types d'écoulements [Hanson 86]. Elles permettent d'obtenir des informations qualitatives et quelquefois quantitatives sur les paramètres physiques tels que la température, les concentrations d'espèces et cela avec une bonne résolution spatiale et temporelle. Finalement, ces techniques permettent d'analyser les structures turbulentes d'un écoulement réactif. La PLIF est considérée comme la technique de mesure la plus adaptée car elle permet d'obtenir des mesures de concentration d'espèces, de température, de densité et de vitesse.

L'objet de la présente étude est de déterminer les possibilités d'une mesure par PLIF de la répartition de vapeur de kérosène permettant de visualiser quantitativement les champs de concentrations instantanées du carburant vaporisé en sortie d'injecteur.

Le premier chapitre de cette étude permet, dans un premier temps, de démontrer l'intérêt de la PLIF comme voie de recherche pour effectuer des mesures bi-dimensionnelles de concentration de carburant. Cette justification passe, d'une part, par la comparaison des possibilités intrinsèques de la PLIF avec celles des autres techniques de mesures. D'autre part, les mesures sur la phase vapeur d'un carburant posent des difficultés particulières qui rendent essentielle une analyse de l'état de l'art dans la métrologie optique sur les combustibles. Cette analyse est l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

Pour réaliser des mesures de PLIF en phase vapeur, il est nécessaire de connaître les molécules susceptibles d'émettre une fluorescence adaptée (excitation UV, détection UV ou visible). Dans le cas de foyers aéronautiques de type RQL ou LPP, le carburant utilisé est le kérosène liquide qui, par sa composition chimique, est un mélange de plusieurs composants hydrocarbonés appartenant à quatre classes principales : les paraffines, les oléfines, les naphènes et les aromatiques. Ce composé chimique étant très complexe (plus de mille composants), il nous appartient de sélectionner quelques molécules jugées représentatives en terme de fluorescence. Cette préoccupation est au cœur de la troisième partie de ce chapitre. Enfin, une synthèse des propriétés photophysiques des molécules retenues pour l'étude (1,2,4-triméthylbenzène, naphalène, 1-méthyl-naphalène et 1,3-diméthyl-naphalène) vient clore le premier chapitre.

Le deuxième chapitre, expérimental, fournit des mesures spectroscopiques réalisées sur le kérosène dans sa globalité ou sur les corps purs définis au chapitre précédent. Ces mesures sont réalisées en phase gazeuse, pour des températures allant de 440 à 670 K, des pressions allant jusqu'à

7 bar dans certaines configurations et enfin une présence d'oxygène allant graduellement de l'azote pur à l'air.

Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer les familles d'espèces responsables de la fluorescence du kérosène. En outre, un mélange des quatre espèces aromatiques, en proportion choisie, montre une fluorescence similaire à celle du kérosène de cette étude. Ce chapitre expérimental permet donc l'identification d'un ensemble de molécules qui représente le kérosène en terme de réponse optique.

Le troisième chapitre est une compilation et une interprétation des résultats du chapitre précédent, suivie d'une méthode de simulation des spectres de fluorescence du kérosène vapeur. Les conditions (thermodynamiques) de travail sont les mêmes que dans le chapitre précédent. Cela conduit naturellement à ébaucher des méthodes de diagnostic optique sur la détection de vapeur de kérosène. Ce diagnostic permet théoriquement de mesurer des champs de température et de concentration locale en phase vapeur de kérosène et en teneur d'oxygène.

Enfin, ce dernier chapitre se clôt sur une application de la PLIF à un jet kérosène/air non réactif où est démontrée la possibilité de mesurer les champs de température et de concentration en phase vapeur de kérosène.

CHAPITRE 1

1. La métrologie optique appliquée au kérosène

De manière générale, la métrologie est « la science de la mesure », consistant à adapter un moyen (technologique) de mesure à la quête d'informations quantitatives ou qualitatives. De manière complémentaire, le diagnostic utilise la mesure pour porter un jugement sur un état de fait. En sciences physiques, les états que l'on souhaite sonder et sur lesquels on porte un jugement sont des états de la matière, souvent traduisibles en grandeurs physiques telles que la pression, la température, la composition... En pratique, le jugement (diagnostic) et la méthode de mesure sont intimement liés, ce qui permet habituellement de confondre la métrologie et le diagnostic.

1.1. Utilisation de la PLIF comme métrologie optique

La métrologie du dosage de carburants impose certaines contraintes, en particulier si l'on souhaite réaliser des mesures dans des foyers de combustion. Il est nécessaire d'évaluer à l'avance ces contraintes pour déterminer ensuite les solutions expérimentales adaptées à cette métrologie. Dans cette étude, la métrologie recherchée s'applique à la vapeur de kérosène, dans les conditions d'un foyer aéronautique, c'est-à-dire un écoulement diphasique (nuage de gouttelettes) ayant une température supérieure à 800 K et une pression atteignant 30 bar. Bien que les conditions expérimentales réelles de cette étude ne soient pas aussi extrêmes, les contraintes restent similaires, liées à la nature du diagnostic optique.

1.1.1. Exigences des mesures

Les mesures sur la phase vapeur du kérosène imposent deux types de contraintes : les premières sont liées à la mesure sur un combustible dans des conditions environnementales particulières alors que les secondes sont liées aux propriétés du carburant. Ce second point sera abordé dans la suite du chapitre (paragraphe 1.3). Dans un premier temps, on va s'intéresser aux exigences d'une mesure sur la phase vapeur d'un combustible.

La première contrainte est le caractère non intrusif de la mesure : il n'est pas souhaitable de modifier le milieu pendant le sondage. C'est un point crucial si l'on souhaite réaliser des mesures in situ.

Ensuite, il apparaît nécessaire que ces mesures possèdent une bonne résolution dans le domaine temporel et/ou dans l'espace. Une bonne résolution dans le temps signifie que les temps caractéristiques d'évolution du milieu sont plus grands que le temps de la mesure. On peut ainsi parler de mesures instantanées. La résolution spatiale peut être considérée comme adaptée lorsque la dimension de la zone sondée est plus petite que les dimensions d'évolution spatiale du milieu (structures de mélange par exemple) : il n'y a alors pas de moyenne spatiale de l'information et on peut alors parler de mesures ponctuelles.

Il est également souhaitable que ces mesures résolues dans le temps et dans l'espace soient réalisées avec un bon taux de répétition. Dans le domaine temporel, on parle alors de cadence de la mesure, sachant qu'idéalement cette cadence doit être suffisamment élevée pour que l'évolution du milieu puisse paraître continue. Dans l'espace, il s'agit du nombre de mesures ponctuelles réalisées en même temps et surtout de leurs proximités spatiales : il faut que ces mesures ponctuelles soient suffisamment voisines pour que le milieu paraisse spatialement continu. De ce point de vue, il existe trois types de mesures possibles : les mesures ponctuelles, les mesures bi-dimensionnelles (mesures dans un plan de l'espace) et éventuellement tri-dimensionnelles. Ces dernières sont rares et correspondent plus généralement à des mesures bi-dimensionnelles effectuées dans des plans plus ou moins proches les uns des autres. Dans le cadre de cette étude, ce sont les mesures bi-dimensionnelles qui sont utilisées.

A cela, il faut bien sûr ajouter la taille totale de la fenêtre d'acquisition. Dans le cadre temporel, il s'agit de la durée totale d'acquisition. Dans cette étude, elle est toujours ajustée pour obtenir un rapport signal à bruit satisfaisant. D'un point de vue spatial, il s'agit de la taille du plan exploré. En général, il faut effectuer un compromis entre la résolution et la dimension de la mesure.

Enfin, ces mesures doivent posséder une détectivité suffisante permettant de sonder des espèces à l'état de trace, ainsi qu'une grande dynamique (détection non déformée de forts signaux).

Un dernier point à prendre en compte est le milieu sur lequel est réalisée la mesure : si l'on souhaite étudier les propriétés d'un ou de plusieurs constituants, ce qui est le cas dans l'analyse des carburants multi-composants comme le kérosène, il est nécessaire que la mesure soit sélective. Cela signifie que les propriétés mesurées doivent être représentatives des constituants que l'on souhaite sonder.

La méthode de mesure recherchée doit donc répondre au mieux à tous les critères cités précédemment pour être considérée comme adaptée.

1.1.2.L'optique : la seule réponse possible à nos besoins

Les moyens de diagnostic dits « classiques » consistent en l'introduction de sondes mécaniques pour mesurer certains paramètres physiques. On peut citer, par exemple, l'utilisation de thermo-

couples pour la mesure de température, ou encore, de capteurs de vitesse par tube de Pitot. Ces méthodes trouvent leurs limites dans le caractère intrusif de la mesure ([Eckbreth 88], [Kohse 02]). En effet, l'introduction d'une sonde mécanique dans le milieu à étudier perturbe celui-ci dans des proportions toujours difficiles à évaluer, rendant délicate une validité de la mesure. A contrario, le caractère immatériel de la lumière permet d'interagir de manière très limitée avec le milieu à étudier, garantissant ainsi un caractère non-intrusif à la mesure. Ce sont ces interactions qui sont utilisées en diagnostic optique pour mesurer des grandeurs physiques.

Les diagnostics optiques sont les seules techniques de mesure susceptibles de permettre des mesures potentiellement non intrusives, instantanées, bi-dimensionnelles et sélectives. Les paragraphes suivants ont pour ambition de montrer quelles sont les possibilités des mesures optiques ainsi que leurs limites. Pour réaliser des mesures optiques satisfaisant aux exigences énoncées au paragraphe précédent, il existe de nombreuses méthodes, plus ou moins quantitatives en fonction de leur complexité expérimentale. Il est possible de les classer succinctement en trois catégories : les méthodes d'indice, d'émission propre ou laser.

1.1.3.Méthodes d'indice

Il s'agit pour la plupart des mesures interférométriques utilisant le déphasage de la lumière parcourant un milieu. Ce déphasage de l'onde lumineuse est généré par l'indice optique du milieu, différent selon la composition de ce milieu, mais aussi selon des grandeurs physiques macroscopiques telles que la température ou la pression. Ces méthodes d'imagerie sont simples à mettre en œuvre et fournissent, de part leur nature, des figures d'interférences. Elles permettent d'obtenir des informations résolues dans le temps et parfois dans l'espace. Cependant, ces méthodes d'imageries permettent essentiellement des caractérisations qualitatives du fait de leur manque de sensibilité et de la difficulté à remonter aux paramètres physiques tels que la température ou la concentration d'une ou plusieurs espèces ([Boutier 85]).

1.1.4.Méthodes par émission propre

Les méthodes par émission propre sont basées sur le rayonnement naturellement émis par le milieu d'intérêt. Ce rayonnement provient essentiellement de deux phénomènes : la luminescence et le rayonnement du corps noir.

Dans le cas de mesures basées sur la luminescence du milieu, il s'agit en général de chimiluminescence, c'est-à-dire d'émission spontanée des molécules soumises à une excitation par réaction chimique. Ce phénomène est particulièrement présent dans les milieux réactifs où des mesures d'excitations propres sont alors possibles sur des radicaux tels que OH, C₂, CH,... ([Candel 98], [Hicks 00]).

Dans le cas de mesures du rayonnement du corps noir, l'émission du milieu est fixée par la température et les caractéristiques physiques de ce milieu. Cette mesure peut permettre de remonter à une température du milieu, à condition de connaître, a priori, l'émissivité de ce milieu qui vient moduler son émission en fonction de la température. Une même mesure de rayonnement peut provenir d'un corps chaud faiblement émissif ou d'un corps froid ayant une forte émissivité.

La mise en œuvre de ces méthodes de mesure est simple et il est possible d'obtenir facilement des images (mesures bi-dimensionnelles). Cependant, l'émission propre d'un milieu gazeux ou liquide est issue de tout le milieu (volume) analysé, ce qui rend ardu l'obtention d'une information sur une fraction de ce milieu. L'information obtenue est toujours moyennée sur son trajet dans le milieu. Dans ces conditions, des mesures quantitatives semblent hasardeuses, car non résolues spatialement.

Néanmoins, ces méthodes de mesure par émission propre permettent d'obtenir des informations qualitatives pour des milieux pour lesquels peu d'informations sont disponibles.

1.1.5. Les techniques lasers

Les techniques lasers reposent sur trois processus d'interaction entre la lumière et la matière : la diffusion de la lumière, l'absorption du laser ou encore l'ionisation du milieu par le laser. Les méthodes par absorption ne seront pas développées dans cette étude car elles présentent le défaut majeur de ne pas être résolues dans l'espace. En effet, l'absorption s'intègre sur toute la longueur du trajet optique. De même, les méthodes utilisant l'ionisation de la matière ne sont pas exploitées dans cette étude du fait de leur difficulté de mise en œuvre trop grande pour pouvoir s'implanter facilement sur des installations industrielles ou semi-industrielles et leur caractère ponctuel. Par la suite, seules sont développées les méthodes faisant appel à la diffusion de la lumière. Dans notre cas, les phénomènes de diffusion sont : la diffusion Rayleigh, la diffusion Raman spontanée, la fluorescence induite par laser (*LIF*), la diffusion Raman anti-Stokes cohérente (*DRASC*) et le mélange dégénéré à quatre ondes (*DFWM*). En présence de gouttes ou de particules, un autre type de diffusion intervient : la diffusion de Mie. Hormis la *DRASC* et la *DFWM*, ces méthodes sont incohérentes (i.e. il n'y a pas de relation de phase entre la lumière incidente et celle diffusée) et linéaires (dans le cas non saturé, l'intensité lumineuse diffusée est proportionnelle à celle incidente).

1.1.5.1. La diffusion Raman anti-Stokes cohérente et le mélange dégénéré à quatre ondes

Ces deux processus sont traités dans le même paragraphe car ils sont tous deux des phénomènes d'optique non-linéaire, c'est-à-dire faisant intervenir une susceptibilité non-linéaire d'ordre trois.

La diffusion Raman anti-Stokes cohérente est de nos jours largement utilisée pour des mesures de température ou de concentrations d'espèces, en particulier dans les milieux réactifs ([Eckbreth 88], [Kohse 02]). La *DRASC* utilise trois faisceaux (deux pompes et une sonde appelée « Stokes ») qui

interagissent dans le milieu pour former un quatrième faisceau (dit « anti-Stokes ») dont la fréquence est la différence $2\omega_{\text{pompe}} - \omega_{\text{Stokes}}$, les fréquences ω_{pompe} et ω_{Stokes} étant respectivement celles des faisceaux de pompe et du faisceau sonde. Pour sonder le milieu, le faisceau Stokes est balayé en fréquence et la mesure est réalisée sur le faisceau anti-Stokes. Le signal mesuré permet d'obtenir un spectre Raman des espèces du milieu donnant ainsi accès, d'une part, à la concentration des espèces sondées, mais aussi à la température du milieu (répartition de population des niveaux rotationnels et vibrationnels). Les mesures de température par DRASC ([Druet 81], par exemple) sont très précises (mieux que 2% pour une thermométrie sur N_2 entre 1000 et 2000 K, [Eckbreth 88]). Les mesures de concentrations présentent des sensibilités qui dépendent fortement des conditions de température et de pression.

Le mélange dégénéré à quatre ondes (DFWM) reprend les principes généraux de la DRASC mais tous les faisceaux sont à la même longueur d'onde, pour plus de détails, consulter [Nyholm 95] ou [Loubignac 03].

Pour ces deux techniques, l'optique non-linéaire présente l'avantage d'être sélective et précise (les signaux mesurés dépendent du milieu) et le signal émis n'est pas isotrope, ce qui maximise la collection de ce signal de mesure. Toutefois, l'optique non-linéaire présente deux limites essentielles ne permettant pas son utilisation en imagerie. Premièrement, les processus d'interactions imposent d'envoyer beaucoup d'énergie dans le milieu (DRASC). L'autre limite, essentielle, est la condition d'accord de phase entre les faisceaux : cette condition impose une géométrie précise entre les faisceaux pompes, sonde et signal. Du fait de ces deux limites, ces deux techniques, présentant par ailleurs de bonnes résolutions temporelles et spatiales, sont essentiellement utilisables en mesures ponctuelles. Quelques mesures d'imagerie ont cependant été réalisées en utilisant ces techniques (voir [Nyholm 94], par exemple), mais la taille des zones imagées dépasse rarement quelques millimètres du fait de l'énergie de pompe nécessaire et de la difficulté à maintenir l'accord de phase dans le milieu.

1.1.5.2. Les diffusions Rayleigh, Mie et Raman spontanée

Les diffusions Rayleigh et Mie sont des interactions dites « élastiques », car la lumière diffusée par ces processus est à la même longueur d'onde que la source excitatrice. Ce type d'interaction se produit lorsque la lumière rencontre une inhomogénéité dans le milieu : une molécule, une particule, une interface... La lumière alors diffusée par cette inhomogénéité est à la même longueur d'onde que la lumière incidente mais avec un lobe d'émission dépendant de sa nature et éventuellement de sa géométrie.

Si les inhomogénéités du milieu qui diffusent la lumière incidente sont plus petites que le dixième de la longueur d'onde (cas des atomes et des molécules), alors le processus de diffusion est appelé diffusion Rayleigh. Ce processus dépend de la nature des molécules et de leur densité, ce qui rend possible la mesure de la température et la concentration d'un gaz homogène ([Bresson 00]). Dans le

cas d'un milieu contenant plusieurs espèces, seules la densité totale et la température sont mesurables. Cette mesure de température est réalisée soit par mesure de l'élargissement Doppler (si l'élargissement dû à la pression est plus faible), soit en utilisant la loi des gaz parfait à la suite d'une mesure de densité totale. L'utilisation de la diffusion Rayleigh permet d'obtenir des images résolues en espace, mais non sélectives quant aux espèces sondées. En outre, en présence de fluorescence à la même longueur d'onde ou si une particule (une poussière ou une goutte), se trouve dans le champ de mesure, la mesure devient très délicate. En effet, les signaux de fluorescence ou de diffusion de Mie sont généralement beaucoup plus importants que ceux de diffusion Rayleigh, ce qui empêche toute séparation des signaux.

Lorsque la diffusion a lieu sur des particules ayant une taille supérieure à la longueur d'onde, on parle de diffusion de Mie. Ce processus est utilisé dans la plupart des techniques de vélocimétrie (LDV pour *Laser Doppler Velocimetry*, PTV pour *Particle Tracking Velocimetry*, PIV pour *Particle Imaging Velocimetry*) pour suivre le mouvement de particules ([Franck 99], [Carter 98]). Dans ce régime d'interaction, le lobe de diffusion dépend de la forme et de la taille des particules. C'est pourquoi pour ces techniques de mesure, des particules calibrées,ensemencées dans le milieu à étudier, sont généralement utilisées et il devient alors possible de cartographier le champ de vitesse du fluide porteur. Il est possible, en outre, d'effectuer des mesures de tailles des gouttelettes dans un jet diphasique ([Castanet 02]) pour l'étude de la vaporisation d'un carburant ou encore des mesures de vitesses de gouttes (PDA, *Phase Doppler Anemometry*) dans une évaporation de carburant en film (2D) ([Brand 98]). On peut également utiliser la diffusion de Mie pour mesurer la répartition spatiale de gouttes dans un brouillard ([Hicks 00]).

Par opposition aux deux processus précédents qui sont des interactions élastiques, la diffusion Raman spontanée est une interaction non élastique, dans laquelle la lumière diffusée est à une autre longueur d'onde que celle du flux incident. Ce processus permet des mesures de concentration d'espèces, et l'analyse des spectres collectés fournit des mesures de températures ([Labrunie 99]). Ce type de mesure présente l'avantage d'être résolue dans le temps, avec éventuellement des cadences élevées, d'être sélective en fonction des espèces que l'on souhaite sonder et relativement simple à mettre en œuvre. Cependant, les sections efficaces Raman sont très faibles (plusieurs ordres de grandeurs inférieures aux sections efficaces de fluorescence) ce qui limite fortement les possibilités de mesures par imagerie, mais qui a fait le succès de cette technique pour l'analyse chimique (processus jamais saturé).

1.1.5.3. La fluorescence induite par laser

La fluorescence induite par laser (*LIF* pour *Laser induced fluorescence*) est un processus incohérent, linéaire et non élastique car, après absorption du flux exciteur, les molécules se désexcitent de manière isotrope, à une longueur d'onde différente de celle incidente et le flux total émis est proportionnel au flux incident (à condition d'être en régime non saturé). Comme pour la diffusion

Raman, le flux est émis avec un spectre caractéristique de la molécule émettrice. L'analyse de ce spectre de fluorescence permet donc de réaliser des mesures de concentration sélectives selon les espèces présentes dans le milieu (voir [Zhao 98] ou [Einecke 00], par exemple). L'utilisation de la dépendance de la réponse spectrale d'une molécule en fonction de la longueur d'onde d'excitation et/ou de la température permet également de mesurer la température du milieu sondé. Bien des études sur la phase vapeur des carburants utilisent ce processus (voir paragraphes suivants). L'atout majeur de la LIF est sa grande section efficace en comparaison de celles de la diffusion Rayleigh ou de la diffusion Raman spontanée. Ceci permet de réaliser des mesures bi-dimensionnelles dans des champs de plusieurs centimètres de hauteur, en utilisant une (ou plusieurs) nappe laser pour l'excitation. Cette technique est couramment appelée PLIF (pour *Planar Laser Induced Fluorescence*).

Cette technique de mesure allie bonne résolution temporelle (quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes) et spatiale (de l'ordre de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$), sur un grand champ de mesure (quelques cm^2), tout en étant sélective sur les molécules sondées. Toutefois, cette technique présente quelques difficultés, à savoir la complexité des processus photophysiques mis en jeu ce qui rend parfois délicate l'interprétation des signaux de mesure. En effet, une fois la molécule dans un état excité (après absorption d'un photon), plusieurs chemins de désexcitation par voies radiative et non-radiatives de cette molécule sont en concurrence (le *quenching* ou le passage vers d'autres états) et dépendent des conditions thermodynamiques du milieu.

Afin de déterminer la pertinence de réaliser mesures par PLIF sur la phase vapeur d'un carburant, il semble judicieux d'analyser les difficultés soulevées dans l'état de l'art sur la métrologie optique sur les carburants.

1.2. La métrologie optique sur un combustible

La PLIF semble la méthode la plus adaptée pour réaliser une métrologie sur des carburants. Cependant leur nature (composition, propriétés thermodynamiques et photophysiques) et les conditions expérimentales (température, ...) ne vont pas sans poser quelques difficultés. Ce sont à ces difficultés que se sont confrontées les analyses optiques présentées dans la littérature scientifique. Ces études dans les secteurs automobile et aéronautique, ont été réalisées dans différentes situations expérimentales, grâce à plusieurs méthodes de mesure, dont notamment la PLIF.

1.2.1. Quelques techniques de mesure

Plusieurs techniques ont été développées pour réaliser des mesures, en particulier pour l'analyse des gouttes ([Brandt 98], [Orain 04]) dont l'intérêt est majeur dans la modélisation des brouillards. Un brouillard (de carburant) est un nuage de fines gouttelettes formé à la sortie d'un injecteur qui se vaporisent au contact de l'air chaud environnant. L'étude de ces gouttes peut permettre de mesurer la masse de liquide évaporée tout au long des processus de vaporisation et de mélange. Le défaut d'une telle mesure est qu'elle ne permet pas de mesurer les champs de concentration en phase vapeur et, a fortiori, leurs inhomogénéités.

Dans les flammes, il existe des mesures optiques bi-dimensionnelles sur des radicaux (O, H, OH, CH) qui sont représentatifs de la nature du front de flamme. En effet, la formation du radical OH, par exemple, est liée à la cinétique chimique de la flamme. Il se forme essentiellement dans la zone où le combustible brûle, c'est-à-dire le front de flamme. La mesure de concentration en OH permet donc de visualiser la zone réactive de la flamme et, éventuellement, de mesurer la température locale. Il est possible de coupler la mesure sur plusieurs traceurs comme, par exemple, OH et l'acétone. En effet, [Bresson 00] a montré que l'acétone disparaissant à la température où OH se forme, il est possible d'obtenir la température locale sur toutes les zones de la flamme.

Une autre application classique du diagnostic optique dans les moteurs est l'analyse des polluants en sortie de chambre de combustion : plusieurs techniques ont été mises en place sur des molécules comme les NO_x et les CO_x ([Brandt 98], [Kohse 02]) ou sur des hydrocarbures aromatiques polycycliques, dits PAH ([Peterson 85], [Ciajolo 01]). Ces mesures sont complémentaires avec celles réalisées avant combustion, car il est évident que la formation de polluants dépend des processus de vaporisation et de mélange du carburant avec l'air, en sortie d'injecteur.

Les techniques de mesure dans l'infrarouge, bien que peu utilisées sur des combustibles aéronautiques ([Billings 94], [Hindle 99]), présentent le défaut majeur de ne pas obtenir des mesures spatialement résolues. L'information résultante de la mesure ne donne qu'un résultat intégré sur la longueur de la zone explorée, ce qui rend impossible toute connaissance exacte des champs de concentration des espèces sondées.

Ces études justifient l'utilisation de la PLIF dans l'UV pour l'étude de la vaporisation des carburants afin de réaliser des mesures résolues temporellement et spatialement. Intéressons nous maintenant aux applications de la PLIF pour différentes techniques de mesure, en particulier dans les moteurs à combustion interne.

1.2.2. Application de la PLIF UV aux moteurs à combustion interne

Ces techniques de mesure utilisant la PLIF UV ont été largement employées dans les moteurs à combustion interne, dans le secteur automobile. En effet, les contraintes en terme de normes de pollution ainsi que de consommation de carburant ont poussé les industriels de ce secteur à entreprendre des recherches fondamentales sur l'amélioration de ces moteurs bien avant ceux du secteur aéronautique. Citons comme exemple l'article de synthèse rédigé par [Zhao 98] qui recense les techniques de mesure employées pour l'étude du mélange carburant/air dans les moteurs à combustion interne. Parmi ces techniques, citons quelques méthodes qui ont été spécialement développées pour la mesure de paramètres physiques tels que la température, le taux d'évaporation ou encore la concentration en phase vapeur de combustible autour des gouttes.

1.2.2.1. La LIF à deux couleurs pour la mesure de température

Une première méthode de mesure de température par fluorescence est la LIF à deux couleurs, c'est-à-dire utilisant un système d'excitation employant deux longueurs d'ondes distinctes. Cette technique peut se mettre en œuvre en utilisant une nappe laser pour l'excitation afin acquérir des images du milieu sondé (2λ -PLIF). En appliquant cette technique sur du 3-pentanone, [Einecke 00] a réalisé des mesures de champs de concentration et de température dans la zone de mélange carburant/air. Cette méthode, également utilisée par [Grisch 01] sur l'acétone (3-propanone) utilise la dépendance en température des spectres d'absorption et d'émission. Deux longueurs d'ondes d'excitation permettant d'acquérir des signaux de fluorescence se comportant différemment avec la température, il est alors possible d'obtenir les paramètres concentration et température à partir de l'analyse des deux signaux enregistrés simultanément. Cette méthode de mesure est généralement utilisée avec des combustibles de substitution et non pas avec des carburants réels, multi-composants (essence ou gazole). [Einecke 00], par exemple, réalise cette mesure sur un mélange modèle à base d'iso-octane et de 3-pentanone. Cette configuration d'étude est couramment utilisée dans l'étude des moteurs à combustion interne, car plus facile à sonder qu'un carburant réel.

1.2.2.2. LIF sur deux traceurs ayant des taux de vaporisation différents

[Donghee 02] étudie les comportements en vaporisation d'un mélange tertiaire. Le carburant est composé d'iso-octane (majoritaire) et deux cétones (traceurs) ayant des lois d'évaporations très différentes, de manière à doser la vapeur de l'iso-octane. Cette étude soulève un problème important : comment tracer la vaporisation d'un carburant avec des traceurs ayant leur propre loi d'évaporation. L'approche la plus simple consiste à sélectionner un traceur ayant le même point

d'ébullition que le carburant. Par cette approche, la vaporisation d'un système binaire est convenablement décrite par le rapport des pressions de vapeurs saturantes des espèces, corrigées des coefficients d'activité (représentant la diffusion des espèces dans les gouttes). Il est cependant délicat de trouver des molécules fluorescentes ayant de bonnes propriétés photophysiques, en termes de rendement de fluorescence et de *quenching*, et possédant les propriétés thermodynamiques adéquates. Cela implique qu'elles aient des pressions de vapeur saturantes adaptées ainsi que des coefficients d'activités connus (ces derniers dépendent des espèces en présence et de la géométrie du milieu). Pour contourner cette difficulté, [Donghee 02] a utilisé deux traceurs moléculaires possédant des lois de pression de vapeur saturante différentes de celle de l'iso-octane. L'un des traceurs est choisi de manière à se vaporiser plus rapidement que l'iso-octane, alors que l'autre est sélectionné pour s'évaporer plus lentement. De ce fait, la vaporisation moyenne des deux traceurs devient proche de celle de l'iso-octane. Cette approche, bien que très séduisante, est difficilement applicable au cas du kérosène. En effet, la notion de carburant majoritaire ayant une loi de vaporisation connue, comme dans le cas d'un combustible pur (l'iso-octane, par exemple), est inapplicable dans le cas du kérosène. Comme cela sera vu au paragraphe 1.3.2, le kérosène est un produit contenant plus de mille espèces, chacune vaporisant différemment. Sa courbe de distillation s'étend de 150 à 250°C et les alcanes, constituants majoritaires, se vaporisent dans ce domaine de température. Il devient alors délicat de définir un produit majoritaire qui puisse être isolé spectralement dans ce mélange et dont les lois d'évaporation puissent être comparées à celles des traceurs moléculaires isolés.

Pour notre étude, **le choix a été fait de ne pas tenter de résoudre cette difficulté et de considérer que les molécules fluorescentes sont des traceurs adaptés pour sonder la phase vapeur du kérosène.**

1.2.2.3. Application de la LIEF pour étudier un mélange diphasique

Une autre méthode couramment utilisée est basée sur la fluorescence des molécules dites exciplexes (*excited state complex*), c'est-à-dire une molécule formant un complexe en phase liquide. Cette méthode est appelée communément LIEF pour *Laser Induced Exciplex Fluorescence*. Le principe de la technique est le suivant : le premier état excité de ce complexe possède une énergie plus faible que celui de la molécule simple (monomère). Ainsi, la fluorescence du complexe se situe vers les plus grandes longueurs d'ondes que celle de la molécule pure que l'on trouve en phase gazeuse. De ce fait, il est possible de discriminer aisément les deux phases liquide et vapeur pour une même longueur d'onde d'excitation par un simple filtrage spectral du signal détecté. Des études expérimentales ont été réalisées par [Melton 88] pour appliquer quantitativement cette méthode à l'étude des brouillards. Toutefois, le *quenching* par l'oxygène s'est avéré être un obstacle important pour la quantification des mesures ce qui a imposé la réalisation des mesures dans une atmosphère d'azote. Plus récemment, [Knapp 96] a réalisé une étude en LIEF in-situ dans un moteur à combustion interne, dit SI pour *spark ignition*. Cette étude a été réalisée en combustion, donc en présence

d'oxygène, mais elle n'avait pour but que d'obtenir des visualisations sur l'expansion du nuage de gouttelettes. Cette méthode de diagnostic est couramment utilisée pour qualifier des injecteurs (mesures qualitatives), en général sur des moteurs diesel. Le système exciplexe le plus couramment utilisé est le TMPD (N,N,N',N'-tétraméthyl-p-phénylène-diamine) / naphthalène, proposé par Melton. Ce système a l'avantage d'être spectralement bien connu et d'avoir des propriétés thermodynamiques proche de l'iso-octane. C'est ce système qui est utilisé par [Kim T. 02] pour des études d'injecteurs (coupe longitudinale) et [Fujimoto 02] pour des études in situ dans un moteur diesel (coupe transverse). On peut cependant citer [Kim J-U. 01] qui étudie la possibilité d'utiliser un autre couple de molécules pour former un nouveau système exciplexe.

Cette approche, bien que très pertinente dans les moteurs à combustion interne, présente plusieurs défauts inhérents à sa physique. Premièrement, il faut faire le choix pertinent du couple de molécules du système exciplexe, qui doit être adapté tant au niveau optique (bonne propriétés d'excitation, de détection, de sensibilité à l'environnement) qu'au niveau thermodynamique (loi d'évaporation, densité, indice d'octane ou de cétane, ...). La difficulté de ce choix explique la forte utilisation du couple TMPD / naphthalène, proposé par Melton et dont les propriétés sont actuellement bien connues. Le second défaut de cette approche est qu'elle fait forcément intervenir un carburant de substitution : il n'est pas question d'utiliser le carburant usuel, mais en général un alcane pur (souvent de l'iso-octane ou du tridécane) dans lequel sont diluées les molécules du système exciplexe. L'utilisation de ce type de carburant fournit une bonne approximation du comportement thermodynamique du carburant réel (évaporation, mélange), mais ne permet pas la mesure directe, plus réaliste. En outre, il n'est alors pas possible d'explorer simultanément la zone de mélange et celle en sortie de la chambre de combustion, mesures qui permettraient de lier directement la formation de polluants et les processus d'évaporation du combustible et de mélange. Enfin, il peut être envisageable de diluer ces molécules du système exciplexe en forte quantité dans un carburant réel pour dominer la fluorescence propre de ce carburant, mais la réaction de formation du complexe de ce système risque d'être modifiée dans des dimensions difficiles à évaluer. En outre, l'application d'une telle méthode sur des installations industrielles ou semi-industrielles dans le secteur aéronautique (telles que le banc de combustion M1 de l'ONERA) est délicate, car elle revient à « polluer » la cuve de carburant.

1.2.3.Métrologie optique dans les moteurs aéronautiques.

Les méthodes décrites précédemment pour les études de combustion dans les moteurs à combustion interne sont a priori également transposables pour les foyers aéronautiques. Toutefois, compte tenu des difficultés inhérentes à ces foyers (débits, dimensions des chambres, ...), peu de mesures ont été entreprises pour caractériser les processus d'évaporation des carburants aéronautiques. Citons tout de même [Löfström 96] qui a effectué une première analyse de la fluorescence de la vapeur de kérosène Jet A dans des conditions de température couvrant le domaine 300 - 900 K. Le but de cette étude a consisté en la mesure de l'évolution du spectre du kérosène en température

sans s'attacher à identifier les espèces responsables de cette fluorescence. Une des conclusions intéressantes de son étude réside dans l'analyse spectrale du signal de fluorescence qui dénote l'existence de deux structures spectrales distinctes évoluant avec la température. En outre, un spectre de fluorescence du kérosène Jet A en phase liquide est présenté sans toutefois préciser les conditions expérimentales utilisées. On note qu'une partie de ce spectre (en phase liquide) pouvant être réabsorbé le long du trajet situé entre le volume de mesure et le détecteur, le spectre obtenu pourrait être simplement la résultante d'une déformation du spectre d'émission de fluorescence. Une excitation du kérosène à 355 nm a été tentée sans succès en raison de la faible absorption probable de ce produit à cette longueur d'onde et d'une difficulté à séparer la fluorescence de la diffusion résonnante. L'influence du *quenching* de l'oxygène de l'air sur cette réponse spectrale a également été abordée dans cet article. Cette étude fait ressortir que le spectre de fluorescence est sensible à la présence de l'oxygène de l'air et que son profil spectral se déforme avec la teneur en oxygène. L'application de cette approche expérimentale sur un moteur *Volvo Aero Corporation* a permis d'entreprendre des visualisations du cône d'évaporation du carburant pour deux types d'injecteurs sans toutefois obtenir des mesures quantitatives sur les paramètres physiques environnant le cône de vaporisation comme la concentration, la température, ...

[Hicks 97] a également étudié le cône de vaporisation d'un injecteur dans des conditions proches de celles des foyers aéronautiques (866 K, 20 bar), pour deux types de kérosènes, le Jet A et le JP 5. Dans son approche expérimentale, la fluorescence du carburant a été considérée comme une interférence inexploitable en raison du manque de connaissances spectroscopiques de ces kérosènes. A la suite de cette étude, [Locke 99] a utilisé la fluorescence du carburant pour déterminer qualitativement la richesse locale pour plusieurs injecteurs. Enfin [Hicks 00] a réalisé des mesures de fluorescence de carburant et de radical OH, ainsi que de chimiluminescence de C₂, pour des températures allant jusqu'à 790 K et des pressions s'étendant jusqu'à 42 bar. Tous ces travaux ne fournissent malheureusement que des données qualitatives propres aux injecteurs utilisés.

L'approche choisie par [Harding 98] consiste à mesurer la fluorescence des gouttes de carburant par LIEF sur une molécule exciplexe. L'application de cette technique est réalisée dans la zone de prémélange d'un système d'injection où coexistent les gouttes et le mélange gazeux. Une application de cette technique a également été réalisée dans la zone où toutes les espèces sont en phase vapeur. Les signaux de fluorescence sont alors mesurés sur deux traceurs moléculaires ajoutés au carburant ayant deux points d'ébullitions situés aux extrémités de la courbe de distillation du kérosène.

Plus récemment, [Arnold 00] a mis en place une méthode de diagnostic optique par LIF et par diffusion de Mie sur trois carburants commerciaux. Cette étude portait sur le degré de mélange du carburant avec l'air dans un écoulement réactif. La température du mélange carburant/air variait entre 450 et 486 °C, pour une pression de 1 bar. La richesse du mélange étudiée allait de 0,25 à 0,5 (rapport aux proportions stœchiométriques). Les conclusions de cette étude indiquent qu'il est possible de mesurer la concentration de la phase vapeur de carburant avec une marge d'erreur de

25% lorsque la vaporisation est totale, c'est à dire lorsque la phase liquide a complètement disparu. Cette marge d'erreur est la conséquence de la faible influence de la température sur l'évolution des signaux de fluorescence ($\approx 10\%$) pour les conditions de température de leur système d'essai (450 - 486 °C). La limitation d'utilisation de cette approche expérimentale réside dans l'existence de conditions de températures plus élevées dans un foyer de combustion réel qui ne permettent alors pas de présumer d'une indépendance de la température sur les signaux de fluorescence. Précisons également que les carburants utilisés dans ces expériences étant répertoriés par les dénominations A, B et C, une exploitation réelle de ces résultats semble impossible pour appliquer cette technique à des carburants commerciaux susceptibles d'être utilisés en aéronautique.

Pour conclure, la plupart des approches expérimentales décrites précédemment ont principalement été réalisées dans le but de visualiser des écoulements. Si on désire maintenant quantifier les signaux de fluorescence d'un carburant multi-composant (i.e. kérosène) en terme de concentration, il devient nécessaire de définir systématiquement les dépendances de cette fluorescence avec la température, la pression, la composition du mélange et la longueur d'onde d'excitation. Ces études soulèvent toutefois une difficulté accrue qui est l'absence de connaissances dans la littérature scientifique sur la nature du kérosène étudié et sur les propriétés spectroscopiques des espèces moléculaires présentes dans ce combustible. Il est donc nécessaire d'explorer, dans un premier temps, les propriétés de ce carburant.

1.3. Le kérosène et ses constituants

1.3.1. Le kérosène

Le kérosène est un dérivé de la distillation du pétrole brut, issu d'une distillation entre 150 et 250°C, dite « coupe kérosène ». Selon l'origine du pétrole, la coupe kérosène ne donne pas le même résultat ([Kirk 78]) et des normes ont été définies pour standardiser le kérosène.

Une chromatographie en phase gazeuse réalisée à l'ONERA sur le Jet A1, révèle un carburant contenant plus de 1000 espèces. Les forts pics de signaux visibles sur cette chromatographie (figure 1) sont des alcanes. Le pic le plus intense, autour de l'abscisse 6200 est du n-undécane. D'autres chromatographies en phase gazeuse ont été réalisées par [Edwards 01] sur plusieurs types de kérosènes.

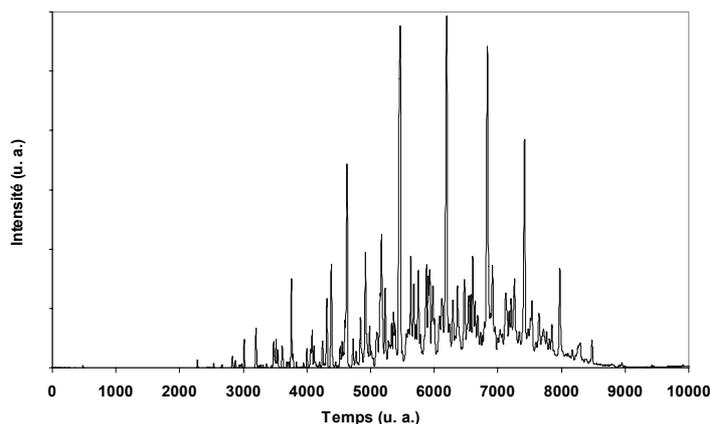


figure 1 : Chromatographie en phase gazeuse du Jet A1

Remarque : en tant que dérivé pétrolier, le kérosène appartient à la classe nommée « pétroles lampants » et nécessite des précautions de manipulation et d'utilisation. Pour ces précautions, l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) est l'organisme à contacter.

L'appellation « kérosène » regroupe des produits de coupes pétrolières sous plusieurs dénominations selon leurs applications ou bien leur lieu d'utilisation. Le kérosène utilisé dans cette étude est du Jet A1, carburant civil européen. Son nom français est le TR0, TR désignant « Turbo-Réacteur » ([Sochet 01]). On peut trouver ce kérosène sous l'appellation de l'OTAN : F-35 ([AGARD 97]). Il existe plusieurs kérosènes similaires au Jet A1, le plus proche est le JP-8 (JP pour *Jet Petroleum*), dénommé également F-34 ([DEF 02]), carburant militaire américain qui a remplacé le JP-4 dans les années 80 ([Edwards 01]). Le JP-8 est créé à partir du Jet A1 auquel sont rajoutés des additifs. Le premier de ces additifs limite la corrosion tout en augmentant le pouvoir lubrifiant du carburant, le second est un additif anti-statique et le troisième empêche le gel du kérosène. Actuellement, le JP-8 se décline sous plusieurs versions, par exemple JP-8 +100, fabriqué à partir de 1998 et qui possède une meilleure stabilité thermique ([FTR 00]). Il existe un autre type de kérosène couramment confondu avec le Jet A1 : il s'agit du Jet A, carburant civil américain. La différence entre le Jet A1 et le Jet A, réside dans la teneur maximale en aromatiques, 25% pour le Jet A1, contre 20% pour le Jet A. Il faut en outre noter que le point de fusion du Jet A est de -40°C, alors que celui du Jet A1 est de -47°C, température plus adaptée aux minima européens ([AGARD 97]). Il existe, en outre, sous l'appellation kérosène, d'autres carburants qui peuvent être très différents du Jet A1. Par exemple, le JP-7, a été

fabriqué spécialement pour un seul type d'avion (SR-71, dit « *Black Bird* ») et possède une composition un peu différente de celle du Jet A1. Citons encore le JP-10 qui est un carburant mono-composé, l'exo-tetrahydrodicyclopentadiène, utilisé pour les missiles. Pour plus d'informations techniques, [CRC 83] détaille les différents types de carburants en fonction de leur domaine d'application.

Pour le Jet A1, il existe une norme de fabrication (*ASTM D 1655*), qui stipule que la proportion massique du mélange des molécules aromatiques doit être inférieure à 25%. En pratique, la composition chimique du kérosène, même sous une appellation particulière, varie d'un fournisseur à l'autre et même d'un lot à l'autre pour le même fournisseur. La composition chimique du kérosène peut même varier en fonction du stockage : le contact avec l'air, la lumière, une source de chaleur. Tous ces facteurs contribuent à une modification de la composition chimique. Pour preuve, lorsqu'une bouteille de kérosène est laissée à la lumière, le carburant originellement incolore jaunit au bout de quelques jours d'exposition. Cette incertitude sur la composition du kérosène ne pose pas de problème en terme de combustion, mais cela peut être problématique du point de vue optique. En effet, une variation minimale de concentration sur une molécule fluorescente se répercute sur l'analyse du signal de fluorescence du kérosène. Un obstacle au diagnostic optique sur le kérosène est ainsi identifié : pour mettre en place un tel diagnostic, il est nécessaire de trouver une méthode robuste qui permet de contourner ce problème.

1.3.2. Composition du Jet A1

Les propriétés physiques du Jet A1 sont données en annexe A.

La composition du Jet A1 n'a été que peu étudiée, car il est difficile d'obtenir des résultats pertinents sur un produit de composition fluctuante par nature. Il est possible de trouver des compositions plus ou moins complètes pour un kérosène donné (voir [Van Camp 84], par exemple), souvent obtenues par chromatographie en phase gazeuse et toujours difficile à interpréter compte tenu de la densité des signaux de mesure. En pratique, une telle mesure n'a qu'une valeur indicative pour le kérosène mis à disposition à l'ONERA.

La problématique de formation de polluants n'a évidemment pas pour seule conséquence d'imposer des mesures optiques, des modèles de combustion sont aussi nécessaires. Ces modèles imposent forcément de connaître ou d'estimer la composition du carburant. En général, il s'agit de schémas réduits comportant 15 à 20 espèces chimiques utilisant des carburants composés d'un petit nombre de constituants, jusqu'à quatre pour les études les plus récentes ([Montgomery 02]). Après analyse chimique, [Guéret 90] considère que le TR0 (Jet A1) a pour formule brute approximative $C_{11}H_{22}$, ce qui donne une masse molaire de 154 g/mol. Les alcanes présents dans ce kérosène sont essentiellement de types C_{10} à C_{13} , alors que les aromatiques et les cyclanes (ou naphthènes) sont des C_9 et C_{10} , pour la plupart. Les proportions des trois types d'espèces sont de 79% (en masse)

d'alcanes, 10% de cyclanes et 11% d'aromatiques. Afin d'étudier la cinétique chimique de ce kérosène, [Guéret 90] le modélise par un mélange de n-undécane, de n-propylcyclohexane et de 1,2,4-triméthylbenzène, représentants respectifs des trois familles d'espèces. Au cours de cette étude, les cyclanes ne sont pas abordés, car ceux-ci ne sont pas optiquement actifs. Quant aux alcanes, ils sont utilisés comme diluant optiquement neutres.

Afin de préciser les propriétés optiques de notre carburant, l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.) a aimablement pratiqué une analyse chimique des grandes familles de composant de ce kérosène. Le résultat de cette analyse est donné dans le tableau 1. Cette analyse fait apparaître que les monoaromatiques présents dans le kérosène sont essentiellement des alkylbenzènes, c'est-à-dire des noyaux benzéniques substitués par des radicaux alkyl (C_nH_{2n+2-1}). En outre, il n'existe pas de polyaromatiques hydrocarbonés (PAH) plus lourds que les naphthalènes.

Famille d'espèces	Proportion (% poids)
Paraffines	46,5
Naphtènes non condensés	22,3
Naphtènes condensés	13,2
Alkylbenzènes	13,2
Indanes et Tetralines	2,8
Indènes	0,0
Naphtalènes	1,8
Acénaphtènes et Diphenyls	0,1
Acénaphthylènes et Fluorènes	0,0
Phénanthrènes et Anthracènes	0,0
Benzothiophènes	0,1
Dibenzothiophènes	0,0
Polyaromatiques	0,0
Saturés	82,0
Monoaromatiques	16,0
Diaromatiques	1,9
Triaromatiques	0,0
Soufrés	0,1

tableau 1 : composition chimique du Jet A1 de cette étude, source : Institut Français du Pétrole.

Par la suite, le kérosène est considéré comme étant du $C_{11}H_{22}$, de masse molaire 154 g/mol.

1.3.3. La fluorescence du Jet A1

Dans l'analyse chimique du Jet A1 (tableau 1), les molécules susceptibles d'être responsables de l'absorption et de la fluorescence dans l'UV sont les mono-aromatiques et les di-aromatiques. Pour étudier cette fluorescence, il est donc nécessaire de connaître les molécules ou les types de molécules qui en sont effectivement responsables. Comme le souligne les résultats du chapitre 2, quatre molécules ont pu être sélectionnées (figure 2) pour représenter les deux familles d'espèces identifiées par l'analyse chimique. Pour les mono-aromatiques, une seule molécule a été retenue en s'inspirant du modèle de combustion de [Guéret 90] : le 1,2,4-triméthylbenzène (a). Pour les di-aromatiques, trois molécules ont été sélectionnées : le naphthalène (b), molécule di-aromatique la plus élémentaire, le 1-méthyl-naphthalène (c) et le 1,3-diméthyl-naphthalène (d). La figure 2 présente les géométries de ces molécules : un ou deux noyaux benzéniques, avec éventuellement des substituants alkyls (des atomes d'hydrogène font place à ces radicaux).

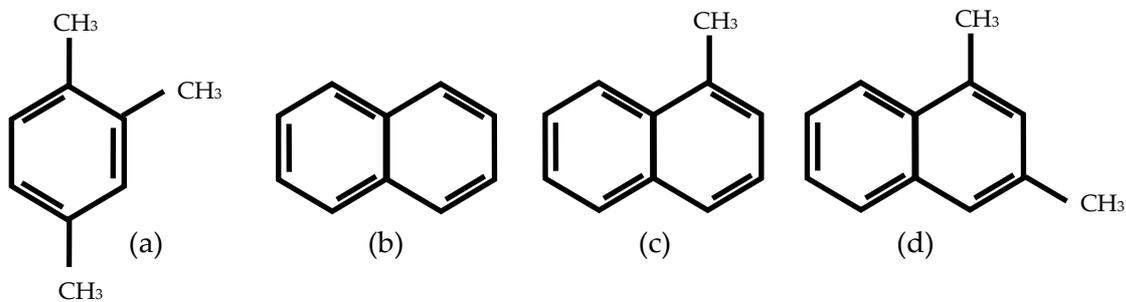


figure 2 : structures des molécules étudiées ; (a) : 1,2,4-triméthylbenzène ;
(b) : naphthalène ; (c) : 1-méthyl-naphthalène ; (d) : 1,3-diméthyl-naphthalène.

L'analyse de la fluorescence de ces molécules (chapitre suivant) est une étape vers la compréhension de la photophysique du kérosène dans son ensemble. De ce fait, il est judicieux de synthétiser les connaissances déjà acquises sur la fluorescence des molécules aromatiques.

1.4. La spectroscopie des molécules aromatiques

1.4.1. Généralités

Les molécules étudiées sont des molécules aromatiques à un cycle (1,2,4-triméthylbenzène) ou deux cycles (naphtalènes). Ces molécules rentrent dans la catégorie des « grosses » molécules, c'est-à-dire possédant de nombreux niveaux propres de vibrations (d'états électroniques différents) se superposant entre eux et présentant de forts couplages (interactions entre S_1 et T_1 , par exemple).

1.4.2. Les niveaux d'énergie des aromatiques

1.4.2.1. Les états électroniques de la molécule

Une molécule aromatique possède plusieurs états électroniques : un état fondamental singulet (S_0), des états excités singulets (S_n), et des états excités triplets (T_n). Cette description, bien adaptée aux molécules aromatiques, n'est pas valable pour des molécules comme O_2 (diatomique) qui possède un état électronique fondamental triplet.

Pour certaines des molécules étudiées dans ce mémoire, (naphtalène, 1-méthylnaphtalène et 1,2,4-triméthylbenzène), les niveaux d'énergie de plusieurs états excités sont disponibles dans la littérature scientifique. Pour exemple, le *tableau 2* recense les énergies des transitions 0-0, c'est-à-dire les transitions pour les niveaux vibrationnels les plus bas dans chaque état électronique. Pour plus de détails, le lecteur de reportera au paragraphe 1.5.

Molécule	Etat	E (cm ⁻¹)	Molécule	Etat	E (cm ⁻¹)
1,2,4-triméthylbenzène	S_1	~36200	Naphtalène	S_1	~32020
	S_2	~47000		S_2	~35800
		S_3		~47500	
		S_4		~52500	
			1-méthylnaphtalène	S_1	31500
				S_2	34400
				S_3	44600

tableau 2 : énergies des transitions 0-0 entre l'état S_0 et les états excités (en cm⁻¹)

Remarques : les énergies des états électroniques du naphtalène sont donnés avec une faible précision en raison de la grande dispersion des valeurs trouvées dans la littérature scientifique. Dans le *tableau 2*, les valeurs fournies sont celles que l'on a choisi de considérer. L'ensemble des valeurs mesurées est présenté dans le paragraphe 1.5.3.1, traitant spécifiquement des propriétés spectroscopiques du naphtalène.

Les énergies pour le 1,2,4-triméthylbenzène sont issues des spectres d'absorption enregistrés en phase liquide disponibles dans [Berlman 71]. La détermination de ces énergies est réalisée graphiquement en utilisant les spectres d'absorption présentés. De ce fait, les valeurs du *tableau 2* ne constituent qu'une indication sur les valeurs réelles des énergies, pour le 1,2,4-triméthylbenzène.

Pour le 1,3-diméthylnaphtalène, aucune valeur n'a été trouvée dans les études sur cette molécule, concernant l'écart d'énergie entre les états électroniques. Cependant, compte tenu des valeurs de transition pour les autres molécules di-aromatiques mono ou di-substituées par des radicaux alkyls, il est possible d'évaluer les énergies des transitions S_0-S_1 et pour S_0-S_2 à $30800 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ et à $34300 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. Enfin, pour la transition S_0-S_3 , toute évaluation est difficile, compte tenu du manque d'informations disponibles sur ces molécules. Au regard des données pour cette transition pour des molécules moins substituées et des spectres d'absorption d'autres di-substituées, il est sensé de placer cette transition, dans le 1,3-diméthylnaphtalène, entre 42000 et 45000 cm^{-1} .

1.4.2.2. Généralités sur les niveaux vibrationnels de la molécule

Chaque état électronique est composé de niveaux vibrationnels, c'est-à-dire ayant des niveaux d'énergies qui sont des combinaisons linéaires des modes propres de vibration. En effet, la molécule est composée de plusieurs atomes qui peuvent vibrer les uns par rapport aux autres. Ces vibrations sont considérées comme étant des oscillateurs harmoniques indépendants. Pour une molécule possédant N atomes, il y a alors $3N-6$ modes normaux de vibrations (molécules non linéaires). Le naphtalène, par exemple, possède 10 atomes de carbone et 8 atomes d'hydrogène, ce qui donne 48 modes normaux de vibrations. L'énergie vibrationnelle, E_v , d'une molécule ayant n modes normaux (harmoniques) de vibrations d'énergies propres E_{i0} , $i \in \{1, \dots, n\}$, se décrit alors par :

$$E_v = \sum_{i=1}^n (v_{ij} + \frac{1}{2}) E_{i0} \text{ avec } \forall i, v_{ij} \in \mathbb{N}^n \quad (1)$$

Pour les premières combinaisons de v_i , les niveaux d'énergies sont généralement espacés mais lorsque les v_i deviennent de plus en plus grands, il existe de plus en plus de niveaux par unité d'énergie. Toute distinction entre ces niveaux d'énergie est alors impossible. Dans ce cas, on définit la densité de niveaux $\rho(E)$ comme étant le nombre de niveaux par unité d'énergie avec $\rho(E)$ s'exprimant en $1/\text{cm}^{-1}$. Lorsque l'on atteint de fortes densités, elle peut alors s'approximer par :

$$\ln(\rho(E)) = \alpha E \quad (2)$$

où α est de l'ordre du nombre de modes de vibration (ordre de grandeur donné par [Reif 94]). Notons que α ne dépend pas des E_{i0} . Pour les molécules étudiées dans ce mémoire, lorsque les énergies E_{i0} sont connues, les densités de niveaux sont alors calculées numériquement. L'annexe B présente la méthode de calcul de ces densités

Remarque 1 : l'approximation harmonique des modes de vibration est considérée comme satisfaisante pour calculer les densités de niveaux. Cependant, il ne s'agit que d'une approximation et des anharmonicités sont possibles ce qui donne naissance à des couplages anharmoniques.

Remarque 2 : les fréquences des modes de vibration sont souvent plus faibles dans l'état électronique excité, ce qui augmente la densité de niveaux à basse énergie.

Remarque 3 : les niveaux rotationnels ne sont pas considérés dans la suite de ce travail. Compte tenu de la densité de niveaux vibrationnels, les niveaux rotationnels potentiellement observables sont ceux des niveaux vibrationnels très faibles en énergie, non sondés dans cette étude. Un certain nombre de travaux à basse pression et basse température font état de ces structures rotationnelles ([Stockburger 75-a] et [Beck 80-a], par exemple).

1.4.2.3. Rappel sur les populations des états

Sur une population statistique de molécule, on doit connaître pour chaque niveau d'énergie, la proportion de molécules possédant cette énergie. L'équilibre thermodynamique se traduit par une répartition d'énergie suivant une loi statistique exponentielle, dite loi de Boltzmann. La fonction de répartition de la population $f_{pop}(E)$ d'un niveau d'énergie (E) est donnée par la loi (3). Elle met en jeu la température T , l'énergie E , la densité de niveaux $\rho(E)$ et Q un terme de normalisation décrit par l'équation (4).

$$f_{pop}(E) = \frac{\rho(E)e^{-E/kT}}{Q_T} \quad (3)$$

$$Q_T = \int \rho(E)e^{-E/kT} dE \quad (4)$$

Il a été vu au paragraphe précédent que $\rho(E)$ peut s'évaluer numériquement par dénombrement des niveaux. On peut alors déterminer numériquement les fonctions de partition et de peuplement.

Remarque : dans les études de fluorescence induite par laser, les molécules dans leur état électronique fondamental sont toujours considérées à l'équilibre thermodynamique.

La conséquence de la loi de Boltzmann est que la population des niveaux d'énergie dépend de la température. C'est ainsi qu'apparaît la dépendance en température des signaux de fluorescence.

1.4.3. Les processus photophysiques

Maintenant que sont connus les états électroniques de la molécule, intéressons nous aux transitions entre ces états. La figure 3 montre l'ensemble des processus électroniques possibles pour une molécule aromatique isolée ([Birks 70]).

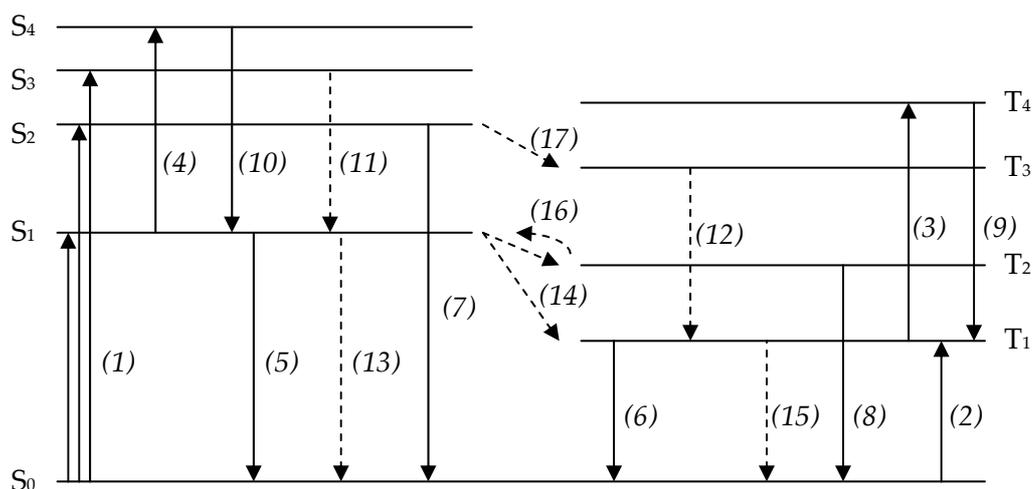


figure 3 : processus photophysiques unimoléculaires et uniphotoniques. Traits pleins : transition radiatives, traits discontinus : transitions non radiatives (d'après [Birks 70])

Dans le cas de la fluorescence induite par laser, seuls quelques processus présentés sur la figure 3 sont à étudier, la phosphorescence n'est pas considérée et les transitions internes aux états triplets ne sont pas étudiées. Les phénomènes qui sont discutés dans cette étude sont :

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

Remarque 1 : les processus présentés sur la figure 3 sont unimoléculaires et uniphotoniques : ils ont lieu sans interaction avec d'autres molécules. L'absorption, ainsi que la fluorescence, fait intervenir des processus à un seul photon. Les processus avec d'autres molécules seront abordés par la suite dans le cadre du *quenching* ou des interactions entre espèces fluorescentes. L'absorption multiphotonique n'a pas été étudiée dans cette étude, car, d'une part, les intensités des faisceaux lasers excitateurs sont faibles et, d'autre part, une absorption dans un état électronique élevé, bien que plus forte, a des conséquences similaires en terme de spectre de fluorescence à celles dans les états S_1 ou S_2 . En effet, la **règle de Kasha** prédit que la fluorescence a toujours lieu depuis l'état électronique excité le plus bas, indépendamment du singulet excité par l'absorption. Cette règle est aussi valable pour les états triplets et la phosphorescence. Bien que cette règle puisse être prise en défaut pour certains aromatiques (azulènes ou pyrène, par exemple), elle se vérifie pour les molécules aromatiques présentées dans ce mémoire.

Remarque 2 : les transitions (4) et (10) sont rarement observées en fluorescence à un photon et dans les plages spectrales UV. La transition (16) peut exister potentiellement à haute température

si des niveaux vibrationnels élevés de T_1 sont peuplés. Ce type de processus est responsable de la fluorescence retardée, c'est-à-dire, lorsque la fluorescence émise depuis l'état S_1 diminue par dépeuplement de cet état, le processus (16) repeuple cet état, ce qui fait fluorescer la molécule de nouveau. Pour plus de détails sur ces processus, le lecteur peut se reporter à [Birks 70].

Remarque 3 : seules les transitions électroniques ont été présentées sur la figure 3, les transitions vibrationnelles seront néanmoins abordées car, même en l'absence d'interaction avec d'autres molécules, il existe des modifications des populations des niveaux vibrationnels dans une molécule aromatique excitée.

Pour comprendre la façon dont les processus électroniques donnent naissance aux spectres de fluorescence qui sont mesurés et présentés au chapitre suivant, il est nécessaire d'étudier plus en détail les transitions (1), (5), (7), (11), (13), (14) et (17). Ces transitions sont classables en plusieurs catégories :

- L'absorption (1) : elle représente le passage de l'état fondamental vers un état excité de même multiplicité, par absorption d'un photon.
- La fluorescence (5) et (7) : c'est la désexcitation radiative d'un état excité de même multiplicité que l'état fondamental, vers cet état fondamental, par émission d'un photon.
- La conversion interne (IC pour *Internal Conversion*) (11) et (13) : elle représente une désexcitation non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité.
- Le croisement intersystème (ISC pour *Intersystem Crossing*) (14) et (17) : c'est le transfert d'énergie par voie non radiative entre deux états électroniques de multiplicités différentes.

Dans les molécules aromatiques, ces transitions obéissent à certaines règles, plus ou moins générales. Il est donc nécessaire de détailler plus avant ces processus photophysiques.

1.4.4.L'absorption

Considérons une molécule dans son état fondamental (S_0) thermalisé, et éclairons la avec une onde monochromatique à la longueur d'onde λ_e . L'absorption de l'onde fait monter une partie de la population de S_0 vers S_n . Par souci de simplification, on considère $S_n = S_1$, mais cela ne modifie en rien la généralité de ce propos. L'absorption de la lumière incidente (selon l'axe Oz) sur des molécules dans un gaz peut alors s'exprimer comme :

$$\frac{dI}{dz}(\lambda_e, z) = \sigma_a(\lambda_e, T)n_0I(\lambda_e, z) \quad (5)$$

avec $I(\lambda_e)$: l'intensité incidente (photon/cm²), n_0 : la densité de molécules dans l'état S_0 (cm⁻³), $\sigma_a(\lambda_e, T)$: la section efficace d'absorption d'une molécule (cm²), à la longueur d'onde λ_e et à la température T en. σ_a représente, pour une molécule, la probabilité d'absorption d'un photon, passant

« à proximité » de celle-ci. La notion de section efficace d'absorption intègre la répartition de population de S_0 (dépendance en température) ainsi que les forces d'oscillateurs des transitions électroniques et les recouvrements vibrationnels de S_0 et S_1 (principe de Frank-Condon). On peut écrire σ_a comme étant un produit de deux fonctions intégrées sur la bande d'énergie de l'état fondamental: la fonction de peuplement et une fonction de transfert de E (énergie du niveau de départ) vers $E' = E + 1/\lambda_e$ (énergie du niveau d'arrivée).

$$\sigma_a(\lambda_e, T) = \int_{E_{\min}}^{\infty} f_{pop}(E, T) \sigma(E \rightarrow E + \frac{1}{\lambda_e}) dE \quad (6)$$

Remarque : si l'on considère des distributions d'énergie quasi-continues dans les deux états électroniques, il est aisé de comprendre pourquoi une description par une fonction continue σ_a est un formalisme plus adapté que les coefficients de Frank-Condon habituellement utilisés pour des petites molécules (diatomiques, triatomiques linéaires, ...). Néanmoins, on remarque une similitude de formalisme entre les coefficients de Frank-Condon et la fonction $\sigma(E \rightarrow E')$. Si l'on souhaite simuler numériquement le spectre d'absorption d'une molécule, il est peut être envisageable ([Bresson 00]) de choisir un modèle pour $\sigma(E \rightarrow E')$ qui doit vérifier globalement le principe de Frank-Condon ([Herzberg 66]), à savoir :

- $\sigma(E \rightarrow E')$ décroît globalement avec l'énergie E du niveau de départ.
- pour une énergie de départ E , $\sigma(E \rightarrow E')$ admet un maximum pour un écart entre E' et E de $E' - E = \Delta E_{\max}$.
- cet écart optimum ΔE_{\max} dépend de E , ce qui traduit une matrice de couplage non diagonale.
- autour de ΔE_{\max} , $\sigma(E \rightarrow E')$ peut avoir une forme asymétrique.

Pour déterminer σ_a , il est possible d'effectuer une mesure : si l'on intègre l'équation (5) le long d'un trajet (Oz) dans une cellule de longueur L (cm) contenant des molécules en phase gazeuse, on obtient (équation (7)) la loi de Beer-Lambert exprimant l'intensité en sortie de cellule en fonction de l'intensité incidente :

$$I(\lambda_e, L) = I_0(\lambda_e) e^{-\sigma_a(\lambda_e, T) n_0 L} \quad (7)$$

Il est possible de mesurer le rapport des intensités $I(L)$ et I_0 , pour chaque longueur d'onde incidente, et ce, pour plusieurs températures. Cette mesure peut se faire à l'aide d'un spectromètre et d'une lampe spectralement continue (dans le domaine d'intérêt), la mesure est alors instantanée. Une autre possibilité est l'utilisation d'un monochromateur pour effectuer un balayage spectral. On obtient alors :

$$\sigma_a(\lambda_e, T) = \frac{1}{n_0 L} \ln\left(\frac{I_0(\lambda_e)}{I(\lambda_e, L)}\right) \quad (8)$$

Remarque : dans certaines études en phase liquide, pour une même température, le paramètre d'extinction molaire ϵ ($(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est préféré à la section efficace d'absorption. Il est cependant difficile de relier σ_a et ϵ , car les interactions entre la molécule et son environnement ne sont pas les mêmes en phase liquide et en phase gazeuse. Ces différences sont visibles lorsque l'on compare les spectres d'absorption des molécules aromatiques en phase liquide ([Berlman 71]) et en phase gazeuse ([Etzkorn 99]) : les profils spectraux sont plus lissés en phase liquide et les intensités relatives des pics d'absorption peuvent être différentes. En outre les positions spectrales des pics d'absorption, sur une molécule comme le benzène, se trouvent décalées de plus ou moins quelques nanomètres. De plus, la section efficace d'absorption d'une molécule peut évoluer suivant la température, et les extinctions molaires en phase liquide sont souvent données pour des températures de l'ordre de 300 K, alors que les températures des présentes expériences sont situées au-delà de 440 K.

Les valeurs des sections efficaces d'absorption ou d'extinctions molaires sont précisées dans les paragraphes spécifiques aux différentes molécules étudiées (§1.5).

1.4.5. Dynamique de désexcitation

1.4.5.1. Préparation de l'état excité

Comme décrit au paragraphe précédent, une molécule est capable d'absorber un photon, ce qui la fait passer dans un état électronique excité selon le processus $E \rightarrow E' = E + 1/\lambda_e$. Supposons que l'on vienne exciter un unique niveau $|s\rangle$ (dit niveau radiant) et que pour l'énergie E' , la molécule ait une densité de niveaux « pas trop faible ». Cela signifie qu'il existe plusieurs niveaux vibrationnels ayant exactement cette énergie E' . En d'autres termes, il existe pour cette énergie E' d'autres niveaux $\{|l\rangle\}$ non radiants ([Avoiris 77], [Hermine 94]). Ces niveaux $|s\rangle$ et $\{|l\rangle\}$ sont couplés par différentes interactions qui ont les conséquences suivantes :

- Si $|s\rangle$ et $\{|l\rangle\}$ appartiennent au même état électronique, un couplage anharmonique entre ces niveaux est responsable de l'IVR (*Intramolecular Vibrational Relaxation*). Cette IVR se traduit par la redistribution d'énergie sur les niveaux de vibration voisins du niveau $|s\rangle$. Dans le cas du naphthalène, [Beck 80-b] a mis en évidence que l'IVR est important pour des excitations en excès supérieures à 2120 cm^{-1} (i.e. pour $E' \geq 34320 \text{ cm}^{-1}$) et qu'il est responsable de la nature diffuse des spectres de fluorescence. Il précise que le temps caractéristique de l'IVR est bien plus court que celui de la fluorescence (de l'ordre de la picoseconde).
- Si $|s\rangle$ et $\{|l\rangle\}$ appartiennent à des états électroniques différents, un couplage vibronique permet de passer de S_2 vers S_1 ou de S_1 vers S_0 , c'est la phénomène de conversion interne (IC). Pour des molécules aromatiques autres que des azulènes ou le pyrène, la **règle de Kasha** prédit que la fluorescence se produit toujours depuis l'état électronique excité le plus bas, indépendam-

ment du singulet excité par l'absorption. D'après cette règle, il est improbable de voir une fluorescence S_n-S_0 , pour $n > 1$. Toutefois, l'azulène et le pyrène font exception à cette règle en présentant une la fluorescence de S_2 vers S_0 . Les molécules de cette étude vérifient, quant à elles, la règle de Kasha.

- Un couplage spin-orbite peut coupler des états électroniques de multiplicités différentes (croisement intersystème). Cependant, le temps caractéristique de ce couplage étant souvent nettement plus grand que pour les deux autres, il ne sera abordé que dans le paragraphe abordant les désexcitations non radiatives.

Ces couplages entre le niveau $|s\rangle$ et d'autres niveaux $|l\rangle$ expliquent pourquoi, même en l'absence de collision, il existe une redistribution de l'énergie qui conduit à une fluorescence ne dépendant pas de l'état excité (règle de Kasha). Bien qu'en règle générale, on puisse calculer le rendement (théorique) de fluorescence en l'absence de collision grâce à la mesure d'absorption, dans le cas présent, cela n'est pas possible car les états électroniques concernés par la fluorescence sont différents de ceux impliqués dans l'absorption ([Birks 70]).

Au cours de cette analyse, il a été fait deux hypothèses : il n'est excité qu'un niveau $|s\rangle$ et la densité de niveaux vibrationnels de l'état excité est importante. La première hypothèse est bien sûr incorrecte dans notre cas, car il n'y a pas de sélection d'une transition d'absorption unique. Il existe, a priori, plusieurs états vibroniques excités par le laser. En outre, la largeur spectrale du laser n'a pas été choisie pour permettre ce type de sélection. Toutefois, cette hypothèse ne limite en rien la généralité des processus décrits tels que l'IVR, par exemple, si plusieurs niveaux portes sont excités, alors les couplages entre niveaux mèneront aux mêmes types d'élargissements. Pour la seconde hypothèse où la densité de niveaux est prise élevée dans l'état S_1 , compte tenu de l'excitation utilisée (266 nm est équivalente à 37594 cm^{-1}), cette hypothèse est tout à fait valable dans le naphthalène ([Beck 80-a]) et ses dérivés. Dans le cas du 1,2,4-triméthylbenzène, elle peut être remise en doute par le fait que les énergies des états S_1 et S_2 sont plus élevées, mais compte tenu des températures de mesure (supérieures à 440 K) et du nombre de modes normaux de vibration (57 contre 48 pour le naphthalène), cette hypothèse peut rester applicable.

Par la suite et sauf précision contraire, l'état excité de la molécule est défini par son état après absorption du photon et suivi des redistributions (rapides) par couplages anharmoniques et vibroniques.

1.4.5.2. Les relaxations non radiatives iso-énergétiques (k_{NR})

Considérons la molécule dans son état excité (cf. paragraphe précédent), dans un milieu hors collisions. En outre, supposons qu'il n'existe pas de relaxation radiative, ni de prédissociation ou d'auto-ionisation. Dans ce cas, on peut montrer ([Avouris 77]) que les couplages entre les niveaux $|s\rangle$ et des niveaux non radiants ($\{|l\rangle\}$) d'autres états électroniques (T_q , par exemple) conduisent à

une désexcitation au profit de ces autres états. Dans le cas des aromatiques (à l'exclusion des cas particuliers tels que le pyrène ou les azulènes), [Avouris 77] montre que la probabilité $P(t)$ de trouver la molécule dans son état excité (initial) est :

$$P(t) = e^{-k_{NR}t} \quad (9)$$

avec
$$k_{NR} = (2\pi / \hbar)V^2 \rho(E) \quad (10)$$

V est le terme de couplage entre les niveaux $|s\rangle$ et les niveaux non radiants. $\rho(E)$, la densité de niveaux à cette énergie. Cette formulation n'est autre que la règle d'or de Fermi qui exprime la constante de transition comme étant le produit de la densité de l'état final multipliée par la norme carré du terme de couplage. Cette formulation est bien adaptée au cas où la densité de niveaux est grande et les niveaux fortement imbriqués entre eux. Le terme de couplage pourra être aisément considéré comme constant et le taux k_{NR} résultant non négligeable devant les autres phénomènes de relaxation.

Ces relaxations non radiatives prennent deux formes : la conversion interne (IC) et le croisement intersystème (ISC). Ces deux phénomènes IC et ISC sont en compétition entre eux et avec les autres processus de désexcitation possibles. Ils ont tous les deux des constantes d'évolutions différentes, mais pour l'état électronique excité S_1 , il s'agit d'une perte dans les deux cas et les deux taux rentrent dans la définition globale du k_{NR} . Pour les molécules aromatiques, sauf cas particuliers qui ne sont d'intérêt dans cette étude, la désexcitation par conversion interne entre S_1 et S_0 est très faible devant les autres processus de désexcitation. Dans cette étude, la seule relaxation non radiative qui est considérée est le croisement intersystème entre S_1 et T_1 ou S_1 et T_2 (second triplet excité).

1.4.5.3. L'influence des collisions

En phase gazeuse, les molécules se déplacent librement et entrent en collision régulièrement. Les molécules qui sont dans un état excité peuvent rencontrer des molécules de même nature (autres aromatiques) en général dans leur état fondamental, ou encore d'autres molécules comme N_2 et O_2 (présents dans un mélange air/combustible). D'après [Birks 70], il est possible de former des molécules excimères, c'est-à-dire des associations de molécules identiques (dimères ou polymères), qui ont des propriétés photophysiques différentes. Il est encore possible de former des molécules exciplexes en associant plusieurs molécules aromatiques et, comme pour les polymères, les propriétés photophysiques de ces molécules changent. Dans le chapitre suivant, il sera vu que, compte tenu des marges d'erreurs associées aux mesures, ces phénomènes peuvent être considérés comme négligeables c'est-à-dire non quantifiables dans les conditions de mesure de cette étude.

Les seules interactions qui seront regardées en détail dans cette étude sont les collisions des molécules avec, soit des molécules « neutres », soit des molécules d'oxygène. Les molécules « neutres » sont celles qui ne vont pas, par collisions, générer de nouvelles entités chimiques telles que des

complexes par exemple. Ces molécules peuvent être l'azote ou d'autres aromatiques. En effet, il sera vu au chapitre suivant que les interactions photophysiques entre les molécules aromatiques sont considérées comme négligeables. En outre, les molécules aliphatiques (alcane par exemple) semblent être aussi des molécules « neutres » dans le cas de collisions avec des molécules aromatiques (IMelton 84). Ce type de collisions est responsable de la thermalisation et l'énergie vibrationnelle en excès est transformée en énergie cinétique. L'autre type de collisions, avec les molécules d'oxygène, correspond dans ce cas au *quenching* qui est détaillé dans un paragraphe spécifique.

Les VET et la thermalisation

L'énergie transférée est alors sous forme d'énergie cinétique : la molécule non excitée gagne de la vitesse. Supposons que toute l'énergie des molécules excitées se dissipe de cette manière, la vitesse moyenne des molécules va croître et ainsi la température thermodynamique augmente. En pratique, cette augmentation de la température est négligeable, mais concernant la molécule excitée, de l'énergie (vibrationnelle) a été perdue par ce processus. Ainsi, la molécule voit ces niveaux vibrationnels se désexciter au cours des collisions successives. Ce phénomène est appelé VET (*Vibrational Energy Transfer*). Si le temps total de relaxation de la molécule est long devant le temps nécessaire à l'obtention d'un équilibre thermodynamique, alors toutes les molécules excitées finiront dans un état dit « thermalisé », c'est-à-dire lorsque les populations des niveaux vibrationnels de l'état excité auront une répartition de population de Boltzmann comme précisée au §1.4.2.3. Remarque : ce phénomène se produit également pour les niveaux rotationnels mais ne sera pas traité dans cette étude.

Il est important de noter que si la thermalisation se produit avant tous les processus de désexcitation, alors la relaxation sera totalement indépendante de la façon dont l'état a été excité. En effet, la molécule va perdre l'énergie vibrationnelle en excès qu'elle a absorbée et son état initial pour la désexcitation sera l'état thermalisé qui dépend uniquement de la température.

A l'opposé, si les processus de relaxations sont rapides devant la thermalisation du milieu, alors l'état initial de la molécule (avant relaxation) sera celui qui a été défini au §1.4.5.1. Ce cas sera appelé « cas figé ».

De manière intermédiaire, il est courant que le temps de thermalisation du milieu soit du même ordre de grandeur que les autres temps caractéristiques de désexcitation du système. Dans ce cas, l'état initial des phénomènes de relaxation, radiatifs ou non, est un état intermédiaire entre le cas figé et le cas thermalisé. Il faut en outre noter que cet état évolue au cours du temps. Il est parfois possible de voir la présence d'un cas intermédiaire si le profil spectral de fluorescence varie de notablement en fonction de la pression, dans un gaz neutre.

La modélisation de ce phénomène est assez délicate, car il faut disposer de données spectroscopiques pour les deux cas extrêmes (figé et thermalisé). Pour obtenir des données sur le cas figé, il est

possible d'effectuer des mesures en jet moléculaire ([Hermine 94]) ou encore en phase vapeur basse pression ([Suto 92]). Pour les données du cas thermalisé, cela peut être fait en phase vapeur sous une pression suffisante (dépendance suivant les espèces), en prenant garde aux autres phénomènes éventuels liés à la pression tels que le *quenching* de l'oxygène, ou encore la formation de complexes. Ainsi, pour définir concrètement les cas figé et thermalisé, il faut disposer de beaucoup de données expérimentales, d'autant plus que le cas intermédiaire (cas le plus probable) ne représente pas une combinaison linéaire des deux états limites, puisque la thermalisation se trouve en compétition avec les processus de désexcitation.

Le quenching et le cas particulier de l'oxygène

Lors de la collision, il arrive que le partenaire de collision possède des transitions permises avec le saut (*gap*) d'énergie que représente le passage de la molécule excitée dans un autre état électronique de plus basse énergie. Ce phénomène, appelé *quenching*, dépend de la nature des molécules qui rentrent en collision. Un cas particulier de molécules très adaptées à ce phénomène est l'oxygène. Cette molécule est intéressante à plus d'un titre : d'abord elle est présente à 21% dans l'atmosphère et, sachant que les moteurs aéronautiques fonctionnent avec de l'air, O₂ est une molécule que l'on rencontre souvent dans ce type de problématique. Deuxième point important, le *quenching* par O₂ est particulièrement efficace sur les molécules aromatiques, ce qui rend difficile leurs utilisations comme traceurs pour la LIF ([Zhao 98] par exemple). On leur préfère souvent des cétones moins sensibles au *quenching* par l'oxygène. Pour la métrologie par molécules exciplexes, ce *quenching* peut être problématique ([Melton 84]) si les exciplexes sont formés à partir de molécules aromatiques.

Remarque : le *quenching* par l'oxygène est ici abordé, mais cette molécule n'est pas la seule susceptible de produire de tels effets sur les aromatiques : l'oxyde d'azote (NO) peut aussi être responsable du *quenching* des molécules aromatiques ([Birks 70]).

La molécule d'oxygène dans son état fondamental est un triplet $^3\Sigma_g^-$ et possède des états excités $^1\Sigma_g^+$ et $^1\Delta_g$ à respectivement 12815 et 7883 cm⁻¹ au dessus du fondamental ([Herzberg 66]).

D'après [Birks 70], les interactions entre la molécule aromatique dans son état singulet excité (noté $^1M^*$) et la molécule d'oxygène dans son état fondamental (3O_2), sont de deux types : soit par formation d'un complexe (M.O₂), soit par transfert de charge entre $^1M^*$ et O₂ pour donner un complexe du type $^{1,3}(M^+.O_2)$. Tous les états complexes pour le naphthalène sont donnés dans la *figure 4*, sachant que 3E_0 représente le triplet fondamental du complexe (M.O₂) et que ses états excités singulets, triplets et quintuplets sont notés respectivement $^1E_1^* \dots ^1E_5^*, ^3E_1^* \dots ^3E_5^*$ et $^5E_1^*, ^5E_2^*$. Les états $^1E_3^*$ et $^3E_1^*$ ont une énergie de liaison de l'ordre de 300 cm⁻¹ pour le naphthalène. Les états $^3E_0, ^1E_1^*, ^1E_2^*$ et $^5E_1^*$ sont dissociés, alors que les états restant sont probablement liés.

Dans la figure 4, les transitions en traits pleins sont des transitions autorisées en terme de spin (la multiplicité de spin est conservée). En pointillés sont indiquées les transitions non permises par la conservation du spin. Comme les transitions interdites sont en compétition avec des transitions permises avec des sauts d'énergie similaires, les transitions non permises pour la conservation du spin peuvent être négligées.

Pour le naphthalène, [Birks 70] détermine certaines règles générales (les notations des transitions sont celles de la figure 4) :

- $b > a'$ en phase liquide.
- (b, c, e, h) sont des processus ayant des temps caractéristiques de l'ordre de 10^{-12} s, cela signifie qu'il n'y a pas dissociation, mais des conversions internes directes de ${}^3E_5^*$ vers ${}^3E_1^*$.
- Pour la désexcitation de ${}^3E_1^*$, il existe deux processus possibles : i' et j. En phase gazeuse, la dissociation est facile car l'énergie de liaison du complexe est faible donc $i' > j$.

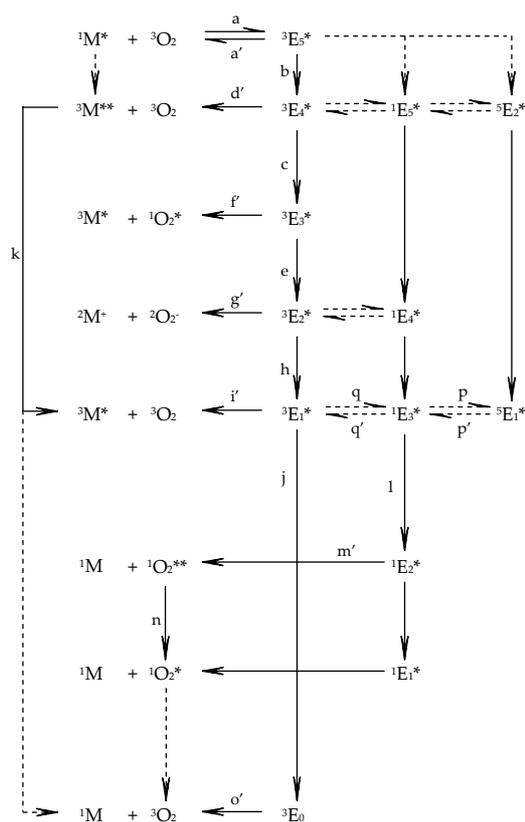
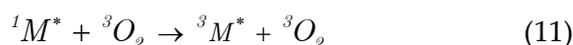
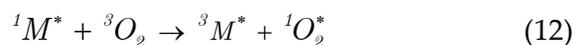


figure 4 : transitions non-radiatives dues aux interactions entre 3O_2 et ${}^1M^*$, d'après [Birks 70]. Traits pleins, transition autorisées par le spin ; pointillés, transitions interdite par le spin.

On déduit de ces considérations que le processus de quenching le plus probable pour le naphthalène est :



En outre, le processus



est considéré comme également possible si l'écart d'énergie entre ${}^1M^*$ et ${}^3M^*$ est plus grand que l'énergie du premier état excité de l'oxygène, ${}^1O_2^*$. Cette condition est remplie dans le naphthalène, dans lequel l'état ${}^3M^*$ se place à 21300 cm^{-1} au dessus du fondamental contre 32200 cm^{-1} pour ${}^1M^*$, l'écart d'énergie est donc de 10900 cm^{-1} à comparer avec les 7883 cm^{-1} de l'état ${}^1\Delta_g$ de l'oxygène.

Remarque : il a été observé ([Parmenter 69]) la présence de ${}^1O_2^*$ suite au quenching de molécules aromatiques par O_2 , cette présence peut s'expliquer soit par le mécanisme (12), soit par le quenching par O_2 de l'état ${}^3M^*$ généré par (11) ou (12) suivant le mécanisme :



Ce mécanisme a été beaucoup étudié par [Brewer 71], [Benson 73], [Smith 82] ou encore [Usui 92]. Toutefois, dans le cadre de cette étude, cette interaction ne sera pas étudiée.

La loi de Stern-Volmer indique que le *quenching* est modélisable par un coefficient multiplié par la fraction molaire de molécule accepteuse (*quencher*), le taux de *quenching* s'écrit alors: $k_q \chi_q$. Ainsi, l'ensemble des transitions non radiatives ont un taux qui peut s'écrire : $k_{NR} + k_q \chi_q$. Nous verrons au paragraphe 1.4.5.2 l'influence de ce taux de quenching sur l'évolution de l'intensité de fluorescence. Il faut cependant noter que ce taux dépend a priori de l'énergie de la transition non radiative de la molécule et de l'énergie entre les états du partenaire de collision. Cela signifie donc que le taux de *quenching* dépend de l'état initial de la molécule excitée comme défini au §1.4.2.3, suivi de la thermalisation (plus ou moins complète). En effet, le *quenching* étant une interaction collisionnelle, sa constante de temps est du même ordre que la thermalisation.

Taux de collisions

Les processus non-radiatifs dus aux collisions ont des efficacités (k_i) proportionnelles au taux de collisions entre les molécules aromatiques et d'autres molécules susceptibles de les perturber. Il est possible d'évaluer ce taux de collisions en fonction de la température et de la pression. En effet, ce taux de collisions η_{coll} (en s^{-1}) est le rapport de la vitesse moyenne des particules (v_{RMS}) sur le libre parcours moyen de ces particules (l).

La section efficace de collisions pour deux molécules de rayons moyens respectifs r_1 et r_2 s'écrit :

$$\sigma_{coll} = \pi(r_1 + r_2)^2 \quad (14)$$

Les rayons des molécules qui risquent de se rencontrer sont de l'ordre de 2 à 10 Å et les molécules en question peuvent être N_2 , O_2 , des aromatiques, mais également des molécules aliphatiques, plus longues que les aromatiques. Compte tenu des proportions dans le mélange gazeux, les collisions les plus probables sont celles obtenues avec N_2 ou O_2 , ce qui amène à évaluer une section efficace moyenne de collision de l'ordre de $30 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Si l'on souhaite déterminer l'évolution du taux de collisions en fonction de grandeurs plus accessibles, telles que la pression et la température, il est nécessaire d'exprimer le libre parcours moyen d'une molécule ainsi que sa vitesse moyenne. Le taux de collisions sera alors le rapport de ces deux grandeurs. En outre, ces grandeurs s'expriment simplement en fonction de la pression et de la température.

Le libre parcours moyen se détermine (équation (15)) par rapport à la section efficace de collisions et le nombre n de molécules par unité de volume.

$$\bar{l}_{[m]} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_{coll}} \quad (15)$$

Finalement, grâce à la loi des gaz parfaits, ce libre parcours moyen s'exprime en fonction de la pression et de la température :

$$\bar{l}_{[m]} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} P \sigma_{coll}} \approx 3.10^{-10} \frac{T_{[K]}}{P_{[bar]}} \quad (16)$$

k_B représente la constante de Boltzmann. La pression est exprimée en **bar**.

Pour les molécules d'oxygène ou d'azote, la masse moléculaire est de l'ordre de 5.10^{-26} kg, alors que pour les molécules aromatiques cette masse moléculaire est de l'ordre de 50.10^{-26} kg, c'est-à-dire dix fois supérieure à celle des diatomiques. Cela implique que la vitesse moyenne d'une molécule aromatique est de l'ordre de

$$\bar{v}_{RMS [m.s^{-1}]} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \approx 9 \sqrt{T_{[K]}} \quad (17)$$

Les équations (16) et (17) impliquent

$$\eta_{coll}(T, P) = \frac{1}{\tau_{coll}} = \frac{\bar{v}_{RMS}}{\bar{l}} \approx 3.10^{-10} \frac{P_{[bar]}}{\sqrt{T_{[K]}}} \quad (18)$$

Ainsi le taux de collisions augmente proportionnellement avec la pression et son évolution est inversement proportionnelle à la racine carrée de la température.

1.4.5.4. La fluorescence

La molécule passe de son état excité (S_1) vers son état fondamental (S_0) en émettant un photon correspondant à l'écart d'énergie entre ces deux états. Cette relaxation n'est pas instantanée, elle dépend de la durée de vie de l'état excité. De la même manière que l'on a définie au §1.4.5.2 une probabilité de trouver la molécule dans son état excité en l'absence d'interaction avec son environnement, on peut ici définir une probabilité de trouver la molécule si l'on ne considère que l'émission spontanée :

$$P(t) = e^{-t/\tau_0} \quad (19)$$

τ_0 est appelé « durée de vie naturelle » ou « durée de vie radiative », il correspond au temps moyen de fluorescence pour une molécule soumise uniquement à l'émission spontanée. On peut aussi définir un taux $k_0 = 1/\tau_0$.

Lorsque tous les modes de relaxation, radiatifs ou non, se trouvent en compétition, alors l'intensité de fluorescence en est affectée. La fluorescence, expression mesurable de $P(t)$, suit une loi exponentielle décroissante. Ceci peut aisément se comprendre en considérant que tous les taux de désexcitation s'ajoutent pour former un taux global, défini comme :

$$k_{tot} = k_o + k_{NR} + k_q x_q \quad (20)$$

La fluorescence a donc lieu pendant un temps réel $\tau = 1/k_{tot}$, plus court que la durée de vie radiative. L'intensité de fluorescence s'obtient par intégration temporelle de l'exponentielle décroissante de taux k_{tot} :

$$I = a k_o \int_{t=0}^{\infty} e^{-k_{tot} \times t} dt = a \frac{k_o}{k_{tot}} \quad (21)$$

a est une constante de normalisation. Définissons, dans le cas présent, I_0 comme étant l'intensité de fluorescence en absence de *quenching* par l'oxygène ($x_q = 0$). Si l'on exprime le rapport I_0/I , on obtient alors une loi affine en fonction de la concentration en oxygène :

$$\frac{I_0}{I}(x_q) = \frac{k_o + k_{NR} + k_q x_q}{k_o + k_{NR}} = 1 + b x_q \quad (22)$$

Cette formulation (I_0/I) est une des formulations usuelles de la loi de Stern-Volmer évoquée au paragraphe précédent.

Pour chaque photon absorbé par une molécule, le rendement quantique de fluorescence est alors définie par :

$$Q_f = \tau / \tau_o \quad (23)$$

Remarque : les phénomènes ont été analysés sans prendre en considération les dépendances éventuelles des k_i avec les énergies des niveaux vibrationnels, ce qui est une approche simpliste de la situation. Rigoureusement, il serait préférable d'avoir une approche comme celle de l'absorption (§1.4.4), en utilisant des expressions intégrales. Cependant, vu la difficulté de prédire la répartition d'énergie vibrationnelle de l'état excité, à cause notamment de la thermalisation non maîtrisée et du manque de données photophysiques, cette approche ne pourra pas être mise en œuvre dans cette étude.

Afin d'interpréter de manière pertinente les mesures réalisées sur les molécules étudiées, il est nécessaire de faire la synthèse de leurs propriétés photophysiques.

1.5. Propriétés photophysiques des corps purs

Ce paragraphe a pour ambition d'exposer l'état des connaissances actuelles sur les molécules aromatiques étudiée dans ce mémoire. En effet, le paragraphe précédent a permis de décrire les processus photophysiques possibles pour des molécules aromatiques.

1.5.1. Domaines spectraux d'absorption et d'émission

Avant de décrire les molécules individuellement, il est intéressant de déterminer les plages spectrales générales des spectres d'absorption et d'émission de ces molécules, suivant leur nombre de noyaux benzéniques. [Birks 70] donne ces domaines d'absorption (figure 5) et d'émission (figure 6) pour quatre aromatiques, le benzène, le naphthalène, l'anthracène et le tétracène. Ces aromatiques ont respectivement un, deux, trois et quatre noyaux benzéniques. Les spectres d'absorptions sont issus de [Clar 64] et ceux de fluorescence sont issus de [Berlman 71, 1ère ed.]. Les molécules plus lourdes que le naphthalène sont données à titre d'indication.

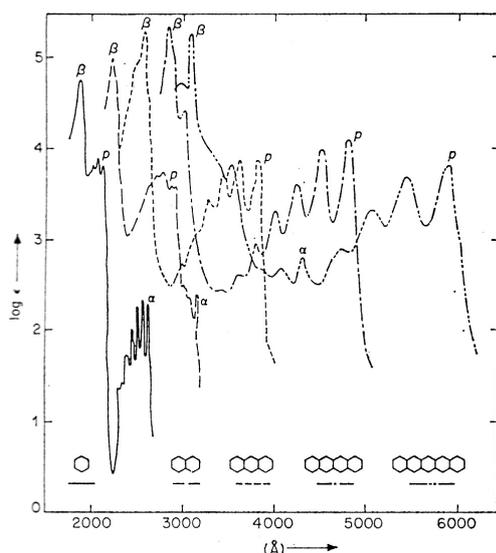


figure 5 : spectres d'absorption des molécules aromatiques ([Birks 70])

Les spectres d'absorption (figure 5) sont composés de bandes dénommées α , p et β . Ces bandes sont d'intensités croissantes ($\alpha < p < \beta$) et de structuration décroissantes (α très structurée, au contraire de β). Dans le cas du benzène et du naphthalène, la bande d'absorption α correspond à une absorption S_0-S_1 .

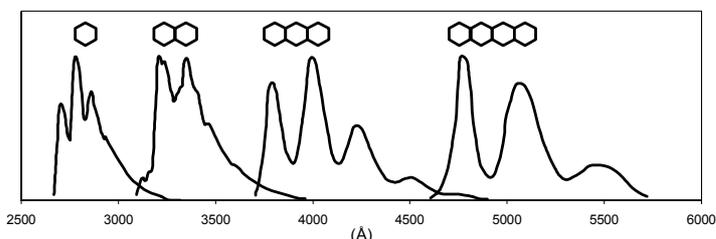


figure 6 : spectres de fluorescence des molécules aromatiques (d'après [Birks 70])

Les spectres d'absorption du benzène et du naphthalène sont décalés d'environ 30 nm ce qui peut permettre une sélection lors d'une excitation laser : si la longueur d'onde excitatrice est absorbée uniquement par les di-aromatiques, alors seuls ces derniers pourront être détectés par fluorescence. De même, la fluorescence des deux molécules est décalée (le benzène fluorescence à plus basses longueurs d'ondes que le naphthalène), ce qui peut permettre une sélection des molécules observées lors de la détection. Bien que ces raisonnements sur les spectres d'absorption et d'émission ne soient valables dans ce cas que pour le benzène et le naphthalène, il sera vu par la suite que ces distinctions spectrales s'opèrent pour les molécules de cette étude.

1.5.2. Les aromatiques monocycliques (1,2,4-triméthylbenzène)

Les énergies des états électroniques du 1,2,4-triméthylbenzène n'ont pas été tabulées, à notre connaissance. Les valeurs mesurées sur le spectre d'absorption de cette molécule en phase liquide ([Berlman 71]) suggèrent que les deux premiers états singulets excités se place à environ 36200 et 47000 cm^{-1} au dessus du fondamental. D'après [Bumgarner 82], l'énergie du premier triplet excité se trouve à environ 28000 cm^{-1} , cette mesure étant issue de [Price 59], par observation de la phosphorescence obtenue dans des matrices solides à 77 K. Toujours d'après [Bumgarner 82], le potentiel d'ionisation du 1,2,4-triméthylbenzène est de 8,27 eV, contre 8,39 eV pour [Brown 74].

Pour ce qui est des modes de vibrations de la molécule, 57 modes normaux de vibration sont présents car la molécule est constituée 21 atomes. Le diagramme d'énergie de ces 57 modes de vibration est tabulé par [Draeger 85] pour l'état électronique fondamental (voir annexe). Comme indiqué au paragraphe 1.4.2.3, il est possible de calculer les densités de niveaux vibrationnels et les populations de ces niveaux dans le cas thermalisé. Etant donné que les seules informations disponibles sur les niveaux vibrationnels sont ceux de l'état électronique fondamental, il est admis que les vibrations restent identiques dans les états excités. La figure 7 donne la densité de niveaux vibrationnels et la fonction de répartition de population du 1,2,4-triméthylbenzène dans son état électronique fondamental. Sur cette figure, on peut voir que les niveaux peuplés à 450 K, ont une énergie moyenne de l'ordre de 3000 cm^{-1} , alors qu'à 700 K elle est de l'ordre de 7000 cm^{-1} et de 13000 cm^{-1} à 900K. Bien que non présentée sur la figure 7, car hors du cadre de cette étude, la répartition de population à 300 K se centre sur de basses énergies, inférieure à 3000 cm^{-1} . Cette grande disparité des peuplements des niveaux vibrationnels peut justifier des décalages potentiellement importants entre les mesures publiées à 300 K et celles réalisées dans cette étude (de 440 à 670 K). En effet, puisque le second état excité se trouve à environ 47000 cm^{-1} et que l'excitation à 266 nm apporte une énergie de 37593 cm^{-1} , les niveaux peuplés à plus de 9500 cm^{-1} dans S_0 vont absorber vers S_2 et cela avec une efficacité potentiellement beaucoup plus grande que vers S_1 (quasiment deux ordres de grandeur selon [Hermine 97]), même si le facteur Franck-Condon n'est pas favorable. De ce fait, on peut s'attendre à une évolution de l'absorption du 1,2,4-triméthylbenzène pour des températures au-delà de 600 K. En pratique (cf. chapitre suivant), les mesures d'absorption réalisées dans cette étude ne montrent pas d'évolution significative de 440 à 650 K.

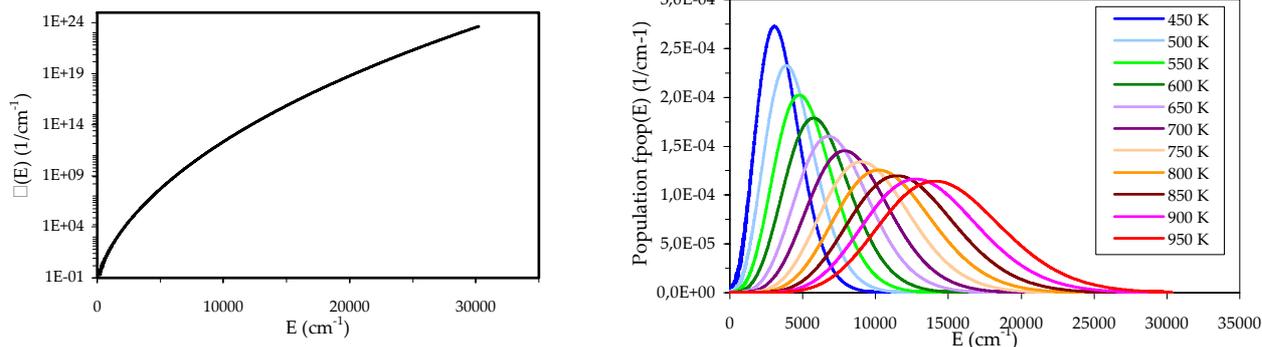


figure 7 : densité de niveaux vibrationnels et répartition de population en fonction de la température pour l'état fondamental du 1,2,4-triméthylbenzène

[Etzkorn 99] mesure le spectre d'absorption de la molécule à température ambiante, en phase gazeuse (mesures par *DOAS* : *differential optical absorption spectroscopy*). Cependant, [Axelsson 95] mesure l'absorption différentielle du 1,2,4-triméthylbenzène par la même méthode et son résultat est décalé spectralement de 3 à 4 nm par rapport à la mesure de [Etzkorn 99], alors que les mesures sur les autres molécules en commun sont en accord. D'un autre côté, le spectre d'absorption fourni par [Berlman 71] en phase liquide présente les mêmes positions des structures spectrales que les mesures de [Etzkorn 99]. A 266 nm, ce dernier donne une section efficace d'absorption du 1,2,4-triméthylbenzène, à 300 K de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. En phase liquide, [Berlman 71] mesure un coefficient d'extinction molaire de $620 \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, à 300 K, ce qui correspond à une section efficace d'absorption de l'ordre $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.

Il n'existe que peu de mesures de fluorescence dans la littérature, pour cette molécule. On peut cependant noter [Berlman 71] qui, bien que toujours en phase liquide, fournit un rendement de fluorescence pour le 1,2,4-triméthylbenzène de 0,41 et mesure une durée τ_0 de 74 ns (excitation à 266 nm). En phase gazeuse, [Brown 74] donne une durée de vie radiative de 40 ns pour une excitation à 273,5 nm à basse pression (mesure réalisée par [Breuer 72]). [Brown 74] précise que le coefficient de *quenching* du singulet excité par l'oxygène vaut $k_q = 26,9 \pm 2,7 \cdot 10^{10} \text{ (mol/l)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A titre d'information, [Bumgarner 82] donne comme valeur du taux de *quenching* de l'état triplet $2,5 \pm 0,2 \cdot 10^{10} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Bilan des données utilisables sur le 1,2,4-triméthylbenzène :

En recensant les données trouvées dans la littérature scientifique, on trouve que :

- La section efficace d'absorption (pour les températures de l'étude) est de l'ordre de 10^{-18} cm^2 .
- Le rendement quantique de fluorescence, dans l'azote, est de l'ordre de 0,4 avec des durées de vie voisines de 40 ns (hors collisions).

- La valeur du taux de *quenching* du singulet excité par l'oxygène ($26,9 \pm 2,7 \cdot 10^{10} \text{ (mol/l)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est difficilement utilisable, compte tenu du manque d'information des autres taux de désexcitation.

1.5.3. Le naphthalène

Le naphthalène est un cas particulier pour les molécules utilisées dans cette étude, car elle est celle qui a été la plus étudiée auparavant. Ses processus photophysiques ont été étudiés car elle représente le premier PAH (*Hydrocarbure Polycyclique Aromatique*), molécules intéressantes pour l'identification de certains rayonnements astrophysiques ou la détection de polluant en sortie de moteur. En outre, ces propriétés sont représentatives des di-aromatiques, au même titre que le benzène pour les mono-aromatiques.

1.5.3.1. Les états électroniques du naphthalène

Au paragraphe 1.4.2.1, il a été vu que les états électroniques singulet du naphthalène ont des énergies différentes selon les auteurs. Le tableau 3 fournit un récapitulatif des valeurs recensées.

S_n	Réf 1	Réf 2	Réf 3	Réf 4	Réf 5	Réf 6
S_1	32200	32340	32000	32020	32020	32018
S_2	35000	35580	35900	35910	35900	35806
S_3	45300	47780	47500	47530		
S_4	~52500	50760				
S_5	~59800	64030				

tableau 3 : niveaux d'énergie des états singulets excités du naphthalène (en cm^{-1}) selon plusieurs sources bibliographiques

Réf 1 : [Birks 70] ([Clar 64] & [UV Atlas 66] pour certaines mesures) et [Birks 73]. Mesures en phase liquide, dilution dans l'hexane, $T = 300 \text{ K}$.

Réf 2 : [Birks 73] ([Pariser 66]). Simulations numériques

Réf 3 : [Stockburger 75-b]. Mesures en phase vapeur à $T = 300 \text{ K}$ et $P \approx 0,07 \text{ Torr}$.

Réf 4 : [Gattermann 77]. Mesures en phase vapeur, $T = 300 \text{ K}$, $P \approx 10^{-4} \text{ Torr}$.

Réf 5 : [Beck 80-a]. Phase vapeur en jet supersonique froid.

Réf 6 : [Behlen 81-b] ([Hollas 71] pour S_1). Phase vapeur en jet supersonique froid.

Toutes ces mesures amènent S_1 autour de 32020 cm^{-1} pour les études en phase vapeur. S_2 se place entre 35800 et 35900 cm^{-1} . S_3 est évalué à environ 47500 cm^{-1} . Les niveaux électroniques plus élevés sont donnés à titre indicatif, car ils ne sont pas utilisés dans cette étude.

Un des processus de relaxation non radiative important est le croisement intersystème (*ISC*) qui dépend fortement de la position des états triplets par rapport aux états singulet excités. Le tableau 4 fournit les positions respectives des états triplets du naphthalène.

T_q	Réf 1	Réf 2	Réf 3	
T_1	21300	21300	21400	<i>tableau 4 : niveaux d'énergie des états triplets excités du naphthalène (en cm^{-1}) selon plusieurs sources bibliographiques</i>
T_2			31700	
T_3			33100	
T_4			37200	
T_5			40000	

Réf 1 : [Parmenter 69]. Réf 2 : [Birks 70]. Réf 3 : [Stockburger 75-b].

Une comparaison des niveaux d'énergie des états singulets et triplets souligne que deux états triplets se trouvent en dessous de S_1 et plus particulièrement T_2 qui est quasiment confondu en énergie avec S_1 . En outre, l'état T_3 est situé légèrement au dessus de S_1 . Cette proximité des états électroniques a pour conséquence de favoriser le croisement intersystème ([Avouris 77]).

Le potentiel d'ionisation du naphthalène est placé à 8,12 eV selon [Birks 70] et [Lubman 80], valeur confirmée par [Gattermann 77] (8,15 eV).

1.5.3.2. Les vibrations du naphthalène

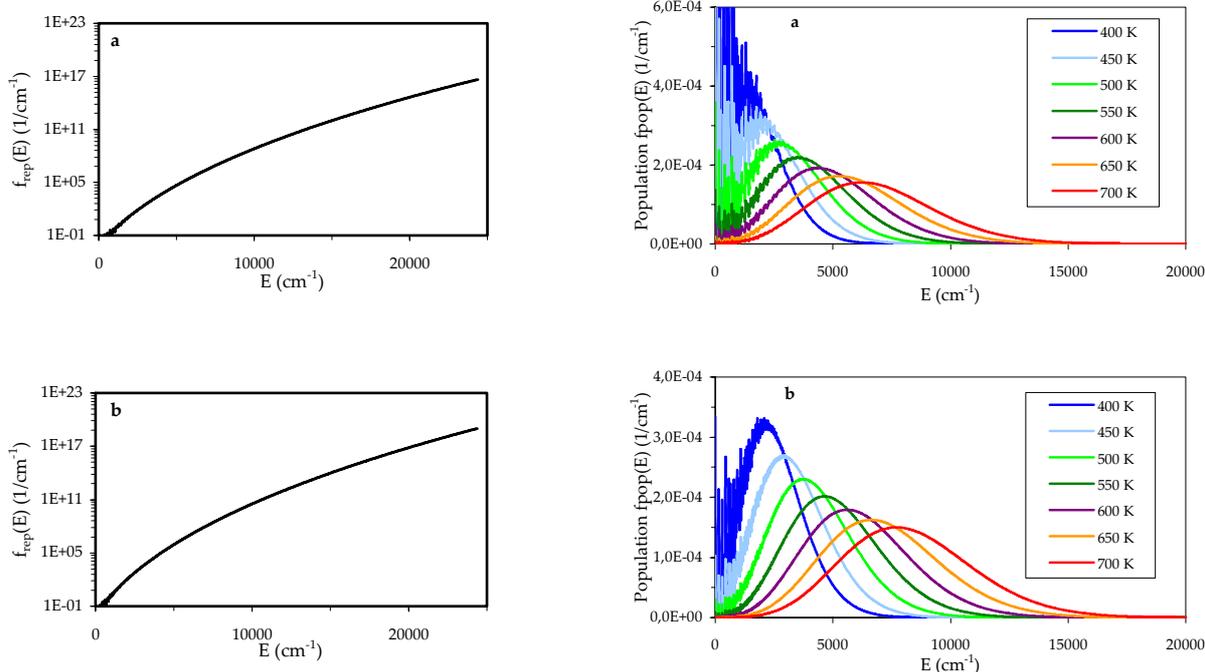


figure 8 : densité de niveaux vibrationnels et répartition de population en fonction de la température pour l'état fondamental (a) et l'état excité S_1 (b) du naphthalène

Les 18 atomes qui composent la molécule imposent 48 modes normaux de vibrations. Des fréquences des 48 modes de vibrations de S_0 sont fournies par des études thermodynamiques réalisées par [Barrow 51] ou encore [McClellan 55]. Par la suite, [Beck 80-b] fournit les fréquences de ces 48 modes

de vibration pour S_0 et S_1 (voir annexe B). De ces fréquences, il est possible de dénombrer les niveaux vibrationnels de ces deux états électroniques et de déduire les répartitions de population sur ces états pour le cas thermalisé. La figure 8 fournit les densités de niveaux vibrationnels et les répartitions de population pour l'état électronique fondamental (S_0) et le premier état excité (S_1).

1.5.3.3. Les processus photophysiques

L'ambition de cette partie n'est pas de décrire mathématiquement les processus photophysiques pour le naphthalène, mais de dresser un bilan des études déjà menées sur ce sujet. Dans une première étape, les processus seront décrits qualitativement et, ensuite, des valeurs numériques de sections efficaces d'absorption, de fluorescence ou encore de rendements quantiques seront donnés.

Etudes sans collision : les processus

De nombreuses études sur le naphthalène sont réalisées dans des conditions de basse pression (à température ambiante) ou en jet moléculaire. Parmi ces études, citons [Stockburger 75-a&b] qui réalise une étude par SVL (*Single Vibronic Level fluorescence*, i.e. fluorescence d'une bande vibronique unique). Il met en évidence des couplages vibroniques entre les bandes des états S_1 et S_0 ou encore S_2 et S_1 . L'étude de ces couplages répond aux travaux de [Orlandi 73] qui portent sur les processus de désexcitation non-radiative du naphthalène. Selon [Stockburger 75-b], le taux de fluorescence à partir d'un niveau vibronique v' (noté $k^{v'}$) augmente légèrement avec l'énergie vibrationnelle en excès mise dans la molécule, mais le rapport $k_{isc}^{v'}/k^{v'}$ augmente également avec l'énergie vibrationnelle en excès ($k_{isc}^{v'}$ est le taux de croisement intersystème depuis le niveau v'). Pour résumer, plus l'excitation est à basse longueur d'onde et plus le taux de fluorescence augmente. Toutefois, dans ce cas, le taux de croisement intersystème augmente encore plus vite. Appliquée à notre problématique, pour laquelle la longueur d'onde d'excitation est fixe mais où la population de l'état d'origine évolue, cette observation suggère que la fluorescence mesurée diminue lorsque la température augmente, même si on pouvait négliger les collisions.

[Avouris 77], dans son article de synthèse sur les processus non-radiatifs traite le cas particulier du naphthalène. Le comportement global de la fluorescence du naphthalène reprend les résultats de [Stockburger 75-b], avec quelques compléments apportés par d'autres sources (se reporter à [Avouris 77]). Parmi ces compléments, on peut noter que le taux de fluorescence du naphthalène évolue globalement linéairement avec l'énergie en excès dans la molécule tant que l'on se place dans S_1 ou S_2 mais que, dans S_3 , ce taux évolue exponentiellement avec l'énergie en excès.

[Gattermann 77], dans son étude du naphthalène en cellule sous basse pression, indique que le spectre de fluorescence est composé d'un continuum auquel s'ajoutent des structures discrètes, pour une forte énergie en excès.

Par la suite, [Beck 80-a&b] a étudié le naphthalène en jet moléculaire pulsé (donc sans collision). La première étude ([Beck 80-a]) porte sur les spectres d'absorption du naphthalène, pour des excitations allant jusqu'à 6000 cm^{-1} au dessus de l'origine de S_1 , alors que la deuxième étude porte sur la fluorescence d'un niveau vibronique unique (SVL). Dans la première étude, le phénomène majoritairement étudié est l'IVR (*Intramolecular Vibrational Relaxation*), c'est-à-dire la redistribution d'énergie d'un état vibronique porte vers les niveaux vibroniques avoisinants (voir §1.4.5.1). Les résultats issus de la deuxième étude portant sur la fluorescence du naphthalène, ont permis de dégager quelques caractéristiques du comportement spectral en fonction de l'énergie excitatrice :

- 1) Le profil spectral varie globalement peu avec l'énergie excitatrice, en adéquation avec la règle de Kasha.
- 2) Le spectre de fluorescence se décale globalement vers le rouge (i.e. les grandes longueurs d'ondes) lorsque l'énergie d'excitation augmente.
- 3) Le spectre de fluorescence présente un profil plus continu lorsque l'énergie d'excitation augmente, c'est-à-dire : les bandes vibroniques s'organisent de plus en plus pour ne former finalement qu'un profil continu.

Appliquées à notre étude (évolution en température et excitation à 266 nm), ces observations suggèrent que, si les processus collisionnels sont négligeables, on pourra alors s'attendre aux comportements spectraux suivants : **pour une température croissante**,

- 1) Le profil spectral variera globalement peu.
- 2) Le spectre de fluorescence se décalera globalement vers le rouge (grandes longueurs d'ondes).
- 3) Les structures des bandes vibroniques tendront à disparaître au profit d'un continuum.
- 4) Le profil spectral dans les basses longueurs d'ondes tendra à diminuer, aussi bien en structure qu'en intensité globale.

Voici donc, en substance, le comportement attendu du spectre de fluorescence du naphthalène lorsque la température augmente, à faible pression (de l'ordre du mTorr). Dans notre étude, la plus basse pression est de 1 bar. Bien que les collisions induisent une diminution de l'énergie des molécules excitées, elles ne créent pas de modifications chimiques comme avec l'oxygène. Dans ce cas, il est possible de retrouver un comportement similaire à celui à basse pression, en particulier si la thermalisation n'est pas atteinte.

Par la suite, [Behlen 81-b] a étudié la fluorescence du naphthalène sur un jet supersonique (à basse température) ensemencé en naphthalène. Cette étude a notamment porté sur l'analyse du croisement intersystème (ISC). Dans cette étude, il apparaît comme naturel que la décroissance de la fluorescence du naphthalène soit non exponentielle, car la durée de vie des niveaux varie avec leur énergie et cela avec de fortes différences d'un niveau à l'autre.

Ce comportement non exponentiel se retrouve dans [Reylé 00] qui, s'appuyant sur les travaux de [Hermine 97], propose une évolution bi-exponentielle. Cette même analyse est proposée par [Ossler 01-a&b] qui étudie en particulier l'évolution des deux temps caractéristiques de la décrois-

sance bi-exponentielle en fonction de la température pour le naphthalène et d'autres HAP. Cette dernière étude sera examinée plus en détail lors de l'analyse de nos résultats, car elle se place dans des conditions de pression identiques aux notres.

Etudes sans collision : quelques données numériques sur le naphthalène

Des études citées ci-dessus, on peut extraire quelques données numériques sur les durées de vie (ou les taux) de certains processus propres au naphthalène. On peut classer ces valeurs numériques dans les catégories suivantes : l'absorption, l'IVR (relaxation vibrationnelle intramoléculaire), l'IC (conversion interne), l'ISC (croisement intersystème) et la fluorescence. Dans chacune de ces catégories, il est possible d'obtenir des temps caractéristiques, des taux, des rendements ou encore des sections efficaces pour ces processus.

- L'absorption

Les mesures par absorption ne dépendent pas des conditions collisionnelles des molécules, car ces mesures sont toujours ramenées à une seule molécule, elles dépendent toutefois potentiellement de la température. Ces mesures par absorption permettent d'obtenir la section efficace d'absorption ou l'extinction molaire. Il est possible de mesurer l'absorption d'une molécule à une longueur d'onde spécifique, comme c'est le cas dans la présente étude, ou encore de mesurer le spectre de section efficace d'absorption, c'est-à-dire la section efficace d'absorption (ou d'extinction molaire) pour toutes les longueurs d'ondes. Dans ce second cas, l'information qui sera conservée ici est la valeur à 266 nm et celles autour pour pouvoir prendre en compte un éventuel décalage avec la température. Il existe essentiellement deux type de conditions de mesures par absorption : la phase liquide et la phase gazeuse. En phase liquide, la mesure du spectre d'absorption réalisée par [Berlman 71] donne un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de $5000 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}^{-1}\text{.cm}^{-1}$. Ce coefficient d'extinction molaire équivaut à une section efficace d'environ 16.10^{-18} cm^2 à 300 K. En phase gazeuse, quelques valeurs sont disponibles (voir [Suto 92] et ses références) et la section efficace d'absorption à 266 nm est de l'ordre de 18.10^{-18} cm^2 à 300 K. Toutefois, le spectre de section efficace présente des structures marquées à cette longueur d'onde et cette température. Il est donc possible qu'un faible décalage dans le spectre implique une forte variation de la mesure de section efficace d'absorption. De ce fait, ces mesures ne donnent qu'un ordre de grandeur de la section efficace d'absorption du naphthalène en phase gazeuse.

- L'IVR

La seule donnée d'IVR disponible trouvée est celle de [Beck 80-a] qui propose deux valeurs de taux d'IVR en fonction de l'énergie vibrationnelle (origine à S_1) : $k_{IVR} = 9.10^{10} \text{ s}^{-1}$ à $E_v = 3068 \text{ cm}^{-1}$ et $k_{IVR} = 7.10^{11} \text{ s}^{-1}$ à $E_v = 5200 \text{ cm}^{-1}$. Compte tenu des températures de l'étude et de la longueur d'onde d'excitation, les énergies vibrationnelles concernées dans le naphthalène sont supérieures à 5200 cm^{-1} , ce qui implique un taux d'IVR supérieur à 7.10^{11} s^{-1} , valeur qui privilégie ce processus par rapport à tous les processus radiatifs.

- L'IC

Deux conversions internes sont possibles : la molécule se trouvant dans son état S_2 , des passages vers S_1 et S_0 sont théoriquement possibles. La règle de Kasha, toujours validée par les observations dans le naphthalène (voir [Beck 80-b], par exemple) implique que le taux de la conversion interne S_2 vers S_1 est très grand. En pratique, [Birks 70] évalue ce taux à 10^{12} s^{-1} environ. Ce processus a donc lieu simultanément à l'IVR et avant tous les processus radiatifs. D'après [Stockburger 75-b], dans un milieu sans collision, la seule voie de désexcitation non-radiative est l'ISC. Ainsi, l'IC de S_1 vers S_0 peut être considéré comme négligeable devant l'ISC. Pour comparaison (pour l'ISC, voir au point suivant), [Birks 70] estime une valeur du taux de conversion interne de S_1 vers S_0 de l'ordre de 10^5 s^{-1} (en phase liquide). Remarquons que [Stockburger 75-b] montre que lorsque l'énergie en excès dépasse 8000 cm^{-1} , l'ISC n'est plus le processus de désexcitation dominant et alors il est possible que la conversion interne vers S_0 prédomine. En effet, la mesure directe du croisement intersystème par phosphorescence du biacétyl [Hsieh 74] montre que la somme des rendements de fluorescence et d'ISC diffère de l'unité pour des énergies en excès supérieures à 8000 cm^{-1} .

- L'ISC

Le croisement intersystème se produit de l'état S_1 vers plusieurs états triplets (T_q). Pour un milieu composé de naphthalène dilué dans du cyclohexane, [Birks 70] estime k_{isc} à environ $8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ contre $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ pour [Stockburger 75-b]. Cet auteur montre cependant que le rendement du processus de croisement intersystème est quasiment constant pour des énergies en excès de 4000 à 8000 cm^{-1} (d'une valeur de $0,92$ environ), mais qu'au-delà, ce rendement décroît rapidement au profit d'une autre voie de désexcitation non radiative.

- La fluorescence

Il existe plusieurs mesures de rendement de fluorescence en l'absence de collision. La plupart de ces valeurs sont recensées par [Suto 92] qui mesure également les sections efficaces de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, pour une condition basse pression (de l'ordre du mTorr) à 300 K . Les mesures de rendement de fluorescence présentent une forte dispersion. Si l'on compare les rendements de fluorescence mesurés à 250 nm par ces auteurs dans des conditions similaires (basse pression et $T=300 \text{ K}$), les valeurs vont de 33% pour la plus élevée à $6,5\%$ pour la plus faible. [Stockburger 75-b] montre que pour une excitation inférieure à 8000 cm^{-1} et en l'absence de collision, le rendement de fluorescence est de l'ordre de 8% . Le rendement de fluorescence proposé par [Suto 92] à 266 nm est de 10% environ et [Reylé 00] donne un rendement de fluorescence de 10% à $274,7 \text{ nm}$. [Behlen 81-b] a mesuré les durées de vie radiatives et non radiatives pour 64 bandes vibroniques, pour des énergies allant de 0 à 3417 cm^{-1} . Pour de basses énergies, les durées de vie radiatives présentent une succession un peu chaotique et parfois très éloigné de l'évolution moyenne. Les durées de fluorescence mesurées par [Behlen 81-b] sont de l'ordre de 100 ns pour des énergies en excès entre 3000 et 3500 cm^{-1} . En deçà de 3000 cm^{-1} , les valeurs deviennent très disparates (de 100 à 300 ns) en fonction de la bande

vibronique considérée. Les résultats mesurés par cet auteur sont confirmés par ceux de [Ohta 82] pour des études dans les mêmes conditions. Ces mesures impliquent des durées de vie radiatives (τ_0) de l'ordre de la μs avec une assez forte dispersion, certains états vibroniques ayant de plus longues durées de vie (~ 1200 ns) que les autres (~ 800 ns). Ces différences ont tendance à diminuer lorsque l'énergie en excès dépasse 2500 cm^{-1} . De ces valeurs, il est possible de déduire un taux de fluorescence global de l'ordre de 10^6 s^{-1} et un rendement de fluorescence d'environ 10 à 20%. Globalement, le recoupement de toutes ces mesures donne une constante de fluorescence (k_f) de l'ordre de 10^6 s^{-1} (valeur confirmée par [Birks 70]) et un rendement de fluorescence en l'absence de collision d'environ 10%. Il est difficile de statuer sur la validité de ces valeurs, pour de fortes excitations, comme 266 nm, la décroissance de la fluorescence n'est pas exponentielle mais au mieux bi-exponentielle (voir références ci-dessus).

Remarque : la fluorescence depuis S_2 vers S_0 est considérée comme inexistante. Pour cette transition, [Deinum 73] donne le rapport du rendement de fluorescence $S_2 \rightarrow S_0$ sur celui de la transition $S_2 \rightarrow S_1$: ce rapport vaut 0,06%, ce qui rend totalement négligeable cette transition. Cependant, il faut garder en mémoire que cette transition existe potentiellement pour des conditions différentes ([Ossler 01-a]). Un deuxième point non abordé est la possibilité d'obtenir une fluorescence dans l'infrarouge suite à une excitation dans l'UV. Cette fluorescence a été étudiée pour d'éventuelles applications astrophysiques. [Shan 93] a montré que les rendements de fluorescence pour une excitation UV et une fluorescence dans la plage spectrale 3,1-3,7 μm est de $4,2 \cdot 10^{-4}$ pour le naphthalène (et $1,2 \cdot 10^{-4}$ pour le 1-méthyl-naphthalène) ce qui est négligeable par rapport à la fluorescence dans l'UV ($\sim 10\%$).

Influence des collisions dans un gaz neutre (type azote)

L'absorption n'est pas théoriquement influencée par la présence de collisions, sauf si les molécules aromatiques forment des complexes. Ce cas est considéré comme peu probable compte tenu des mesures de fluorescence en température effectuées dans cette étude (cf. chapitre suivant) ou des mesures effectuées par [Ossler 01-a].

Les processus d'IVR et de conversion interne sont beaucoup plus rapides que les collisions et sont donc indépendants de celles-ci. Le croisement intersystème est, a priori, augmenté par ces collisions ([Birks 70]).

L'évolution de la fluorescence en présence de collisions est mieux connue. [Stockburger 75-b] a réalisé une mesure de rendement de fluorescence dans un cas thermalisé à 300 K, en phase vapeur : sa mesure donne $0,18 \pm 0,04$. Cette valeur semble indiquer que la thermalisation du naphthalène entraîne une augmentation du rendement de fluorescence. Ce résultat est assez naturel : ce même auteur a montré que le rendement de fluorescence décroît lentement puis rapidement avec l'énergie en excès dans la molécule. Si l'excitation apporte beaucoup d'énergie, le rendement de fluorescence sans collision peut donc être faible, mais si des collisions apparaissent, alors la molécule retombe dans un état énergétique plus faible, propice à un meilleur rendement de fluores-

cence. En outre, en phase liquide, d'après [Birks 70] et ses références, le rendement du naphthalène dilué est de l'ordre de 20%, quel que soit le diluant neutre. Ces résultats amènent à penser que le rendement de fluorescence du naphthalène pour une excitation à 266 nm, dans le cas thermalisé, est de l'ordre de 20%.

Etude du quenching par l'oxygène

Quasiment en parallèle des études réalisées hors collisions (ci-dessus), des études ont été menées pour comprendre comment l'oxygène agit sur les molécules aromatiques en terme de *quenching*. Ces études ne portent, en général, pas exclusivement sur le naphthalène, mais ce dernier étant l'un des aromatiques les plus simples, il est souvent pris comme exemple, ce qui permet d'avoir des données concrètes sur ce phénomène.

Les processus qui régissent le *quenching* par le naphthalène ont déjà été exposés au paragraphe 1.4.5.3 et ne seront donc pas revus dans cette partie consacrée aux données numériques disponibles sur le naphthalène. On rappelle simplement que le *quenching* par l'oxygène sur des molécules aromatiques se fait par formation d'un complexe entre l'aromatique et la molécule d'oxygène. Ce complexe évolue et se dissocie en laissant généralement l'aromatique dans son état triplet de plus basse énergie ([Parmenter 69], [Birks 70]). Il existe, à notre connaissance, que peu de mesures sur le *quenching* du singulet excité du naphthalène par l'oxygène. [Parmenter 69] mesure le taux de *quenching* k_q en phase liquide. La mesure de k_q donne environ $2 \cdot 10^{10} \text{ (mol.l}^{-1}\text{).s}^{-1}$, cette mesure étant en accord avec celle de [Berlman 71, 1ère ed.]. Plus récemment, [Ossler 01-a] a mesuré les sections efficaces de *quenching* pour le naphthalène selon les deux composantes spectrales, celle à décroissance rapide et celle lente. Pour la composante à décroissance rapide, cette section efficace de *quenching* va de 10 à $30 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ selon la température, alors que pour la composante à décroissance lente, elle reste à peu près constante à $20 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. A 440 K, les deux sections efficaces de *quenching* deviennent $1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ pour la composante à décroissance rapide et $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ pour l'autre. Il faut noter en outre l'observation d'un décalage spectral vers les grandes longueurs d'ondes (jusqu'à 4 nm) lorsque le taux d'oxygène augmente.

$\sigma_a \text{ (cm}^2\text{)}$	$k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{IVR} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{IC} \text{ (s}^{-1}\text{), } S_2\text{-}S_1$	$k_{ISC} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Q_f	$k_q \text{ ((mol/l)}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
$17 \cdot 10^{-18}$	$\sim 10^6$	$> 7 \cdot 10^{11}$	$\sim 10^{12}$	$\sim 5 \cdot 10^6$	$\sim 10\%^*$	2 à $7 \cdot 10^{10}$

tableau 5 : récapitulatif des grandeurs connues sur le naphthalène, pour une excitation à 266 nm et $T \approx 300 \text{ K}$

* Q_f , le rendement de fluorescence est donné en présence de collisions (cas thermalisé).

1.5.4. Le 1-méthylnaphtalène

Bien qu'il n'existe que peu d'études traitant du 1-méthylnaphtalène, la plupart de ses propriétés spectrales sont attendues comme étant proches de celles du naphtalène. En effet, son premier état électronique excité se place 500 cm^{-1} environ en dessous de celui du naphtalène, ce qui a pour implication attendue de décaler les spectres d'absorption et de fluorescence d'autant, c'est-à-dire d'environ 5 nm vers le rouge (effet bathochromique, [Birks 70]). Cet aromatique possède plus de modes normaux de vibration (57 contre 48 pour le naphtalène) mais l'impact attendu de cette différence revient principalement à augmenter les redistributions vibrationnelles comme l'IVR et donc des différences d'élargissement des transitions. Dans le cas où le 1-méthylnaphtalène serait thermalisé avant de fluorescer, cette différence serait sans doute négligeable compte tenu de la largeur totale des spectres de fluorescence.

En raison du plus grand nombre de modes de vibrations, on pourrait supposer que la densité de population du 1-méthylnaphtalène augmente plus rapidement que celle du naphtalène. Ainsi, la répartition de population pourrait présenter un maximum à des énergies plus basses que pour le naphtalène, modifiant ainsi l'absorption et l'émission. En pratique, les liaisons qui sont rajoutées sont essentiellement des liaisons CH, connues pour leur forte énergie (autour de 3000 cm^{-1}), ce qui implique que leur contribution à la densité de niveaux vibrationnels ne débute qu'autour de 3000 cm^{-1} et qu'elles ne contribuent pas beaucoup à la répartition de population. L'impact majeur de l'ajout de ce radical au naphtalène est une brisure de la symétrie de cette dernière, modifiant ainsi les règles de sélection des transitions permises. De ce fait, il faut s'attendre à avoir un spectre d'absorption et d'émission moins structuré, c'est-à-dire plus dense, que celui du naphtalène.

Voici donc en pratique les modifications spectrales auxquelles on peut s'attendre sur le 1-méthylnaphtalène, par rapport au naphtalène :

- Le spectre d'absorption débutera à une plus grande longueur d'onde (entre 5 et 10 nm de décalage).
- Le spectre de fluorescence se décalera par rapport à celui du naphtalène de la même manière que l'absorption (5 à 10 nm).
- Les spectres d'absorption et de fluorescence seront similaires (présence des mêmes structures) mais plus diffus (structures plus larges).
- Les effets de la température (peuplement de niveaux plus élevés), de la pression (thermalisation et ISC) devront être globalement les mêmes que pour le naphtalène. Seul le *quenching* par l'oxygène pourra être modifié, car ce processus passe par la formation d'un complexe avec une molécule d'oxygène, phénomène qui dépend de l'énergie de la molécule excitée.

Il existe quelques mesures en phase liquide pour du 1-méthyl-naphtalène dilué dans différents solvants (cyclohexane ou éthanol), à environ 300 K, 1bar et sous environnement azoté. Ces mesures sont essentiellement fournies par [Birks 70] et [Berlman 71]. D'après ces auteurs, dans ces conditions, pour une excitation à 266 nm, le coefficient d'extinction molaire du 1-méthyl-naphtalène est d'environ $4800 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}^{-1}\text{.cm}^{-1}$, ce qui correspond à une section efficace d'absorption σ_a de 15.10^{-18} cm^2 (contre 16.10^{-18} cm^2 pour le naphtalène dans les mêmes conditions). Ces auteurs montrent que, dans ces mêmes conditions, le rendement de fluorescence de cet aromatique est de l'ordre de 20%, similaire à celui du naphtalène. Toujours en phase liquide, une mesure du spectre d'absorption du 1-méthyl-naphtalène (dilué dans 95% d'éthanol) est réalisée par [Suzuki 93]: il mesure à 266 nm une extinction molaire d'environ $6300 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}^{-1}\text{.cm}^{-1}$, soit une section efficace d'absorption équivalente de 24.10^{-18} cm^2 . Cependant, la résolution du spectre d'absorption présenté par [Suzuki 93] est bien moins bonne que celle de [Berlman 71]. De ce fait, la valeur de l'extinction molaire y est plus délicate à évaluer et devient porteuse d'erreur, ce qui peut justifier les différences trouvées avec [Birks 70] ou [Berlman 71].

En phase gazeuse, les mesures sont de deux types : basse pression (inférieure à 10 mTorr) et température à 300 K par [Suto 92], ou bien grande plage de pression (1 à 30 bar) et température élevée (573 à 773 K) par [Suzuki 93]. [Suto 92] mesure une section efficace d'absorption de 18.10^{-18} cm^2 , valeur comparable à celle de [Birks 70] ou de [Berlman 71], et dans des conditions hors collisions (pression inférieure à 10 mbar), le rendement de fluorescence est estimé à environ 10. Les mesures réalisées par [Suzuki 93] à 280 nm montrent une diminution de l'extinction lorsque la température augmente ou lorsque la pression augmente. Pour preuve, il mesure l'extinction autour de 2000 $(\text{mol/l})^{-1}\text{.cm}^{-1}$, soit $\sigma_a \approx 7,6.10^{-18} \text{ cm}^2$ pour $\{T = 573 \text{ K}, P = 1 \text{ bar}\}$; $\varepsilon \approx 630 \text{ (mol/l)}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ ($\sigma_a \approx 2,4.10^{-18} \text{ cm}^2$) pour $\{T = 673 \text{ K}, P = 1 \text{ bar}\}$; $\varepsilon \approx 500 \text{ (mol/l)}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ ($\sigma_a \approx 1,9.10^{-18} \text{ cm}^2$) pour $\{T = 573 \text{ K}, P = 10 \text{ bar}\}$. Remarquons cependant que les résultats sont fournis sous forme graphique en coordonnées logarithmiques ($\log(\varepsilon)$) ce qui rend difficile la lecture précise des valeurs d'extinctions molaires. Ces mesures permettent toutefois d'affirmer que la section efficace d'absorption peut évoluer en température et en pression ; cela peut expliquer la différence entre les mesures en phase liquide à 300 K et les mesures en phase gazeuse à 573 K. Dans les mesures présentées au chapitre suivant, l'évolution de l'absorption pour chaque molécule n'est pas mesurée en fonction de la pression, mais uniquement de la température, il ne sera donc pas possible de se positionner du point de vue des mesures en pression par rapport à celles de [Suzuki 93]. Cependant, cet auteur justifie la variation de l'absorption en pression par un élargissement des raies d'absorption avec lorsque la pression augmente, phénomène visible sur des raies fines d'absorption. Dans le cas de grosses molécules, le spectre d'absorption convolué par l'élargissement dû aux collisions n'est que peu différent de lui-même. Ainsi, il est peu probable que la cause de la diminution de σ_a avec la pression soit l'élargissement dû aux collisions. En outre, ces mesures sont réalisées à 280 nm et des différences de comportement peuvent apparaître avec celui observé à 266 nm.

En conclusion, les valeurs numériques attendues sur le spectre du 1-méthylnaphtalène sont :

- La section efficace d'absorption est de l'ordre de $10 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ à 440 K, pour $P = 1 \text{ bar}$.
- Cette section efficace d'absorption peut diminuer lorsque la température augmente.
- Le rendement de fluorescence dans l'azote est de l'ordre de 10%.

1.5.5. Le 1,3-diméthylnaphtalène

Pour cette molécule, les seules données spectroscopiques qui existent, à notre connaissance, sont celles mesurées par [Zhang 00] pour des études de combustion par métrologies optiques dans les moteurs diesel, en continuité avec les travaux de [Suzuki 93]. Les mesures à 266 nm de [Zhang 00] portent sur une plage de température allant de 573 à 773 K, pour une pression de 3 à 30 bar, ce qui rend difficile les comparaisons directes avec les mesures réalisées dans cette étude (cf. chapitre suivant). Ainsi les indications attendues ne sont que qualitatives comme, par exemple, la tendance à la diminution de l'absorption avec la température et la pression. A 573 K, sous une pression de 3 bar, l'extinction molaire mesurée est d'environ $2300 \text{ (mol/l)}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, soit une section efficace d'absorption d'environ $9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Dans cette étude, des spectres d'absorption sont fournis à 300 K en phase liquide du 1-méthylnaphtalène (à 10% dans de l'éthanol) et du 1,3-diméthylnaphtalène (1,3% dans de l'éthanol). La comparaison de ces absorptions pour une excitation à 266 nm, montre une absorption nettement plus forte pour le 1,3-diméthylnaphtalène (environ 8 fois) que pour le 1-méthylnaphtalène.

1.5.6. Bilan des comportement spectraux attendus des aromatiques

1.5.6.1. L'absorption

Les spectres d'absorption des naphthalènes sont situées à de plus grandes longueurs d'ondes que celui du 1,2,4-triméthylbenzène. Entre eux, ces spectres se décalent vers le rouge lorsque le nombre de substituants augmente.

Les sections efficaces d'absorptions attendues à 440 K, $P = 1 \text{ bar}$, sont les suivantes :

- 1,2,4-triméthylbenzène : $\sigma_a \approx 1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.
- naphthalène : $\sigma_a \approx 15 \text{ à } 20 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.
- 1-méthylnaphtalène : $\sigma_a \approx 10 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.
- 1,3-diméthylnaphtalène : $\sigma_a \approx$ plusieurs dizaines de 10^{-18} cm^2 .

L'absorption du 1,2,4-triméthylbenzène peut évoluer (passage vers S_2) à partir d'une certaine température (de l'ordre de 650 K). Celles du 1-méthylnaphtalène et du 1,3-diméthylnaphtalène peuvent diminuer lorsque la température augmente.

1.5.6.2. La fluorescence

Les spectres de fluorescence des naphthalènes se situent entre 300 et 360 nm, alors que celui du 1,2,4-triméthylbenzène se place plutôt entre 260 et 320 nm. Les spectres de fluorescence des naphthalènes se décalent vers les grandes longueurs d'ondes lorsque l'on passe du naphthalène au 1-méthyl-naphthalène, puis au 1,3-diméthyl-naphthalène.

Les rendements de fluorescence attendus sous azote sont de l'ordre de :

- 40% pour le 1,2,4-triméthylbenzène.
- 10% pour le naphthalène et la 1-méthyl-naphthalène.
- Inconnu pour le 1,3-diméthyl-naphthalène.

Le spectre de fluorescence du naphthalène présente des structures qui disparaîtront avec la température et la pression. Ces structures sont moins visibles pour les deux autres di-aromatiques (molécules présentant des asymétries). En outre, ces spectres se déforment vers les grandes longueurs d'ondes lorsque la température augmente (peuplement des bandes chaudes).

1.5.6.3. Sensibilité au *quenching* par l'oxygène

Le 1,2,4-triméthylbenzène sera différemment sensible au *quenching* par l'oxygène, car son état S_1 est plus élevé que ceux des naphthalènes. Le *quenching* des différents di-aromatiques sera sans doute similaire et important. Toutefois, il pourra faire apparaître des différences car les niveaux des états S_1 sont différents pour ces molécules. L'impact du *quenching* par l'oxygène est une diminution de la fluorescence et une déformation du spectre de fluorescence : il se déforme au profit des grandes longueurs d'ondes pour le naphthalène (et potentiellement les deux autres di-aromatiques).

1.5.6.4. Tableau récapitulatif des données physiques attendues sur tous les aromatiques

	1,2,4-triméthylbenzène	naphthalène	1-méthyl-naphthalène	1,3-diméthyl-naphthalène
σ_a	1.10^{-18} cm^2	15.10^{-18} cm^2	10.10^{-18} cm^2	qq 10.10^{-18} cm^2
Qf	40%	10%	10%	
kq	$27.10^{10} ((\text{mol/l})^{-1}\text{s}^{-1})$	$4.10^{10} ((\text{mol/l})^{-1}\text{s}^{-1})$		

tableau 6 : récapitulatif des données physiques attendues sur les aromatiques.

Excitation à 266 nm, $T \sim 440 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$, sous azote.

CHAPITRE 2

2. Expériences spectroscopiques en cuve et en jet chaud

La fluorescence du kérosène a été analysée en fonction de la température, la pression et la teneur en oxygène du milieu environnant. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour les aromatiques purs préalablement choisis. Pour réaliser cette étude, deux montages expérimentaux complémentaires ont été utilisés : ils utilisent une cuve chauffante contrôlée en température et en pression et un jet chaud contrôlé en température.

2.1. Contrôle des grandeurs physiques et conditions de mesures

2.1.1. Les lasers d'excitation

2.1.1.1. Les longueurs d'ondes disponibles

Les longueurs d'ondes d'excitation utilisées sont : 266, 282 et 308 nm.

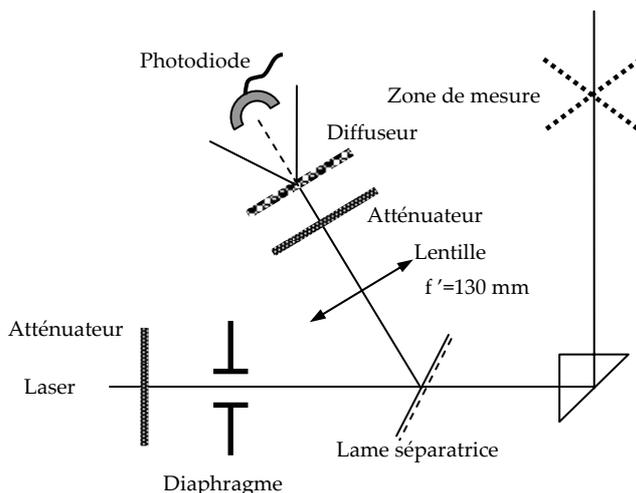
- $\lambda=266$ nm est obtenue grâce à un laser Nd:YAG pompé par flash de marque *Quantel* (Modèle YG781, 1 J par impulsion de 10 ns à 10 Hz, 1064 nm) quadruplé en fréquence. Un premier étage doubleur par cristal de KDP permet d'obtenir 500 mJ/imp à 532 nm. Un second étage doubleur fournit, grâce à un cristal de BBO, un faisceau à 266 nm avec un maximum de 70 mJ/imp pour un diamètre de faisceau de 9 mm. Les cristaux régulés en température sont accordés en phase par rotation pour le KDP et en température pour le BBO. Les faisceaux résiduels à 1064 et 532 nm sont filtrés par des miroirs de renvoi. La stabilité en énergie entre deux tirs à 266 nm est de $\pm 7\%$. Sur un fonctionnement d'une durée égale à une heure, la stabilité de l'énergie de sortie du laser est de l'ordre de 5%.
- $\lambda=282$ nm provient d'un laser à colorant doublé accordable de marque *Quantel* (modèle TDL50). Le pompage de ce laser à colorant est réalisé par les 500 mJ/imp à 532 nm du laser Nd:YAG précédent. Le colorant utilisé est de la Rhodamine 590 qui permet de couvrir un domaine spectral centré autour de 564 nm. Un doublage de fréquence permet ensuite d'obtenir 282 nm en sortie du cristal KDP avec un maximum d'énergie de 18 mJ/imp. Il est possible d'asservir la cavité du laser à colorant sur une raie d'absorption du radical OH en prélevant une partie du faisceau de sortie et en excitant le radical OH formé par une flamme étalon sur un po-

reux méthane/air. La fluorescence émise est alors collectée par un photomultiplicateur et envoyée sur une électronique de commande qui contrôle la longueur d'onde afin d'optimiser cette fluorescence.

- $\lambda=308$ nm est fournie par un laser à excimère de marque *Lambda Physik* (modèle EMG150). Une cavité oscillante de type Cassegrain est chargée d'un mélange gazeux Xe-HCl-Ne qui permet d'obtenir une impulsion source par pompage électrique. Cette impulsion passe alors dans un étage amplificateur contenant un mélange gazeux similaire. L'impulsion de sortie, de durée 20 ns est de forme rectangulaire (8×22 mm²) pour une énergie maximale de 160 mJ/imp. La cadence du laser est ajustable jusqu'à 15 Hz au maximum.

2.1.1.2. Contrôle de l'énergie d'excitation

La mesure de l'énergie laser d'excitation se fait grâce à un prélèvement du faisceau (figure 9) qui est envoyé sur un diffuseur (UV) derrière lequel se trouve une photodiode rapide (*Thorlabs*, modèle *DET 210*) ayant une réponse mesurable dans la plage spectrale 250-350 nm. Chargée par une résistance de 50 Ω , le temps de montée de la photodiode est de 1ns (donnée catalogue) ce qui permet de suivre l'évolution de l'impulsion sur un oscilloscope et de synchroniser la porte de détection de la caméra ICCD. Cette photodiode dispose d'une faible surface sensible (0,8 mm²). Pour collecter le signal, il est donc nécessaire de focaliser le faisceau. Cependant, l'intensité devenant trop importante pour la dynamique de la photodiode, le faisceau est donc atténué et diffusé pour homogénéiser la tache au niveau de la surface sensible. On peut ainsi considérer que le flux reçu par la photodiode est toujours représentatif du flux laser incident.



La sortie de la photodiode est envoyée sur un boîtier intégrateur (couramment appelé *Boxcar*) qui intègre le signal sur plusieurs tirs. Ce *boxcar* est interfacé avec une carte d'acquisition GPIB permettant le suivi temporel de l'énergie excitatrice et la normalisation des spectres de fluorescence à 1 mJ/imp d'énergie d'excitation.

figure 9 : mesure de l'évolution de l'énergie d'excitation

Le contrôle de l'énergie d'excitation a été rendu nécessaire car le laboratoire, non régulé en température et contenant des éléments de chauffage, voit sa température évoluer au long d'une journée de mesures. Ainsi l'environnement du laser change, et malgré ses asservissements thermiques, les évolutions de réglages optiques qui apparaissent doivent être compensés.

2.1.1.3. Précautions sur le laser

Dans le cas où le faisceau d'excitation laser est focalisé dans la zone de mesure, l'intensité devient rapidement importante en fonction de l'énergie du faisceau et de sa dimension au point focal : des spectres d'émissions des radicaux C₂ et CH peuvent apparaître sur le spectre de fluorescence du kérosène (figure 10). L'apparition de ces espèces témoignent de la dissociation de certaines espèces hydrocarbonées présentes dans le kérosène et soumises à une trop forte énergie laser.

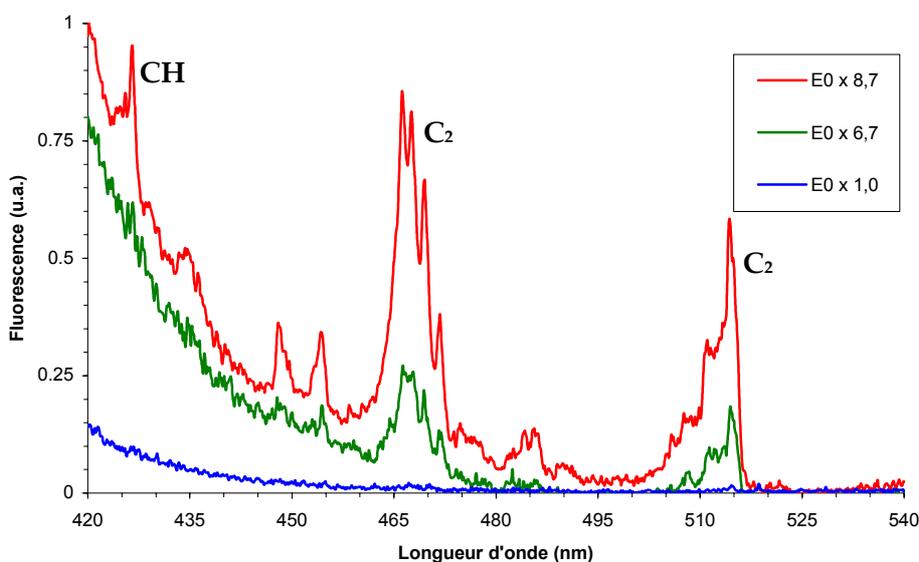


figure 10 : détection de radicaux excités en fonction de l'énergie laser

Pour éviter ce phénomène de photodissociation induite par le laser de mesure, l'énergie est limitée à 1 mJ/imp sur un faisceau de diamètre 1 mm, non focalisé. Cette faible intensité garantit un régime non saturé pour la fluorescence des molécules excitées et la collimation du faisceau permet de diminuer la sensibilité de la mesure au bruit de pointé du laser. Le défaut majeur de l'utilisation d'un faisceau collimaté est la faiblesse du signal collecté, mais dans le cadre de cette étude, le signal a toujours été suffisant une détection précise ($S/b \gg 1$).

2.1.2. La détection

2.1.2.1. Domaine spectral de détection

Tous les signaux de fluorescence des espèces chimiques de cette étude sont situés dans une plage spectrale allant de 260 à 460 nm. La détection des signaux se fait dans la plage spectrale 220 – 500 nm, et la largeur du domaine spectral d'analyse est ajustée en fonction de l'étendue des différents spectres de fluorescence. Sauf précision, les signaux de diffusion à la longueur d'onde d'excitation ne sont jamais filtrés, car le spectrographe utilisé offre une discrimination suffisante.

2.1.2.2. Optique de collection

La collection de la fluorescence se fait à 90° du faisceau exciteur. La fluorescence étant un processus isotrope, la collection de signaux de mesures peut s'effectuer dans toutes les directions (4π stéradians). Afin de limiter les effets parasites de la diffusion du faisceau laser incident, il est cependant préférable de se placer dans une direction non colinéaire avec le faisceau laser. Un positionnement de l'optique de collection perpendiculairement à la propagation du faisceau exciteur est utilisé pour imagier un volume de mesure de dimensions connus sur la fente d'entrée du spectrographe.

La collection la fluorescence est assurée par deux lentilles achromatiques de focales 160 et 100 mm et de diamètres respectifs 100 et 50,8 mm. La fluorescence émise par le milieu est collectée par la première lentille, le flux passe ensuite par la deuxième lentille pour imagier la zone excitée par le faisceau laser sur la fente d'entrée du spectromètre. La position des lentilles est choisie pour optimiser la collection du flux lumineux dans le spectrographe. Il a été pris soin de ne pas déformer la tache image (aberrations géométriques).

2.1.2.3. Le spectrographe

Le spectrographe est de marque *Jobin-Yvon*, modèle *SPEX 270M*, sa focale est de 270 mm. Dans sa grande dimension, la fente d'entrée mesure 15 mm et, en petite dimension, elle est réglable entre 12,5 et 2000 μm . D'une manière générale, les mesures seront réalisées avec une fente de 100 ou de 300 μm selon l'intensité de signal à collecter. Le réseau utilisé est un réseau *Jobin-Yvon*, modèle *510 12 330*, 600 traits/mm, *blazé* à 400 nm. L'ordre 1 de la fente d'entrée est imagé sur le plan de sortie (figure 11) avec un grandissement de 1,2. Le réseau est en rotation contrôlée autour d'un axe pour permettre la sélection de la longueur d'onde centrale sur le système de détection (plan de sortie du spectrographe).

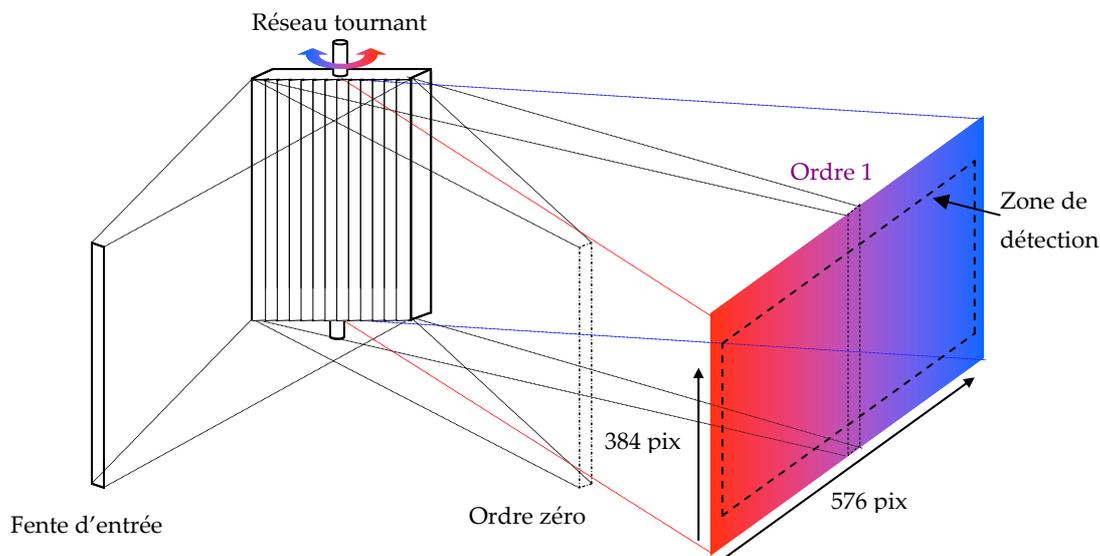


figure 11 : schéma de la dispersion en longueur d'onde par le réseau

La précision de positionnement en longueur d'onde est de $\pm 0,5$ nm. La résolution finale du spectrographe est donnée au paragraphe suivant.

2.1.2.4. La caméra de détection

La caméra ICCD

A la sortie du spectrographe (figure 12) est placée une caméra intensifiée, de marque *Princeton Instrument* (modèle *HSICCD-576G/BT*), disposant d'une matrice CCD (*THM 576x384*) de 576 par 384 pixels. Sur cette matrice est imagée la fente d'entrée avec la grande dimension de la fente selon les 384 pixels. Dans l'autre dimension (576 pixels), c'est la diffraction de la fente qui est mesurée (figure 11).

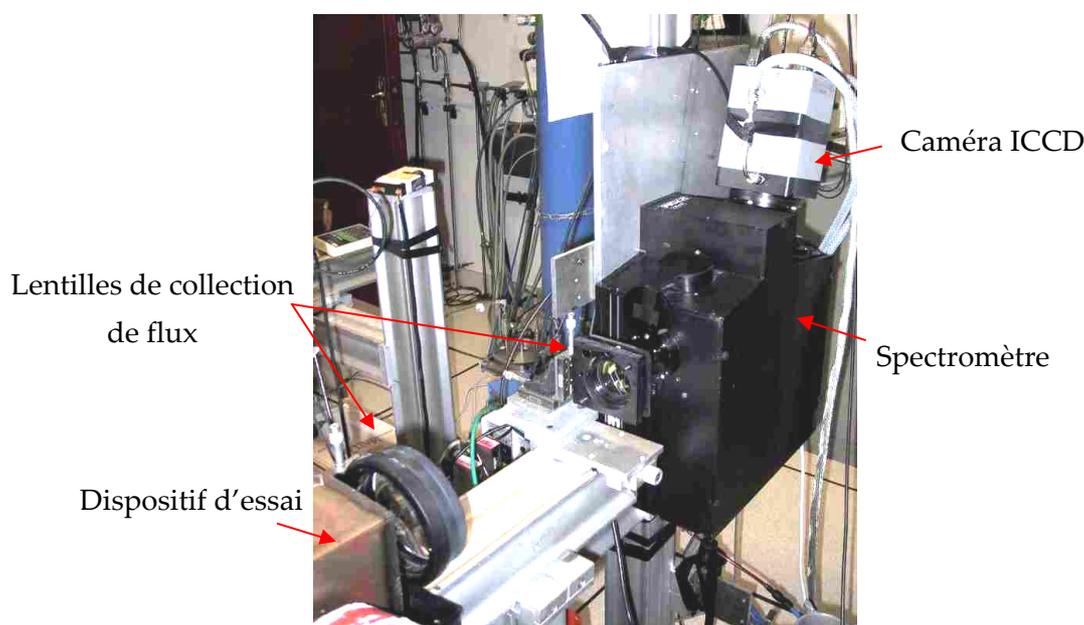


figure 12 : photo du système de détection de la fluorescence

L'intensification pulsée

La caméra est dite ICCD, c'est-à-dire : CCD intensifiée. Lorsque des photons frappent la photocatode à l'entrée de la caméra, ceux-ci génèrent des électrons qui sont amplifiés dans l'intensificateur. Ces électrons amplifiés viennent à leur tour générer des photons dans un scintillateur de phosphore. Ce sont ces photons qui sont détectés par la matrice CCD. Le couplage entre le scintillateur et la matrice CCD est assuré grâce à un réseau de fibres optiques. L'intensification se fait de manière pulsée : l'intensificateur est mis sous tension sur un domaine temporel fixé au préalable, ce qui permet de ne détecter que le signal et le bruit pendant la durée d'intensification, éliminant ainsi l'interférence de signaux parasites.

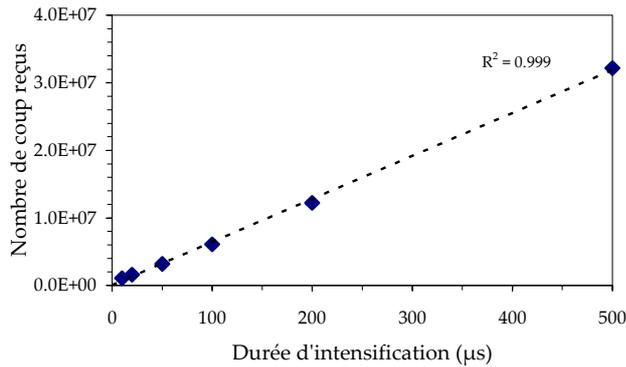


figure 13 : linéarité de la caméra en fonction de la durée d'intensification

Le gain de la caméra est réglable en modifiant la tension aux bornes de l'intensificateur. Pour l'ensemble des mesures, le gain reste fixé à une valeur non maximale afin d'assurer une dynamique satisfaisante et une bonne linéarité du signal sur la caméra. La figure 13 montre que, pour le gain choisi, le signal mesuré est proportionnel au temps de mesure, c'est-à-dire au nombre de photons reçus pour un éclairage constant.

La numérisation des signaux est effectuée par le contrôleur (ST 138 de Princeton Instrument). La dynamique de numérisation est de 16 bits pour cette caméra.

Le bruit

Les sources de bruit affectant la mesure sont multiples : bruit d'obscurité, bruit de quantification dans la conversion analogique / numérique, bruit de lecture, bruit de photon et le bruit Schottky des électrons.

La plupart de ces effets induisent des bruits proportionnels au temps d'exposition mais indépendants des signaux. Leur contribution totale contribue à des fluctuations de signaux ayant des écarts types sur le nombre d'électrons CCD de l'ordre de 5 à 10 ([Bresson 00]). Pour exemple, la caméra est refroidie à -30°C par élément Peltier, ce qui rend négligeable le bruit d'origine thermique.

En régime normal, le terme de fluctuation dominant est le bruit de poisson des électrons qui est généré par les photons arrivant sur la CCD. Le rapport signal sur bruit pour un bruit de photons (bruit de Poisson) est de type : $1/\sqrt{N}$, où N est le nombre de photons (ou d'électrons). On déduit que si le signal mesuré est moyenné sur N_t tirs laser, alors le bruit de photons associé est divisé par $\sqrt{N_t}$.

Largeur spectrale d'acquisition et résolution

Une lampe spectrale au mercure et une seconde au cadmium ont été utilisées pour caractériser la fenêtre spectrale observable par le système de détection. Les raies d'émission de ces atomes étant bien connues, il est possible de positionner précisément les longueurs d'ondes détectées ce qui a permis de déterminer une **fenêtre spectrale de détection (sur les 576 pixels) de $80 \pm 1 \text{ nm}$** .

L'image de la fente d'entrée donne le spectre du flux d'entrée convolué par l'image géométrique de la fente. De ce fait, même une lumière infiniment monochromatique sera détectée comme une raie de largeur l'image de la fente d'entrée : c'est la limite de résolution de la détection si aucune

déconvolution n'est réalisée en post-traitement. La résolution spectrale est obtenue par l'enregistrement de transitions de raies atomiques : **la résolution est de 1,2 nm.**

Modes d'acquisition

L'acquisition est réalisée suivant deux procédures : un premier mode « imagerie » permet d'obtenir une image 576 x 384 pixels via le contrôleur de la caméra. L'image acquise est celle de la fente d'entrée dispersée dans le plan de sortie du spectrographe, avec une cadence de l'ordre de 0,5 Hz. Une autre méthode d'acquisition, appelée mode « spectroscopique », consiste à sommer les lignes dans la matrice CCD pour ne garder qu'une information unidimensionnelle (*binning*). Dans ce cas, le gain en vitesse de transfert dans les bus de données entre la caméra, le contrôleur et l'ordinateur est de 384, soit le nombre de lignes sommées. Cette méthode n'est possible que si l'information contenue sur les lignes est identique pour toutes les lignes. Dans la présente étude, puisque la fente d'entrée du spectrographe est imagée sur la matrice dans la direction des 384 pixels, toute l'information sur cette dimension est considérée comme identique, car on néglige les effets d'absorption le long du trajet. En outre, pour se conforter dans cette hypothèse, seules les 250 lignes centrales sont utilisées et sommées de manière à s'affranchir des signaux parasites liés aux effets de bords sur les extrémités de la matrice CCD. Cette méthode d'acquisition spectroscopique présente un double avantage : d'une part, la somme sur 250 lignes permet d'augmenter le rapport signal à bruit d'où un gain d'un facteur $250^{1/2}$ soit 15,8. D'autre part, le gain en vitesse du taux de transfert des données permet théoriquement d'augmenter la cadence de mesure jusqu'à 150 Hz. En pratique, c'est la cadence du laser qui limitera l'acquisition des mesures : **l'acquisition se fait à 10 Hz.** Ce gain en cadence permet aisément de réaliser des moyennes sur plusieurs centaines de tirs lasers, cadence inadaptée au mode imagerie.

2.1.2.5.Reconstruction des spectres

Assemblage de spectres élémentaires de largeur 80 nm

Les spectres de fluorescence acquis sur les 576 pixels de la caméra sont larges de 80 nm. Les spectres de fluorescence mesurés s'étendent sur une plage spectrale de 200 nm, ils doivent donc être reconstitués à partir de spectres élémentaires de 80 nm. Toutefois, la matrice n'a pas une réponse constante sur toute sa surface et il est donc difficile d'ajuster les bords des spectres lors de leurs rattachements. Pour résoudre cette difficulté, il a été nécessaire de mesurer la déformation due à la matrice sur un spectre élémentaire.

Comme le montre la figure 14, cette mesure a été obtenue en imageant la surface d'un diffuseur lambertien sur la matrice CCD à l'aide d'un objectif achromatique. Le diffuseur éclairé uniformément à l'aide d'une lampe au xénon possède une luminance uniforme sur sa surface et ainsi son image sur le capteur représente une excitation uniforme de celui-ci. Une mesure obtenue en mode

imagerie ou en mode spectroscopie, fournit alors la réponse de la caméra (photocathode, intensificateur, couplage et matrice CCD).

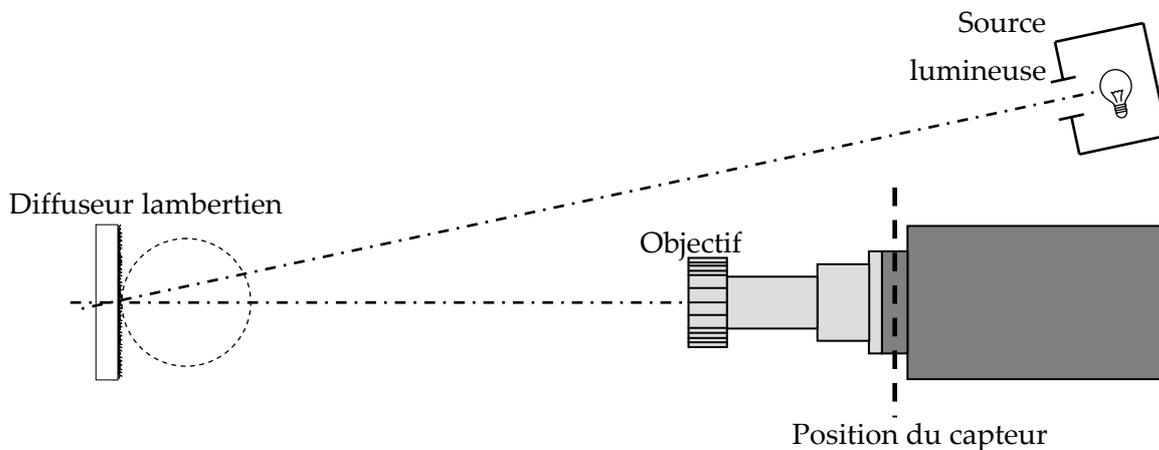


figure 14 : mesure de l'uniformité de la CCD en imageant un diffuseur lambertien

Les résultats des deux types de mesure sont donnés sur la figure 15. En pratique, seul le mode spectroscopie est exploité. Dans ce mode d'acquisition, la réponse spatiale de la caméra augmente continûment d'un bord à l'autre de la matrice, il est donc nécessaire de corriger chaque spectre élémentaire par cette réponse spectrale.

Compte tenu de la non-uniformité de cette réponse, les spectres exploités sont recollés non pas tous les 80 nm, mais tous les 40 nm de manière à obtenir des zones de recollement similaires entre tous les spectres élémentaires. Les valeurs centrales (λ_c) utilisées pour les acquisitions de spectres élémentaires sont : 260, 300, 340, 380, 420, 460 nm. Les spectres obtenus après recollement permettent de couvrir toute la zone spectrale où les spectres de fluorescence des différentes espèces étudiées sont localisés.

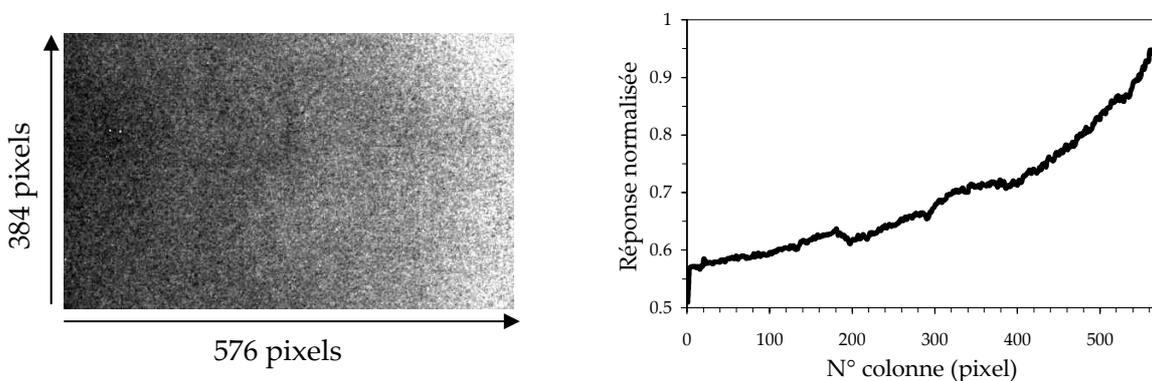


figure 15 : réponses de la caméra à une excitation uniforme en mode imagerie et en mode spectroscopie

Le recollement est obtenu en choisissant un spectre « majeur » contenant l'information la plus intéressante ($\lambda_c=300$ nm pour le 1,2,4-triméthylbenzène et $\lambda_c=340$ nm pour le naphthalène) et les autres spectres élémentaires sont ajustés pour une reconstruction optimale : les spectres « mineurs » encadrant le « majeur » sont multipliés de manière à se superposer au mieux de même que leurs pentes aux points d'intersections. Les spectres « mineurs » sont pareillement corrigés de proche en proche vers les basses et les hautes longueurs d'ondes. Une difficulté apparaît lorsque l'information la plus pertinente se trouve sur deux spectres élémentaires (cas du kérosène par exemple), alors le recollement est réalisé de manière à conserver au mieux ces deux spectres. En effet, il est possible d'effectuer un décalage dans le pixel de recollement entre deux spectres élémentaires successifs de manière à recoller les spectres majeurs sur une zone de recouvrement.

Une fois qu'un spectre a été reconstruit sur le domaine spectral s'étendant de 220 à 500 nm, il reste déformé par la réponse spectrale globale du système de détection.

Compensation de la déformation spectrale de la détection

Cette déformation spectrale, souvent appelée « fonction d'appareil », peut être mesurée en utilisant une source de lumière dont le spectre d'émission est préalablement connu. Cette source de lumière est placée à la place de l'échantillon gazeux observé, c'est-à-dire au croisement des axes de propagation du faisceau laser d'excitation et de la détection. Pour effectuer cet étalonnage, deux lampes spectrales ont été utilisées : une lampe à vapeur de deutérium étalonnée, et une lampe à filament de tungstène dont la température de couleur est connue pour certaines conditions de fonctionnement (V, I). Le rapport des spectres mesurés par le système de détection sur les spectres d'émissions de ces lampes fournit directement la réponse spectrale du système de détection dans la zone spectrale de mesure (figure 16). La lampe au deutérium fournit un spectre connu dans la plage spectrale 200 – 400 nm alors que celui de la lampe à filament de tungstène permet une caractérisation de la zone spectrale 400 – 500 nm.

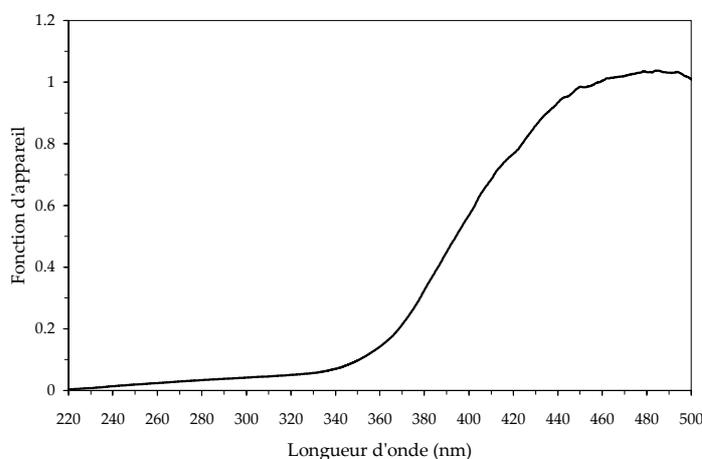


figure 16 : réponse spectrale du système de détection

Les spectres de fluorescence des différentes espèces sont finalement obtenus en corrigeant chaque spectre élémentaire d'une largeur de 80 nm par la réponse spectrale de la caméra. Ensuite, ces

spectres sont recollés avec un recouvrement de 20 nm pour donner un spectre total s'étendant sur le domaine 220 à 500 nm. Ce spectre total est enfin corrigé de la fonction d'appareil du système de détection.

A ce stade de l'expérience, un contrôle de l'optique du système de mesure est assuré, depuis la source laser jusqu'au système de collection des signaux de mesure. Néanmoins, pour obtenir une mesure pertinente et répétable, elle doit être réalisée dans un milieu où les conditions environnementales sont parfaitement contrôlées : température, concentration en phase vapeur des aromatiques, composition du kérosène, pression. Il est donc nécessaire de quantifier les possibles sources d'erreurs liées au système d'analyse des espèces aromatiques.

2.1.3. Composition des mélanges étudiés

- Le kérosène Jet A1 est employé pur ($M \approx 154$ g/mol).
- Le 1,2,4-triméthylbenzène est dilué à 21,8% en fraction molaire dans du n-undécane. L'ensemble a donc une masse molaire : $M = 148,2$ g.
- Le naphthalène et le 1-méthyl-naphthalène sont dilués à 5% en fraction molaire dans du n-undécane, alors que le 1,3-diméthyl-naphthalène est dilué à 2,5%. Les masses molaires des mélanges sont respectivement de 154,6 g/mol, 155,3 g/mol et 156 g/mol pour le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène et le 1,3-diméthyl-naphthalène.
- Les différents produits chimiques analysés sont fournis par la société ACROS ORGANICS excepté le kérosène qui est disponible à l'ONERA. Les puretés des produits sont de 96% pour le 1,3-diméthyl-naphthalène, 97% pour le 1-méthyl-naphthalène, 98% pour le 1,2,4-triméthylbenzène et 99% pour le naphthalène et le n-undécane.

2.1.4. Le contrôle des concentrations

Pour les deux montages expérimentaux considérés (cellule d'essai et jet chaud), le contrôle de la concentration de carburant dilué dans l'azote est réalisé grâce à un CEM (*Controlled Evaporator and Mixer*), appareil de marque BRONKHORST (Modèle W-202-330-P), qui évapore le carburant liquide et le mélange avec un gaz vecteur (l'azote). Ce CEM est couplé à deux débitmètres massiques : un débitmètre gazeux (*El-Flow*, modèle MFC F 201C-FA-33-V) et un débitmètre liquide (*LIQUI-Flow*, modèle LIQUI-FLOW LI-FA-33-0), ces trois éléments sont contrôlés par un boîtier électronique commun (figure 17). Le principe de fonctionnement du CEM repose sur les pressions de vapeurs saturantes des produits liquides que l'on cherche à vaporiser : le liquide est nébulisé en fines gouttelettes dans le gaz porteur à l'entrée du CEM. Ce mélange diphasique circule ensuite dans un conduit en spirale noyé dans un bloc de métal chauffé à une température de consigne. L'utilisation d'un conduit en spirale permet d'augmenter le temps d'interaction entre le mélange et les parois du tube et ainsi d'atteindre l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire une

vaporisation totale du liquide si la pression de vapeur saturante est au dessus de la pression partielle du carburant dans le gaz porteur.

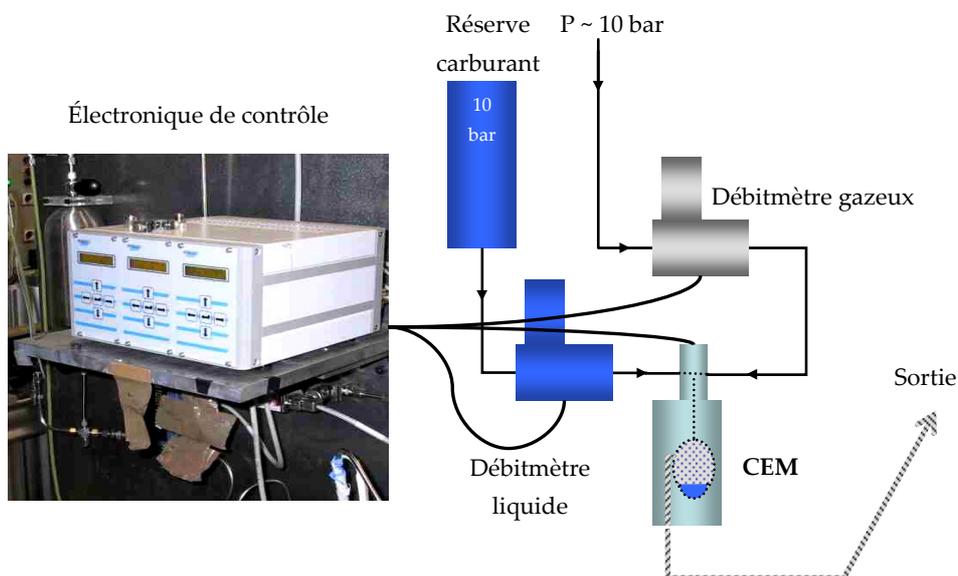


figure 17 : schéma de fonctionnement du système de contrôle des concentrations

Afin que ce système fonctionne correctement, il est nécessaire que la pression partielle de carburant à vaporiser soit inférieure à la pression de vapeur saturante de ce carburant. Cela pose quelques difficultés : pour un carburant multi-composants comme le kérosène, il faut prendre en compte les espèces s'évaporant le plus lentement afin qu'elles ne restent pas sous forme liquide dans le conduit. En conséquence, le domaine de fraction molaire de ce produit dans le mélange final est limité. De plus, il est indispensable de chauffer les conduits jusqu'à la structure chaude (cuve ou jet chaud) pour éviter une recondensation du liquide. Dans la cellule d'essai, une précaution similaire a été prise sur le tuyau d'évacuation des gaz, car ce tuyau est positionné à la verticale de la cuve et s'il n'était chauffé, des gouttes pourraient se reformer et retomber dans la zone de mesure modifiant ainsi les concentrations des espèces dans la cellule d'essai. Des cordons chauffants ont également été utilisés pour chauffer l'entrée et la sortie du mélange gazeux ainsi que les hublots d'analyse de la cellule d'essai. La température de fonctionnement du CEM est de 170°C dans le conduit d'évaporation et la fraction molaire du carburant dans le mélange gazeux de sortie de CEM ne dépasse pas 0,4%.

Partant du principe qu'en régime stationnaire tout ce qui est injecté dans le CEM ressort en mélange gazeux, la fraction molaire de carburant dans le mélange est choisie en ajustant les débits des deux fluides (carburant liquide et gaz porteur). Le débit gazeux est donné en litres normaux par minute (ln/min) alors que le débit de liquide est donné en grammes par heure (g/h). Pour calculer la fraction molaire de carburant, il est nécessaire de connaître (ou d'estimer) une masse molaire équivalente.

L'erreur résultante sur la fraction molaire de carburant dans le mélange gazeux considère l'erreur de lecture des débits liquide et gazeux, la recondensation possible (sous forme de brouillard dans les tuyaux) du carburant en phase vapeur et l'erreur d'estimation de la masse molaire du mélange. Cette erreur est estimée à 2%.

Dans le jet chaud, pour mesurer la fraction molaire d'oxygène, un débitmètre gazeux est utilisé. La précision estimée est de 2% sur la valeur de x_{O_2} , avec un minimum de $\pm 0,001$.

2.1.5. Contrôle de la température

Pour les expériences en cellule d'essai, un thermocouple de type K, inséré dans la cuve, mesure la température en continu à proximité du volume de mesure. Cette température sert à contrôler le chauffage de la cellule d'essai et à connaître précisément la température pendant la mesure optique. L'évaluation de l'erreur de la mesure de température liée au fait que le thermocouple n'est pas situé exactement au volume de mesure a été réalisée en utilisant un second thermocouple placé simultanément au sein du volume de mesure. L'écart sur la température est estimé à 0,5%.

Pour les mesures en jet chaud, un thermocouple (type K) a été placé au dessus du volume de mesure pour permettre le contrôle de la température pendant les acquisitions. De manière similaire à l'étude en cellule d'essai, un second thermocouple a été utilisé dans la zone d'excitation pour mesurer l'écart de température entre les deux positions. Dans ce cas, l'erreur de température est estimée à 1%.

2.1.6. Contrôle de la pression

Pour les mesures en cellule d'essai, la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre de 10 bar de dynamique et de 0,05 bar de précision placé à la verticale de la zone de mesure. Pour les mesures en jet chaud, la pression est la pression atmosphérique. La pressurisation de la cuve s'obtient en obstruant (vanne à pointe) la sortie et, lorsque la pression est suffisante, la sortie est ouverte de nouveau pour équilibrer les flux et stabiliser ainsi la pression.

2.1.7. Précision de la mesure de fluorescence

La précision de mesure des signaux de fluorescence provient de l'incertitude sur l'énergie d'excitation, de celle sur les fluctuations de concentration dans l'enceinte et des dérives potentielles du réglage du système de détection. Ce dernier type d'incertitude est cependant difficile à estimer car de nombreux éléments optiques du système de détection peuvent être soumis aux vibrations et à la variation de température dans la salle de laboratoire. La proximité d'une source de chaleur fonctionnant en permanence (cellule d'essai ou jet chaud) peut potentiellement perturber le système optique ainsi que le fonctionnement des systèmes électroniques comme par exemple le boîtier intégrateur de la photodiode et l'électronique de déclenchement de la caméra.

2.1.7.1.L'intensité des spectres

L'évaluation de la précision de mesure sur les intensités de spectres de fluorescence est réalisée expérimentalement : pour prendre en compte toutes les sources d'erreur possibles, plusieurs expériences ont été répétées dans des conditions identiques. L'erreur maximale relative mesurée sur les fluctuations d'intensité des spectres est de l'ordre de $\pm 12\%$. L'erreur absolue est en revanche difficilement quantifiable en raison du manque de données expérimentales recensées et obtenues dans les mêmes conditions que dans la présente étude.

2.1.7.2.Déformation du profil spectral

La déformation de profil spectral lors de plusieurs enregistrements peut être la résultante de plusieurs causes. De manière absolue, cette erreur peut provenir d'un mauvais étalonnage du système de détection. L'erreur absolue sur le profil du spectre de fluorescence est cependant difficile à quantifier, car peu de résultats publiés sur ce sujet sont disponibles dans la littérature scientifique. Les rares comparaisons réalisées sur des spectres enregistrés dans des conditions similaires (par exemple celui du naphthalène), donnent des profils comparables à ceux mesurés dans cette étude. De manière relative, ceci peut être la conséquence d'une erreur de recollement entre deux spectres consécutifs. Cette erreur peut s'évaluer en comparant les spectres enregistrés dans des conditions similaires mais avec des protocoles expérimentaux différents (cellule d'essai et jet chaud). Cette erreur est supposée inférieure à 5%. **L'ensemble des erreurs spectrales (profil, intensité) est estimé à 15%.**

2.1.7.3.Choix de présentation des mesures de fluorescence

Il serait possible de présenter les mesures de fluorescence non pas ramenées à une molécule aromatique, mais à une molécule excitée : ainsi, le rendement de fluorescence serait clairement exprimée. Cependant, compte tenu des incertitudes de la mesure de fluorescence ($\pm 15\%$) et de la section efficace d'absorption ($\pm 15\%$), l'incertitude sur l'efficacité de fluorescence mesurée serait de $\sqrt{2} \times \pm 15\% \approx \pm 21\%$. Dans le présent chapitre, la fluorescence est exprimée sous sa forme « brute », c'est-à-dire par unité de molécule et non pas de molécule excitée. Ce choix se justifie, d'une part, par l'incertitude plus grande de l'autre présentation et par le but de ces mesures : l'application de ces mesures spectroscopiques au diagnostic se fera (cf. chapitre suivant) en excitant globalement les molécules et en mesurant la fluorescence réémise localement. De ce fait, l'absorption des molécules sera implicite dans la fluorescence mesurée.

2.2. Réalisations expérimentales en cuve et en Jet chaud

2.2.1. Le montage en cuve

La cellule d'essai, dont un schéma en vue de dessus est présenté la figure 18 est une cuve en acier inoxydable avec des éléments électriques chauffants (de marque *Thermocoax*) insérés dans les parois. L'entrée des gaz est située au voisinage de l'un des hublots alors que l'évacuation est placée sur la partie supérieure de la cuve

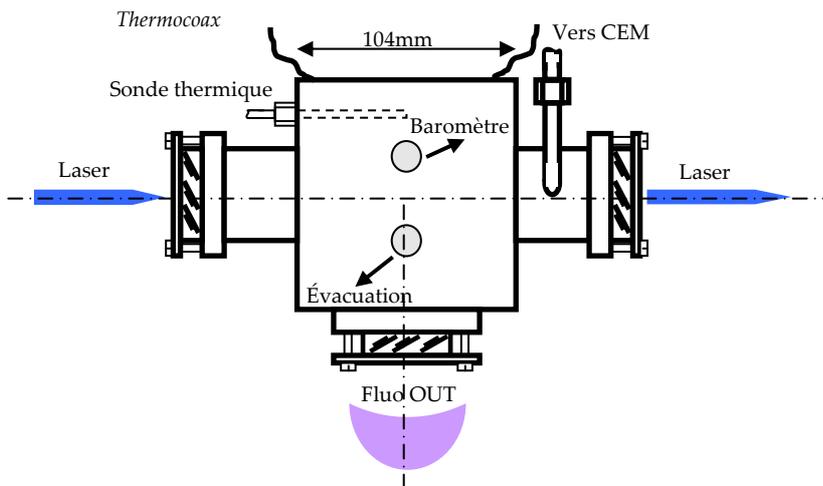


figure 18 : schéma en vue du dessus de la cellule d'essai chauffée, contrôlée en pression

Afin de d'augmenter l'efficacité du chauffage et d'isoler la cuve thermiquement, un capot en acier contenant de la laine de verre à été placé autour de la cellule.

2.2.1.1. Les hublots

Trois hublots sont fixés sur la cuve au moyen de brides. Des joints en *Supranite PGX 30* en assurent l'étanchéité. Afin d'empêcher une possible condensation du kérosène sur les hublots, ces derniers sont chauffés à l'aide de cordons chauffants, non représentés sur la figure 18. Les hublots d'entrée et de sortie du faisceau laser sont positionnés de manière à ne pas envoyer de diffusion directe sur celui de collection du signal de fluorescence.

Ces trois hublots sont en silice UV, non fluorescente, de marque *CVI*, ils font 14 mm d'épaisseur et 35 mm de diamètre afin d'obtenir une résistance mécanique suffisante pour supporter l'élévation de pression dans la cellule.

Pendant les expériences, le hublot d'entrée du faisceau laser est inspecté en permanence car il peut apparaître dans la cuve des éléments carbonés issus d'une décomposition du kérosène qui, se déposant sur le hublot, absorbe partiellement le faisceau laser ce qui engendre une source potentielle d'erreur sur la connaissance de l'intensité du spectre de fluorescence collecté. D'autre part, l'absorption du faisceau laser risque de dégrader thermiquement le hublot d'entrée de la cellule.

L'utilisation d'un faisceau collimaté à faible énergie (1 mJ/imp sur 1 mm de diamètre) limite ce risque cette dégradation.

2.2.1.2. Le gaz de dilution

Lorsque de l'oxygène est présent dans la cellule d'essai, d'autres sources d'incertitudes peuvent perturber le bon fonctionnement de l'expérience:

- D'un point de vue chimique, des risques de craquage, c'est-à-dire de transformation des aliphatiques en molécules plus légères, pour la plupart non saturées (cas des aromatiques), peuvent modifier la concentration d'espèces fluorescentes. D'autre part, la cokéfaction, c'est-à-dire la formation de carbone, peut poser problème, car il se dépose sur les hublots de la cuve et les opacifie, limitant la précision de mesure. La présence d'oxygène dans le mélange a un effet majeur sur le rendement de ces processus chimiques.
- Un autre risque est l'inflammation du mélange kérosène-air. En présence d'oxygène, un mélange hydrocarboné peut se décomposer si une source d'énergie assez intense déclenche la réaction. Ce risque est réduit par l'utilisation d'un faisceau laser non focalisé de faible énergie et d'une température de fonctionnement n'excédant pas 650 K.
- La présence d'oxygène dans la cellule peut être une source d'erreur sur l'interprétation des spectres de fluorescence en raison de son *quenching* très efficace sur les aromatiques (cf. chapitre précédent).

Pour toutes ces raisons, il a été décidé de n'utiliser que de l'azote comme gaz porteur dans la majorité des expériences en cellule. L'air n'est utilisé que pour les essais en pression, non réalisables en jet chaud. Dans ce cas, la température est limitée à 443 K pour limiter de possibles réactions chimiques au sein de la cellule.

En outre, un débit permanent du mélange kérosène/air de 0,75 l/min (la contenance de la cuve est d'environ un litre) est réalisé systématiquement au cours des essais afin de renouveler le mélange dans la cellule d'essai pendant l'enregistrement des mesures. Cette précaution est prise afin de limiter les problèmes induits par des espèces créées par photodissociation et/ou réactions chimiques.

2.2.1.3. L'absorption : une mesure spécifique à la cellule d'essai

Les mesures par absorption sont réalisées dans la cellule d'essai. Cette **mesure est réalisée à 266 nm**, pour différentes conditions de température et sous azote. Pour réaliser cette mesure, une photodiode *Thorlab DET210* est placée en sortie de cuve derrière un atténuateur et un diffuseur. Le montage est similaire à celui présenté en figure 9. L'énergie du faisceau laser incident est réglée de manière à utiliser la pleine dynamique du détecteur. La loi de Beer-Lambert (cf. chapitre précédent) relie l'intensité du faisceau laser en sortie de cuve, l'intensité du faisceau incident, l'épaisseur

optique du milieu et la section efficace d'absorption de l'espèce sondée. De ce fait, la mesure de l'atténuation du faisceau laser dans la cellule d'essai fournit la section efficace d'absorption globale de l'espèce étudiée. La mesure de cette atténuation est réalisée en mesurant le rapport d'intensité du faisceau laser en sortie de cuve ne contenant pas d'aromatique (I_0), sur cette même intensité lorsque la cuve contient le mélange gazeux aromatique-azote (I).

Les mesures sont réalisées à 1 bar et la longueur du trajet optique est de $19,2 \pm 0,1$ cm. Les erreurs associées à la fluctuation de l'intensité laser (I et I_0 pour la référence), à la température (T), à la fraction molaire de carburant (x), à la pression (P), et à l'erreur sur la longueur du trajet optique (L), permettent d'évaluer l'erreur commise sur la mesure de la section efficace d'absorption (somme quadratique). L'estimation de chaque source d'erreur permet d'obtenir une valeur de σ_a précise à $\pm 15\%$. Les mesures sont présentées au paragraphe 2.3.

2.2.1.4. Conditions spécifiques à la mesure de fluorescence en cellule d'essai

- Les trois longueurs d'ondes d'excitation sont utilisées dans le cas du kérosène. Pour les autres espèces, seule la longueur d'onde 266 nm est utilisée.
- Cinq conditions de températures sont utilisées : 443, 488, 532, 570 et 618 K. Le domaine situé en dessous de 443 K n'a pas été abordé car la mesure ne présentait pas d'intérêt pour l'étude de la vaporisation du kérosène dans un foyer aéronautique et les risques de condensation sur les hublots optiques devenaient trop importants. La température maximale est limitée à 620 K pour éviter les risques de dégradation du mélange gazeux par réaction chimique. Des mesures à plus haute température sont réalisées sur le jet chaud.
- Lors des mesures en pression, le régime exploré est compris entre 1 et 7 bar lors de l'utilisation d'azote comme gaz porteur. Sous air, le domaine de pression n'excède pas 5 bar. On rappelle que la pressurisation de la cuve se fait en fermant partiellement la sortie d'évacuation des gaz par une vanne à pointeau. La correction des mesures des signaux de fluorescence par l'absorption du faisceau laser incident sur le trajet optique avant le volume de mesure est pris en compte.
- L'erreur sur la mesure de l'intensité de fluorescence est la même que pour les autres mesures ($\pm 15\%$) à laquelle il faut ajouter (quadratiquement) l'incertitude sur l'intensité excitatrice au niveau du volume de mesure. L'absorption se fait en fonction de σ_a qui est connue aussi à $\pm 15\%$. L'incertitude de l'intensité excitatrice (dI/I) au niveau de la zone de mesure est donc

$$\frac{dI}{I} = \pm \sigma_a x L \frac{10^6 \mathcal{N}}{8.314 T} P \left(\frac{d\sigma_a}{\sigma_a} = 0.15 \right) = \alpha P \quad (24)$$

P est donné en bar. La précision sur les mesures de fluorescence en pression est de $\pm \sqrt{0.15^2 + (\alpha P)^2}$.

Cette valeur sera souvent proche de $\pm 15\%$ et n'est pas précisée explicitement pour chaque mesure. Néanmoins, les barres d'erreurs présentées sur les courbes présentant les différentes mesures en tiennent compte.

2.2.2. Le montage en jet chaud

2.2.2.1. Le jet chaud

Le jet chaud est obtenu à partir d'une buse en acier inoxydable, dont un schéma est présenté en figure 19.

Il se compose d'un conduit cylindrique central dans lequel un flux gazeux principal chauffé, circule. Le chauffage du gaz est assuré par des résistances le long des parois. Le flux central est composé d'un mélange azote - oxygène, dont les proportions sont contrôlées par deux débitmètres massiques situés en amont. A ce flux central chaud viennent s'ajouter deux flux secondaires, provenant du système d'évaporation. Ces flux secondaires sont composés d'un mélange d'azote et de carburant conformément au paragraphe 2.1.4. Le mélange de gaz chauds composé d'azote, d'oxygène et de carburant en phase vapeur dans des proportions choisies préalablement sort ensuite de la buse.

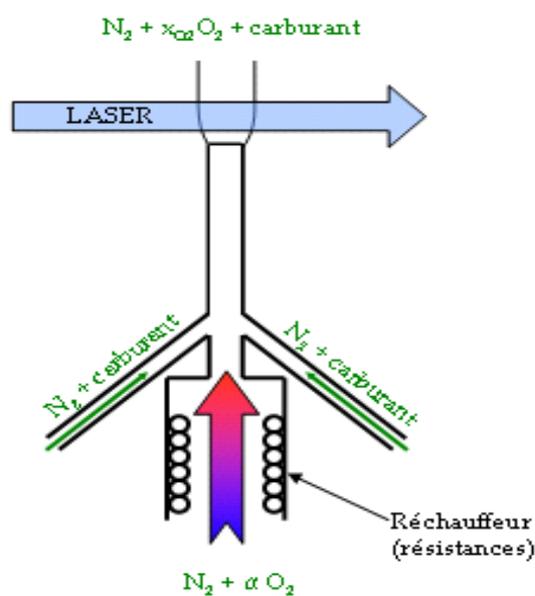


figure 19 : schéma du jet chaud

2.2.2.2. Conditions spécifiques à la mesure en jet

Les températures en sortie de buse sont choisies pour explorer le domaine de température situé entre 446 et 670 K. Ces mesures complètent ainsi les mesures effectuées en cellule d'essai qui sont limitées à 620 K.

La pression de sortie est la pression atmosphérique et le débit du mélange gazeux est de 19,5 l/min sur un diamètre de buse de 1 cm. Le mélange gazeux diffuse ensuite avec l'air environnant. Pour s'affranchir de la variation de la composition du milieu analysé causée par la diffusion des espèces, les mesures de fluorescence sont réalisées dès la sortie de buse. Dans cette zone, la diffusion des espèces de l'air est considérée comme négligeable et seules les couches de mélanges situées entre le jet chaud et l'air environnant pourront influencer la mesure. Comme le souligneront les mesures en imagerie de fluorescence, la présence de faibles couches de mélange à l'interface air-jet chaud pourra être considérée comme négligeable, car le volume de mesure imagée sur la fente d'entrée du spectrographe sera toujours nettement inférieure au diamètre du jet chaud. La fraction molaire

d'oxygène dans le mélange gazeux de sortie sera variable dans le domaine 0 (azote pur) - 21% (air) de manière à étudier l'influence de l'oxygène sur la fluorescence des aromatiques. La longueur d'onde du faisceau laser d'excitation est $\lambda_e=266$ nm.

2.3. Mesures d'absorption

2.3.1. Mesures d'absorption en fonction de la température

Les mesures d'absorption à 266 nm en fonction de la température (figure 20) sont réalisées en cuve (cf. §2.2.1.3), avec une précision de $\pm 15\%$ pour $\sigma_a(266 \text{ nm}, T)$. Les barres d'erreurs pour le 1,2,4-triméthylbenzène et le kérosène sont confondues avec la taille du point de mesure.

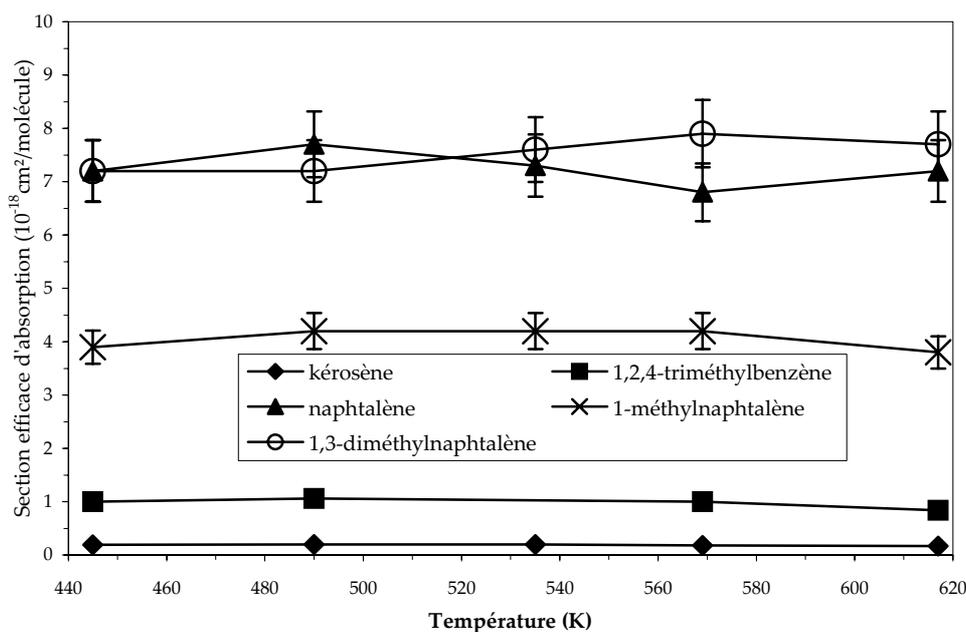


figure 20 : sections efficaces d'absorption à 266 nm des espèces étudiées en fonction de la température.

Ces mesures indiquent que les sections efficaces d'absorption pour chaque espèce sont peu dépendantes de la température dans le domaine de température exploré (440 – 620 K) et peuvent donc être considérées comme constantes. Les valeurs de sections efficaces mesurées sont compilées dans le tableau 7.

Espèces chimiques	Sections efficaces d'absorption
kérosène	$0,20 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
1,2,4-triméthylbenzène	$0,97 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
naphtalène	$7,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
1-méthylnaphtalène	$4,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
1,3-diméthylnaphtalène	$7,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$

tableau 7 : sections efficaces d'absorption mesurées pour toutes les espèces chimiques

2.3.2. Prise en compte de l'absorption dans les autres mesures

Le laser d'excitation étant absorbé le long du trajet optique dans les mesures de fluorescence, il est nécessaire de corriger ces mesures de l'atténuation du faisceau laser sur la distance séparant le hublot optique d'entrée du volume de mesure. La longueur parcourue par le faisceau laser dans la cellule d'essai pour atteindre la zone de mesure est prise à $L_{\text{cuve}}/2$, soit 9,1 cm.

Dans les expériences en jet chaud, l'absorption du laser d'excitation pourra être négligée en raison des faibles concentrations d'aromatiques utilisées et de la faible distance de propagation du faisceau laser dans le jet chaud. La réabsorption de la fluorescence par le milieu avant la sortie de la cuve est toujours négligée.

2.4. La fluorescence du kérosène

Remarque préliminaire : tous les résultats présentés dans la suite de ce chapitre sont ramenés au même nombre de molécules. Pour comparer les différentes mesures en température ou en pression, les signaux de mesures sont ramenés à la fluorescence émise pour une molécule en corrigeant les mesures par le nombre de molécules présent dans le volume de mesure ou dans le jet chaud, déterminés pour chaque condition par la loi des gaz parfaits.

La fluorescence du kérosène est enregistrée en fonction de la longueur d'onde d'excitation, de la température, de la fraction molaire d'oxygène et de la pression.

2.4.1. Influence de la longueur d'onde d'excitation

L'influence de la longueur d'onde d'excitation a été mesurée pour le kérosène en utilisant les trois sources laser décrites précédemment (§2.1.1.1). La fluorescence du kérosène a été enregistrée à 443 K, sous pression atmosphérique et dans de l'azote. Les spectres de fluorescence normalisés à leur maximum sont présentés sur la figure 21.

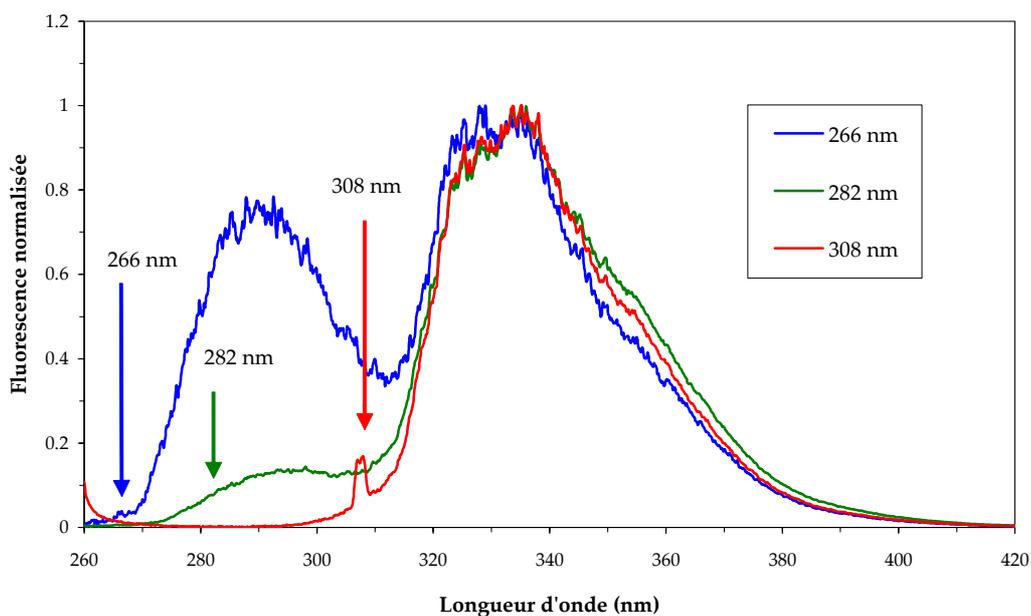


figure 21 : spectre du kérosène en fonction de la longueur d'onde d'excitation

On remarque que l'allure du spectre de fluorescence varie fortement avec la longueur d'excitation. Il apparaît notamment que le spectre de fluorescence révèle la présence de deux bandes d'émission de fluorescence distinctes. L'une est comprise dans le domaine spectral 310–420 nm quelle que soit la longueur d'onde d'excitation utilisée. Cette bande spectrale évolue globalement peu avec l'excitation. Sur la partie située dans les courtes longueurs d'ondes, se trouvent des structures, présentes pour toutes les excitations, qui pourraient être assimilées à des structures vibrationnelles.

L'autre bande d'émission apparaît uniquement pour les deux plus courtes longueurs d'ondes d'excitation dans le domaine spectral situé entre 270 et 310 nm. Ce spectre large ne présente que peu de structures. Pour définir les espèces du kérosène responsables de cette fluorescence et pouvoir ainsi modéliser leur comportement dans le carburant, seule la longueur d'onde d'excitation à 266 nm est utilisée : cela permet d'obtenir la plus grande richesse d'informations spectrales sur l'émission de fluorescence.

Remarque 1 : ce premier résultat ouvre dès à présent une voie exploratoire pour exploiter la différence de comportement du spectre de fluorescence avec la longueur d'onde d'excitation. Une technique basée sur une excitation du kérosène à deux couleurs et similaire à celle utilisée sur d'autres traceurs moléculaires (acétone, 3-pentanone, ...) pourrait être utilisée pour mesurer la concentration et la température ([Einecke 00], [Bresson 00]). En effet, utilisant les signaux de fluorescence émis suite à une excitation du kérosène par deux longueurs d'ondes d'excitation distinctes, il peut être envisageable après traitement de ces signaux de remonter à des champs de température et de concentration. Cette voie d'étude sera examinée par la suite.

Remarque 2 : Les deux bandes d'émissions sont placées là où sont attendus les spectres de fluorescence des mono-aromatiques et des naphthalènes (cf. chapitre 1). Ainsi une voie exploratoire apparaît sur les familles de molécules responsables de la fluorescence du kérosène.

2.4.2. Comportement thermique du spectre de fluorescence du kérosène

L'évolution thermique du spectre de fluorescence du kérosène est mesurée (figure 22) à pression atmosphérique en cellule d'essai, sauf pour la condition de température à 670 K qui est mesurée en jet chaud. Le gaz porteur est de l'azote. La fraction molaire de kérosène est de 0,32% et la longueur d'onde d'excitation est 266 nm.

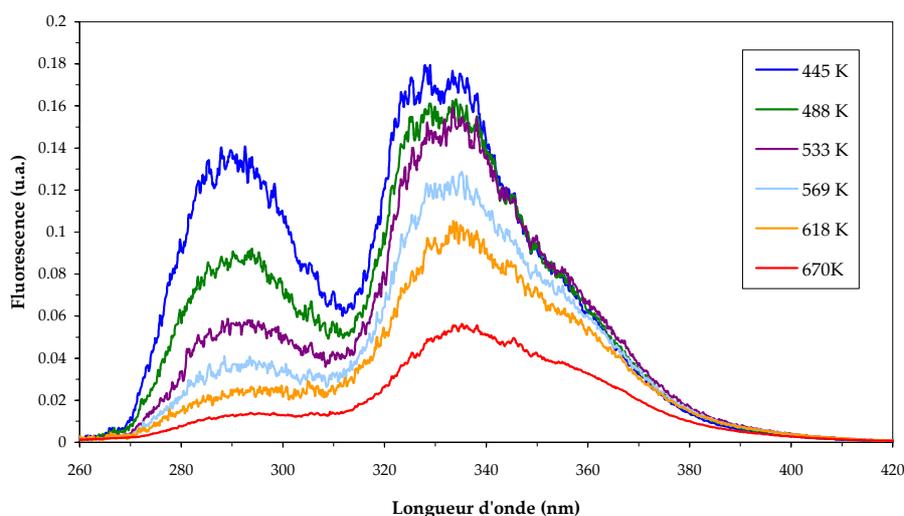


figure 22 : évolution thermique du spectre de fluorescence du kérosène

Les spectres présentés en figure 22 indiquent un comportement en température différent pour les deux bandes d'émission centrées autour de 288 nm et de 340 nm. La première bande d'émission (~288 nm) voit son profil spectral décroître continûment sans déformation majeure de son profil, alors que le profil spectral de la deuxième bande d'émission (~340 nm) se déforme au profit des grandes longueurs d'ondes. Les structures de cette seconde bande qui sont visibles à 445 K disparaissent lorsque la température augmente. Cette différence de comportement conforte l'idée que les émissions de fluorescence des deux zones spectrales explorées proviennent d'une excitation de plusieurs espèces moléculaires différentes.

Pour mieux illustrer la différence de comportement des deux bandes spectrales, la figure 23 présente la variation des pics d'intensité de ces deux bandes.

Le comportement du pic de fluorescence situé entre 320 et 360 nm suit une loi quadratique avec la température alors que celui situé entre 280 et 295 nm peut être simulé par une loi exponentielle décroissante. Ces lois de comportement, bien que radicalement différentes, présentent un intérêt limité car il est difficile à ce stade d'interpréter physiquement ces évolutions sans connaître la ou les molécules responsables de cette fluorescence.

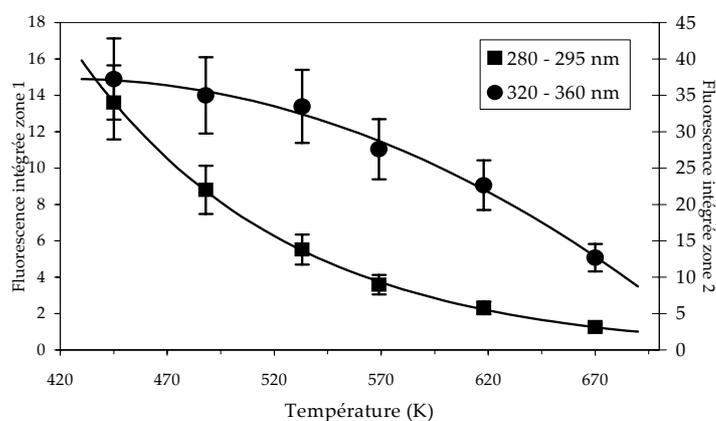


figure 23 : évolution thermique des intensités des deux bandes d'émission de fluorescence du kérosène

Dans le cas où une seule molécule serait responsable de cette fluorescence, la détection des intensités de fluorescence de ces deux régions spectrales pourrait permettre d'obtenir directement la température. Cependant, dans le cas plus plausible où plusieurs espèces seraient responsables de la fluorescence, alors le rapport des deux intensités ne pourrait être réellement exploité que dans la mesure où la concentration exacte de ces molécules dans le kérosène devrait être connue précisément ce qui à ce stade représente une inconnue supplémentaire.

2.4.3. Comportement en présence d'oxygène

L'influence de la fraction molaire d'oxygène est mesurée sur le jet chaud pour trois conditions de température : 444, 578, et 670 K. les résultats sont regroupés sur la figure 24 . Dans ces expériences, les spectres de fluorescence sont enregistrés pour une fraction molaire d'oxygène comprise entre 0 % (azote pur) et 21 % (air).

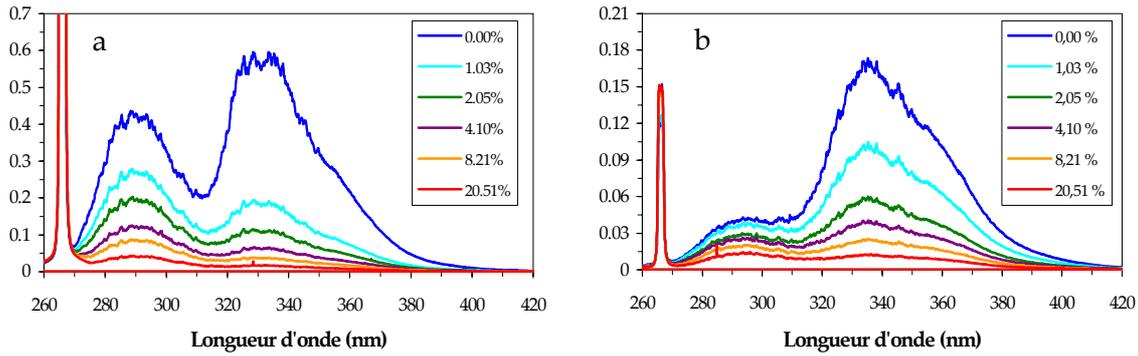


figure 24 : évolution des spectres de fluorescence du kérosène en fonction de la fraction molaire d'oxygène pour deux températures : 444 K (a) et 670 K (b).

Dans ces mesures, la fraction molaire de kérosène est de 0,13%, ce qui implique que le mélange est à proportion stoechiométrique lorsque $x_{O_2} = 0,02$, soit 2% d'oxygène dans le mélange gazeux.

Remarque : les pics visibles sur les spectres à 266 nm sont la conséquence de la diffusion du laser d'excitation à cette longueur d'onde. La diminution de ce signal sur le spectre (b) est la conséquence d'un meilleur filtrage de cette diffusion en amont de la fente d'entrée du spectrographe.

La figure 24 indique une évolution différente pour les deux bandes d'émission (270–310 nm et 310–460 nm). En effet, la première bande (270–310 nm) voit son intensité diminuer pour les deux conditions de températures sans déformation majeure de son profil spectral. A l'opposé, la seconde bande (310–460 nm) voit diminuer son intensité plus fortement. Une déformation de son allure spectrale au profit des grandes longueurs d'ondes est également notée quelque soit la condition de température explorée. La première bande d'émission voit son intensité diminuer d'un facteur 10 à $T = 444$ K lorsque x_{O_2} passe de 0 à 21 % dans le mélange. Cette chute d'intensité passe à un facteur 3 lorsque la température est égale à 670 K. La deuxième bande d'émission est entre 3 et 4 fois plus sensible à l'oxygène de l'air que la première bande.

L'évolution de la fluorescence en fonction de la fraction molaire d'oxygène peut être représenté en utilisant le formalisme de Stern-Volmer. Cette approche stipule que le rendement de fluorescence évoluant avec la fraction molaire d'oxygène évolue comme (cf. chapitre 1) :

$$\phi = \frac{\phi_0}{1 + qx_{O_2}} \quad (25)$$

où ϕ_0 est le rendement de fluorescence sans oxygène dans le volume de mesure, q un coefficient de *quenching* et x_{O_2} la fraction molaire d'oxygène dans le mélange gazeux.

Etant donné que les spectres de fluorescence sont ramenés à une émission par molécule et que l'absorption du kérosène est considérée comme constante pour une excitation à 266 nm, la mesure de l'intensité de fluorescence revient à mesurer le rendement de fluorescence ($I = \alpha\phi$, $I_0 = \alpha\phi_0$). La

loi de Stern-Volmer prédit donc que le rapport I_0/I évolue linéairement avec la concentration d'oxygène ce qui est généralement admis dans les liquides purs et lors de concentrations d'oxygène relativement faibles. Pour nos conditions expérimentales, rien ne permet d'affirmer que le rapport I_0/I incluant probablement la contribution de plusieurs espèces moléculaires (somme des composantes) suit une loi linéaire. Pour le vérifier, ces rapports ont été mesurés pour les deux bandes d'émission.

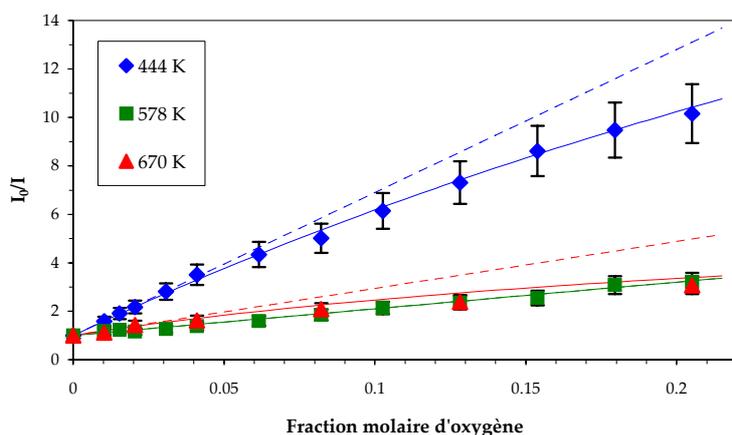


figure 25 : évolution de la bande d'émission 280-295 nm en fonction de x_{O_2} , pour plusieurs températures

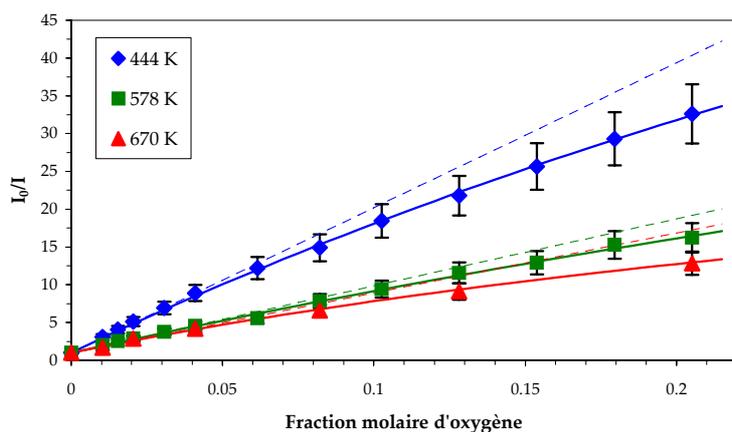


figure 26 : évolution de la bande d'émission 320-360 nm en fonction de x_{O_2} , pour plusieurs températures

La figure 25 et la suivante montrent les évolutions respectives du rapport I_0/I pour les deux bandes d'émissions. Les points représentent les mesures, les courbes en trait plein représentent l'allure expérimentale représentant la meilleure approximation avec les mesures et les courbes en pointillées les évolutions des pentes à l'origine pour chaque évolution expérimentale. On remarque l'absence de linéarité pour les évolutions du rapport I_0/I ce qui est contraire aux prédictions stipulées par le formalisme de Stern-Volmer.

Pour toutes les conditions de température, il apparaît que **l'intensité de fluorescence dans chaque bande d'émission peut s'écrire sous la forme :**

$$I(x_{o_2}) = I_0 \left(1 + x_{o_2} \frac{\alpha}{\left(1 + \frac{x_{o_2}}{x_s}\right)} \right)^{-1} \quad (26)$$

Le coefficient α correspond au facteur défini dans le formalisme de Stern-Volmer. Ce coefficient est pondéré par une loi inversement affine avec la fraction molaire d'oxygène. Lorsque x_{o_2} est faible, le rapport I_0/I est linéaire comme attendu par la loi de Stern-Volmer. Lorsque la fraction molaire d'oxygène dépasse un seuil donné dépendant de l'espèce étudiée, un effet de saturation du *quenching* apparaît, ce qui se traduit par la pondération de α . Le coefficient significatif de cette loi de pondération est décrit par x_s , paramètre analogue à une fraction molaire « de saturation », c'est-à-dire au-delà de laquelle le *quenching* par l'oxygène n'augmente plus. Ce coefficient, x_s , peut prendre des valeurs supérieures à 1. Rappelons que cette approche suit uniquement une représentation phénoménologique propre à décrire le comportement de la fluorescence du kérosène en présence d'oxygène et non pas un raisonnement physique.

Comme dans le cas des mesures en température, aucune interprétation physique de ce comportement n'est réalisée à ce stade, car il s'agit d'un comportement global lié à la contribution de plusieurs molécules. Ces mesures montrent toutefois que le *quenching* des molécules fluorescentes par l'oxygène a une efficacité qui dépend de la température. Par exemple, la figure 25 montre que la sensibilité du rapport I_0/I sur la première bande d'émission avec la température n'est pas linéaire. On remarque notamment que ce rapport évolue faiblement avec la température dès que celle-ci dépasse 550 K.

2.4.4. Comportement en pression

Les mesures en pression ont été réalisées pour les deux gaz vecteurs, à savoir l'azote et l'air. Les expériences ont lieu en cellule d'essai, la température est fixée à 444 K et la fraction molaire de kérosène vapeur est égale à 0,25%.

2.4.4.1. Mesures en pression dans l'azote

Les spectres de fluorescence (figure 27) du kérosène dans l'azote en fonction de la pression gardent le même profil spectral pour les deux bandes d'émission. Cependant, il est constaté une diminution de l'intensité de chaque bande avec la pression, la deuxième bande (310-420 nm) étant moins sensible que la première.

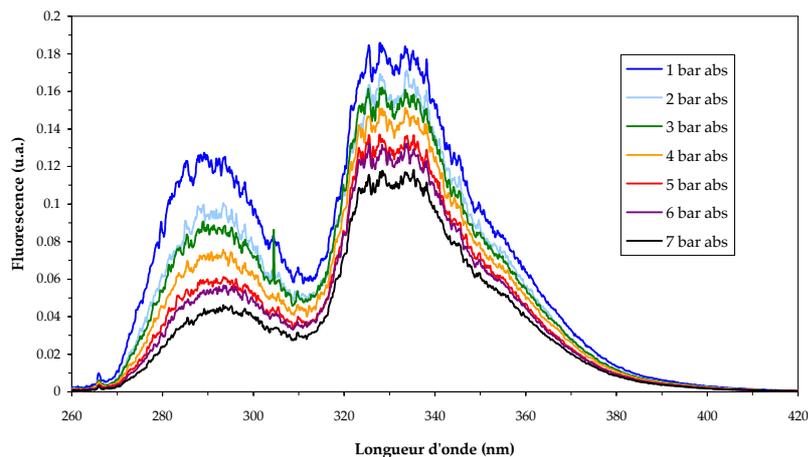


figure 27 : évolution du spectre de fluorescence du kérosène dans l'azote en fonction de la pression

L'évolution de la fluorescence intégrée est linéaire pour chacune des deux bandes d'émission (figure 28 (a)). L'intensité globale du spectre total de fluorescence étant la somme des intensités intégrées des deux bandes d'émission, un comportement linéaire est attendu pour celui-ci comme le souligne la figure 28 (b).

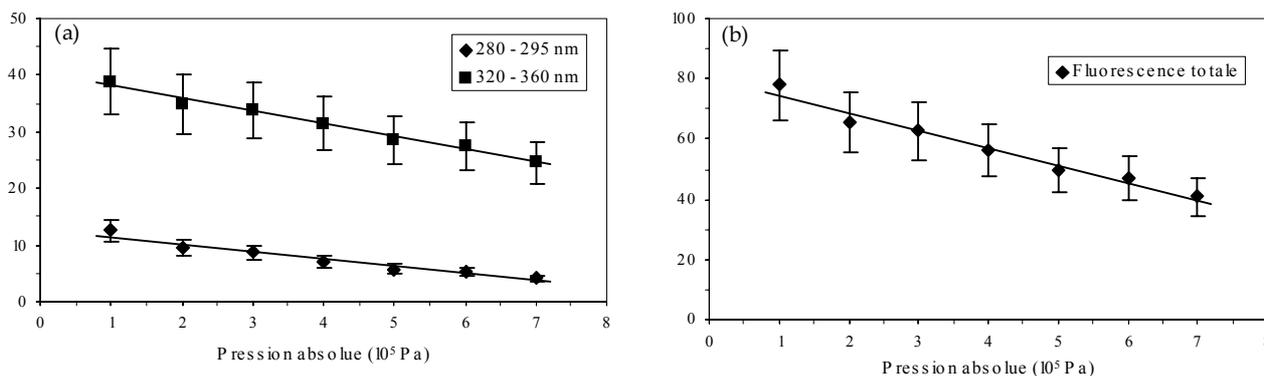


figure 28 : évolution de la fluorescence intégrée dans les deux bandes d'émission (a), ainsi que la fluorescence totale intégrée (b) en fonction de la pression, dans l'azote

Ces comportements sont liés aux **désexcitations non radiatives par collisions**. Ces collisions peuvent amener deux effets possibles pour les aromatiques. Soit une redistribution de l'énergie par collision amène une thermalisation des niveaux vibrationnels, soit une désexcitation collisionnelle transfère la population de la molécule vers les états triplets. Comme précédemment, l'interprétation de ces résultats ne peut être réalisée sans identification des espèces fluorescentes. Cet aspect sera abordé dans le paragraphe sur les mesures de fluorescence des molécules pures.

2.4.4.2. Mesures en pression dans l'air

La pression maximale atteinte est de 5 bar à cause du faible rapport signal à bruit observé aux pressions supérieures.

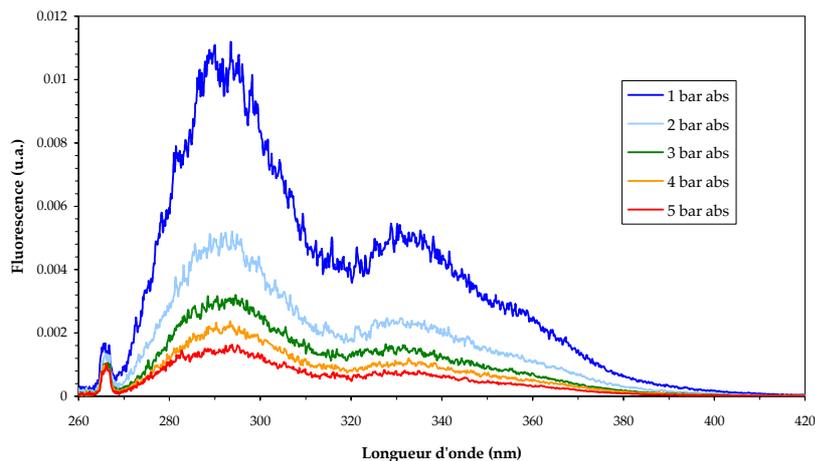


figure 29 : évolution du spectre de fluorescence du kérosène dans l'air en fonction de la pression

Le profil spectral de fluorescence du kérosène (figure 29) indique une nette déformation de la deuxième bande d'émission (310-410 nm), comme décrit au §2.4.3. De même que dans l'azote, il est possible de comparer les évolutions des fluorescences intégrées des deux bandes d'émission (figure 30) en fonction de la pression totale.

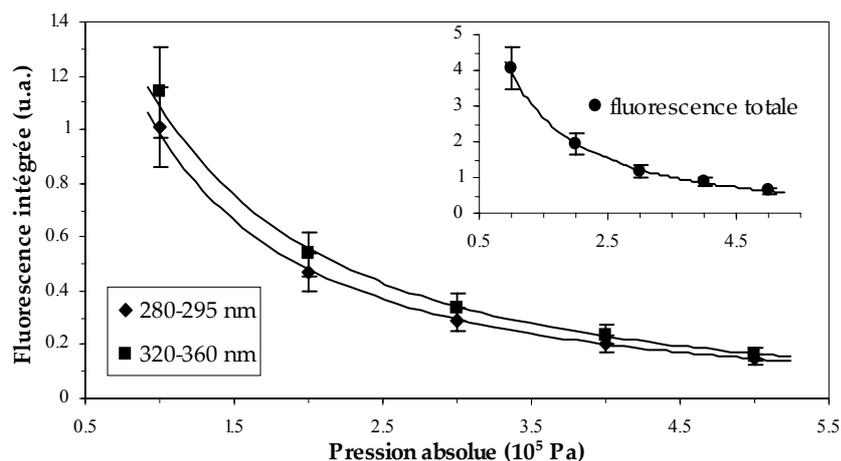


figure 30 : évolution de la fluorescence intégrée dans les deux zones spectrales, ainsi que la fluorescence totale intégrée en fonction de la pression totale, dans l'air

Contrairement au comportement de la fluorescence dans l'azote, la fluorescence des deux bandes d'émission, ainsi que du kérosène dans son ensemble, n'est pas linéaire avec la pression. Pour déterminer la loi d'évolution, la figure 31 montre le rapport I_0/I obtenu pour les différentes pressions. Les lois d'évolutions pour les deux bandes d'émission sont quadratiques et se placent systématiquement au dessus de la loi linéaire au contraire des résultats du paragraphe 2.4.3 dans lesquels les comportements des deux bandes d'émission en fonction de la fraction molaire d'oxygène imposaient une loi de saturation. Il n'est pas possible de relier simplement cette mesure en pression dans l'air à celle en pression dans l'azote ou à celle en fonction de la fraction molaire d'oxygène : les conditions environnementales sont différentes (nature des molécules, taux de collisions).

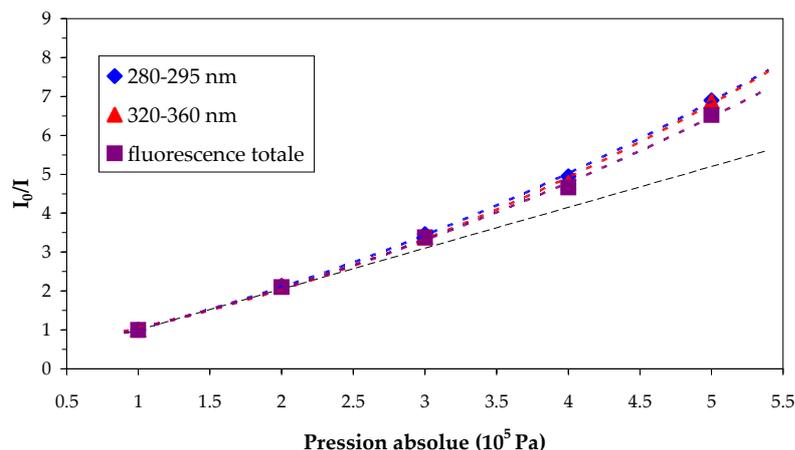


figure 31 : évolution en pression des deux bandes d'émission et du spectre total

Il est toutefois raisonnable de penser que le présent résultat (figure 31) représente la superposition (non linéaire a priori) des deux effets conjugués : l'augmentation du *quenching* par l'oxygène due à l'accroissement de la pression partielle d'oxygène (cf. §2.4.3) et une décroissance linéaire du signal par collision avec une espèce neutre, comme observée au paragraphe précédent.

2.4.5. Différences de fluorescence en fonction de la provenance du Jet A1

Les résultats présentés sur le kérosène en fonction de la longueur d'onde, de la température, de la fraction molaire d'oxygène ou encore de la pression ont été obtenus sur un lot de kérosène disponible à l'ONERA. L'objection la plus naturelle à la validité de ces travaux est que, le kérosène Jet A1 n'ayant pas de composition stable, ces mesures ne représentant qu'un cas exceptionnel parmi un ensemble de cas tous différents. Pour mesurer la pertinence de nos mesures, il a été choisi de reproduire ces expériences sur un second lot de kérosène Jet A1, fourni par le même producteur, mais lors d'une autre livraison. Ainsi les deux carburants peuvent avoir des origines différentes et des protocoles de fabrication différents.

Des mesures de fluorescence sur ces deux kérosènes sont réalisées à $T = 444$ K et à pression atmosphérique dans l'azote. La comparaison des profils spectraux de la fluorescence émise par ces deux carburants est présentée sur la figure 32. Les spectres sont normalisés de manière à faire coïncider les deux flancs droits situés aux plus grandes longueurs d'ondes.

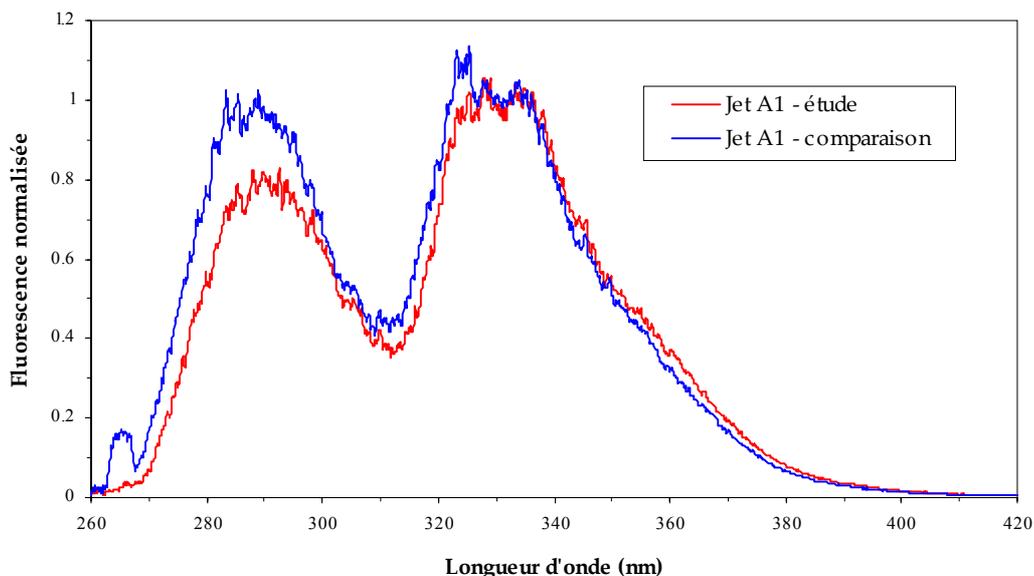


figure 32 : comparaison des spectres de fluorescence du kérosène utilisé pour l'étude et d'un autre kérosène de même appellation utilisé uniquement pour comparaison

On remarque que les deux spectres présentent des allures spectrales similaires avec toutefois une différence essentielle résidant dans la proportion relative des deux bandes d'émission (270-310 nm et 310-410 nm). Le fait que la structure du spectre se conserve amène à penser que les molécules responsables de la fluorescence sont identiques ou très proches dans les deux cas. La différence de répartition du signal est vraisemblablement le résultat d'une différence de concentration de ces espèces aromatiques dans les deux kérosènes. Ces expériences permettent de conclure que le signal de fluorescence du kérosène Jet A1 varie peu pour les deux lots analysés. Dans le cas où une métrologie de mesure de concentration de vapeur de kérosène basée sur les résultats spectroscopiques de cette étude serait développée et appliquée sur un lot de kérosène inconnu, un étalonnage de la fluorescence du kérosène inconnu dans une cellule d'essai devra être réalisé de manière à mesurer les variations des rapports d'intensité entre les deux bandes d'émission et ainsi à corriger ces données dans le modèle d'analyse des données expérimentales. La description de cette approche sera abordée à la fin de ce chapitre.

A ce stade de l'étude, des évolutions de comportement global ont été déterminées pour caractériser la fluorescence du kérosène. Pour identifier plus précisément les molécules responsables de cette fluorescence, il devient nécessaire de reproduire ces mêmes expériences sur des aromatiques purs appartenant à la famille des mono-aromatiques et des di-aromatiques qui doivent être naturellement présentes dans le kérosène.

2.5. La fluorescence des mono-aromatiques

2.5.1. Le choix du 1,2,4-triméthylbenzène

Au chapitre précédent, la composition chimique du kérosène de l'étude a été précisée par une analyse chimique effectuée par l'Institut Français du Pétrole. Cette analyse chimique fait ressortir que le kérosène contient autour de 16% de mono-aromatiques en masse, dont typiquement 13% d'alkylbenzènes. Pour représenter ces alkylbenzènes, le 1,2,4-triméthylbenzène a été sélectionné afin de réaliser une étude préliminaire de ses propriétés dans des conditions environnementales similaires à celles étudiées sur le kérosène. L'objectif de cette étude est de déterminer la part de responsabilité de ces alkylbenzènes dans la fluorescence du kérosène. Les études de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène en phase liquide, et en particulier celle réalisée par [Berlman 71], montrent que cette molécule fluoresce dans la même plage spectrale que la première bande d'émission du kérosène, c'est-à-dire 270-310 nm. La fluorescence dans cette plage spectrale n'est pas propre uniquement à cette molécule, mais à tous les alkylbenzènes. Cependant, le 1,2,4-triméthylbenzène possède des propriétés chimiques et thermodynamiques qui concordent avec les modèles chimiques de combustion et la production du kérosène.

Afin de déterminer la part de responsabilité des alkylbenzènes dans la fluorescence du kérosène, des expériences dans des conditions similaires à celles du kérosène ont donc été réalisées. Le 1,2,4-triméthylbenzène est dilué dans du n-undécane avec une fraction molaire de 0,218. Ce mélange a une masse molaire $M = 148.2$ g/mol et est plus volatile que le kérosène. Comme pour l'étude du kérosène, la longueur d'onde d'excitation utilisée est 266 nm.

2.5.2. Evolution thermique de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène

L'évolution thermique du spectre de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène est mesurée (figure 33) à pression atmosphérique en cellule, sauf pour celui à $T = 668$ K qui est obtenu dans le jet chaud. Le gaz porteur est de l'azote. La fraction molaire de mélange n-undécane / 1,2,4-triméthylbenzène est 0,32%, soit une fraction molaire de mono-aromatique de $7,0 \cdot 10^{-4}$. Le spectre à $T = 668$ K fait apparaître un pic à 266 nm qui est simplement la diffusion parasite du faisceau laser d'excitation.

La figure 33 permet de comparer l'évolution en température du spectre de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène (TMB) à celle du Jet A1 dans les mêmes conditions de pression, de température, de concentration et d'excitation (λ_e , énergie). Les spectres du 1,2,4-triméthylbenzène sont en traits pleins alors que ceux du kérosène sont en traits pointillés.

Cette comparaison fait apparaître des similitudes entre les domaines spectraux de fluorescence de la première bande d'émission du kérosène (270-310 nm) où les deux profils spectraux sont quasi-

ment superposables quelle que soit la température. Cette comparaison spectrale amène à la conclusion suivante : la première bande d'émission de fluorescence du kérosène est probablement la résultante d'une excitation des mono-aromatiques du kérosène, ayant un comportement spectral comparable à celui du 1,2,4-triméthylbenzène dilué à 21,8% dans un alcane.

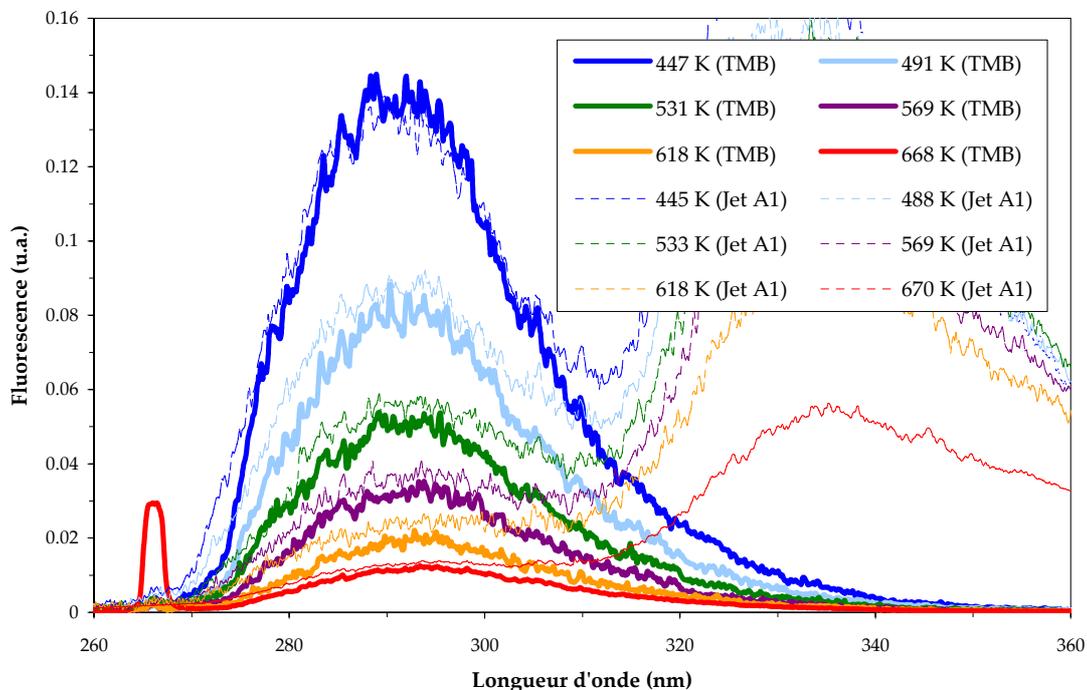


figure 33 : évolution thermique du spectre de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène (TMB).
L'évolution est comparée à celle du kérosène (Jet A1) dans les mêmes conditions

Pour vérifier les comportements du signal de fluorescence avec la température, il est possible d'intégrer la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène sur la plage spectrale 280-295 nm et de la comparer avec celle du kérosène obtenue au §2.4.2.

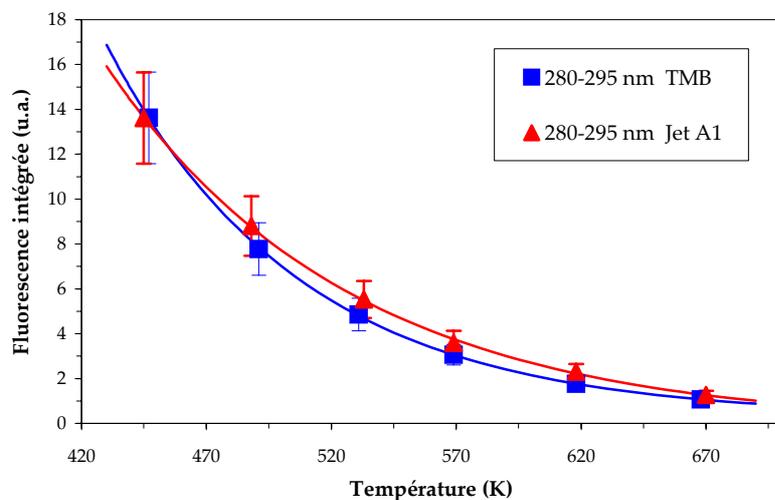


figure 34 : évolution thermique comparée des fluorescence intégrées dans la zone spectrale 280-295 nm, pour le 1,2,4-triméthylbenzène (TMB) et le Jet A1

Les fluorescence des deux espèces (TMB et Jet A1) sont donnés sur la figure 34 : elles ont des décroissances exponentielles similaires. La loi d'évolution du spectre total du 1,2,4-triméthylbenzène en température peut s'écrire comme:

$$S(T) = \int_{\lambda} N_{ph}(\lambda, T) d\lambda = 0,87 + 29,85 e^{-\frac{T-447}{81,54}} \quad (27)$$

$N_{ph}(\lambda, T)$ est le nombre de photons collectés à la longueur d'onde λ , pour une température T (K). Cette loi décrit le comportement thermique de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène à pression atmosphérique, quand cet aromatique est dilué à 21,8% dans du n-undécane.

2.5.3. Evolution spectrale en fonction de la fraction molaire d'oxygène

L'influence de la fraction molaire d'oxygène sur la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène est mesurée sur le jet chaud pour trois températures distinctes : 454, 587, et 668 K. Les résultats obtenus pour les deux températures extrêmes sont présentés sur la figure 35. La fraction molaire d'oxygène dans le mélange étudié varie de 0% (azote pur) à 21% (air) avec une fraction molaire constante de 1,2,4-triméthylbenzène dans le mélange total égale à $2,9 \cdot 10^{-4}$.

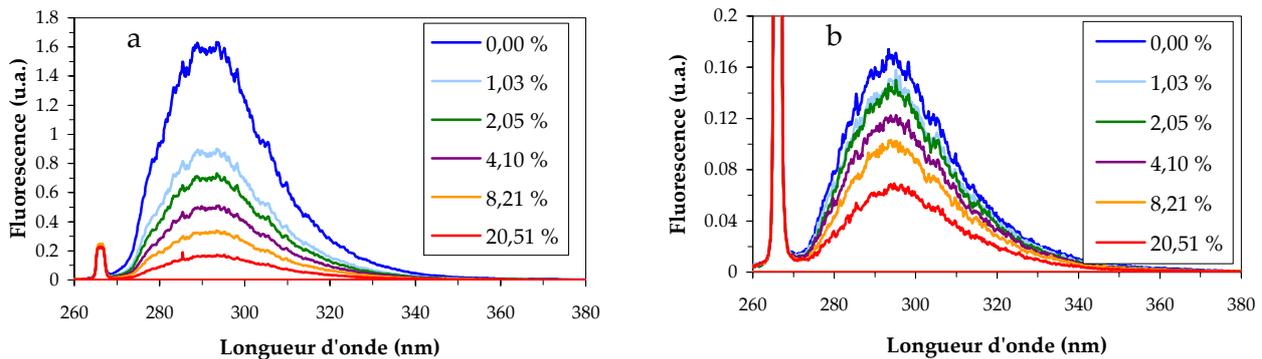


figure 35 : spectres de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la fraction molaire d'oxygène pour $T = 454$ K (a) et $T = 668$ K (b).

Les spectres obtenus aux deux températures extrêmes montrent des évolutions différentes avec la fraction molaire d'oxygène. A basse température, c'est à dire à $T = 454$ K, la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène est plus sensible à l'oxygène qu'à haute température. Cette sensibilité est vérifiée sur la figure 36 où l'évolution de la fluorescence intégrée sur la bande spectrale 280-295 nm en fonction de la fraction molaire d'oxygène est représentée pour les trois températures analysées. Comme pour le kérosène, la loi d'évolution de la fluorescence peut être exprimée par l'équation (26). L'évolution du facteur de Stern-Volmer (pente de la droite) se comporte comme dans le cas du kérosène : ce facteur devient peu sensible à la température au-delà de 550 K. Les courbes en traits pleins de la figure 36 représentent les approximations des mesures de fluorescence par cette loi « saturée » avec les paramètres de ces lois résumés dans le tableau 8.

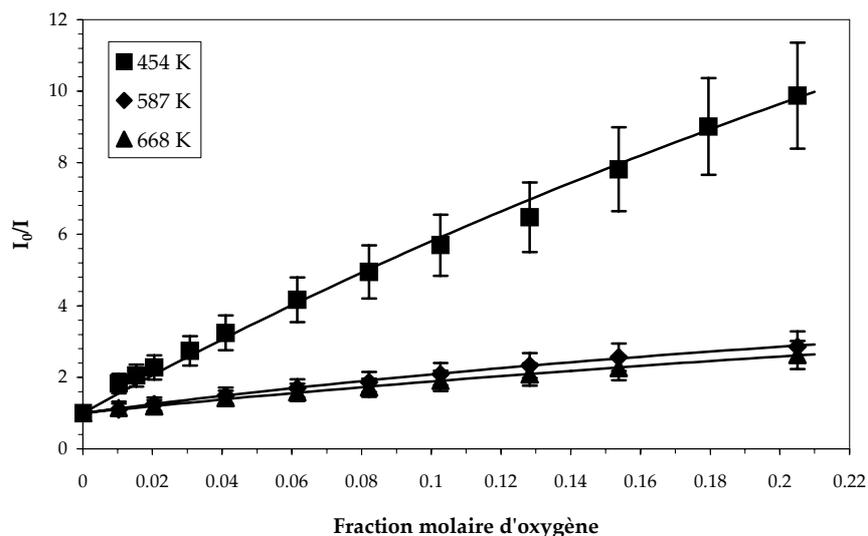


figure 36 : évolution de la zone spectrale 280-295 nm en fonction de x_{O_2} , pour plusieurs températures

tableau 8 : coefficients du quenching par l'oxygène du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la température

	T = 454 K	T = 587 K	T = 668 K
α	54	12	10
x_s	0,80	0,80	0,76

Remarque : On note sur ces paramètres une faible sensibilité de x_s avec la température. Au contraire, α varie très nettement lorsque la température augmente de 454 à 587 K, mais reste constante entre 587 et 668 K ce qui traduit la faible dépendance du signal de fluorescence avec la température quelque soit la concentration d'oxygène.

2.5.4. Comportement du 1,2,4-triméthylbenzène en pression

Les mesures en pression ont été réalisées dans des atmosphères d'azote et d'air. Les expériences ont lieu en cellule d'essai avec une température de 443 K. La fraction molaire de mélange n-undécane / 1,2,4-triméthylbenzène est fixée 0,25%, ce qui représente une fraction molaire de mono-aromatique de $5,5 \cdot 10^{-4}$.

2.5.4.1. Mesures en pression dans l'azote

Pour le cas de l'azote, aucune déformation spectrale du spectre de fluorescence en fonction de la pression n'est constatée (figure 37). Ce résultat est analogue à celui trouvé pour la première bande d'émission du kérosène.

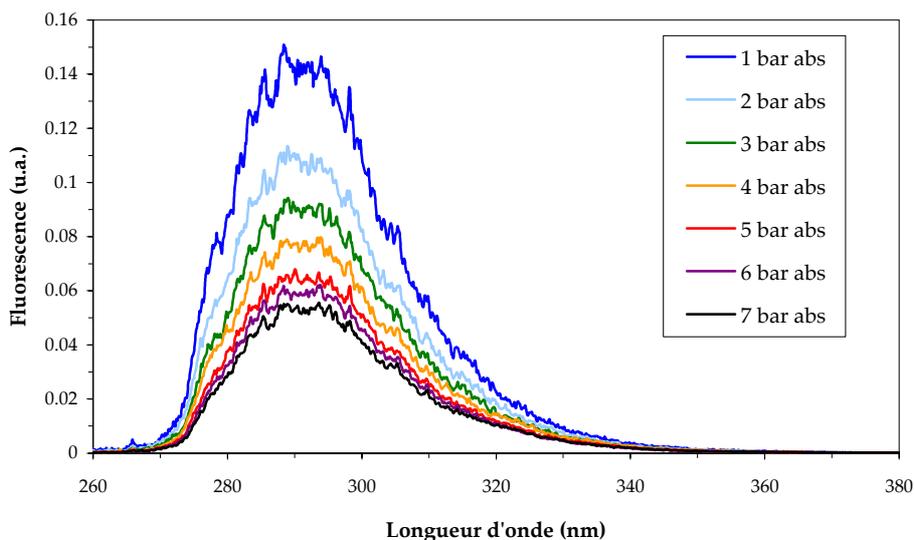


figure 37 : spectre de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la pression, **sous azote**.

Une comparaison des fluorescences intégrées du kérosène et du 1,2,4-triméthylbenzène dans les mêmes conditions et même région spectrale 280 – 295 nm est tracée sur la figure 38. Celle du 1,2,4-triméthylbenzène correspond à une loi d'évolution du type Stern-Volmer avec une loi inversement linéaire.

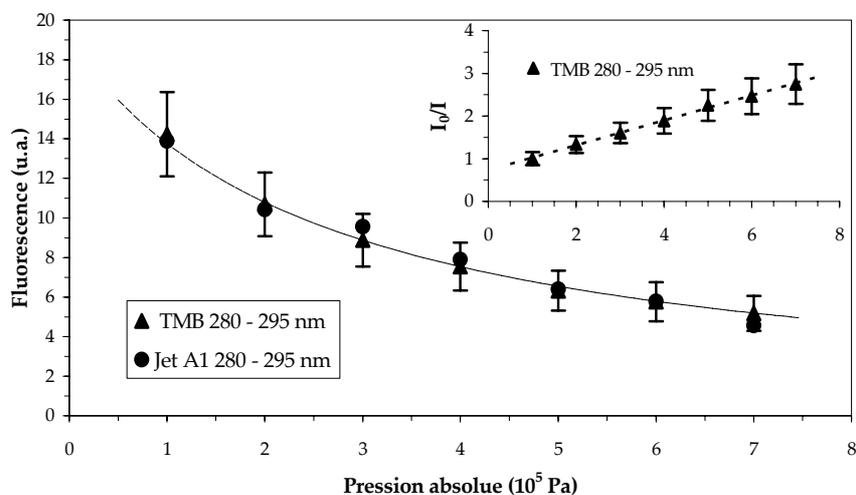


figure 38 : évolutions comparées de la fluorescence intégrée du 1,2,4-triméthylbenzène et du kérosène (280 – 295 nm) en fonction de la pression, **sous azote** (graphique principal). Etude de la linéarité de l'inverse de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la pression (encart).

La comparaison des fluorescences du kérosène et du 1,2,4-triméthylbenzène indique également que bien que la fluorescence du kérosène semble linéaire avec la pression (figure 28), les deux émissions de fluorescence ont des comportements très voisins.

La fluorescence totale du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la pression, dans l'azote, peut s'exprimer comme : $I = A (1 + 0.37P_{N_2})^{-1}$, où I est l'intensité du spectre de fluorescence, A une constante de normalisation et P_{N_2} la pression totale, absolue, sous azote, en bar.

2.5.4.2. Mesures en pression dans l'air

De même que dans le cas des mesures en pression dans l'azote, le profil spectral du 1,2,4-triméthylbenzène ne se déforme pas en fonction de la pression, lorsque le gaz environnant est l'air (figure 39). Ce comportement est analogue à celui du kérosène mesuré dans les mêmes conditions environnementales.

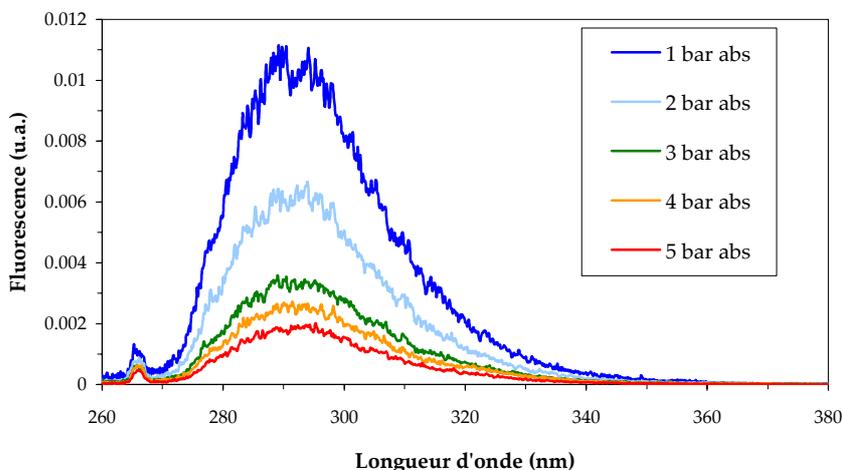


figure 39 : spectre de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la pression, *sous air*.

Pour les mêmes conditions de pression, de température et d'énergie d'excitation, il est possible de comparer les fluorescences du kérosène et du 1,2,4-triméthylbenzène (figure 40).

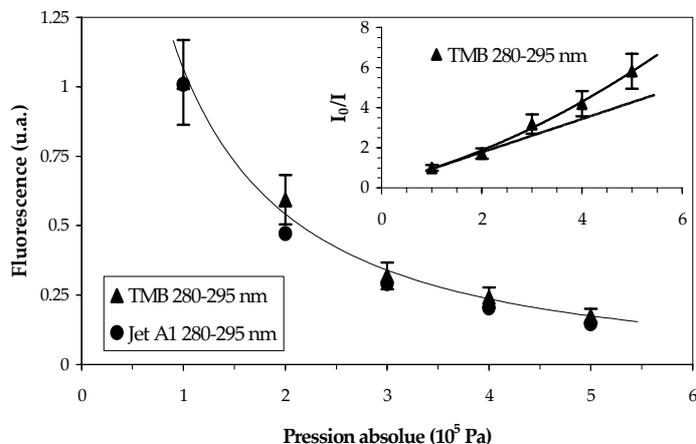


figure 40 : évolutions comparées de la fluorescence intégrée du 1,2,4-triméthylbenzène et du kérosène (280 – 295 nm) en fonction de la pression, *sous air* (graphique principal). Etude de la linéarité de l'inverse de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la pression (graphique secondaire).

Cette comparaison permet de distinguer que les fluorescences des deux espèces, dans la région spectrale 280–295 nm, ont des comportements similaires en intensité et en évolution. Le graphique secondaire inséré sur la figure 40 montre en outre que l'évolution de la loi inverse (I_0/I) est quadratique et supérieure à la loi linéaire, comme pour le kérosène.

La fluorescence totale du 1,2,4-triméthylbenzène en fonction de la pression, dans l'air, peut donc s'écrire : $I = I_0 (1 + 1.65P_{\text{air}} + 0.334P_{\text{air}}^2)^{-1}$, où I est l'intensité du spectre de fluorescence, I_0 une constante de normalisation et P_{air} la pression totale, absolue, sous air, donnée en bar.

2.5.5. Les autres mono-aromatiques

Afin de vérifier que le 1,2,4-triméthylbenzène est la molécule unique responsable de la première bande d'émission de fluorescence du kérosène, il est nécessaire d'évaluer les possibles différences existantes entre les spectres de fluorescence des principaux mono-aromatiques. Pour cela, le toluène a été choisi comme un point de comparaison privilégié, même si son faible point d'ébullition (111°C, contre 170°C pour le 1,2,4-triméthylbenzène) lui confère une probabilité très faible d'être naturellement présent dans le kérosène.

La comparaison des spectres de fluorescence de ces deux molécules dans les mêmes conditions de pression (1 bar), de température (444 K), et de composition du milieu dans l'azote est donnée par la figure 41. Les spectres sont normalisés entre eux pour obtenir une meilleure comparaison des profils spectraux. Premièrement, la région spectrale où les émissions de fluorescence des deux mono-aromatiques se produisent est similaire, c'est à dire entre 260 et 360 nm. Cependant, le spectre du toluène se trouve légèrement décalé vers les plus basses longueurs d'ondes par rapport à celui du 1,2,4-triméthylbenzène. Ce décalage spectral est évalué en mesurant l'emplacement des fronts de montée du spectre de fluorescence situés aux faibles longueurs d'ondes. Une valeur de 7 nm est ainsi estimée. Cet écart de position entre les deux spectres peut s'expliquer en examinant le diagramme d'énergie de ces deux molécules dans lequel les énergies de S_1 sont respectivement 37200 cm^{-1} ([Birks 70]) et 36200 cm^{-1} (chapitre précédent) pour le toluène et le 1,2,4-triméthylbenzène. L'écart de 1000 cm^{-1} correspond à un écart proche de 8 nm pour le domaine spectral analysé (270 - 300 nm), comparable aux 7 nm mesurés.

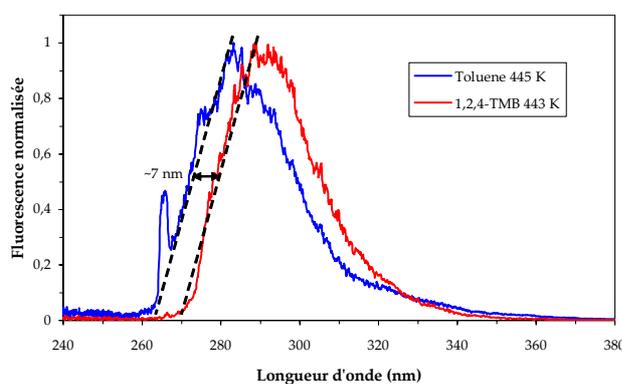


figure 41 : comparaison des profils spectraux de fluorescence du toluène et du 1,2,4-triméthylbenzène, dans les mêmes conditions. Les spectres sont normalisés par leur maximum

D'autre part, le profil spectral de fluorescence du toluène met en évidence des structures plus marquée que la 1,2,4-triméthylbenzène. Ceci peut se justifier par une symétrie plus grande de cette molécule et des règles de sélection différentes par rapport à celles du 1,2,4-triméthylbenzène.

Ces résultats, obtenus en phase gazeuse, sont en conformité avec les résultats obtenus en phase liquide. Pour une même excitation laser, les spectres de fluorescence des alkylbenzènes suivent le comportement suivant : l'effet bathochromique (décalage vers le rouge) dépend essentiellement du nombre de substituants alkyl, et peu de leur nature ([Berlman 71]). Ainsi, le 1,2,4-triméthylbenzène (tri-substitué) possède une émission de fluorescence plus décalée vers le rouge que les xylènes (di-substitué) et eux-mêmes plus que le toluène (mono-substitué) qui possède un spectre de fluorescence similaire à celui de l'éthylbenzène.

2.5.6. Bilan des mesures sur les mono-aromatiques

La comparaison des spectres de fluorescence du Jet A1 et du 1,2,4-triméthylbenzène (figure 33) suggérerait que la première bande d'émission (260-310 nm) provient de l'excitation des mono-aromatiques. Ce point de vue est conforté par la figure 41 qui montre que le toluène se place aussi dans cette zone spectrale. La synthèse de ces figures amène à conclure que le type d'alkylbenzène majoritairement responsable de la réponse du kérosène dans la première bande d'émission de fluorescence peut être désigné comme étant un mono-aromatique tri-substitué par des radicaux alkyl du jet A1. Ce choix de représentation est conforté par la similitude de comportement en pression, température et en présence d'oxygène.

Toutefois, sur la figure 33, le spectre du kérosène dispose d'un front de montée dans les basses longueurs d'ondes qui est légèrement plus bas que celui du 1,2,4-triméthylbenzène. Cela suggère la présence de xylènes ou d'autres mono-aromatiques di-substitués dans le kérosène. Ces autres mono-aromatiques possibles ne sont pas pris en compte dans le cadre de cette étude.

2.6. La fluorescence des naphthalènes

2.6.1. Le choix des molécules di-aromatiques

L'analyse chimique réalisée par l'Institut Français du Pétrole sur le kérosène Jet A1 fait apparaître la présence d'environ 2% de molécules di-aromatiques dans le carburant. Afin de comprendre l'influence de ces molécules sur le spectre de fluorescence du kérosène, il a été nécessaire de choisir des molécules à analyser dans des conditions similaires à celles utilisées pour le kérosène. La démarche employée est identique à celle utilisée pour les mono-aromatiques. Toutefois, dans le cas des molécules mono-aromatiques, une seule molécule a été considérée comme suffisante pour représenter cette famille de molécules. Dans le cas des naphthalènes, il n'a pas été trouvé une molécule unique susceptible de représenter toute cette famille de molécules dans la fluorescence du kérosène. Trois molécules ont donc été sélectionnées représentant respectivement des naphthalènes non substitués, une fois et deux fois substitués par des radicaux alkyl. Pour les naphthalènes non substitués, le naphthalène a naturellement été sélectionné, car il est le seul représentant de cette famille. Pour les naphthalènes une fois substitués, le 1-méthyl-naphthalène a été choisi en regard du plus grand nombre d'informations publiées dans la littérature scientifique. Enfin, pour les di-substitués, le 1,3-diméthyl-naphthalène a été retenu, et ce en dépit d'une quasi-absence de données théoriques sur ce type de molécules. Ce choix a été dicté pour des raisons pratiques en terme d'approvisionnement et de dilution des aromatiques dans le n-undécane pour réaliser des mélanges d'hydrocarbures. Dans la suite de cette étude, le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène et le 1,3-diméthyl-naphthalène seront respectivement dilués à 5%, 5% et 2,5% dans du n-undécane.

La présentation des résultats expérimentaux sur ces molécules est réalisée en parallèle car, bien que ces molécules soient différentes, leurs fluorescences restent similaires en fonction de la température, de la fraction molaire d'oxygène et de la pression. En outre, pour effectuer des comparaisons sur les possibles différences existantes sur les spectres de fluorescence, il semble judicieux de présenter simultanément les résultats obtenus sur ces trois molécules.

2.6.2. Evolution thermique de la fluorescence des naphthalènes

Les évolutions thermiques des spectres de fluorescence (figure 42) du naphthalène (a), du 1-méthyl-naphthalène (b) et du 1,3-diméthyl-naphthalène (c) sont mesurées à pression atmosphérique en cellule d'essai, excepté pour la température de 670 K qui est obtenue sur le jet chaud. Le gaz vecteur dans la cellule d'essai est l'azote. Les fractions molaires des di-aromatiques dans le mélange total sont respectivement de $1,6 \cdot 10^{-4}$, $1,54 \cdot 10^{-4}$ et $0,80 \cdot 10^{-4}$ en cuve pour le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène et le 1,3-diméthyl-naphthalène. Pour l'expérience du jet chaud, les fractions molaires respectives deviennent $6,2 \cdot 10^{-5}$, $6,2 \cdot 10^{-5}$ et $3,08 \cdot 10^{-5}$. La longueur d'onde d'excitation est 266 nm.

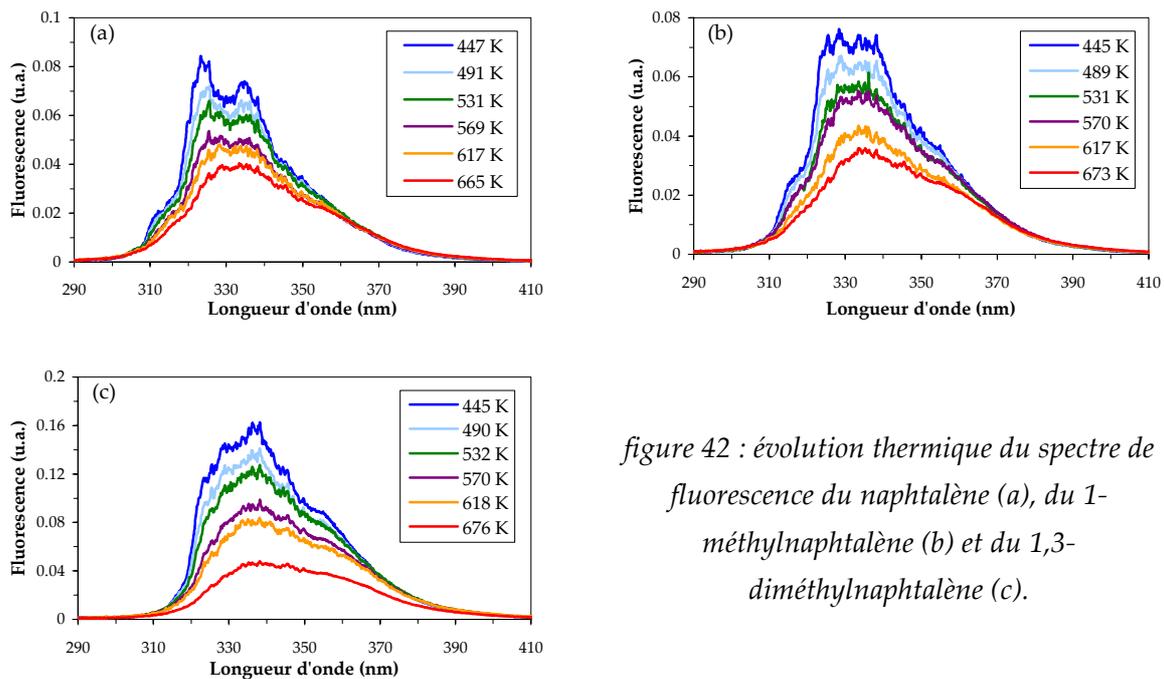


figure 42 : évolution thermique du spectre de fluorescence du naphthalène (a), du 1-méthyl-naphthalène (b) et du 1,3-diméthyl-naphthalène (c).

La comparaison des profils spectraux des trois espèces montre un comportement bathochromique qui augmente en fonction du nombre de substituants. En effet, la comparaison des graphiques (a) et (c) de la figure 42 montre que l'émission de fluorescence se décale vers les plus grandes longueurs d'ondes avec le nombre de substituées. Toutefois, le décalage spectral par augmentation du nombre de substituants s'accompagne d'une conservation des structures visibles sur l'enveloppe du spectre aux plus basses températures : ces structures ont des variations relatives d'intensité, mais leur positions spectrales varient peu.

Les spectres de la figure 42 sont ramenés aux mêmes conditions expérimentales, ceci afin d'effectuer les comparaison de la fluorescence absolue pour les trois espèces. Il est donc possible de comparer les fluorescences intégrées des trois espèces (figure 43).

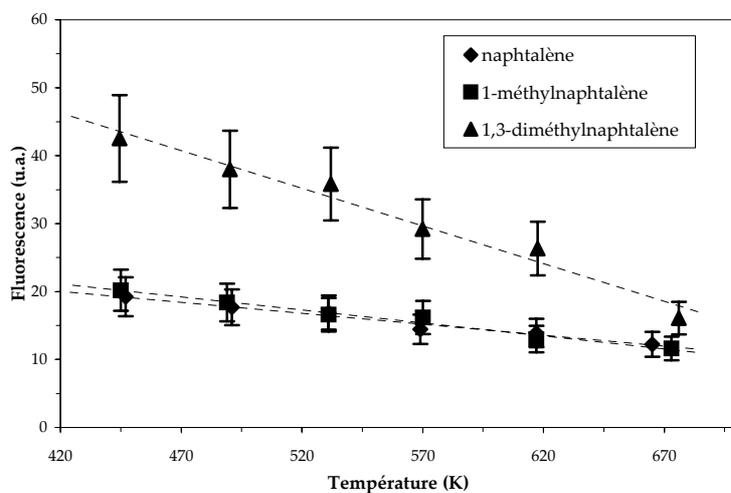


figure 43 : fluorescence intégrées des trois espèces de di-aromatiques en fonction de la température

La figure 43 montre une évolution quasi-linéaire de la fluorescence intégrée sur la région spectrale 290–410 nm des trois molécules di-aromatiques avec la température. La fluorescence du 1,3-diméthyl-naphtalène est environ deux fois plus forte que celles du naphtalène et du 1-méthyl-naphtalène à 450 K. A plus haute température, ce rapport diminue pour atteindre environ 1,6.

Remarque : les sections efficaces d'absorption du 1,3-diméthyl-naphtalène ($7,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) et du naphtalène ($7,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) sont environ 1.8 fois plus grandes que celle du 1-méthyl-naphtalène ($4,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$). Cela signifie qu'en terme d'efficacité de fluorescence, le 1,3-diméthyl-naphtalène et le 1-méthyl-naphtalène ont des efficacités comparables et environ doubles de celle du naphtalène : pour le même nombre de molécules excités, le naphtalène produit la moitié de rayonnement des deux autres di-aromatiques.

D'après la figure 43, l'évolution de la fluorescence totale pour les trois espèces suit une loi linéaire dont son évolution peut être modélisée par:

$$I = I_0(\xi - \mu T) \quad (28)$$

où I_0 dépend de la molécule. Le tableau 9 résume les paramètres μ et ξ pour les trois di-aromatiques.

Molécule	μ	ξ	<i>tableau 9 : coefficients de la loi linéaire de décroissance en température de la fluorescence des di-aromatiques</i>
naphtalène	0,032	34	
1-méthyl-naphtalène	0,038	37	
1,3-diméthyl-naphtalène	0,110	93	

2.6.3. Comportement spectral des naphthalènes en fonction de x_{O_2}

Les mesures en fonction de la fraction molaire d'oxygène sont effectuées en jet chaud pour trois températures.

- Pour le naphtalène, les températures sont fixées à 441, 578 et 665 K. La fraction molaire de naphtalène dans le mélange gazeux est de $6,2 \cdot 10^{-5}$.
- Dans le cas du 1-méthyl-naphtalène, les températures en fonction de la fraction molaire d'oxygène sont 441, 584 et 673 K. La fraction molaire du 1-méthyl-naphtalène dans le mélange gazeux est de $6,2 \cdot 10^{-5}$.
- Le 1,3-diméthyl-naphtalène a été analysé en fonction de la fraction molaire d'oxygène les températures 446, 574 et 675 K. Sa fraction molaire dans le mélange gazeux est de $3,1 \cdot 10^{-5}$.

La figure 44 et les deux suivantes montrent les évolutions des spectres de fluorescence des trois di-aromatiques en fonction de la fraction molaire d'oxygène dans le mélange gazeux, pour les deux températures extrêmes. Pour les trois naphthalènes, les comportements des émissions de fluorescence restent similaires avec la teneur en oxygène. Une rapide diminution de la fluorescence est remarquée dès que de l'oxygène est introduit dans le mélange et notamment à faible température. De plus, les structures présentes sur l'enveloppe globale du spectre de fluorescence à basse température sont fortement atténuées pour ne laisser place qu'à des profils spectraux plus lisses dès que la température augmente.

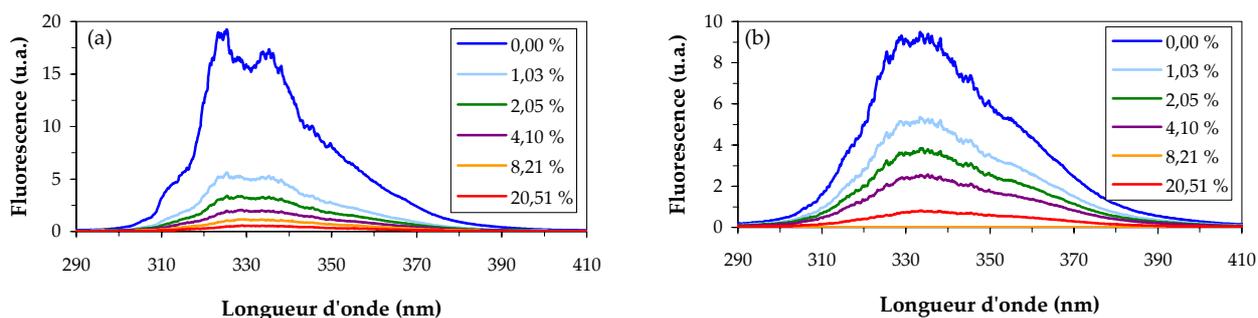


figure 44 : spectres de fluorescence du naphthalène en fonction de la fraction molaire d'oxygène pour deux températures : 441 K (a) et 665 K (b).

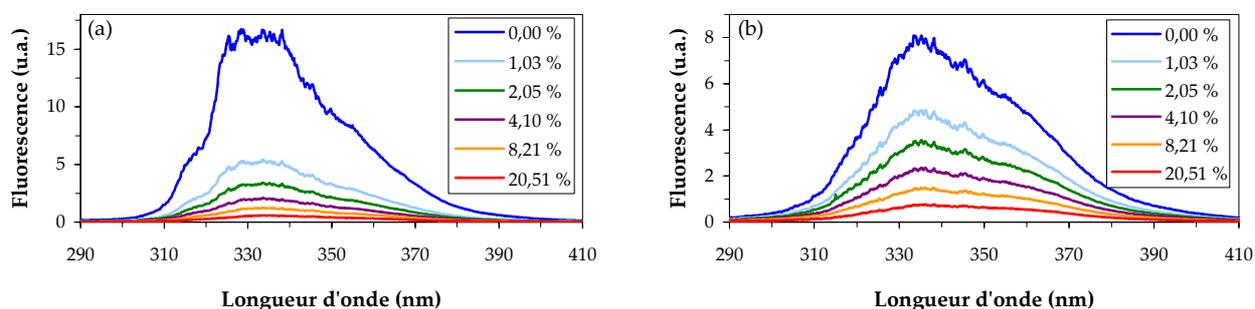


figure 45 : spectres de fluorescence du 1-méthyl-naphthalène en fonction de la fraction molaire d'oxygène pour deux températures : 441 K (a) et 673 K (b).

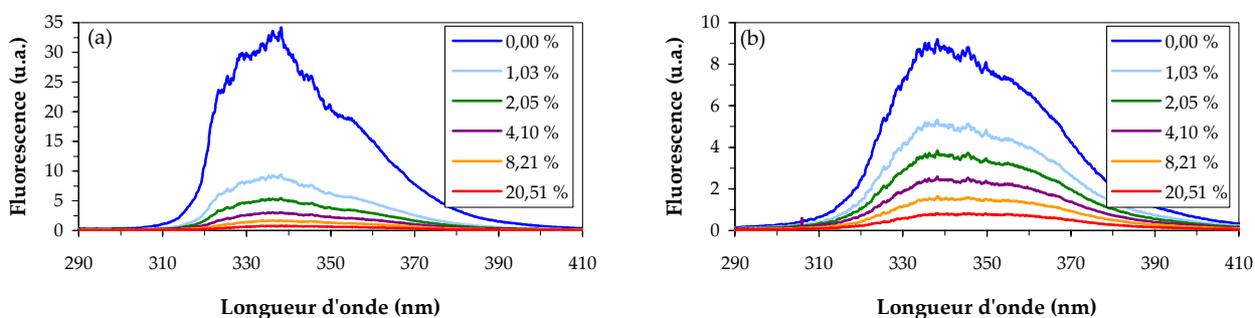


figure 46 : spectres de fluorescence du 1,3-diméthyl-naphthalène en fonction de la fraction molaire d'oxygène pour deux températures : 446 K (a) et 675 K (b).

Pour quantifier la décroissance de l'émission de fluorescence de ces trois molécules en fonction de la fraction molaire d'oxygène, une intégration de cette émission sur l'ensemble du spectre a été réalisée. La figure 47 montre l'évolution de la fluorescence intégrée pour les trois molécules, les notations « N », « MN » et « DMN » correspondant respectivement au naphthalène, 1-méthylnaphthalène et 1,3-diméthylnaphthalène. Les points de cette figure représentent les mesures, alors que les lignes en traits pleins sont les approximations de ces évolutions par des lois « saturées », comme pour le 1,2,4-triméthylbenzène (§2.5.3). Ces lois « saturées » ont été déterminées par la représentation du type Stern-Volmer (I_0/I) et sont représentées sur la figure 48. Pour ces deux figures, les barres d'erreurs ne sont pas indiquées pour ne pas alourdir des graphiques déjà chargés.

Comme principaux résultats, le 1,3-diméthylnaphthalène possède une émission plus importante que les deux autres molécules. Néanmoins cette différence tend à s'atténuer lorsque la température augmente, conformément aux comportements déjà observés au paragraphe précédent.

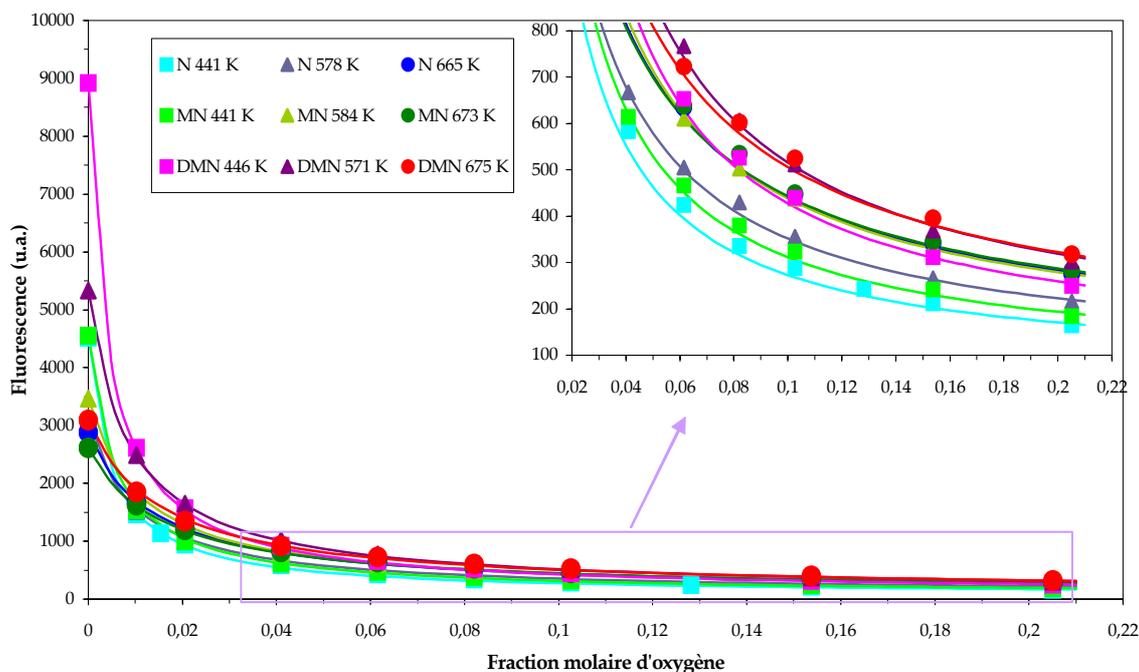


figure 47 : évolution de la fluorescence intégrée des trois espèces moléculaires, en fonction de la fraction molaire d'oxygène, pour trois températures.

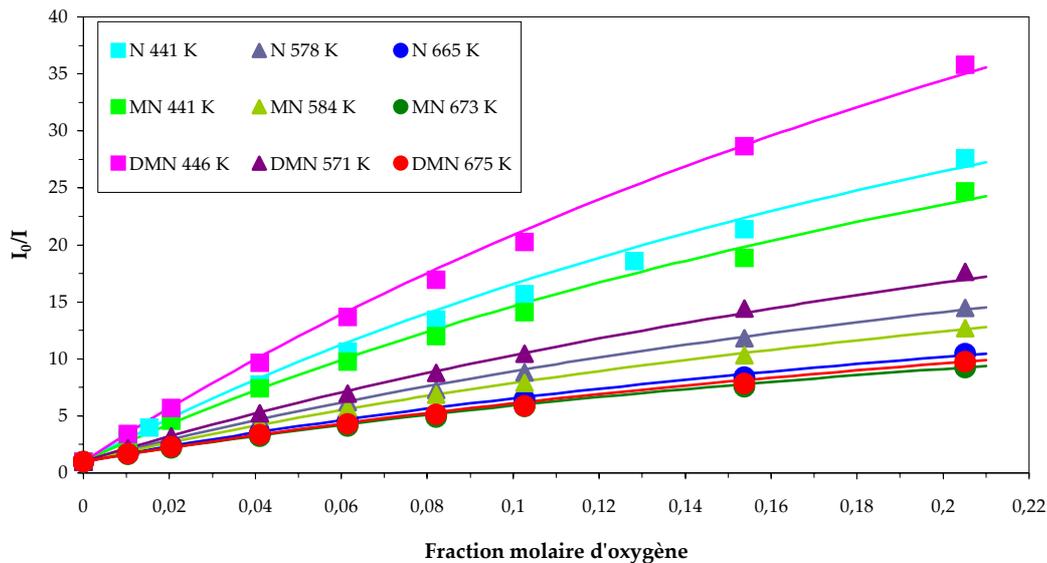


figure 48 : évolution de la fluorescence intégrée des trois espèces moléculaires, en fonction de la fraction molaire d'oxygène, pour trois températures. Représentation du type Stern-Volmer.

Les approximations des mesures par les lois Stern-Volmer saturées (figure 48) sont plus satisfaisantes pour les mesures à températures élevées (~580 K et ~670 K), ceci pour les trois molécules. Pour la mesure à ~442 K, l'approximation passe tout de même à l'intérieur des barres d'incertitude de mesure ($\pm 15\%$). Les coefficients α et x_s de ces lois, tels que définis par l'équation (26), sont recensés dans le tableau 10

Molécule	Coef.	T=441 K	T=578 K	T=665 K
naphthalène	α	200	100	70
	x_s	0,35	0,38	0,38
1-méthyl-naphthalène		T=441 K	T=584 K	T=673 K
	α	172	87	62
	x_s	0,38	0,38	0,38
1,3-diméthyl-naphthalène		T=446 K	T=571 K	T=675 K
	α	245	115	63
	x_s	0,43	0,43	0,43

tableau 10 : coefficients α et x_s pour les lois linéaires saturées choisies pour les trois naphthalènes.

Les coefficients de ces lois saturées ne sont pas nécessairement uniques car il est possible d'envisager d'autres couples (α , x_s) conduisant à des approximations similaires. Cependant, les coefficients ont été déterminés pour approximer le plus fidèlement possible les évolutions de la fluorescence montrées sur la figure 47 et plus particulièrement la zone où cette fluorescence évolue très rapidement avec la teneur en oxygène (pour de faibles fractions molaires d'oxygène). La pente

de ces courbes dans cette région est essentiellement conditionnée par le facteur α , ce qui permet de déterminer cette valeur avec un bon intervalle de confiance. L'ajustement de x_s permet d'approximer au mieux les mesures dans le domaine où les teneurs en oxygène sont maximales. Cet ajustement est précis dans le sens où une faible variation de x_s fait varier de manière notable l'intensité de fluorescence pour de grandes valeurs de x_{O_2} .

L'analyse de ces paramètres permet de noter certains points.

- Pour chaque corps, les valeurs de x_s semblent indépendantes de la température. Ce comportement est semblable à celui trouvé pour le 1,2,4-triméthylbenzène.
- Les valeurs de x_s sont similaires pour les trois molécules. En comparant les valeurs de α et x_s pour les naphthalènes et pour le 1,2,4-triméthylbenzène, on remarque que les naphthalènes sont plus sensibles au *quenching* par l'oxygène (α plus grand) avec un effet de saturation plus marqué avec la teneur en oxygène pour les naphthalènes que sur le 1,2,4-triméthylbenzène (x_s).

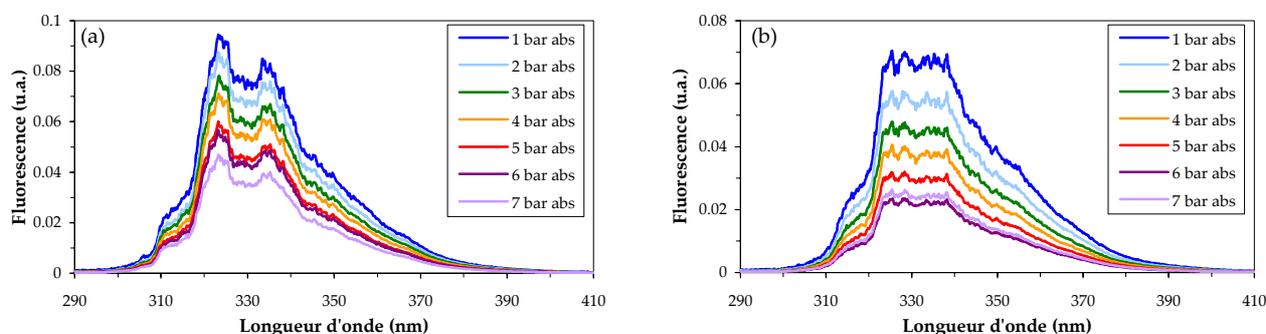
2.6.4. Comportement des spectres des naphthalènes en pression

Les mesures en pression ont été réalisées dans des atmosphères d'azote et d'air. Les expériences ont lieu en cuve, la température est de 443 K, la fraction molaire de mélange n-undécane / di-aromatique est d'environ 0,24%, soit une fraction molaire de di-aromatique de $1,2 \cdot 10^{-4}$ pour le naphthalène et le 1-méthylnaphthalène et de $6,2 \cdot 10^{-5}$ pour le 1,3-diméthylnaphthalène.

2.6.4.1. Evolution en pression de la fluorescence des naphthalènes dans l'azote

Les profils spectraux des trois molécules (figure 49) sont mesurés entre 1 et 7 bar absolus.

La première caractéristique du comportement de ces profils spectraux en fonction de la pression est leur conservation lorsque la pression augmente. Les structures visibles sur l'enveloppe continue des spectres restent autant perceptibles à 7 bar qu'à pression atmosphérique.



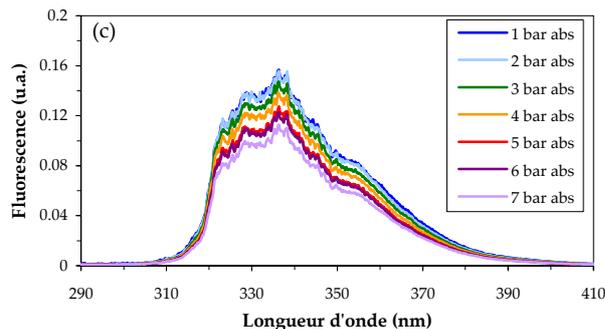


figure 49 : évolution du spectre de fluorescence du naphthalène (a), du 1-méthyl-naphthalène (b) et du 1,3-diméthyl-naphthalène (c), en fonction de la pression, sous azote

Les fluorescences intégrées décroissent linéairement avec la pression le naphthalène et le 1,3-diméthyl-naphthalène. Au contraire, cette décroissance semble s'écarter d'une évolution linéaire (figure 50) pour le 1-méthyl-naphthalène.

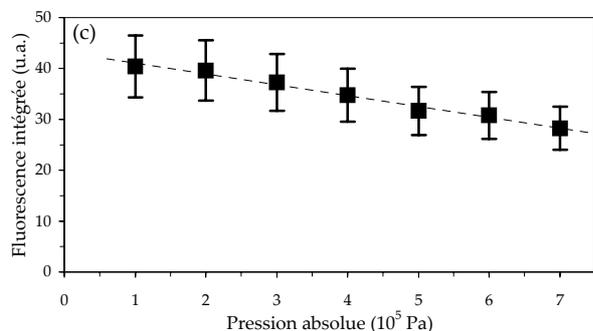
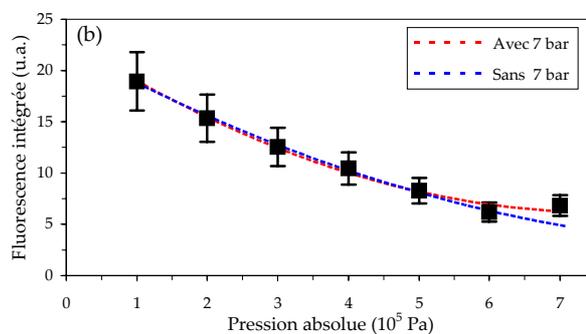
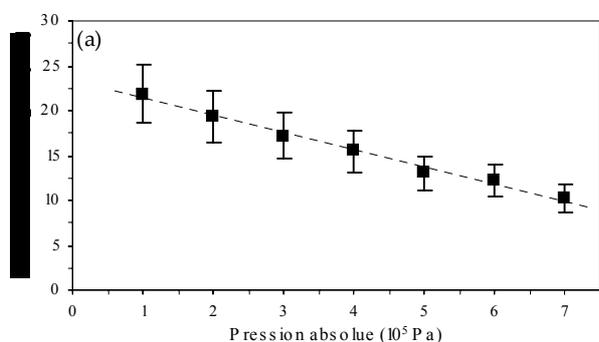


figure 50 : évolution de la fluorescence intégrée du naphthalène (a), du 1-méthyl-naphthalène (b) et du 1,3-diméthyl-naphthalène (c), en fonction de la pression. Cas d'un mélange avec de l'azote

Pour le naphthalène (a) et le 1,3-diméthyl-naphthalène (c), les lois d'évolutions pouvant être approximées sont alors les suivantes : $I = I_0(1 - 8,23 \cdot 10^{-2} P_{N_2})$ et $I = I_0(1 - 4,93 \cdot 10^{-2} P_{N_2})$, avec P exprimée en bar. Ce comportement linéaire est similaire (cf. §2.4.4.1) à celui trouvé pour la deuxième bande d'émission de fluorescence du kérosène.

Dans le cas du 1-méthyl-naphthalène (b), deux différences sont notées. La première est qu'une loi linéaire ne convient pas à décrire l'évolution de la fluorescence avec la pression. Une loi quadratique semble plus adaptée. Deuxièmement, la fluorescence à 7 bar semble plus élevée que celle enregistrée à 6 bar, ce qui traduit un comportement unique parmi toutes les molécules étudiées. La précision sur cette mesure peut être remise en question, car elle est réalisée en limite des possibilités de pressurisation de la cellule d'essai. Toutefois, les mesures réalisées dans les mêmes conditions pour les deux autres molécules ne présentent pas de singularité. Il peut encore être envisa-

geable de penser que la mesure effectuée à 6 bar se trouve en dessous de sa valeur réelle, mais aucune autre mesure n'a été réalisée pour confirmer ou infirmer un tel comportement. Dans tous les cas, les comportements sont quadratiques avec la pression. Deux lois ont été déterminées suivant la prise ou non en compte de la mesure à 7 bar. Si ce point de mesure est pris en compte : $I = I_0(1 - 19,2 \cdot 10^{-2} P_{N_2} + 1,26 \cdot 10^{-2} P_{N_2}^2)$. A contrario, dans le cas où la mesure à 7 bar n'est pas prise en compte : $I = I_0'(1 - 16,8 \cdot 10^{-2} P_{N_2} + 0,80 \cdot 10^{-2} P_{N_2}^2)$.

2.6.4.2. Evolution en pression de la fluorescence des naphthalènes dans l'air

Les profils spectraux des trois molécules sont mesurés dans la gamme de pression comprise entre 1 à 5 bar sous atmosphère d'air (figure 51).

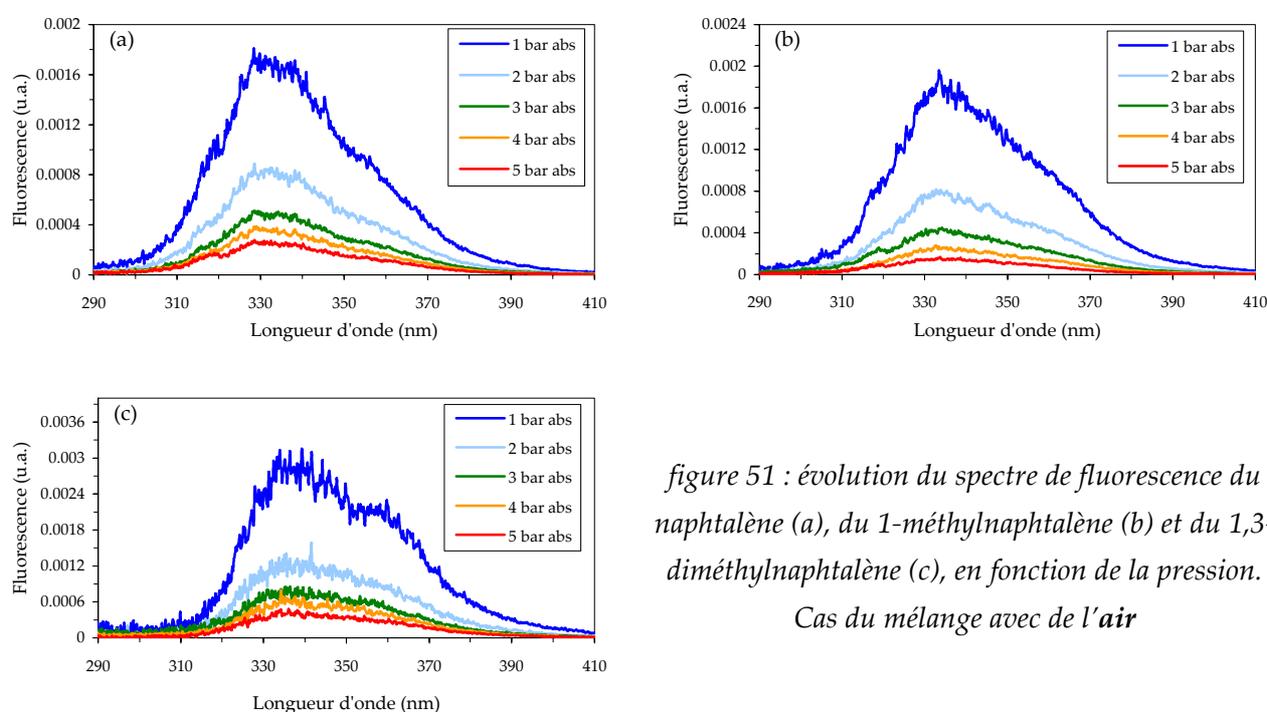


figure 51 : évolution du spectre de fluorescence du naphthalène (a), du 1-méthylnaphtalène (b) et du 1,3-diméthylnaphtalène (c), en fonction de la pression.
Cas du mélange avec de l'air

Comme observées au paragraphe 2.6.3, les intensités de fluorescence des naphthalènes diminuent lorsque la pression, et donc la quantité de molécules d'oxygène, augmente. L'évolution de la fluorescence a perdu son caractère linéaire observé sous azote pour exprimer le *quenching* par les molécules d'oxygène.

Au contraire des mesures dans l'azote, les comportements de la fluorescence intégrée des trois naphthalènes dans l'air sont très voisins (figure 52). En effet, l'évolution du rapport I_0/I (Stern-Volmer) est quadratique avec la pression pour chaque molécule. Ces évolutions sont situées au dessus de la loi linéaire comme pour la deuxième bande d'émission de fluorescence (~ 340 nm) du kérosène, ou bien encore pour le 1,2,4-triméthylbenzène pour les mêmes conditions d'essai (cf. §2.4.4.2 et §2.5.4.2). Comme pour le 1,2,4-triméthylbenzène, ces lois quadratiques sont difficiles à

interpréter, car elles sont la résultante potentielle de divers phénomènes concurrents comme la thermalisation, le *quenching* par l'oxygène ou le croisement intersystème.

Les expressions des lois quadratiques trouvées pour les trois corps sont alors:

- $I_N = I_1(1 + 8,01P_{air} + 0,99P_{air}^2)^{-1}$, pour le naphthalène.
- $I_{MN} = I_2(1 + 0,55P_{air} + 0,90P_{air}^2)^{-1}$, 1-méthylnaphthalène.
- $I_{DMN} = I_3(1 + 2,54P_{air} + 0,63P_{air}^2)^{-1}$, 1,3-diméthylnaphthalène.

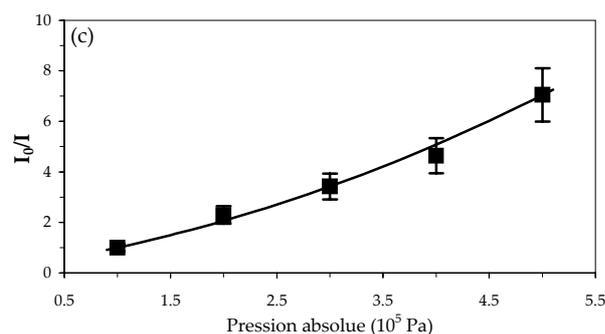
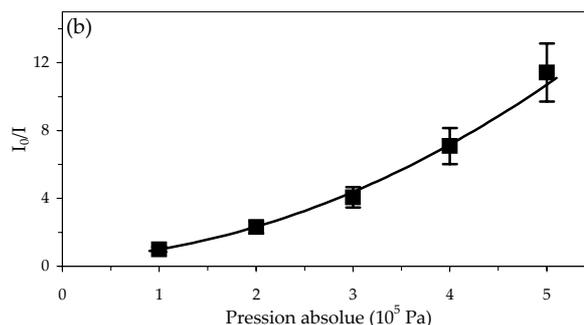
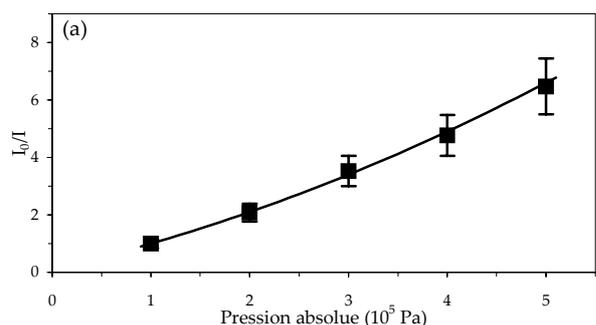


figure 52 : évolution du spectre de fluorescence du naphthalène (a), du 1-méthylnaphthalène (b) et du 1,3-diméthylnaphthalène (c), en fonction de la pression.
Cas du mélange avec l'air

2.6.5. Bilan des mesures sur les naphthalènes

En conclusion de cette section, la deuxième bande d'émission de fluorescence du kérosène provient de l'excitation des di-aromatiques comme pour la première bande d'émission de fluorescence du kérosène qui est liée à l'excitation des mono-aromatiques. Dans le cas des mono-aromatiques, le 1,2,4-triméthylbenzène pouvait être considéré comme unique responsable de cette fluorescence. Pour le cas des di-aromatiques, la figure 53 montre que cette hypothèse ne peut plus être envisagée. En effet, bien que le spectre de fluorescence du 1-méthylnaphthalène soit le plus approchant, il ne suffit pas à décrire complètement le spectre du kérosène lorsqu'il est combiné avec celui du 1,2,4-triméthylbenzène.

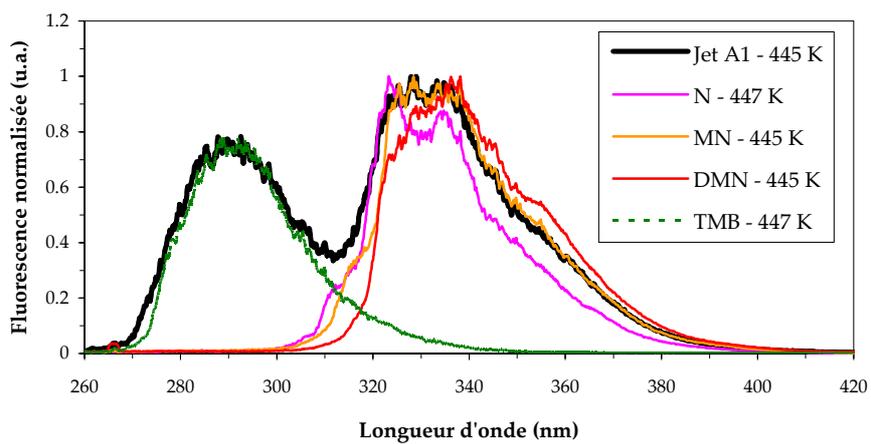


figure 53 : comparaison du spectre de fluorescence du Jet A1 avec ceux des di-aromatiques, normalisés par leur maximum. Pour indication celui du 1,2,4-triméthylbenzène est donné normalisé pour correspondre à celui du Jet A1

2.7. Le mélange d'aromatiques

Afin de reproduire expérimentalement le spectre de fluorescence du Jet A1, un mélange d'aromatiques précédemment étudiés a été entrepris et testé dans les mêmes conditions d'essais. Pour atteindre cet objectif, deux approches ont été envisagées. La première consiste à combiner linéairement les spectres des aromatiques précédemment sélectionnés et pondérés par leurs concentrations respectives pour obtenir un mélange dit « numérique ». La deuxième solution consiste à réaliser un mélange réel d'aromatiques avec une composition donnée susceptible de reproduire fidèlement le spectre de fluorescence du kérosène. C'est cette deuxième méthode qui a été retenue. En effet, bien que la première méthode ait un caractère plus méthodique et plus classique (modélisation puis validation), il manque encore à ce stade quelques informations nécessaires permettant de valider cette approche. Il n'existe en particulier aucune donnée à disposition sur l'existence de transferts d'énergie entre ces différents aromatiques, et notamment sur les naphthalènes qui possèdent des états électroniques voisins des uns des autres. C'est pour répondre à cette question que notre choix s'est porté sur une approche plus empirique qui permettra de lever une partie des doutes limitant l'autre approche. Une fois les réponses obtenues, la méthode inverse est employée : elle consiste à simuler numériquement le spectre du mélange réalisé à partir des spectres de fluorescence des différents aromatiques purs puis à le comparer au spectre mesuré.

2.7.1. Le mélange réel

2.7.1.1. Le choix du mélange

Les quatre aromatiques étudiés ont été mélangés entre eux et dilués dans du n-undécane pour réaliser un mélange de produits susceptible de modéliser la composition des aromatiques du Jet A1 étudié. Cette approche a nécessité de réaliser un premier mélange dont les proportions ont été guidées par l'analyse chimique pratiquée par l'Institut Français du Pétrole (chapitre précédent). La répartition des di-aromatiques est réalisée en trois tiers de leur concentration totale.

Trois essais ont été nécessaires pour parvenir à un mélange reproduisant le plus fidèlement le spectre de fluorescence du kérosène. Afin de ne pas multiplier les expériences sur des mélanges non pertinents, il a été décidé de garder le mélange qui donne une émission de fluorescence la plus proche du Jet A1 pour les conditions suivantes : $T = 445 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$, gaz vecteur : air ou azote. C'est donc le troisième mélange qui a été retenu comme mélange réel de référence. La composition de ce mélange est fournie dans le tableau 11.

tableau 11 : composition du mélange numérique analysé et retenu

Molécule	Prop. (% mol.)
1,2,4-triméthylbenzène	21,70 %
naphtalène	0,79 %
1-méthylnaphtalène	0,51 %
1,3-diméthylnaphtalène	0,67 %
n-undécane	76,33 %

Compte tenu des mesures d'absorption réalisées sur les espèces pures (§2.3.1), le mélange présent a une section efficace d'absorption estimée à $0,34 \cdot 10^{-18} \pm 15\%$ cm² pour une excitation à 266 nm.

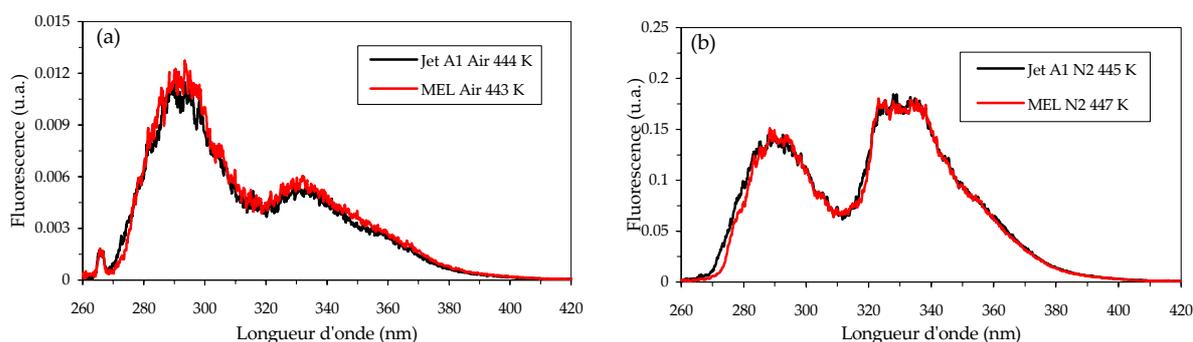


figure 54 : comparaison des spectres de fluorescence du kérosène (Jet A1) et du mélange dans les mêmes conditions de concentration, de température, de pression et de gaz environnant : air (a) ou azote (b)

La figure 54 montre que le mélange étudié (MEL) dont la composition est décrite dans le tableau 4 fournit une émission de fluorescence très comparable à celle du Jet A1 tant en profil spectral qu'en intensité absolue et cela quel que soit le gaz diluant examiné. En effet, pour des concentrations identiques de kérosène ou de mélange dans le gaz environnant, les deux bandes d'émission sont identiques dans les deux cas. Dans l'air, on constate cependant un décalage du maximum de fluorescence ($\approx 5\%$ trop important pour le mélange) qui peut être attribuée à une mauvaise estimation de la concentration du 1,2,4-triméthylbenzène. Dans l'azote, la première bande d'émission (270-310 nm) voit également son front de montée légèrement décalé, comme indiqué au paragraphe 2.5.5. La cause de ce décalage peut être la présence de xylènes dans le kérosène. La deuxième bande d'émission (310-370 nm) du kérosène semble au contraire bien reproduite exception faite de certaines structures vibrationnelles qui ne sont pas totalement superposables.

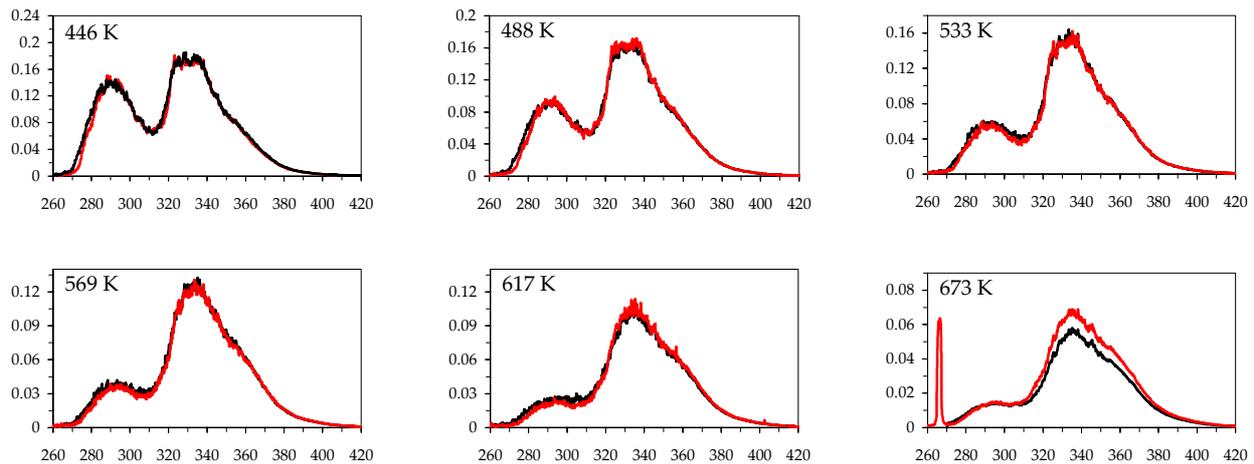


figure 55 : comparaison des spectres de fluorescence du kérosène (Jet A1, traits noirs) et du mélange (traits rouges) dans les mêmes conditions de concentration, de pression (1 bar), dans l'azote, pour plusieurs températures. Les longueurs d'ondes sont représentées en abscisse et la fluorescence en ordonnée.

Les résultats de la figure 54 sont confortés par ceux décrivant l'évolution du spectre de fluorescence du mélange avec la température. La comparaison des spectres de fluorescence du Jet A1 et du mélange enregistrés à 1 bar de pression, avec une concentration identique dans l'azote et plusieurs températures est satisfaisante pour toutes les températures à l'exception de $T=673$ K (figure 55). Pour les températures comprises entre 400 et 620 K, les spectres de fluorescence sont superposables. Pour les spectres enregistrés à 673 K, les intensités de fluorescence ne coïncident pas sur la deuxième bande spectrale. Notons que cette mesure est la seule de la série qui a été réalisée dans le jet chaud et qu'une variation sur la température du jet de 10 K entre les différents enregistrements peut entraîner un tel décalage. Toutefois, les variations de profils spectraux restent dans la marge d'erreur des mesures fixées au paragraphe 2.1.7.2

L'ensemble des mesures présentées sur les figure 54 et la figure 55 a permis de vérifier que le choix des différentes molécules, en proportions choisies dans du n-undécane (cf. tableau 11 pour la composition), semble être concluant pour reproduire fidèlement la fluorescence du Jet A1. Il reste néanmoins à vérifier si cette solution employée permet de simuler l'émission de fluorescence pour d'autres variations de paramètres physiques comme la fraction molaire d'oxygène ou la pression

2.7.1.2. Le mélange en fonction de la fraction molaire d'oxygène

Contrairement à la température, l'enregistrement de la fluorescence du mélange en fonction de la teneur en oxygène a été réalisé sur le jet chaud pour trois températures.

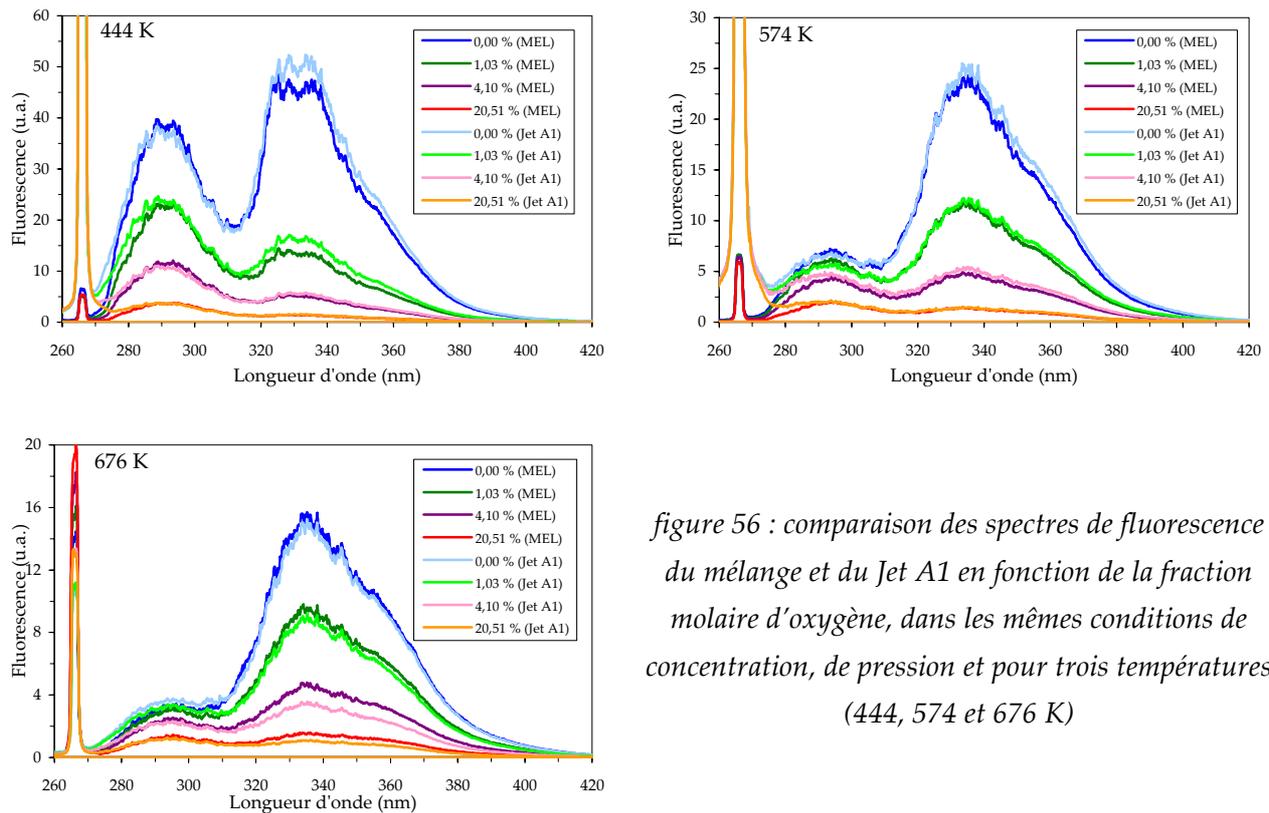


figure 56 : comparaison des spectres de fluorescence du mélange et du Jet A1 en fonction de la fraction molaire d'oxygène, dans les mêmes conditions de concentration, de pression et pour trois températures (444, 574 et 676 K)

La figure 56 présente les comparaisons des spectres de fluorescence du mélange et ceux du Jet A1 en fonction de la fraction molaire d'oxygène pour les trois conditions de température. Pour $T = 444$ K et $T = 574$ K, les spectres sont très similaires bien que le signal de diffusion du laser incident à 266 nm déforme le spectre de fluorescence du Jet A1 dans la région des basses longueurs d'ondes. Cette émission parasite est peu présente sur les spectres du mélange car une amélioration du filtrage de cette diffusion a pu être réalisée. Pour le spectre enregistré à $T = 676$ K, une différence apparaît lorsque la fraction molaire d'oxygène atteint 4% environ. Cette différence reste cependant largement dans les barres d'incertitudes de mesure.

2.7.1.3. Le mélange en fonction de la pression

Les mesures en pression sous azote pour le mélange ont été réalisées en cellule d'essai dans la gamme de pression 1-6 bar. Comme dans la mesure sur le kérosène, la fraction molaire de mélange est de 0,25% dans le mélange gazeux.

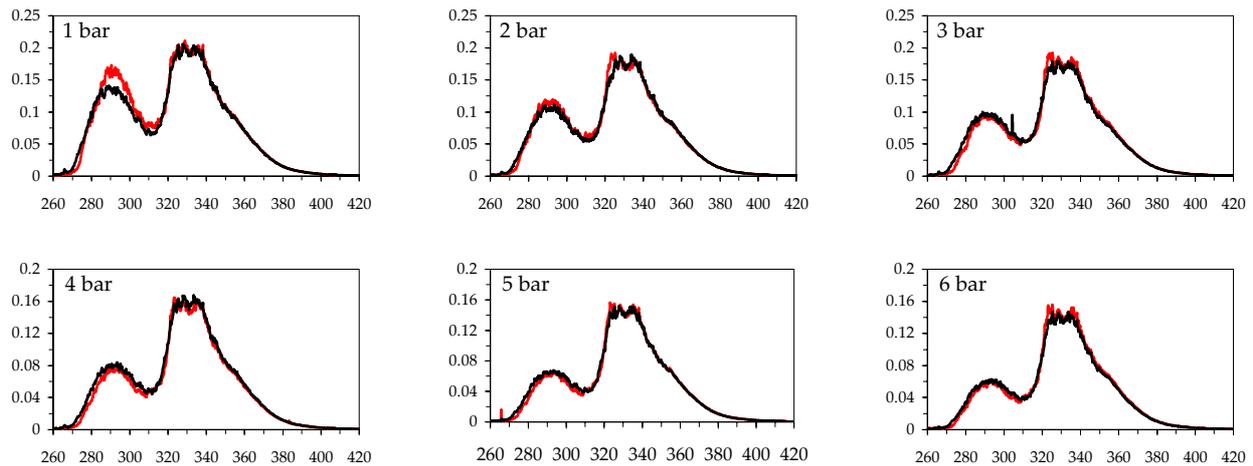


figure 57 : comparaison des spectres de fluorescence du Jet A1 (noir) et du mélange (rouge) dans les mêmes conditions de concentration, de température, dans l'azote, pour plusieurs pressions. Les longueurs d'ondes sont représentées en abscisse et la fluorescence en ordonnée

La figure 57 retrace la comparaison des profils spectraux du Jet A1 et du mélange d'aromatiques enregistré pour les différentes pressions analysées dans l'azote. Seule la mesure à 1 bar présente une différence entre les deux profils. Cependant, celle-ci reste encore dans la marge d'erreur des mesures (15%).

Des mesures similaires ont été réalisées dans l'air pour des pressions allant de 1 à 5 bar. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 58, pour laquelle les deux spectres de fluorescence sont similaires pour toutes les pressions analysées.

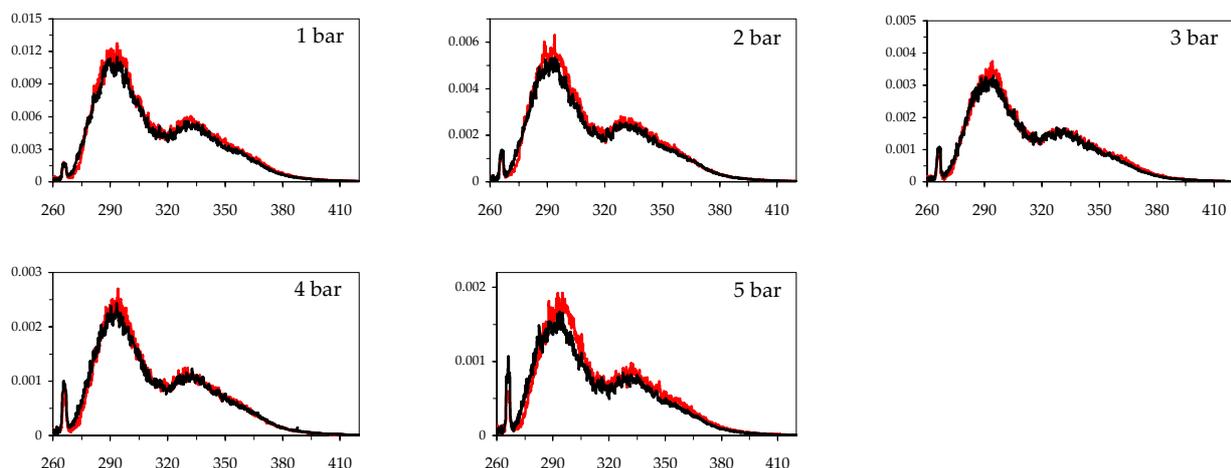


figure 58 : comparaison des spectres de fluorescence du Jet A1 (noir) et du mélange (rouge) dans les mêmes conditions de concentration, de température, dans l'air, pour plusieurs pressions. Abscisse : λ , ordonnée : fluorescence

Toutes les mesures réalisées en température, en fonction de la fraction molaire d'oxygène et de la pression dans l'air ou dans l'azote amènent à conclure que la fluorescence du mélange d'aromatiques représente celle du Jet A1 de manière satisfaisante. Reste maintenant à vérifier si ce

mélange d'hydrocarbures est modélisable à partir des spectres individuels de fluorescence des espèces pures.

2.7.2. Le mélange numérique

Le mélange numérique correspond à la somme des spectres de fluorescence mesurés précédemment pour chaque espèce pure, pondérés par la composition donnée dans le tableau 11.

2.7.2.1. Comparaison en température

La fraction molaire de mélange est de 0,33% dans le mélange gazeux.

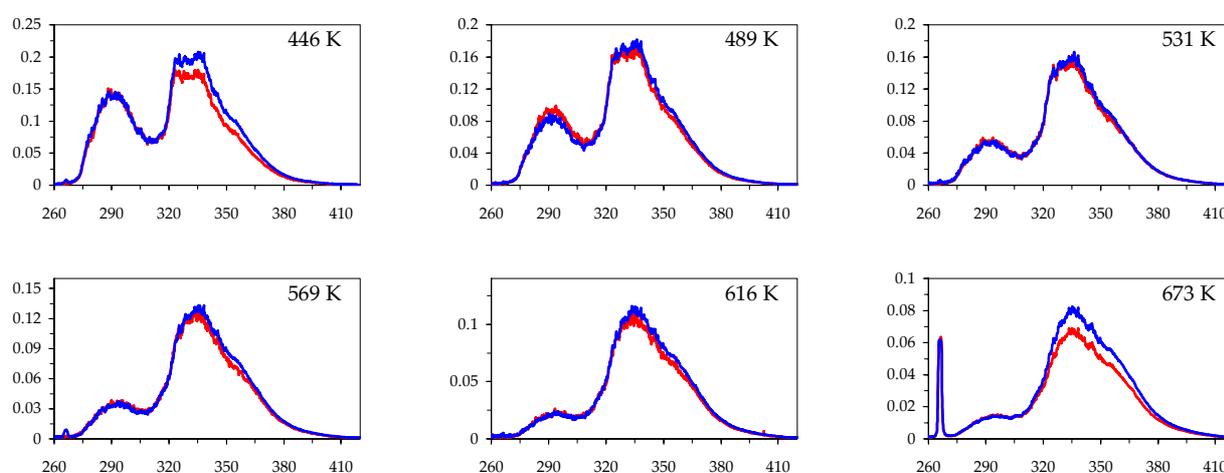


figure 59 : comparaison des spectres de fluorescence du mélange réel (rouge) et du mélange numérique (bleu) en fonction de la température. Abscisse : λ , ordonnée : fluorescence

La fluorescence du mélange en température présentée sur la figure 59 est d'une manière générale légèrement sous-estimée à celle du mélange numérique équivalent, et notamment dans la bande d'émission des di-aromatiques. Cela peut éventuellement s'expliquer par une interaction des molécules di-aromatiques entre elles, par exemple par des transferts d'énergie lors des collisions. Cependant, les écarts de profil de fluorescence restent dans la marge d'incertitude de la mesure et ne sont donc pas pleinement significatifs. Pour affirmer ce résultat, il est alors nécessaire de vérifier que les évolutions des spectres de fluorescence en fonction d'autres paramètres, notamment la pression sont également similaires. En effet, les interactions potentielles entre les molécules se produisent lors de l'effet des collisions entre espèces. Plus la pression sera élevée et plus le taux de collisions augmentera ce qui devrait théoriquement accroître l'apparition de ces interactions si elles existent.

2.7.2.2. Comportement en pression, dans l'azote

Dans l'azote, c'est-à-dire sans le fort *quenching* par l'oxygène, s'il y a interaction entre les molécules di-aromatiques, celle-ci doit augmenter avec la pression, en supposant que ces interactions soient

liées aux collisions de ces molécules. La fraction molaire de mélange est de 0,25% dans le mélange gazeux (azote ou air).

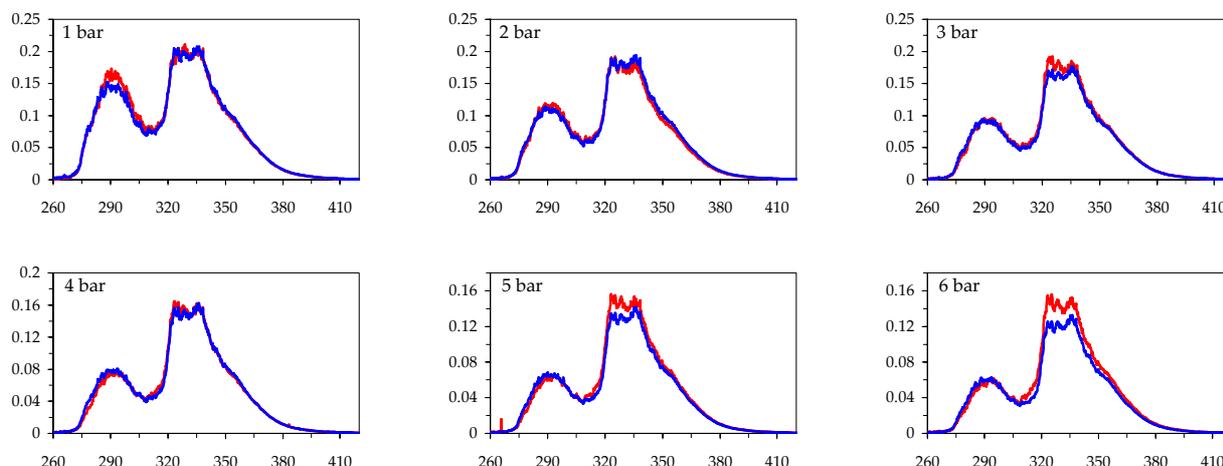


figure 60 : comparaison des spectres de fluorescence du mélange réel (rouge) et du mélange numérique (bleu) en fonction de la pression, dans l'azote. Abscisse : λ , ordonnée : fluorescence

La figure 60 indique un comportement légèrement différent de celui trouvé avec la température. Le spectre de fluorescence du mélange réel se trouve systématiquement au dessus de celui du mélange numérique. Comme les écarts entre les spectres ne sont pas très significatifs, il est suggéré une absence de transferts d'énergie des molécules di-aromatiques lorsque ces molécules rentrent en collision entre elles. Les effets mesurés à 5 et 6 bar sont opposés à ceux obtenus sous l'effet de la température, c'est à dire que l'émission de fluorescence du mélange réel se situe au dessus de celle obtenue avec le mélange numérique. Cette différence d'évolution est difficilement justifiable par des processus interactions entre molécules, il s'agit probablement de l'expression de l'incertitude de mesure. Malgré ces deux cas particuliers, il semble raisonnable de conclure que les interactions entre les molécules aromatiques peuvent être négligées.

2.7.2.3. Comportement en pression dans l'air

De la même manière, les évolutions avec la pression des émissions de fluorescence calculées à l'aide du mélange numérique sont similaires à ceux obtenus avec le mélange réel comme le souligne la figure 61. Les écarts entre les différents spectres sont relativement faibles quelle que soit la pression utilisée.

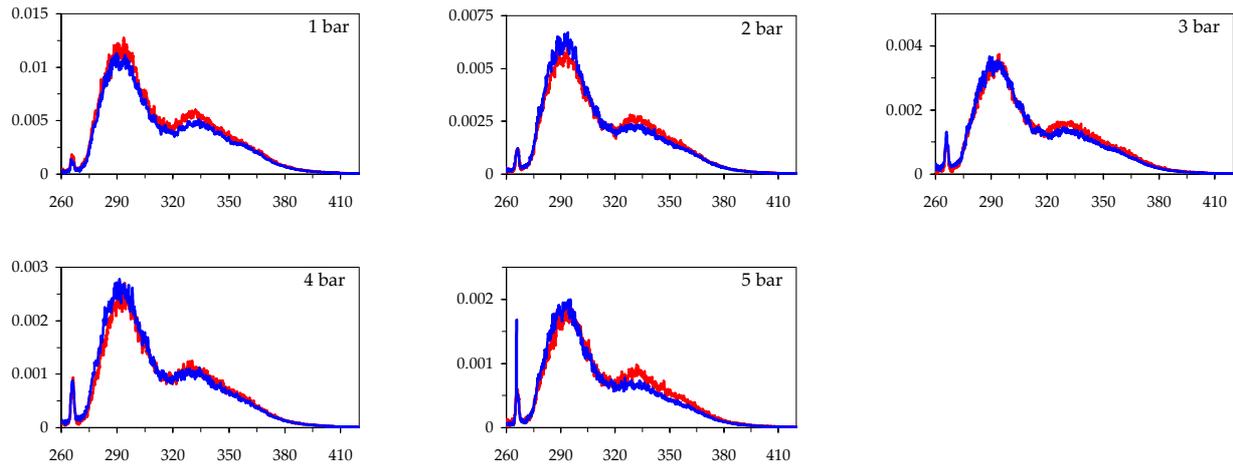
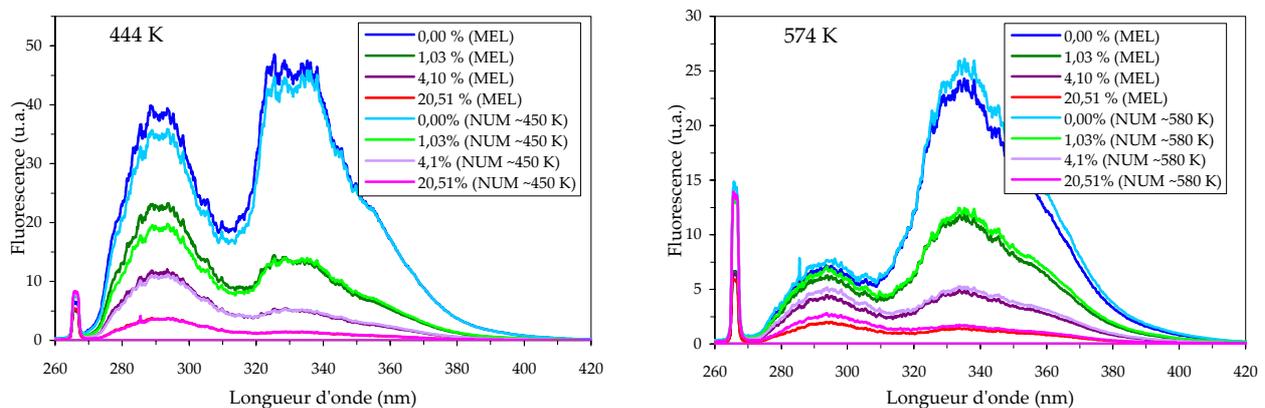


figure 61 : comparaison des spectres de fluorescence du mélange réel (rouge) et du mélange numérique (bleu) en fonction de la pression, dans l'air. Abscisse : λ , ordonnée : fluorescence

2.7.2.4. Comparaison en fonction de la fraction molaire d'oxygène

Pour clore ce chapitre sur l'exploitation du modèle numérique, les évolutions des émissions de fluorescence avec la teneur en oxygène sont calculés et présenté sur la figure 62.

Les spectres de fluorescence du mélange réel et du mélange numérique sont comparables entre eux quelque soit la teneur en oxygène. Les différences d'intensité de fluorescence constatées entre le mélange réel et le mélange numérique restent inférieures à la marge d'erreur de nos mesures, soit $\pm 15\%$.



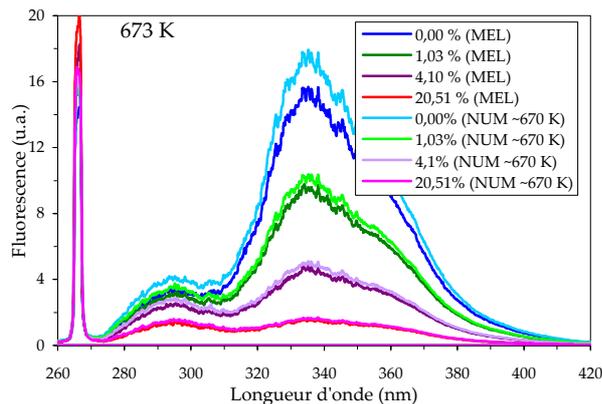


figure 62 : comparaison des spectres de fluorescence du mélange réel (MEL) et du mélange numérique (NUM) en fonction de la fraction molaire d'oxygène

2.7.3. Conclusion sur l'identification des espèces fluorescentes du kérosène

Les mesures des spectres de fluorescence du kérosène Jet A1, des molécules aromatiques pures sélectionnées et du mélange d'aromatiques amènent à émettre les conclusions suivantes :

- L'émission de fluorescence du kérosène provient de l'excitation des mono-aromatiques et des di-aromatiques présents naturellement dans le kérosène. L'existence d'hydrocarbures non saturés, tels que des alcènes ou des alcynes ne semble pas intervenir dans le spectre de fluorescence du Jet A1. Ce spectre de fluorescence peut se décomposer en deux bandes d'émission principales, la première située entre 260 à 310 nm et la seconde couvrant le domaine 310 - 460 nm. Les mono-aromatiques sont responsables de la première bande d'émission, alors que les di-aromatiques sont à l'origine de la seconde bande d'émission. L'analyse spectrale de cette fluorescence confirme l'analyse chimique réalisée par l'I.F.P. à savoir une absence dans le d'aromatiques plus lourds que les naphthalènes dans le kérosène Jet A1.
- Pour plusieurs échantillons de kérosène Jet A1, les spectres de fluorescence mesurés conservent leurs caractéristiques principales à savoir les deux bandes d'émission avec toutefois une différence sur leurs intensités relatives.
- Pour le Jet A1 analysé, le mélange d'aromatiques dilués dans du n-undécane, dont la composition est donnée dans le tableau 11, permet de reconstituer très correctement le spectre de fluorescence du kérosène. Cette approche est valide dans les conditions thermodynamiques explorées au cours de cette étude, à savoir un domaine de température allant de 440 à 680 K, des pressions situées dans le domaine 1 - 6 bar en présence d'azote et 1 - 5 bar en présence d'air et une richesse allant de 0,1 à très grandes (pas d'oxygène). Il est à noter que le mélange d'aromatiques ainsi simulé ne constitue en aucun cas un carburant chimique de substitution, car ses propriétés chimiques ou thermodynamiques ne sont pas celles du Jet A1. Ce mélange peut être cependant considéré comme un modèle de fluorescence pour étudier le kérosène.

- La mesure de fluorescence du mélange d'aromatiques correspond de manière très satisfaisante au modèle numérique qui combine linéairement les spectres de fluorescence des corps purs.

Pour la mise en place d'un diagnostic optique permettant de caractériser la phase vapeur du kérosène, il est maintenant souhaitable de pouvoir prédire l'évolution du spectre de fluorescence du kérosène en fonction des paramètres expérimentaux (T , P , x_{O_2}). A cet effet, il est nécessaire d'analyser les mesures effectuées sur les aromatiques purs et de simuler leurs émissions de fluorescence. Par cette approche, il sera envisageable de simuler le spectre de fluorescence du kérosène en effectuant une combinaison linéaire des émissions de fluorescence des différents aromatiques pondérés par leurs concentrations respectives. Ces résultats seront mis à profit pour mettre en place des stratégies de mesure par imagerie de fluorescence de la phase vapeur du kérosène sur des mélanges réactifs ou non réactif kérosène/air.

CHAPITRE 3

3. Analyse des mesures spectroscopiques et stratégies de diagnostic optique

Dans le chapitre précédent, les spectres de fluorescence mesurés ont permis de définir les molécules dont la fluorescence est représentative de celle du kérosène. Le présent chapitre est consacré à l'analyse de ces spectres en fonction des propriétés connues de ces molécules (chapitre 1). Suite à cette analyse, les spectres de fluorescence sont simulés grâce à des expressions analytiques, pour les quatre espèces sélectionnées, dans des gammes de température allant de 440 à 620 K et de fraction molaire d'oxygène allant de 0 à 20,5%.

Les mesures en pression ne sont exploitées qu'en vue d'analyser les spectres de fluorescence mesurés au chapitre précédent, mais elles ne sont pas simulées analytiquement. Ces mesures en pression n'ont pas d'application directe dans les mesures en diagnostic optique réalisées dans cette étude.

Enfin, ces simulations des spectres de fluorescence permettent de définir des stratégies de diagnostic par imagerie sur une expérience en jet chaud, pour la validation des mesures de concentration de kérosène. Ce dispositif est utilisé pour effectuer des mesures dans le cas d'un écoulement de kérosène/air non réactif.

En premier lieu, il convient d'analyser les données acquises sur les molécules pures en commençant par étudier les comportements photophysiques communs à tous les aromatiques.

3.1. Comportements généraux des aromatiques

Des quatre molécules analysées, les naphthalènes présentent des comportements naturellement proches avec certains effets identiques à tous les aromatiques, même au 1,2,4-triméthylbenzène.

3.1.1. Comportement thermique de l'absorption à 266 nm

Le comportement en température de l'absorption est un premier point commun à tous les aromatiques. Contrairement aux comportements attendus (voir les paragraphes spécifiques), la section

efficace d'absorption de chaque molécule évolue peu avec la température dans la gamme étudiée (440 à 670 K). D'une part, cette absence d'évolution ne représente pas le comportement rapporté par [Zhang 00] sur le 1-méthylnaphtalène et le 1,3-diméthylnaphtalène. D'autre part, dans le cas du 1,2,4-triméthylbenzène, il semblait raisonnable de s'attendre à une évolution de l'absorption pour les températures élevées (cf. chapitre 1). En effet, dans le cas de l'acétone, par exemple, le spectre d'absorption évolue avec la température ([Bresson 00]). Ainsi, l'absorption à une longueur d'onde donnée peut diminuer ou augmenter selon que cette longueur d'onde soit sur l'un ou l'autre flanc du spectre d'absorption. Il est difficile de conclure plus avant sans avoir de mesure du spectre d'absorption des molécules en fonction de la température.

3.1.2. Thermalisation des molécules

Il est possible de montrer que les molécules sont thermalisées avant d'émettre un photon. Pour le 1,2,4-triméthylbenzène, le spectre de fluorescence ne se déforme pas lorsque la pression augmente en présence du gaz neutre qu'est l'azote (figure 63). En outre, l'évolution de la fluorescence de cet aromatique en fonction de la pression suit une loi du type Stern-Volmer (cf. chapitre précédent), ce qui implique que les collisions avec des molécules neutres n'impliquent pas de changement dans la distribution d'énergie de la molécule, mais seulement des pertes dont le coefficient est proportionnel aux taux de collisions.

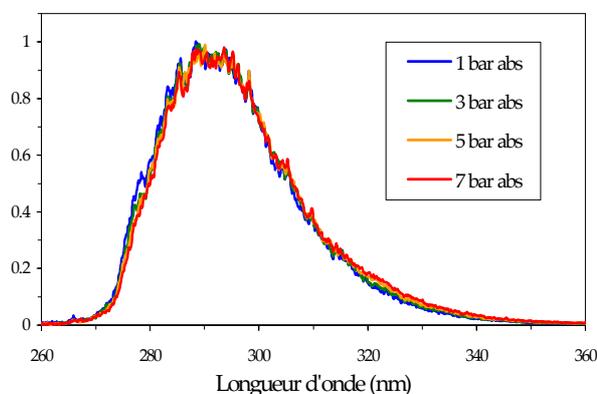


figure 63 : comparaison du profil spectral normalisé de fluorescence en pression, sous azote, $T = 443$ K. Exemple du 1,2,4-triméthylbenzène

Pour les trois naphtalènes, ce comportement est moins marqué. Les lois trouvées pour décrire l'influence de la pression sont linéaires ou quadratiques. Cependant, les spectres de fluorescence voient leurs profils totalement conservés, ce qui semble conforter l'idée d'une répartition de population sur les états excités n'évoluant pas avec les collisions. Ainsi, il paraît raisonnable d'estimer que les molécules sont thermalisées avant de réémettre.

3.1.3. Profils des spectres de fluorescence

Les profils des spectres de fluorescence des molécules ne présentent pas les mêmes structures. Les di-aromatiques ont des spectres de fluorescence présentant plus de structures que celui du mono-aromatique. Cela s'explique par les forts couplages vibroniques du naphtalène (cf. chapitre 1) reliés en partie à des propriétés de symétrie et qui sont encore présents à des degrés plus ou moins forts dans les deux autres di-aromatiques. Le 1,2,4-triméthylbenzène ne présente pas les mêmes

symétries et les couplages entre les états vibroniques ne sont pas aussi marqués, limitant alors les structures dans le spectre de fluorescence.

3.1.4. Evolution thermique des spectres de fluorescence

L'intensité de fluorescence des molécules aromatiques décroît lorsque la température augmente. Les quatre molécules présentent le même comportement avec cependant un effet plus marqué pour le 1,2,4-triméthylbenzène. Alors que les trois di-aromatiques présentent des fluorescences qui évoluent linéairement avec la température (sous azote), le mono-aromatique montre une décroissance exponentielle avec la température. En terme de profils spectraux, ceux-ci se décalent pour toutes les molécules vers les grandes longueurs d'ondes lorsque la température augmente. En outre, les profils spectraux des di-aromatiques qui présentent des structures à basse température (440 K) voient leurs structures disparaître progressivement et devenir similaire à celui du 1,2,4-triméthylbenzène, lorsque la température augmente.

Le décalage vers le rouge lorsque la température augmente s'explique aisément si l'on admet que les modes de vibrations sont généralement de plus faible énergie dans l'état électronique excité que dans le fondamental. Plus la température augmente, plus les niveaux vibrationnels sont peuplés avec de forts v mais avec des énergies plus faibles que les v équivalents dans le fondamental. Les transitions les plus probables étant généralement proches de $\Delta v = 0$, cela implique que, si la température augmente, les transitions occurrence sont de plus faibles énergies, le profil spectral se décale ainsi vers le rouge.

La décroissance de la fluorescence lorsque la température augmente peut se justifier par une augmentation des transferts d'énergie liés au croisement intersystème (et également au *quenching* par l'oxygène) lorsque l'énergie des niveaux vibrationnels augmente.

3.1.5. Le *quenching* par l'oxygène

Le *quenching* de la fluorescence des molécules aromatiques par l'oxygène présente aussi des similitudes pour les quatre espèces. Les lois d'évolution du *quenching* par l'oxygène ne sont pas correctement décrites par une loi de Stern-Volmer. Cependant, les molécules ne présentent pas la même sensibilité avec l'oxygène. On peut notamment remarquer que le 1,2,4-triméthylbenzène est moins sensible que les di-aromatiques.

En terme de comportement spectral, le profil du spectre de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène ne varie pas mais les di-aromatiques voient leurs profils se modifier lorsque la fraction molaire d'oxygène augmente. De manière globale, les profils spectraux de ces molécules se décalent vers les grandes longueurs d'ondes.

La justification de la déformation et du décalage spectral pour les di-aromatiques peut se faire en considérant que les durées de vie naturelles des niveaux vibrationnels de S_1 dépendent de leur énergie, les plus stables étant les plus énergétiques d'après [Ossler 01-a]. Ainsi, les niveaux les moins sensibles au *quenching* par l'oxygène sont ceux de plus faible énergie. Cela peut expliquer le décalage du spectre de fluorescence vers le rouge.

Dans les mesures réalisées par [Ossler 01-a], la loi d'évolution de la fluorescence du naphthalène en fonction de la fraction molaire d'oxygène possède un comportement bi-exponentiel dont les deux constantes de temps n'évoluent pas de la même manière et, parfois, avec une loi différente d'une loi de Stern-Volmer. Il propose de justifier cet écart à la loi classique par une possible dissociation de l'oxygène lors de l'interaction avec l'aromatique, mais sans certitude, d'autant plus que la stabilité chimique des aromatiques en présence d'oxygène est faible en cellule d'essai.

Remarque : dans les formulations mathématiques utilisées pour décrire les spectres de fluorescence des aromatiques (§3.3), le *quenching* est toujours exprimé par une formulation du type Stern-Volmer « saturée », c'est-à-dire :

$$I_0/I = 1 + \frac{\alpha x}{1+x/x_0} \quad (29)$$

Les valeurs déterminées de α et x_0 sont potentiellement liées à celle de la concentration en aromatique. En pratique, le coefficient α s'apparente à celui de la formulation de Stern-Volmer qui est indépendant de la concentration en aromatique. De ce fait, il est considéré qu'il en est de même pour le coefficient de cette étude. L'analyse du comportement de x_0 en fonction de la concentration en aromatique est plus délicate, car il ne s'agit pas d'un paramètre physique. L'exploitation et la comparaison des mesures avec l'oxygène (en jet chaud) et celles en pression dans l'air (en cellule d'essai) permettent un premier élément de réponse. Pour les mesures en jet chaud, à $T = 443$ K, la fraction molaire de 1,2,4-triméthylbenzène est de $2,9 \cdot 10^{-4}$ et le rapport des fluorescences entre le cas dans l'azote et celui dans l'air vaut environ 12. Ce rapport vaut environ 13 lorsque la mesure est réalisée en cellule d'essai, à la même température et la même pression (1 bar), mais avec une fraction molaire du mono-aromatique de $5,5 \cdot 10^{-4}$. Dans ce cas, alors que la fraction molaire, et donc sa concentration, est pratiquement le double que dans la première mesure, le rapport de la fluorescence dans l'azote sur celle dans l'air est quasiment identique. Le coefficient x_0 dans les cas du 1,2,4-triméthylbenzène ne semble pas dépendant de la concentration de cet aromatique. Dans le cas des di-aromatiques, quelle que soit la configuration expérimentale (analyse individuelle des molécules ou mélange d'aromatiques), le coefficient x_0 reste indépendant de la concentration en aromatique.

Dans les approches présentées dans la suite de cette étude, ces deux coefficients de *quenching* sont considérés comme indépendants de la concentration en aromatique, tant que la fraction molaire

d'aromatique reste du même ordre de grandeur (10^{-4} - 10^{-5}) que celles utilisées dans les mesures spectroscopiques.

3.1.6. Rendements de fluorescence

Les rendements de fluorescence de toutes les espèces peuvent se déduire d'une mesure unique : si l'on connaît le rendement d'une espèce pour une condition thermodynamique donnée, les comportements pour les autres conditions peuvent être déduites grâce aux mesures de fluorescence. En effet, les mesures d'absorption montrant un comportement stable en température, l'évolution des rendements de fluorescence peut donc se déduire directement des mesures de fluorescence. La mesure du rendement de fluorescence s'effectue en mesurant la fluorescence de l'acétone dans des conditions similaires à celles des mesures sur les aromatiques. La spectroscopie de l'acétone étant bien connue ([Bresson 00]), les mesures de fluorescence de cette molécule permettent de déduire ainsi les rendements de fluorescence des aromatiques par comparaison avec l'acétone.

A 590 K, sous une pression de 1 bar et dans l'azote, les rendements de fluorescence peuvent être mesurés avec une précision de $\pm 15\%$. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau 12. Les autres rendements de fluorescence (en fonction de T, P, x_{O_2}) peuvent être déduits à partir de ces valeurs.

Molécule	η
1,2,4-triméthylbenzène	0,016
naphtalène	0,11
1-méthylnaphtalène	0,19
1,3-diméthylnaphtalène	0,20
acétone	$8,8 \cdot 10^{-4}$

tableau 12 : rendements de fluorescence
mesurés à $T = 590$ K, $P = 1$ bar dans l'azote

Après l'étude des comportements généraux des molécules aromatiques, il est naturel de s'intéresser à leurs particularités.

3.2. Particularités spectrales des molécules

3.2.1. Le 1,2,4-triméthylbenzène

3.2.1.1. L'absorption en fonction de la température

Au chapitre 1, la répartition de population boltzmannienne sur l'état fondamental du 1,2,4-triméthylbenzène a été calculée. Cette répartition connaît un pic de population autour de 3000 cm^{-1} pour $T = 450\text{ K}$ et ce pic de population se déplace à 7500 cm^{-1} pour $T = 650\text{ K}$. Lors de l'absorption d'un photon à 266 nm , l'apport d'énergie est de 37594 cm^{-1} .

Les états électroniques singulets excités sont placés à environ 36200 et 47000 cm^{-1} au dessus de S_0 . L'absorption a donc lieu essentiellement de S_0 vers S_1 , sauf pour une partie de la population à $T = 650\text{ K}$ qui se trouve au-delà de 9500 cm^{-1} .

Ainsi, pour des températures de l'ordre de 600 K , on peut s'attendre à une variation de la section efficace d'absorption, car une partie de celle-ci peut avoir lieu selon la transition S_0 - S_2 . L'absorption vers S_2 des molécules aromatiques est plus forte que dans S_1 (plusieurs dizaines de fois plus forte, [Birks 70], [Hermine 97]).

Toutefois, les mesures d'absorption réalisées au chapitre précédent ne montrent pas de variation significatives avec la température.

Ce manque de variation peut s'expliquer par le fait que même si la force d'oscillateur est plus forte dans la transition vers S_2 , le mauvais recouvrement des harmoniques de vibration dans cette transition (S_0 - S_2) fait dramatiquement chuter l'efficacité de cette transition pour une excitation à 266 nm .

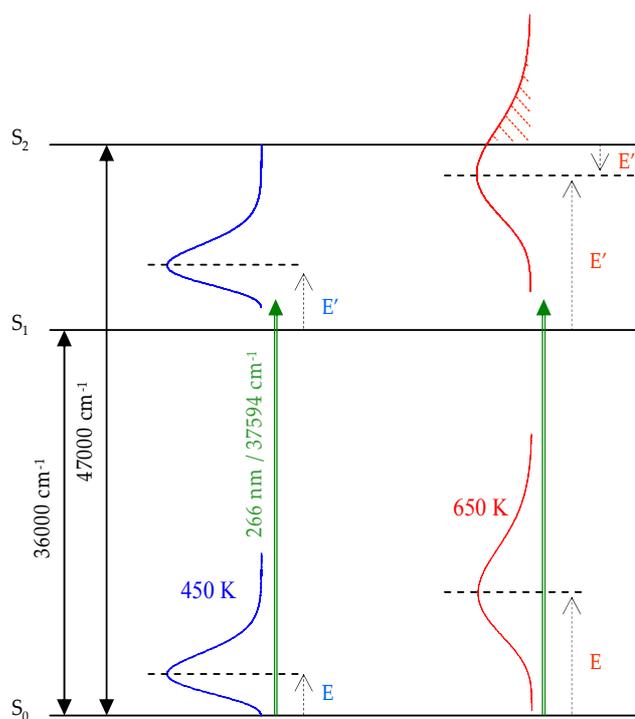


figure 64 : processus d'absorption du 1,2,4-triméthylbenzène à $T = 450\text{ K}$ (bleu) et à $T = 650\text{ K}$ (rouge)

La valeur absolue de la section efficace d'absorption à 266 nm , pour des températures comprises entre 440 et 670 K , est difficilement comparable à celles données au chapitre 1. [Etzkorn 99] donne une valeur en phase vapeur à 300 K ($\sigma_a = 1,3 \cdot 10^{-18}\text{ cm}^2$) et [Berlman 71] une valeur en phase liquide ($\epsilon = 620\text{ (mol/l)}^{-1}\text{cm}^{-1} \Rightarrow \sigma_a \approx 2 \cdot 10^{-18}\text{ cm}^2$), également à 300 K .

Ces valeurs sont en accord avec celle mesurée, à savoir : $0,97 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Les différences dans les conditions de mesure, en particulier la température, peuvent expliquer le décalage relativement faible avec les mesures des références citées ci-dessus.

3.2.1.2. Rendement de fluorescence

Au paragraphe 3.1.6, le rendement de fluorescence à 590 K a été mesuré par comparaison avec celui de l'acétone, à pression atmosphérique dans l'azote. La valeur trouvée est de 0,016. Cette valeur est faible en comparaison de celles des di-aromatiques, mais cet écart se réduit pour une température plus faible : la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène chute rapidement lorsque la température augmente (cf. chapitre 2), alors que l'absorption ne varie pas. Du fait de cette propriété de l'absorption, le comportement du rendement de fluorescence en fonction de la température ou de la fraction molaire est le même que celui de la fluorescence. Ce comportement est décrit au paragraphe 3.3.1 et suggère qu'à 440 K, le rendement de fluorescence est de l'ordre de 0,089. Cette valeur est encore loin de 0,4, valeur proposée par [Berlman 71], mais la forte décroissance du rendement avec la température peut expliquer l'écart de ces valeurs.

Remarque : une extrapolation de la loi d'évolution de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène jusqu'à 300 K, bien que physiquement non justifiable, amène un rendement de fluorescence d'environ 0,48 si l'absorption n'évolue pas (de l'ordre de $1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$), valeur comparable à celle de [Berlman 71].

3.2.1.3. Le quenching par l'oxygène

Rappelons (cf. §1.4.5.4 du chapitre 1) que le taux de décroissance total, k_{tot} , s'écrit comme la somme de trois taux : k_0 , le taux de fluorescence, k_{NR} la somme du taux de décroissance non-radiative sans collision et de la contribution de la collision avec le gaz neutre, à 1 bar et, enfin, $k_q x$, le taux de quenching ($k_{\text{tot}} = k_0 + k_{\text{NR}} + k_q x$). Le rendement de fluorescence s'écrit alors : $\eta = \frac{k_0}{k_0 + k_{\text{NR}} + k_q x}$. On note η_0 la valeur de η pour $x = 0$. Si l'on souhaite estimer k_q , en $(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, on peut utiliser la valeur de α , défini comme étant le coefficient de la loi de Stern-Volmer ($I_0/I = 1 + \alpha x$). Dans les mesures de cette étude, ce coefficient est pondéré par une saturation, mais il est possible de considérer sa valeur à l'origine. On peut alors calculer $k_q(T)$, à partir de α , k_0 et η_0 .

$$k_q(T) = \frac{\alpha(T) k_0(T) T}{\eta_0(T) \quad 12,2} \quad (30)$$

Le terme $T/12,2$ permet de passer de α (exprimé en inverse de fraction molaire), à k_q (exprimé en $(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Dans cette équation, α est connu (cf. mesures et §3.3.1), η_0 est connu (§ précédent), seul k_0 n'est pas accessible par les mesures de cette étude. Cependant, [Berlman 71] mesure τ_0 à 74 ns (cf. chapitre 1) et donc k_0 à $1,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, pour $T = 300 \text{ K}$. Les valeurs de α et η_0 ne sont pas mesurées à cette température, mais si l'on suppose que la valeur de k_0 évolue faiblement de 300 à 440 K,

L'utilisation de l'équation (30) est possible à 440K. A cette température, α est donné dans le paragraphe 3.3.1 et de même, la valeur du rendement de fluorescence peut être déduite (équation(31)).

$$\left. \begin{array}{l} \alpha(440K) = 80,7 \\ k_0(440K) \approx 1,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \\ \eta_0(440K) = 0,089 \end{array} \right\} k_q(440K) \approx 4,6 \cdot 10^{11} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (31)$$

Compte tenue de toutes les incertitudes de mesure et des différences de condition d'expérimentation, cette valeur est considérée comme proche de celle mesurée par [Brown 74] ($2,7 \cdot 10^{11} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, voir chapitre 1).

3.2.2. Le naphthalène

3.2.2.1. L'absorption

L'absorption d'un photon à 266 nm amène la molécule dans son état S_2 . Les répartitions de population calculées au chapitre 1 montrent que S_3 n'est pas atteint dans la plage de température de cette étude, ou pas suffisamment pour intervenir sur la section efficace d'absorption. D'après [Berlman 71] et [Suto 92] (cf. chapitre 1), la section efficace d'absorption du naphthalène pour $\lambda_e = 266 \text{ nm}$, à $T = 300 \text{ K}$ est comprise entre 15 et $20 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. La section efficace d'absorption mesurée dans cette étude est de $7,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, soit deux à trois fois inférieure à celle attendue. A 300 K, seuls les bas niveaux de vibrations sont peuplés, alors qu'à 440 K, beaucoup de niveaux sont peuplés au-delà de 2000 cm^{-1} . Les contributions conjointes de la densité de niveaux impliqués et le moment de transition peuvent expliquer la différence sur la section efficace d'absorption entre ces deux températures.

3.2.2.2. Rendement de fluorescence

Le rendement de fluorescence mesuré à 590 K donne 0,11. A 440 K, on peut déduire le rendement en utilisant les mesures de fluorescence et obtenir $\eta(440 \text{ K}) \approx 0,14$. Cette valeur est un peu plus faible que celle attendue (autour de 0,2 à 300 K, pour un cas thermalisé). Les incertitudes sur l'évolution de la section efficace d'absorption empêchent toute possibilité d'extrapoler les mesures de fluorescence jusqu'à 300 K, comme dans le cas du 1,2,4-triméthylbenzène.

3.2.2.3. Spectre de fluorescence

Le spectre de fluorescence du naphthalène a été étudié pour une excitation à 266 nm, en particulier par [Hermine 97] pour une fluorescence en absence de collision (jet moléculaire) et [Ossler 01-a] pour une fluorescence dans l'azote. Bien que les spectres qu'ils ont enregistrés soient différents en terme de profil spectral, certaines structures spectrales sont communes aux mesures de cette étude.

Il est possible de comparer leurs spectres avec celui de cette étude à 440 K, dans l'azote à pression atmosphérique.

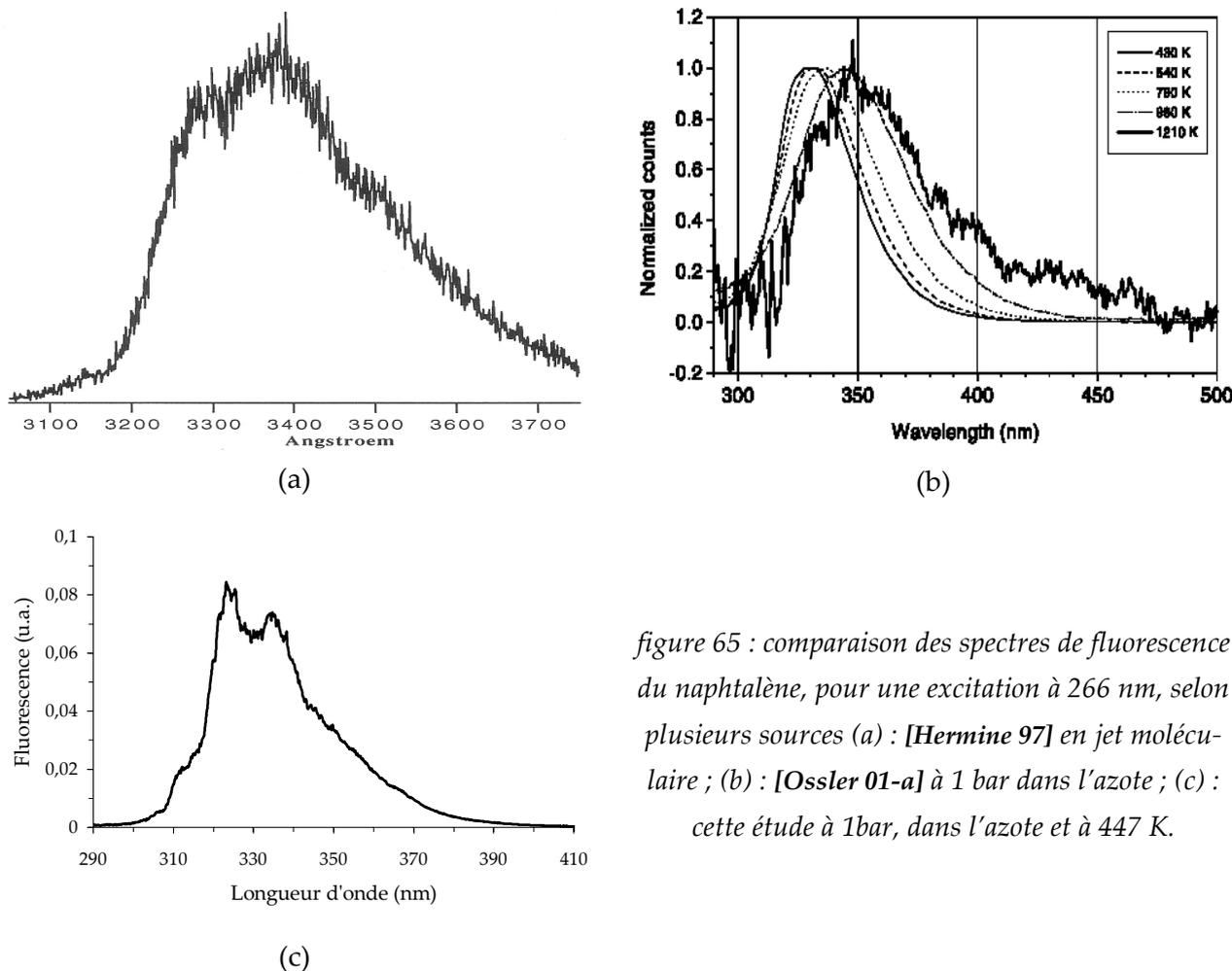


figure 65 : comparaison des spectres de fluorescence du naphthalène, pour une excitation à 266 nm, selon plusieurs sources (a) : [Hermine 97] en jet moléculaire ; (b) : [Ossler 01-a] à 1 bar dans l'azote ; (c) : cette étude à 1bar, dans l'azote et à 447 K.

Le spectre de fluorescence du naphthalène mesuré au chapitre présente des structures similaires à celles de [Hermine 97], ces structures avaient déjà été remarquées par [Beck 80-b] et attribuées à des couplages vibroniques. En outre, les mesures du chapitre précédent sont en accord avec le décalage vers le rouge proposé par [Ossler 01-a], mais les profils spectraux sont assez différents de sa mesure à haute température qui est la seule qui présente des structures.

3.2.2.4. Le quenching par l'oxygène

De la même manière que pour le 1,2,4-triméthylbenzène, il est possible d'estimer k_q , le taux associé au quenching par l'oxygène en utilisant l'équation(30). Pour cela, la connaissance des valeurs de α , k_0 et η_0 pour une même température est nécessaire. La valeur de α est estimée dans la plage de température de cette étude (440-670 K), les résultats présentés dans le chapitre 2 permettent d'en déduire une valeur numérique pour $T = 440$ K de 200 mol^{-1} environ. k_0 a été estimé à 10^6 s^{-1} d'après le chapitre 1, pour une température de 300 K. Enfin, la valeur de η_0 a été estimée pour $T = 440$ K à environ 0,14. Ainsi, si l'on admet que k_0 varie peu entre 300 et 440 K, la valeur estimée du taux de quenching pour $T = 440$ K est de $k_q \approx 5.10^{10} (\text{mol/l})^{-1}.\text{s}^{-1}$. [Parmenter 69] a mesuré cette valeur à environ

2.10^{10} (mol/l) $^{-1}.s^{-1}$ en phase liquide. [Ossler 01] mesure sur le naphthalène deux sections efficaces de *quenching* traduisant une décroissance bi-exponentielle de la fluorescence (cf. chapitre 1). Les deux sections efficaces pour $T = 440$ K vont de 1 à 2.10^{-19} m 2 , c'est-à-dire, un coefficient k_q compris entre 4.10^{10} et 7.10^{10} (mol/l) $^{-1}.s^{-1}$, valeur plus élevée que celle de [Parmenter 69] en phase liquide. Cette mesure réalisée par [Ossler 01] est en accord avec celle de cette étude.

3.2.3. Le 1-méthyl-naphthalène

La valeur attendue de la section efficace d'absorption à 266 nm est de l'ordre de 10.10^{-18} cm 2 (chapitre 1), pour $T = 440$ K, sous pression atmosphérique dans l'azote. Cette section efficace d'absorption, mesurée dans ces conditions, a une valeur de $4,1.10^{-18}$ cm 2 . La section efficace d'absorption mesurée à 266 nm est plus faible que celle attendue d'après les études précédentes. Bien que ces deux valeurs soient différentes, l'ordre de grandeur de la section efficace est le même pour les deux mesures. Dans le cas du 1-méthyl-naphthalène, la valeur de référence est donnée par [Suzuki 93] qui mesure aussi une décroissance de la section efficace avec la température. Cette loi comportementale est mesurée pour une absorption à 280 nm, ce qui peut justifier la différence de comportement avec une absorption à 266 nm.

Pour ce qui est de la valeur du rendement de fluorescence, [Suto 92] donne le même rendement de fluorescence hors collisions pour le 1-méthyl-naphthalène que pour le naphthalène (~10%). Ce rendement sous une atmosphère d'azote est alors probablement entre 0,1 et 0,2 à 300 K. La valeur mesurée à $T = 590$ K est de 0,19. Cette valeur est potentiellement un peu élevée, car ramené à 440 K, le rendement de fluorescence vaut alors 0,26.

3.2.4. Le 1,3-diméthyl-naphthalène

[Zhang 00] mesure une section efficace d'absorption à 266 nm de l'ordre de 9.10^{-18} cm 2 à 573 K, avec une pression de 3 bar (dans l'azote). Il spécifie néanmoins que l'absorption diminue lorsque la pression augmente, ce qui laisse supposer que la section efficace d'absorption à 266 nm, pour $T = 573$ K, sous pression atmosphérique est supérieure à cette valeur. Des mesures d'absorption en phase liquide à 300 K montrent une absorption plus forte du 1,3-diméthyl-naphthalène que du 1-méthyl-naphthalène. Dans cette étude, cette section efficace d'absorption vaut $7,4.10^{-18}$ cm 2 , valeur qui est un peu faible au regard de celle venant de [Zhang 00], mais qui est plus forte que celle du 1-méthyl-naphthalène, comme prévu par cet auteur.

Il n'existe pas, à notre connaissance de mesure publiée du rendement de fluorescence. Il est ici évalué à 0,2 pour $T = 590$ K, ce qui l'amène à 0,32 pour $T = 440$ K.

3.3. Simulation analytique des émissions des corps purs

Les équations de description des molécules pures ont pour but de décrire analytiquement la fluorescence de ces molécules pour une température allant de 440 à 670 K, une pression de 1 bar et une fraction molaire d'oxygène comprise entre 0 et 20,5%. Ces paramètres physiques, la pression mise à part, sont celles rencontrées dans les premiers essais de mesure de concentration par PLIF (voir plus loin dans ce chapitre).

Les équations descriptives des molécules utilisées dans la suite de ce chapitre ne se prévalent aucunement d'un modèle physique. En effet, pour les quatre molécules pures, il reste trop d'inconnues non mesurées ou non estimées pour permettre la mise en place d'un tel modèle. Pour cette raison, il est proposé des fonctions mathématiques qui permettent de décrire les comportements spectraux des molécules en fonction de la température et de la fraction molaire d'oxygène. Ces « spectres mathématiques » offrent la possibilité d'estimer le spectre global de fluorescence du kérosène dans certaines conditions de température, d'oxygène et de détection (placement de filtres optiques devant la caméra de détection).

Les spectres de fluorescence décrits dans cette partie utilisent une constante de normalisation k , identique pour toutes les molécules. Cette constante dépend de la géométrie des systèmes d'excitation et de détection. Dans les mesures par imagerie de fluorescence, il existe toujours sur l'image une zone dans laquelle les conditions environnementales sont connues (composition, concentrations, température et pression). De ce fait, il sera toujours possible de s'affranchir de la valeur de k lors de l'analyse des images de fluorescence.

Pour tous les aromatiques, le spectre utilisé comme spectre de référence est celui obtenu à la plus basse température (~ 440 K) lors des mesures en cellule d'essai et sous azote.

3.3.1. Le 1,2,4-triméthylbenzène

Pour simuler le spectre de fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène, il a été choisi de prendre une fonction présentant un profil « en cloche » non symétrique. Le spectre de référence utilisé pour définir cette fonction est celui à $T = 447$ K, $x_{O_2} = 0\%$ (mesure en cellule d'essai). Ce spectre se déforme légèrement vers le rouge avec la température et n'évolue quasiment pas en fonction de la fraction molaire d'oxygène. La fonction pour décrire le spectre de fluorescence et sa dépendance en température ($440 \text{ K} \leq T \leq 670 \text{ K}$) est la suivante :

$$\begin{cases}
 S_{TMB}(\lambda, T, x = 0) = A(1 - e^{-\frac{(\lambda-246)}{t_1}})^{25} e^{-\frac{(\lambda-246)}{t_2}} \\
 A = 8,68 k e^{T(8,52 \cdot 10^{-3} - 2,188 \cdot 10^{-5} T)} \\
 t_1 = 16,5 \\
 t_2 = 9 + 1,3 \cdot 10^{-4} e^{T/68}
 \end{cases} \quad (32)$$

$(\lambda < 240 \text{ nm}) \text{ ou } (\lambda > 380 \text{ nm}) \Rightarrow S_{TMB}(\lambda, T, x = 0) = 0$

Dans le cas où la fraction molaire d'oxygène n'est pas nulle, il faut compléter la fonction de la manière suivante :

$$\begin{cases}
 S_{TMB}(\lambda, T, x) = \frac{S_{TMB}(\lambda, T, x = 0)}{1 + \alpha \frac{x}{1 + x/0,8}} \\
 \alpha = 10,7 + 63,2 e^{-\frac{T-443}{29,2}}
 \end{cases} \quad (33)$$

Remarque : conformément à la remarque précédente du paragraphe 3.1.5, les coefficients α et x_0 ($x_0 = 0,8$) sont considérés comme indépendants de la concentration en aromatique. Cette remarque est considérée valable pour les di-aromatiques.

3.3.2. Le naphthalène

Contrairement au cas du 1,2,4-triméthylbenzène pour lequel le spectre est calculé en température, puis corrigé globalement en fonction de la fraction molaire, le spectre de fluorescence du naphthalène est composé de plusieurs structures qui peuvent évoluer indépendamment. En effet, le spectre du 1,2,4-triméthylbenzène n'évolue pas en profil spectral en fonction de la concentration en oxygène, au contraire du naphthalène qui voit son profil évoluer avec la température et la fraction molaire d'oxygène.

Pour simuler le naphthalène, cinq gaussiennes ont été utilisées. Elles sont d'aires, de largeurs et de positions différentes. Dans la plage spectrale s'étendant entre 260 et 460 nm, La formulation de ces gaussiennes s'écrit comme :

$$S_N(\lambda, T, x) = k \sum_{i=0}^4 G_i(A_i, w_i, \lambda_i) = k (\pi/2)^{-1/2} \sum_{i=0}^4 \frac{A_i}{w_i} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_i)^2}{w_i^2}} \quad (34)$$

Bien que ces profils numériques ne modélisent pas physiquement les spectres de fluorescence, il est évident qu'ils ont été choisis pour traduire au mieux les structures spectrales et leurs évolutions en fonction des paramètres expérimentaux. La motivation de cette approche est que, compte

tenu du grand nombre de paramètres variables possibles, l'ajustement de ces paramètres est plus aisé avec une loi de simulation la plus proche des observations physiques. Ainsi, le choix de décrire le spectre de fluorescence du naphthalène (et des deux autres di-aromatiques) par cinq structures est motivé par les propriétés spectrales connues de cette molécule. Le choix de prendre des gaussiennes est motivé par la simplicité de cette approche et leur nombre est apparu comme minimum pour décrire le spectre du naphthalène à basse température (spectre structuré). Une première gaussienne (A_0, w_0, λ_0), large, sert à décrire le fond non structuré du spectre du naphthalène, fond dont l'existence est suggérée par [Beck 80-b]. Les quatre autres gaussiennes servent à décrire le reste du spectre dont notamment les bandes vibroniques qui sont présentes à basse température. Les coefficients des gaussiennes (A_i, w_i, λ_i) représentent respectivement l'aire, la largeur et la position de ces gaussiennes.

Les coefficients A_i sont exprimés comme :

$$A_i = A_{i0}(T) \times \left(1 + \alpha_i \frac{x}{1 + x/x_i}\right) \quad (35)$$

Les coefficients A_{i0} suivent trois types de lois en fonction de la température : linéaire, quadratique ou exponentielle décroissante. Leur évolution représente la variation de force des transitions centrées autour des λ_i .

Les coefficients w_i s'écrivent comme :

$$w_i = (w_{i0} + a_{wi}T) \frac{1 + b_{wi}x}{1 + c_{wi}(T)x} \quad (36)$$

D'une manière générale, les coefficients c_{wi} sont des fonctions de T . Cependant dans la majorité des cas ils sont pris comme constants, voire égaux aux b_{wi} s'il n'y a pas de dépendance avec la fraction molaire d'oxygène. Ces coefficients w_i sont toujours pris constants ou croissants avec la température ou avec la fraction molaire d'oxygène, pour traduire l'élargissement des structures spectrales avec la température et la fraction molaire d'oxygène.

Enfin, les coefficients λ_i s'écrivent sous la forme :

$$\lambda_i = \lambda_{i0} + a_{Ti}T + b_{Ti}(1 - e^{-c_{Ti}x}) \quad (37)$$

Les coefficients λ_i sont les positions spectrales des gaussiennes qui peuvent se déplacer vers les grandes longueurs d'ondes. Les coefficients a_{Ti} et b_{Ti} sont donc positifs.

Les valeurs numériques des coefficients sont présentées dans l'Annexe C

3.3.3. Le 1-méthyl-naphtalène et le 1,3-diméthyl-naphtalène

La description utilisée pour le 1-méthyl-naphtalène est la même que pour le naphtalène : cinq gaussiennes servent à décrire un fond large et quatre structures plus ou moins fines.

$$S_{1-MN}(\lambda, T, x) = k \left(\frac{\pi}{2}\right)^{-1/2} \sum_{i=0}^4 \frac{A_i}{w_i} e^{-2 \frac{(\lambda - \lambda_i)^2}{w_i^2}} \quad (38)$$

Pour le 1,3-diméthyl-naphtalène, le formalisme est encore le même que pour les deux autres molécules.

$$S_{1,3-DMN}(\lambda, T, x) = k \left(\frac{\pi}{2}\right)^{-1/2} \sum_{i=0}^4 \frac{A_i}{w_i} e^{-2 \frac{(\lambda - \lambda_i)^2}{w_i^2}} \quad (39)$$

Les représentativités et les propriétés de ces coefficients sont les mêmes que dans le cas du naphtalène. Les principales différences entre les spectres des trois molécules sont les positions centrales des gaussiennes qui sont placées vers de plus grandes longueurs d'ondes et les aires des gaussiennes qui modifient le profil spectral vers le rouge, lorsque le nombre de substitutions augmente.

Les valeurs numériques des coefficients sont présentées dans l'Annexe C

3.4. Validation de la description analytique des aromatiques

Les formulations mathématiques proposées dans la partie précédente se valident d'elles-mêmes, car elles sont définies pour approcher au mieux les spectres de fluorescence mesurés. Pour le prouver, le plus simple serait de montrer l'adéquation des spectres mesurés avec les approximations analytiques. Toutefois, cette approche risquerait d'être laborieuse car elle multiplierait les descriptions graphiques : plusieurs graphiques (en fonction de la température et de la fraction molaire d'oxygène) pour chaque molécule. D'autre part, ces approximations analytiques n'ont pas d'autre intérêt que de décrire le spectre de fluorescence du kérosène pour l'appliquer à des mesures de diagnostic en imagerie. De ce fait, pour valider ces approximations, il a été choisi de confronter les spectres de sommes pondérées calculés au chapitre précédent (NUM) avec ceux issus des formulations exprimées ci-dessus. On rappelle que ces spectres numériques sont les sommes pondérées des spectres de fluorescence des espèces pures. Il a été montré au chapitre précédent que l'approximation du kérosène par ce spectre NUM et son pendant physique, MEL, est satisfaisante dans les conditions de cette étude. Le choix de la confrontation avec les spectres numériques, plutôt qu'avec ceux du Jet A1, est motivé par le fait que les formulations analytiques sont issues des spectres des espèces pures. Toutefois, dans le cas où les spectres de fluorescence du Jet A1 peuvent être indiqués sans alourdir les graphiques, les spectres analytiques sont aussi confrontés à ceux du kérosène.

Les spectres provenant des descriptions analytiques étant des sommes de spectres de chaque molécule calculés séparément, ils sont appelés par la suite spectres de synthèse (abréviation SYNTH).

3.4.1. Comparaisons spectrales en température

La comparaison en température, dans l'azote, entre les spectres numériques, ceux de synthèse et ceux du Jet A1 est réalisée sur la figure 66 ci-dessous. On rappelle que la mesure de fluorescence du Jet A1 a été effectuée dans la cellule d'essai sauf pour celui à 670 K (mesure en jet chaud).

La comparaison de ces spectres montre une bonne adéquation entre le spectre de synthèse et le spectre numérique. La comparaison avec celui du Jet A1 souffre des mêmes défauts que ceux déjà identifiés au chapitre 2 entre le spectre numérique et du Jet A1. Cependant, il faut garder à l'esprit que la comparaison à 670 K n'est pas totalement satisfaisante et que la fluorescence est surévaluée.

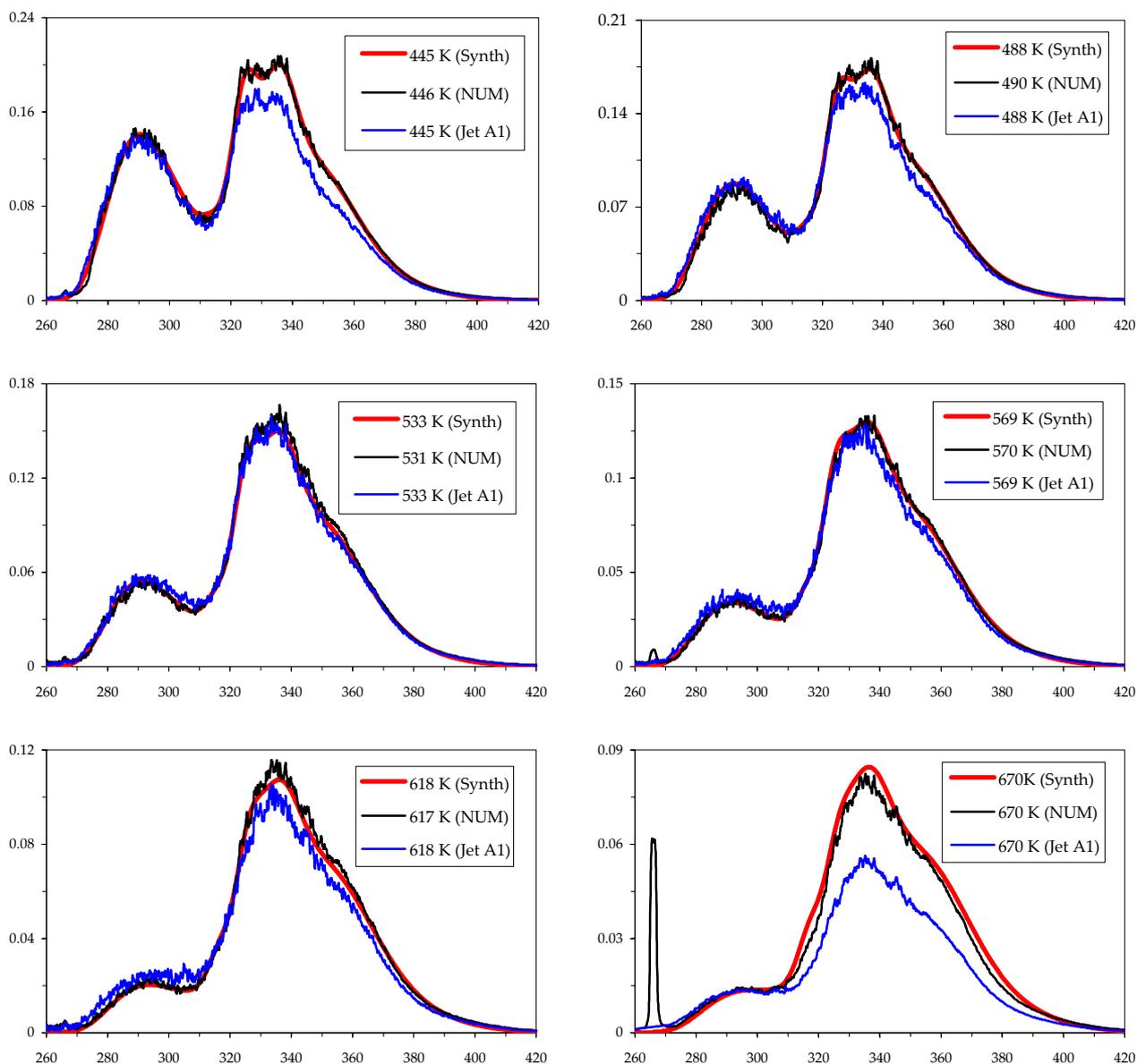


figure 66 : comparaison des spectres de fluorescence de synthèse (Synth), numérique (NUM) et du Jet A1, en fonction de la température, dans l'azote.

Sur l'ensemble des spectres, on peut noter que les grandes structures spectrales sont fidèlement représentées par le spectre de synthèse.

3.4.2. Comparaison des spectres en fonction de x_{O_2}

Pour représenter les spectres en fonction de la fraction molaire d'oxygène, et ainsi déterminer les évolutions du coefficient A pour le 1,2,4-triméthylbenzène et des (A_i, w_i, λ_i) pour les di-aromatiques en fonction de x_{O_2} , la première étape a consisté à utiliser le spectre de fluorescence pour $x = 0$ à la température désirée. Au paragraphe précédent, il a été vu que les spectres de synthèse dans l'azote sont des approximations satisfaisantes des spectres numériques pour les mêmes conditions.

Une première comparaison est réalisée à 450 K, comme le présente la figure 67. Cette comparaison est réalisée pour les trois composés, SYNTH, NUM et Jet A1.

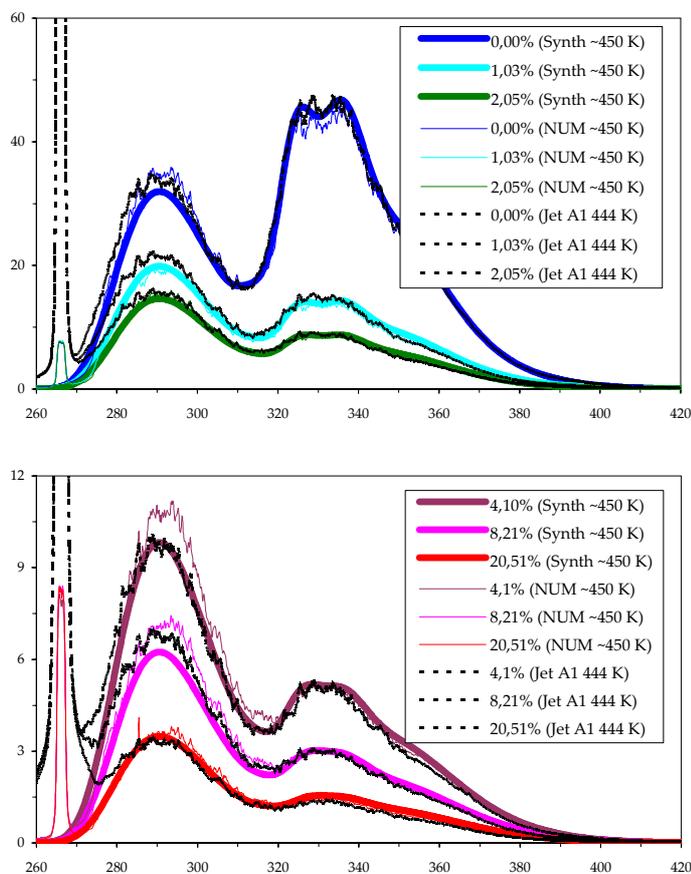


figure 67 : comparaison des spectres de fluorescence de synthèse (Synth, traits gros), numérique (NUM, traits fins) et du Jet A1 (pointillés noirs), en fonction de la fraction molaire d'oxygène, $T \approx 450$ K

Cette comparaison pour une température de l'ordre de 450 K montre une bonne adéquation entre les spectres de synthèses, numériques et du Jet A1, que se soit en profil ou en intensité, pour toutes les fractions molaires.

Pour ce qui est des deux autres températures, la figure 68 montre les comportements spectraux du mélange de synthèse, du mélange numérique et du Jet A1. Cette comparaison montre que l'utilisation du spectre de synthèse à 670 K pour l'analyse des fractions molaires d'oxygène présente une fiabilité moins bonne qu'à plus basse température. Cette remarque s'ajoutant à celle concernant les mesures en température, nous pouvons conclure que la condition $T = 670$ K n'est pas simulée de manière satisfaisante.

Ainsi, l'utilisation des spectres de synthèse pour simuler le spectre du kérosène Jet A1 de cette étude est possible pour des températures allant de 440 K jusqu'à 620 K et des fractions molaires d'oxygène allant de 0 à 20,5 %.

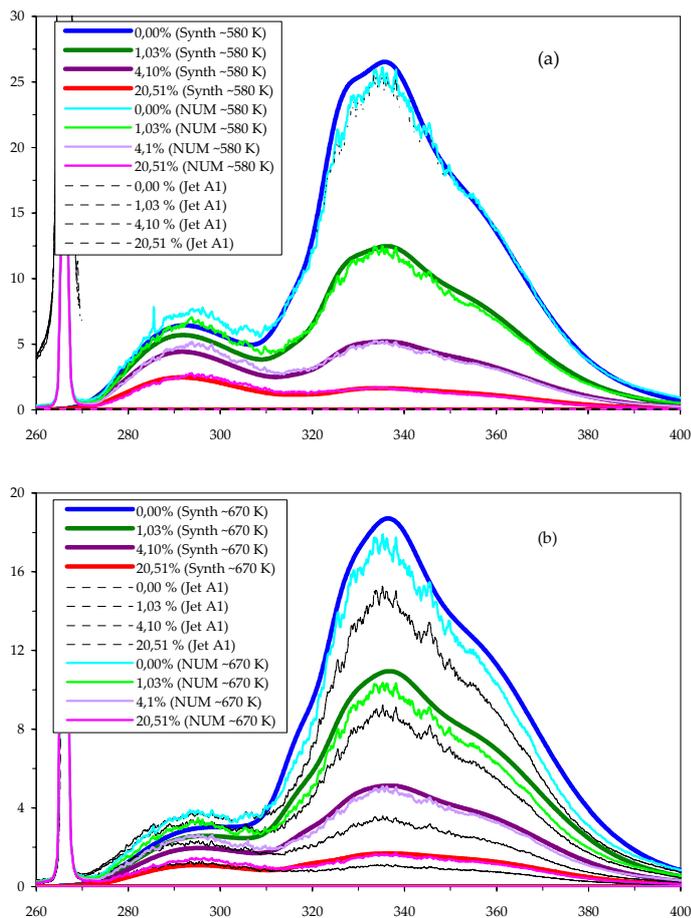


figure 68 : comparaison des spectres de fluorescence de synthèse (Synth, traits gros), numérique (NUM, traits fins) et du Jet A1 (pointillés noirs), en fonction de la fraction molaire d'oxygène. (a) : $T \approx 570 \text{ K}$; (b) : $T \approx 670 \text{ K}$

Remarque : L'air a un teneur de 21% en oxygène et les mesures réalisées ne considèrent des fractions molaires que jusqu'à 20,5%. La différence entre les deux cas étant faible, elle est considérée comme négligeable. Lorsque la fraction molaire d'oxygène est de 20,5%, le mélange azote/oxygène ainsi reconstitué est appelé « air ».

3.5. Résolution du problème inverse : le diagnostic optique

La description analytique de la fluorescence des molécules aromatiques, validée ci-dessus, permet de déterminer la réponse spectrale (et donc la fluorescence collectée) de la phase vapeur du Jet A1 pour une excitation à 266 nm, pour des températures allant de 440 K à 620 K et un gaz environnant compris entre l'azote pur et l'air. L'utilisation de ces prédictions rend possible le développement d'une métrologie optique dédiée à la mesure de la concentration en phase vapeur du Jet A1.

3.5.1. Stratégie de mesure

Remarque préliminaire sur la notion de richesse du mélange gazeux : jusqu'à présent, la présence d'oxygène dans l'écoulement a été quantifiée grâce à sa fraction molaire dans le mélange. Cependant, l'un des paramètres fondamentaux nécessaire à l'étude de la vaporisation et du mélange du carburant avec l'air est la richesse locale. Cette dernière est le rapport des concentrations de kérosène vapeur et d'oxygène (ou d'air), rapporté à sa valeur en condition stœchiométrique. Dans le cas d'un mélange kérosène-air, la proportion stœchiométrique de kérosène vapeur dans l'air est de 6,8% en masse. Compte tenu des masses molaires du kérosène, de l'azote et de l'oxygène, ainsi que de la proportion d'oxygène dans l'air (~ 21%), cette proportion stœchiométrique (en nombre de moles par unité de volume) est alors égale à : $(n_{\text{kéro}} / n_{\text{O}_2})_0 = 0,061$. Par la suite, les concentrations $n_{\text{kéro}}$ et n_{O_2} sont exprimées en mol/l. La richesse du mélange s'exprime alors sous la forme :

$$\phi = \frac{n_{\text{kéro}}/n_{\text{O}_2}}{(n_{\text{kéro}}/n_{\text{O}_2})_0} = \frac{n_{\text{kéro}}/n_{\text{O}_2}}{0,061} \quad (40)$$

Cette notion de richesse n'a de sens que dans les zones de mélange entre le carburant vaporisé et l'air. En effet dans les zones d'injection de carburant où il n'y a pas d'oxygène, la richesse tend vers l'infini. Dans ce cas, l'expression de la richesse n'est plus utilisable.

3.5.1.1. Comportements et profils spectraux

Le spectre de fluorescence du kérosène peut être considéré comme la combinaison des signaux de fluorescence des quatre molécules déterminées précédemment. Ces molécules sont situées dans deux zones spectrales distinctes : une première zone entre 270 et 310 nm pour le 1,2,4-triméthylbenzène et une seconde zone à des longueurs d'ondes plus grandes pour les trois di-aromatiques (voir chapitre 2). Cette différence de gamme spectrale suggère la possibilité de détecter séparément ces deux familles d'espèces. En outre, ces deux familles d'espèces ne présentent pas les mêmes types d'évolution avec la température et la proportion d'oxygène. Au regard de ces deux caractéristiques, la stratégie de diagnostic la plus naturelle consiste à utiliser deux systèmes de détection observant la même zone spatiale éclairée par la nappe laser et pourvus de filtres servant à obtenir deux signaux de fluorescence. Ces deux signaux de fluorescence ont des propriétés

différentes avec la température et la proportion d'oxygène dans l'écoulement. Ceci est réalisable avec l'utilisation de filtres, colorés ou interférentiels.

3.5.1.2. Résolution du système à 2 ou 3 paramètres physiques

Le but de cette métrologie est de déterminer les grandeurs physiques suivantes :

- La température.
- La concentration de kérosène.
- La concentration d'oxygène ou, de manière équivalente, d'air.

D'aucun pourrait envisager de réduire ces trois grandeurs physiques à ces deux grandeurs :

- La température.
- La richesse locale.

Dans le premier cas, trois paramètres inconnus sont clairement définis, alors que dans le second cas, il semble envisageable de ne définir que deux paramètres. Ce dernier cas n'est potentiellement réalisable que si la fluorescence mesurée peut s'exprimer uniquement en fonction de T et de ϕ . Dans le cas de la fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène, par exemple, la fluorescence s'exprime par l'équation (33) qui doit être multipliée par la concentration en aromatique (une fraction de la concentration du kérosène). Il apparaît alors clairement que cette fluorescence ne peut pas s'exprimer uniquement en fonction de T et de ϕ , mais aussi en fonction de la concentration de kérosène. Ainsi une mesure de la seule fluorescence du 1,2,4-triméthylbenzène ne permet pas d'utiliser la formulation à deux paramètres.

Si on arrive à mesurer deux signaux de fluorescence à l'aide de filtrages spectraux différents, qui ne dépendent que de T et ϕ , l'analyse de ces deux signaux permet de résoudre ce système d'équation à deux paramètres. Malheureusement, il n'a pas été trouvé dans cette étude de couple de détection (filtres) satisfaisants pour réduire la dépendance des mesures à T et ϕ .

Une autre possibilité de n'avoir à déterminer que deux inconnues pourrait être de se placer dans des conditions telles que les signaux de fluorescence ne dépendent pas d'un des trois paramètres. Pour illustrer cette hypothèse, on peut envisager l'expérience d'un flux d'air (chaud) légèrementensemencé en kérosène dans de l'air environnant. Dans ce cas, la proportion en oxygène dans l'écoulement pourrait être considérée comme constante (à 21%), du fait de la faible proportion de kérosène (présence en trace). Ainsi, cette proportion d'oxygène n'est plus un paramètre variable dans la mesure. **Ce système sera utilisé par la suite** (voir paragraphe 3.6).

Toutefois, cette approche est limitative, car il est nécessaire qu'un des paramètres soit fixé dans tout le champ d'analyse. Nous essayerons donc de déterminer les potentialités d'une mesure plus générale, c'est-à-dire utilisant trois paramètres à mesurer : T , $n_{\text{kéro}}$ et n_{O_2} .

Comme c'est souvent le cas en physique, obtenir des informations sur trois inconnues, nécessite un système à trois équations pour résoudre le problème, c'est-à-dire trois signaux de mesure ayant des évolutions indépendantes. Cela exclue, par exemple, l'utilisation des deux zones spectrales (mono et di-aromatiques) pour les deux premières voies de détection et le kérosène dans son ensemble (comme troisième voie de détection), car il représente la somme des deux. Pour s'exprimer différemment, il faut que chacune des trois voies de mesure apporte une information qui ne puisse être déduite d'une combinaison des deux autres.

3.5.2.Choix de filtres pour une mesure à 3 inconnues

Remarque préliminaire : tout ce qui sera développé dans ce paragraphe et le suivant ne représente qu'une approche théorique basée sur l'exploitation des signaux de fluorescence présentés au chapitre 2. Le but essentiel de cette partie revient à mettre en lumière les avantages et inconvénients des stratégies de mesure permettant la résolution d'un système à trois inconnues. Pour une application de ces stratégies, on se reportera au paragraphe 3.6, qui expose une méthode simplifiée de celle présentée ici.

3.5.2.1.Les trois systèmes de détection

La détermination de trois grandeurs physiques influentes (T , $n_{\text{kéro}}$ et no_2) nécessite de mesurer trois signaux de fluorescence ce trouvant dans des fenêtres spectrales différentes. La première voie de mesure qui semble naturelle, c'est la détection intégrale de la fluorescence du kérosène. En effet, cette détection ne nécessite pas de filtrage particulier et garantit un rapport signal à bruit maximal.

Le spectre de fluorescence du kérosène peut se décomposer en deux zones distinctes, représentant la fluorescence des mono et di-aromatiques, l'une ou l'autre de ces deux bandes spectrales peut alors constituer le deuxième signal de mesure. Le choix de la bande spectrale collectée est principalement motivé par des raisons pratiques : il est notamment plus aisé de trouver des filtres optiques coupant les basses longueurs d'ondes que des filtres passe-bande permettant de collecter des longueurs d'ondes situées uniquement entre 260 et 310 nm. De ce fait, la zone spectrale choisie pour cette deuxième mesure est celle représentant la fluorescence des di-aromatiques, qui commence à 310 nm et s'étend typiquement sur 90 nm.

Le signal émis par les mono-aromatiques n'est pas utilisable, car il est complémentaire de celui des di-aromatiques dans le kérosène. La troisième voie de mesure consiste alors à choisir une plage spectrale intermédiaire, qui couvre de préférence une partie des naphthalènes et éventuellement une partie des mono-aromatiques.

3.5.2.2. Approche pratique du filtrage

Les filtres utilisés dans cette étude sont des filtres colorés, larges bandes, peu fragiles, peu sensibles à l'incidence et disposant généralement d'un bon coefficient de transmission (*SCHOTT*). Leur utilisation est bien adaptée à un banc de métrologie optique voué à des déplacements fréquents sur des bancs d'essais industriels ou semi-industriels. La figure 69 montre les bandes de transmission des filtres choisis pour cette étude.

Le filtre utilisé pour la collection de la bande d'émission du kérosène est un filtre coloré WG 280 (3 mm). Son utilisation permet de s'affranchir des diffusions parasites (diffusions Rayleigh et spéculaire) tout en minimisant la déformation du profil spectral de fluorescence du kérosène.

La fluorescence des di-aromatiques est obtenue par l'utilisation conjointe d'un filtre coloré WG 305 (4 mm) atténuant fortement les longueurs d'ondes en dessous de 300 nm, et du même filtre WG 280 que précédemment.

Pour la troisième voie de mesure, il a été choisi d'exploiter la déformation du profil spectral des di-aromatiques en fonction de la température et de la proportion d'oxygène. Au début des paragraphes 3.1 et 3.2, on a vu que les spectres de fluorescence des di-aromatiques se déforment avec ces deux grandeurs physiques. Il a donc été décidé d'utiliser un filtre BG 36 (1 mm), pour cette voie de mesure. Ce filtre permet de s'affranchir de la diffusion parasite à 266 nm et permet de sélectionner une partie uniquement du spectre des naphthalènes

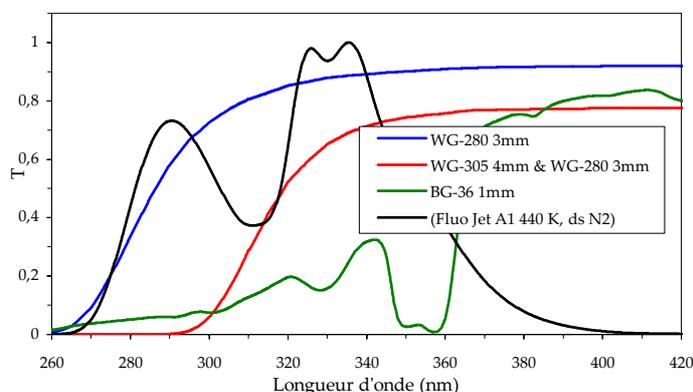


figure 69 : courbes de transmission des filtres normalisées par leur maximum, comparaison avec le spectre de synthèse, à 440 K sous azote

La figure 69 montre les courbes de transmission théoriques des trois filtres (données *Schott*), ainsi que le spectre de synthèse du Jet A1 (SYNTH) à $T = 440$ K, sous azote. Afin de visualiser l'influence de ces filtres sur le spectre de fluorescence du kérosène, une première possibilité est d'analyser les spectres de fluorescence filtrés pour deux températures, sous azote et sous air (figure 70).

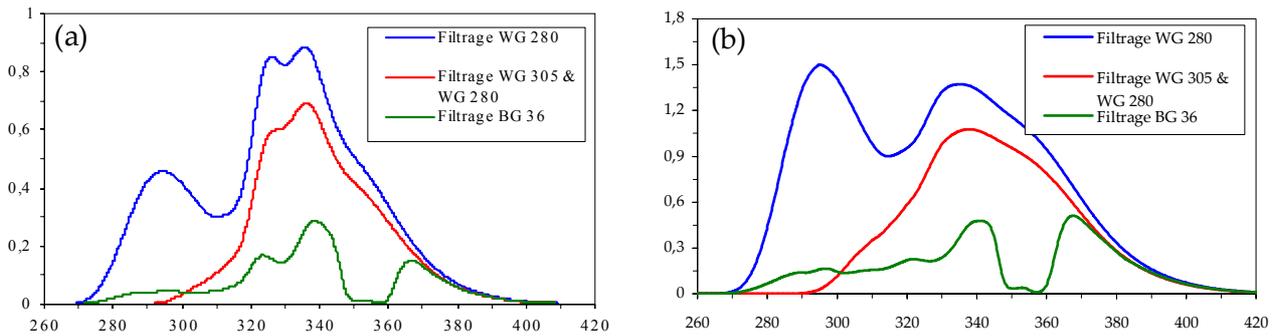


figure 70 : spectres de fluorescence du kérosène selon les différents filtrages (spectres de synthèse).

(a) : $T = 440 \text{ K}$, azote ; (b) : $T = 580 \text{ K}$, air.

La comparaison de ces spectres montre que le filtre WG 305 permet de ne détecter que le spectre de fluorescence des di-aromatiques. D'autre part, le filtre BG 36 ne conserve que certaines régions du spectre de fluorescence.

La figure 70 montre deux profils spectraux ne correspondant qu'à deux conditions de mesure distinctes. Pour ne pas multiplier de telles représentations, il est nécessaire d'avoir une approche plus générale, utilisant les formulations analytiques des spectres de fluorescence. Cette approche plus générale est l'objet du paragraphe suivant.

3.5.3.Méthode de mesure et d'analyse pour l'obtention des 3 paramètres

3.5.3.1.Dispositif de mesure par PLIF

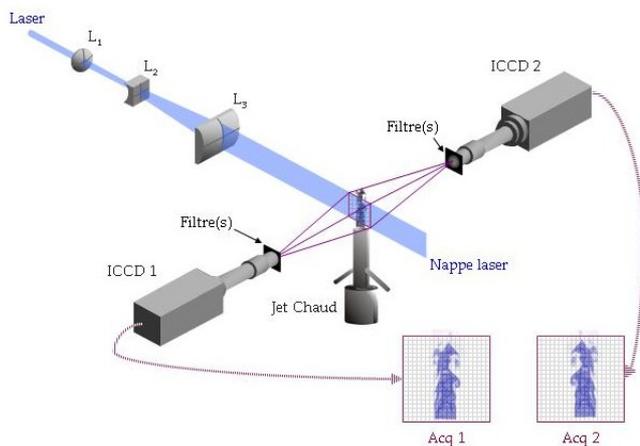


figure 71 : schéma de détection de deux signaux de fluorescence

La première étape d'un dispositif expérimental par PLIF est d'exciter le milieu par une nappe laser et d'imager la fluorescence de ce milieu à 90° . Un montage usuel avec deux voies de détection est donné par la figure 71. Un tel montage permet d'acquérir la fluorescence (filtrée) avec une bonne résolution spatiale et temporelle (voir [Bresson 00], par exemple). Seules deux caméras de détection sont représentées pour des raisons de simplicité, mais pour une mesure à trois paramètres, il faut utiliser trois caméras. Il faut donc compléter ce dispositif avec une caméra supplémentaire. Celle-ci peut être disposée perpendiculairement à l'une des caméras grâce à l'emploi d'une lame semi-

réfléchissante placé à 45° sur le trajet d'une détection. Il est également possible de placer la troisième caméra légèrement décalée à côté ou au dessus d'une des deux caméras. L'image, spatialement déformée, devra alors être analysée par traitement d'image afin de la corriger de la déformation.

3.5.3.2. Résultat d'une mesure de fluorescence

Les mesures de fluorescence comme celles réalisées par le montage décrit précédemment (figure 71) fournissent des images dont chaque pixel est l'intégrale de la fluorescence du milieu, sur la zone spatiale imagée correspondante. Quel que soit le dispositif utilisé pour l'implantation de la troisième voie de mesure, les trois détections fournissent chacune une image du milieu excité par la nappe laser, superposable aux deux autres. Chaque image (512×512 pixels) représente une cartographie de la fluorescence de ce milieu filtrée spectralement.

Quelques précautions de mesures sont à considérer : il est nécessaire de corriger les images de l'intensité et du profil de la nappe laser, de la réponse spectrale et spatiale de chaque objectif et de chaque caméra ICCD. Un étalonnage de ce système de mesure doit être réalisé sur un milieu aux propriétés connues. Dans le cadre de cette étude théorique, on suppose que toutes ces conditions ont été prises en compte et que l'image acquise par chaque caméra est corrigée de toutes les déformations connues et ainsi, les signaux de fluorescence mesurés peuvent être comparés entre eux.

3.5.3.3. Les abaques T_n

Les signaux de fluorescence sont considérés comme proportionnels à la concentration en kérosène. Cela se justifie, d'une part, avec la conclusion du paragraphe 3.1.5 : pour une faible concentration de kérosène (ou d'aromatiques), le *quenching* par l'oxygène ne dépend pas de cette concentration. D'autre part, l'énergie d'excitation laser est choisie de sorte à se placer dans un régime linéaire de fluorescence. Ainsi les signaux de fluorescence issus de chaque voie de détection sont proportionnels avec la concentration de kérosène dans l'écoulement.

Les expressions présentées au paragraphe 3.3 permettent de calculer le spectre de fluorescence du kérosène en phase vapeur pour des conditions de température comprise entre 440 et 620 K et une teneur en oxygène allant de l'azote pur à l'air. Il est alors possible de calculer les signaux fluorescence théorique collectés par chaque voie de mesure en fonction de la température, de n_{O_2} , de $n_{kéro}$ et des filtres de détection. Du fait de la dépendance de ces signaux avec $n_{kéro}$ (proportionnalité), le calcul est effectué pour une concentration donnée de kérosène. Ainsi, les trois signaux de fluorescence sélectionnés peuvent se comparer en fonction de T et de n_{O_2} . Cette comparaison se fait grâce à des représentations graphiques, présentées sur la figure 72. Celles-ci seront appelées « abaques T_n », en référence à leurs dépendances en fonction de T et de n_{O_2} .

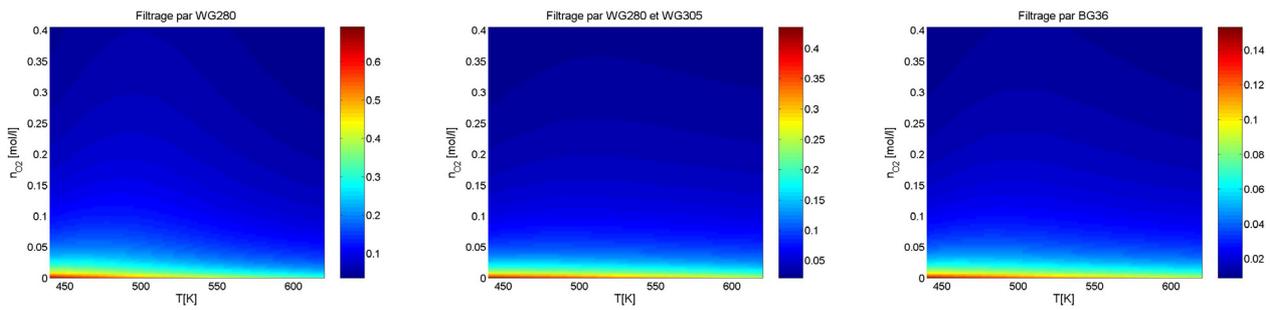


figure 72 : représentation (abaques T_n) de la fluorescence filtrée du kérosène en fonction de la température et de la concentration d'oxygène, pour une concentration de kérosène de référence.

Remarque : dans le chapitre précédent, la fluorescence a été exprimée en fonction de la fraction molaire d'oxygène pour une température donnée. Cette représentation correspond à des colonnes (température constante) pour les abaques T_n .

Les trois signaux de fluorescence étant proportionnels à la concentration en kérosène, le rapport de deux des signaux est donc indépendant de cette concentration et ne dépend plus que de T et n_{O_2} . Le rapport des abaques T_n de la figure 72 permet de représenter la dépendance des rapports de fluorescences en fonction de ces deux paramètres (figure 73). La fluorescence servant de référence pour le rapport, dans les deux cas, est celle filtrée par les filtres WG 280 et WG 305.

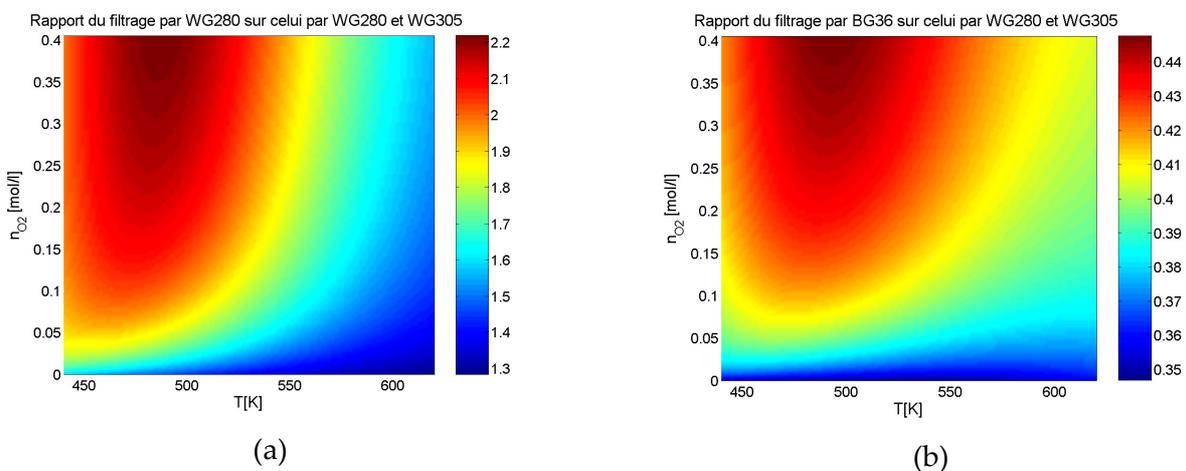


figure 73 : représentation des rapports de fluorescence. Les deux fluorescence filtrées par le WG 280 (a) et le BG 36 (b) sont divisées par celle filtrée par le WG 280 et le WG 305

Lors d'une acquisition (trois signaux de fluorescence), les valeurs des rapports des fluorescences (filtrage par WG 280 ou BG 36 sur l'association WG 280 et WG 305) sont alors définies. Les deux abaques de rapports « théoriques » de fluorescence (cf. figure 73) permettent, par leur utilisation conjointe, de déterminer les couples (T, n_{O_2}) pour lesquels les valeurs d'abaques correspondantes sont égales à celles de l'acquisition.

Prenons, par exemple, un rapport (1) de la fluorescence collectée avec le filtre WG 280 sur celle détectée avec les filtres WG 280 et WG 305 de $1,8 \pm 2\%$. De même, supposons que l'autre rapport

(2) soit égal à $0,39 \pm 2\%$. Les couples (T, n_{O_2}) pour lesquels les rapports calculés ont des valeurs satisfaisantes sont représentés sur la figure 74.

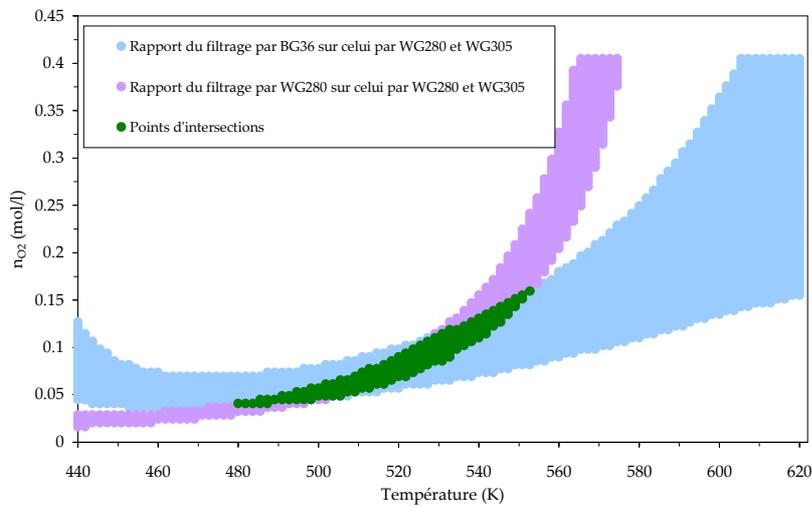


figure 74 : couples (T, n_{O_2}) possibles selon les deux mesures de rapport. Les points rouges sont ceux issus du rapport 1 et les points bleus sont ceux issus du rapport 2.

L'intersection des deux bandes de couples satisfaisants représente des couples possibles centrés autour de $T = 522$ K (écart-type 17 K) et $n_{O_2} = 0,088$ mol/l (écart-type 0,030 mol/l). Il apparaît clairement sur la figure 74 que les précisions des valeurs de T et de n_{O_2} sont directement liées à celles des rapports de mesures de fluorescence. En effet, c'est la précision de mesure qui définit la largeur de chaque bande de couple (T, n_{O_2}) . En supposant que la mesure soit très précise, les deux bandes s'affineraient et leur intersection définirait alors un couple unique au lieu d'une plage de valeur comme dans le cas de la figure 74.

Une fois les couples (T, n_{O_2}) déterminés, la concentration en kérosène est déduite à partir d'une des trois mesures de fluorescence.

3.5.3.4. Protocole d'analyse des images de fluorescence

Pour chaque image d'acquisition, l'analyse est réalisée sur tous les pixels.

Proportionnalité entre les mesures de fluorescence et les matrices T_n

Les abaques T_n calculés précédemment (figure 72) sont définis pour une concentration de kérosène donnée. Une mesure de la concentration de kérosène dans l'écoulement nécessite donc un étalonnage absolu sur des signaux de référence enregistrés dans des conditions de température et de composition connues. Il est donc utile de connaître la composition, la température et la teneur en oxygène sur une zone de l'image afin de s'en servir comme référence. Une autre possibilité revient à effectuer cette mesure sur un gaz étalon.

L'étalonnage consiste à mesurer la fluorescence filtrée sur une des voies de mesure dans la zone de l'image dont on connaît les caractéristiques. Ensuite, il faut déterminer les valeurs correspondantes

sur l'abaque T_n adaptée (valeur de T et de n_{O_2}), puis normaliser ces valeurs à celle du signal mesuré. Il faut aussi appliquer cette même proportionnalité aux deux autres abaques T_n .

Détermination du couple (T, n_{O_2})

La détermination des valeurs de température et de concentration en oxygène pour chaque élément de volume de la zone de mesure, s'effectue en exécutant l'opération du paragraphe précédent sur chaque pixel de l'image. Pour chaque pixel, il faut donc calculer le rapport des signaux de fluorescence, déterminer le(s) couple(s) (T, n_{O_2}) lié(s) à ce pixel. Cette procédure, réalisée sur toute l'image, permet alors de déterminer les champs de température et de concentration d'oxygène dans la zone imagée de l'écoulement.

Détermination de la concentration en kérosène

Une fois déterminés les champs de températures et de concentration en oxygène, il faut utiliser une seule des voies de mesure pour déterminer la concentration de combustible. La valeur de l'abaque T_n pour la concentration de kérosène de référence étant connue, le rapport de cette valeur à la mesure de fluorescence permet d'obtenir le rapport entre la concentration de kérosène de référence et celle réelle dans la zone imagée. Cette opération est ensuite à réaliser sur toute l'image.

Ainsi, les trois mesures de fluorescence avec des filtres appropriés (WG 280 pour la première mesure, WG 280 associé à un WG 305 pour la deuxième mesure et un BG 36 pour la troisième mesure) permettent de déterminer les champs de concentration de kérosène, de concentration d'oxygène et de température de la zone imagée dans le milieu.

3.5.3.5. Limitations propres à la méthode d'analyse

Il existe certaines limitations pour réaliser une telle mesure. L'une de ces limitations concerne la mesure proprement dite : les incertitudes sur les conditions de mesure (énergie laser, profil de nappe laser, température et concentrations de référence, ...) et les sources d'incertitudes liées au système de détection (bruits, réponse spectrale et spatiale des détecteurs, ...). Ces limitations ne sont pas discutées ici, compte tenu de leur caractère propre à un système de détection donné. Une seconde limitation, liée au protocole d'analyse décrit ci-dessus, existe également et retient notre attention.

- Une première incertitude est la difficulté de mise en place du système de détection. Il faut en effet, disposer de trois caméras, convenablement alignées pour visualiser la même zone d'analyse sur chaque pixel. Cette difficulté est uniquement d'ordre technique mais n'induit pas de limitation insurmontable. Pour la résoudre, il faut disposer d'un soin et d'une méthode pour aligner un tel montage.

- En second point, les mesures qui ont été décrites au chapitre 2 et qui ont servi à décrire analytiquement la fluorescence du kérosène, sont entachées d'incertitudes auxquelles sont ajoutées celles de la description analytique. Dans le cadre de cette étude, ces incertitudes sont limitatives, mais il peut être envisageable par la suite, de réaliser des mesures complémentaires afin de minimiser leur influence.
- Contrairement aux difficultés mentionnées ci-dessus, il existe d'autres limitations propres au protocole d'analyse qui ne peuvent être franchies aisément. Ces limitations sont dues au protocole d'analyse des champs de température et de concentration en oxygène. Au paragraphe 3.5.3.3, la détermination des couples (T, n_{O_2}) pour chaque pixel de l'image est réalisée en utilisant l'intersection des deux bandes de probabilité. Rappelons que ces bandes sont issues de deux rapports d'images. De ce fait, elles ont une largeur non négligeable (cf. figure 74), due aux incertitudes de mesure. En outre, les évolutions de ces bandes ont des formes relativement proches, ce qui a pour effet d'augmenter leur zone d'intersection. Ce dernier point est la conséquence de n'avoir que deux familles de molécules responsables de la fluorescence du kérosène. Ainsi, la définition de la troisième mesure rend nécessaire de prendre en compte le comportement spectral de la fluorescence des di-aromatiques, mais celle-ci ne peut pas varier très différemment du comportement global de ces naphthalènes. Les évolutions des bandes de probabilités sont liées aux filtres choisis et peuvent être ajustées en fonction des plages de mesure rencontrées (T et composition). Afin de minimiser cette incertitude liée au protocole d'analyse, il faut augmenter la précision des mesures et choisir les filtres pour minimiser l'intersection des bandes de couples (T, n_{O_2}) .
- Supposons maintenant que l'on puisse réaliser une mesure très précise afin de résoudre la difficulté précédente, les bandes de couples possibles (T, n_{O_2}) sont alors très étroites, leur intersection est alors minimale. Toutefois, la figure 73 montre que cette intersection peut donner plusieurs couples disjoints de solution (pour $T < 500$ K et $n_{O_2} \geq 0,2$ mol/l). Bien que les évolutions de ces abaques de rapports de fluorescences semblent montrer que ce problème disparaît lorsque la température peut être considérée comme supérieure à 500 K (cas des foyers aéronautiques), cette difficulté fera l'objet d'un traitement particulier dans la section suivante.

3.6.Écoulement d'air chaudensemencé en kérosène

La méthode d'analyse précédente présente la difficulté d'avoir à utiliser trois voies de mesure (i.e. trois caméras). Ne disposant pas pour cette étude du matériel nécessaire, nous avons choisi d'explorer un cas particulier permettant de démontrer la faisabilité de telles mesures.

Le dispositif expérimental est celui de la figure 71. Le milieu imagé est un écoulement chaud en sortie d'une tuyère. Ce cas particulier consiste à doper de l'air avec de la vapeur de kérosène. Ainsi, la fraction molaire d'oxygène dans le mélange est égale à celle de l'air environnant, la différence étant liée à la fraction molaire de kérosène dans l'écoulement central. La fraction molaire de kérosène étant de l'ordre de 0,16% dans le flux de sortie, la teneur en oxygène sera ainsi supposée constante sur toute l'image (21%).

Puisque la fraction molaire d'oxygène est uniforme et connue sur toute la zone d'analyse, la méthode de mesure à trois paramètres traitée précédemment se simplifie en une mesure à deux paramètres (T et $n_{\text{kéro}}$). Le protocole d'analyse développé dans la section précédente peut s'appliquer à ce cas plus simple, mais avec quelques précautions. Il est possible d'exprimer les abaques T_n en fonction de la fraction molaire d'oxygène, constante dans le cas présent, au lieu de la concentration (passage par la loi des gaz parfaits). Ensuite, on peut extraire de ces abaques le comportement des signaux de fluorescence pour une fraction molaire d'oxygène constante à 21% et une température variable.

Remarque : le cas particulier, dans lequel la fraction molaire peut être considérée comme constante, et très supérieure à celle du combustible, est un cas réaliste compte tenu de la faible pression de vapeur saturante de ce type de carburant. En effet, même dans un brouillard de kérosène, la vaporisation du kérosène se fait avec des pressions de vapeurs saturantes de l'ordre de quelques pourcents. La proportion d'oxygène dans l'écoulement est donc bien supérieure à celle du kérosène. En outre, rappelons que la proportion stœchiométrique du mélange impose une fraction molaire de kérosène égale à 6,1% de celle de l'oxygène. Ainsi, bien que cette expérience soit un cas particulier, elle reste néanmoins significative d'un écoulement réel.

Afin d'alléger les notations par la suite, les images de fluorescence réalisées avec le filtre WG 280 sont notées WG 280 et celles détectées avec les filtres WG 280 et WG 305 sont notées WG 305.

3.6.1.Dispositif d'imagerie en jet chaud

L'imagerie de fluorescence induite par nappe laser (*PLIF*) est et le montage utilisé dans cette étude est similaire à celui décrit par [Bresson 00]. De ce fait, seules les particularités de ce montage sont précisées dans ce paragraphe.

3.6.1.1. Excitation laser

L'excitation laser se fait à 266 nm, en utilisant le même laser que lors des mesures spectroscopiques présentées au chapitre 2. Ce laser fournit jusqu'à 70 mJ/imp, pour un taux de répétition de 10 Hz.

Pour réaliser des mesures d'imagerie bi-dimensionnelles, il faut utiliser une nappe laser. Celle-ci est générée par l'utilisation de trois lentilles : une sphérique et deux cylindriques. La lentille sphérique (L_1), de focale 1000 mm, permet de focaliser le faisceau au niveau de la zone de mesure et ainsi déterminer l'épaisseur de la nappe dans cette zone. Les deux lentilles cylindriques, de focales -19 mm pour la divergente (L_2) et 300 mm pour la convergente (L_3), sont équivalentes à une lame de verre selon la dimension transverse au faisceau alors qu'elles forment un télescope qui dilate le faisceau selon l'autre dimension. Afin d'uniformiser le profil spatial de la nappe laser, celle-ci est limitée par une fente rectangulaire qui ne modifie pas sa petite dimension mais qui supprime les bords de la grande dimension. Ainsi seulement la moitié de l'énergie incidente sur cette fente est utilisée, mais la répartition d'intensité dans une section de la nappe est quasiment uniforme. La nappe laser ainsi formée a une hauteur d'environ 50 mm pour une épaisseur d'environ 200 μm .

Afin de compenser les défauts d'uniformité de la nappe laser, une cuve en verre contenant 24% d'acétone gazeux est utilisée pour enregistrer la distribution d'énergie tir à tir. La fluorescence de l'acétone enregistrée sur l'une ou l'autre caméra fournit la répartition d'énergie dans la nappe. Un exemple typique de profil d'intensité de cette nappe laser est présenté au paragraphe 3.6.1.4, sur la figure 75.

3.6.1.2. Système de détection

La détection est composée de deux caméras CCD intensifiées (*PI-MAX de Roper Scientific*) disposant de matrices 512 x 512 pixels.

Les objectifs utilisés sur les caméras sont identiques (*CERCO - UV*), de focale 94 mm, ouverts à $f/4,1$. La courbe de transmission spectrale de ces systèmes de détection, ainsi que des mesures de fonction de transfert de modulation (FTM) sont rappelées par [Bresson 00].

3.6.1.3. Le dispositif optique

Le dispositif complet, excitation laser et détection, est schématisé sur la figure 71 qui représente les lentilles de mise en forme de la nappe laser, les deux caméras de détection ainsi que le jet chaud et son écoulement en sortie de buse.

Les deux caméras sont réglées pour imager un champ objet de 52 x 52 mm² et leur défaut d'alignement est inférieur à un pixel. En sortie sur PC, deux images numérisées, comparables, sont obtenues.

Le jet chaud a été décrit au chapitre précédent. On rappelle que la structure centrale, chauffé par des résistances intégrées, est balayée par un mélange d'azote et d'oxygène en proportions contrôlées et que les entrées latérales sont alimentées par la sortie du CEM (mélangeur à évaporation contrôlé du chapitre 2). Les débits de sortie du CEM sont de 10 g/h de kérosène et 8,8 l/min d'azote, à 170°C, à pression atmosphérique. Le flux central, chauffé, fonctionne avec un débit total de 6,5 l/min d'un mélange d'azote et d'oxygène. Ce débit total est invariant pour conserver des conditions d'écoulement identiques pendant la durée des mesures. Ces débits impliquent une fraction molaire de kérosène dans la zone de mesure d'environ 0,16%. La fraction molaire d'oxygène s'ajuste en faisant varier les proportions du flux azote/oxygène central.

3.6.1.4. Contrôle de l'excitation et de la détection

Trois conditions majeures doivent être réalisées pour assurer une mesure fiable :

- La nappe laser excitatrice doit être contrôlée en énergie absolue et en répartition spatiale. L'énergie est contrôlée avant le système optique de formation de la nappe par une puissance-mètre. La répartition spatiale est contrôlée (figure 75) en imageant la répartition du signal de fluorescence d'acétone vapeur dans une cuve. Grâce à ces mesures, les images enregistrées dans l'écoulement chaud sont corrigées de ces deux paramètres

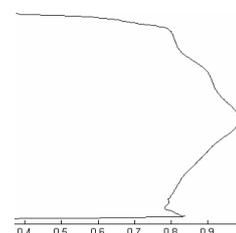


figure 75 : profil d'intensité de la nappe laser

- Les caméras utilisent la même technologie (CCD intensifiée) que lors des mesures spectroscopiques du chapitre précédent. Rappelons quelques propriétés spécifiques à ces caméras ([Bresson 00]). Premièrement, le bruit lors de l'acquisition est un bruit de Poisson (bruit de photons et d'électrons), cela signifie que le rapport signal à bruit (S/b) évolue comme l'inverse de la racine carrée du nombre d'acquisitions. De ce fait, une image moyenne sur 100 accumulations aura un rapport S/b qui sera 10 fois meilleur que celui d'une image instantanée.

Ces caméras présentent une sensibilité maximale (gain maximal) de l'ordre de 10 coups par photons avec une dynamique de 65500 coups environ (16 bits). Au-delà de 60000 coups, la caméra est saturée et la linéarité de sa réponse en fonction du nombre de photons incidents n'est plus assurée. Dans notre expérience, le gain de chaque caméra est ajusté pour obtenir un signal instantané maximal de l'ordre de 4000 coups, ce qui assure la linéarité de la réponse de la caméra.

Le champ objet imagé est de 52 x 52 mm², sur 512 x 512 pixels : la résolution spatiale est donc de l'ordre de 100 x 100 μm². Toutefois, l'image d'un objet de cette taille sur la CCD conduit à une dégradation du point image sur 2 à 3 pixels autour du pixel image. Le résultat est donc comparable à un filtrage spatial de l'image obtenu. Cela peut être un inconvénient lorsque l'on souhaite réaliser des rapports pixel à pixel d'images de mesure (souvent le cas en thermométrie).

L'uniformité de la réponse spatiale de la caméra peut se mesurer en utilisant la diffusion Rayleigh sur l'air. Cette diffusion est uniforme le long de la nappe laser, pour peu que celle-ci

soit uniforme en intensité, et compte tenu du faible angle solide de détection, on peut négliger les variations angulaires du lobe d'émission. La figure 76 présente des images typiques d'étalonnage réalisées à partir des signaux de mesures de diffusion Rayleigh dans l'air.

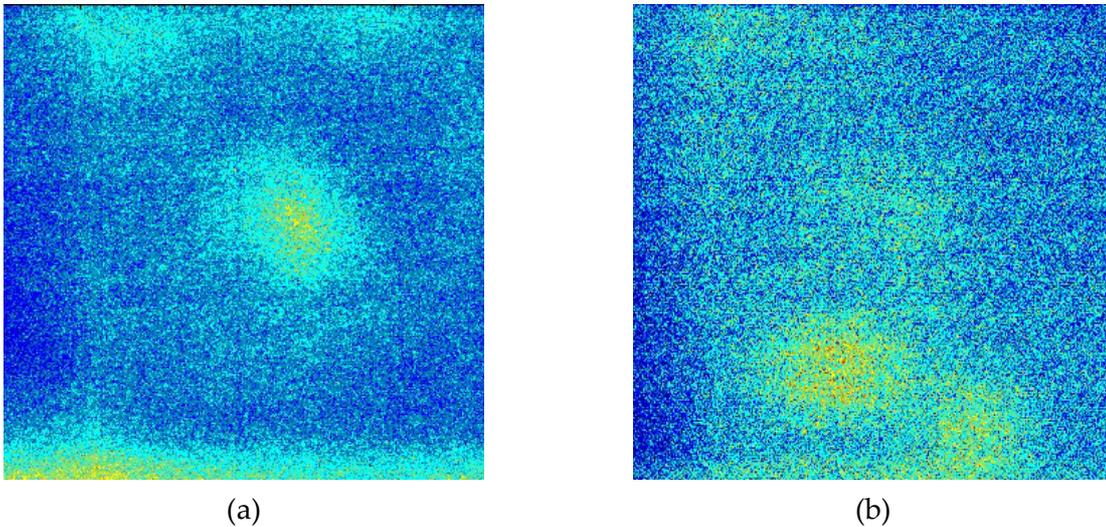


figure 76 : images de calibration (Rayleigh) de l'uniformité spatiale de détection.

(a) : WG 280 ; (b) : WG 305.

La réponse spectrale des systèmes de détection présente une transmission de l'ordre de 75%, avec un maximum autour de 270 nm et une longueur d'onde de coupure autour de 230 nm.

- Du fait de leur caractère impulsionnel, l'excitation et le système de détection doivent être synchronisés. Pour cela, des générateurs de délais (*Stanford Research, DG535*) sont utilisés pour synchroniser les portes temporelles d'intensification des deux caméras avec l'impulsion laser. La précision de ces DG est meilleure que la nanoseconde, mais le signal de synchronisation est provient de l'électronique du laser (déclenche des flashes). De ce fait, il peut exister des fluctuations temporelles (de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes) entre ce signal et l'impulsion laser. Les portes d'intensification des caméras sont choisies pour collecter toute la fluorescence du kérosène (limitée à quelques centaines de nanosecondes) quelles que soient les fluctuations possibles du signal de synchronisation du laser. La durée de ces portes d'acquisition est toutefois limitée pour obtenir le bruit de fond le plus faible possible.

3.6.2. Protocole de traitement des images

Parmi les conditions de mesure seules la température et la concentration de kérosène sont susceptibles de varier, la fraction molaire d'oxygène restant fixée à 21% sur toute la zone imagée.

3.6.2.1. De la mesure brute à l'image de fluorescence exploitable

La mesure brute donne une image de fluorescence entachée d'incertitudes, déjà citées, telles que les variations du profil de la nappe laser, les défauts d'uniformités de la réponse de chaque caméra

à un éclairage uniforme et le bruit d'obscurité des matrices CCD. Il faut également ajouter les diffusions parasites éventuelles.

Ce que l'on appellera par la suite « image de fluorescence » est une image issue de la mesure brute mais corrigée des défauts de la nappe, du fond parasite et du défaut d'uniformité de l'éclairage du capteur.

Remarque : les propriétés des systèmes de détection citées ci-dessus sont compensées lors du traitement des images, sauf l'absorption de la nappe laser incidente le long du trajet. En effet, pour une fraction molaire de kérosène de l'ordre de 0,16%, un diamètre de sortie de buse de 1 cm, à $T = 490$ K par exemple, l'absorption de la nappe laser le long du trajet est inférieure à 1% (on rappelle $\sigma_a \approx 0,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) et peut être considérée comme négligeable.

3.6.2.2. La fluorescence en fonction de la concentration en kérosène et de la température

La concentration en kérosène en sortie de buse chauffée est très faible (environ 0,16%, soit $3,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Dans l'écoulement (i.e. la zone de mesure), la concentration locale est donc du même ordre ou plus faible. L'énergie laser étant suffisamment faible pour assurer un régime linéaire de fluorescence, le signal collecté sur chaque caméra est proportionnel à la concentration locale de kérosène. Le rapport de deux mesures ne dépend donc plus de cette concentration mais uniquement de la température.

En suivant la même démarche que pour l'analyse à trois paramètres, il est possible de simuler les valeurs de la fluorescence reçue sur chaque caméra en fonction de la température, pour une concentration de kérosène donnée. Nous noterons respectivement K 280 et K 305, les valeurs de fluorescence simulant un filtrage par le filtre WG 280 et un filtrage par les filtres WG 280 et WG 305. Rappelons que K 280 représente la fluorescence du kérosène, alors que K 305 est représentative de la fluorescence des di-aromatiques. Ces simulations sont réalisées pour une fraction molaire d'oxygène de 20,5%, assimilée au 21% réels des conditions expérimentales

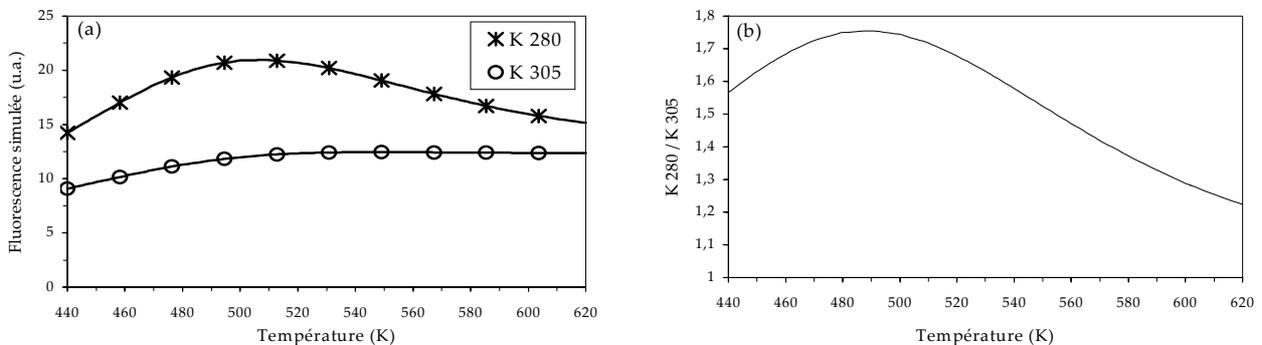


figure 77 : (a) valeurs des simulations de fluorescence K 280 et K 305 ;
(b) rapport des simulations K 280 / K 305 en fonction de la température

Comme le montre la figure 77 (b), le rapport des fluorescences simulées n'est pas monotone dans cette gamme de température. Dans l'expérience présente, le flux sortant du jet chaud est à une température pouvant atteindre 620 K, mais l'air environnant est à 300 K. On peut donc déduire que dans les zones de mélanges entre le jet et l'air environnant, la température évolue plus ou moins vite d'une température supérieure à 500 K à une température de l'ordre de 300 K. De ce fait, le rapport de fluorescence passe de la partie droite ($T > 490$ K) de la courbe (figure 77 (b)) à la partie gauche ($T < 490$ K) pour finir par sortir de notre domaine de connaissance ($T < 440$ K), dans ce cas, une décroissance du rapport de fluorescence semble probable.

Ce résultat est problématique : il n'existe pas de relation réciproque entre la valeur du rapport de fluorescence et la température du milieu. La température n'est donc, a priori, pas déterminée par une simple mesure du rapport de fluorescence. Ce problème est similaire à celui soulevé dans le paragraphe 3.5.3.5 dans lequel, des groupes disjoints de couples (T, n_{O_2}) étaient possibles pour une même mesure. Dans le cas où deux températures sont possibles pour une même mesure, il est nécessaire de trouver un moyen pratique de lever le doute pour exploiter les mesures.

Remarque : compte tenu de l'évolution des courbes K 280 et K 305 avec la température, il est probable qu'à plus forte température ($T > 620$ K), leur rapport reste monotone. Ainsi, dans une expérience à des températures rencontrées dans les chambres de combustion ($T \geq 800$ K), ce problème ne se posera vraisemblablement pas. Si l'on souhaite rester dans cette gamme de température, il faut choisir des filtres différents pour collecter la fluorescence. Par exemple, si l'on utilise deux filtres de type passe-bande de 10 nm de largeur, centrés respectivement sur 340 et 355 nm, le rapport de fluorescence devient alors monotone (figure 78). Bien que cette configuration présente l'avantage d'un rapport de fluorescence monotone avec la température, elle présente la contrainte majeure de nécessiter des filtres interférentiels. Ces filtres ont en général un maximum de transmission assez faible ce qui limite la détectivité de la mesure. Cet exemple montre toutefois que des filtres mieux adaptés à une métrologie dans cette plage de température sont possibles.

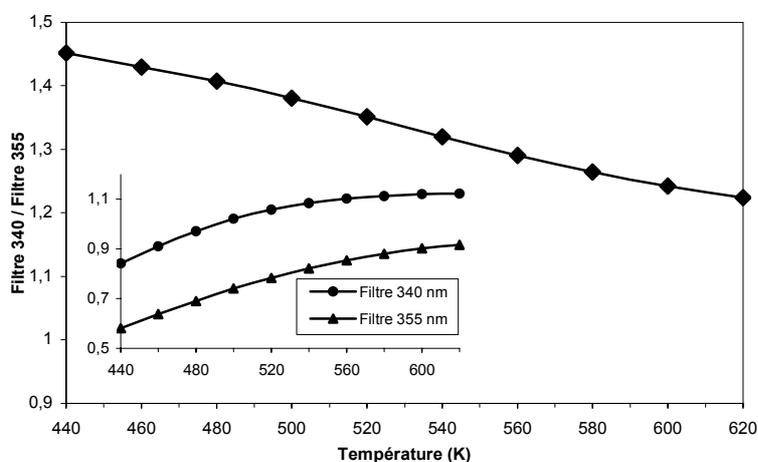


figure 78 : rapport des simulations de fluorescence pour des filtres respectivement centrés sur 340 et 355 nm, et de largeur 10 nm.

Ne disposant pas de tels filtres, nous avons choisi d'utiliser les filtres colorés définis précédemment.

3.6.2.3. Détermination du champ partiel de température sur une image moyenne

Afin de développer une technique d'analyse des mesures de fluorescence, nous avons utilisé des images moyennes qui présentent des caractéristiques que l'on peut évaluer aisément, même si cette évaluation reste qualitative. Les champs de température obtenus sont plus facilement exploitables.

Les conditions de mesures choisies sont les suivantes :

- Les conditions de débits et de fraction molaire d'oxygène en sortie de jet chaud sont celles déjà exposées au paragraphe 3.6.1.3.
- Fraction molaire de kérosène en sortie de jet chaud : 0,16% (soit 3,3 mol/l à 590 K).
- Température en sortie de jet chaud : 590 K.
- Accumulation sur 300 images.
- Champ imagé : 52 x 52 mm.

Les images de mesure (fluorescence)

La figure 79 donne les images résultats issues de la mesure, pour les deux caméras.

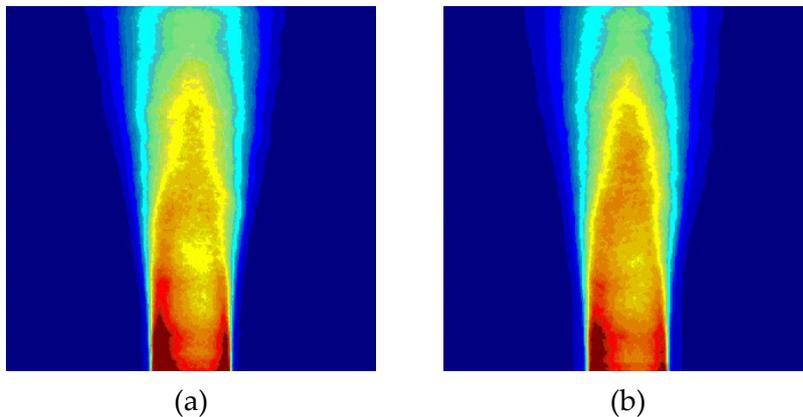


figure 79 : images de fluorescence en sortie du jet chaud.

(a) : WG 280 ; (b) : WG305.

Les zones rouges présentent un fort signal, par opposition aux zones bleues.

Les deux images apparaissent comme très similaires. Leurs différences sont dues aux variations de température, non uniforme sur l'image. Ces variations sont visualisées par l'intermédiaire du rapport de ces deux images (figure 80). Pour effectuer ce rapport, dans des conditions satisfaisantes, un seuil (2% sur la valeur maximale) est réalisé sur ces images, ce qui évite toute divergence du rapport en d'éventuels points de l'image.

La zone de calcul de la température

La figure 80 montre le rapport des deux images de fluorescence (WG 280 / WG 305). Pour une plus grande clarté, les zones sans fluorescence ont été seuillées à zéro. Dans cette image, on peut distinguer différentes zones dans du rapport de fluorescence. La zone centrale du jet est une zone homogène, de valeur faible par rapport aux autres zones de l'image. Autour de cette zone centrale, une autre zone se développe affichant des valeurs de rapport plus élevées. En fin, en périphérie du jet, la valeur du rapport diminue de nouveau.

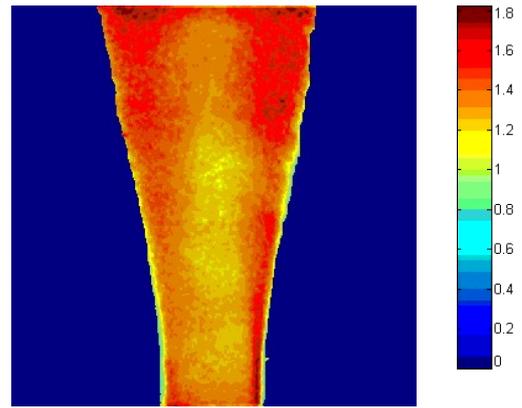


figure 80 : rapport de fluorescence

Ceci est justifié par l'évolution du rapport de fluorescence présentée en figure 77 (b) : la zone centrale est chaude (température d'injection à 590 K). Lorsqu'on s'éloigne du centre du jet, le mélange avec l'air froid (300 K) environnant est de plus en plus important et la température diminue. De ce fait, le rapport de fluorescence est naturellement plus faible au centre du jet, puis augmente lorsqu'on s'éloigne du centre et, enfin, diminue à nouveau lorsque la température chute encore pour atteindre les 300 K.

Si l'on souhaite déterminer le champ de température dans l'image, on a vu au paragraphe précédent qu'il est nécessaire de se trouver dans une zone monotone de la courbe présentant le rapport de fluorescence en fonction de la température (figure 77 (b)). Sur la figure 80, la zone centrale ne présente pas de maximum de valeur indiquant un passage à des températures plus faibles que 490 K : ce maximum se produit sur les bords du jet. Pour palier à ce problème, on délimite une zone de l'image dans laquelle le rapport augmente continûment depuis le centre du jet, il est alors possible d'affirmer que, dans cette zone, la température se trouve entre la température d'injection (ici 590 K) et environ 490 K, position du maximum du rapport de fluorescence. Autant la définition de cette zone est facile à qualifier, autant elle est difficile à quantifier (et de manière systématique). Le protocole idéal de définition de cette zone passe par le calcul de dérivées du rapport de fluorescence par rapport à la position dans l'image, l'origine étant prise sur l'axe de symétrie de l'écoulement. La difficulté consiste ensuite à définir des conditions pour obtenir les limites de la zone centrale. Il n'a pas été trouvé d'algorithme suffisamment robuste pour résoudre ce problème de manière systématique.

Un protocole plus simple a donc été mis en place, il fait intervenir le jugement de l'observateur, mais permet de traiter les images plus rapidement. Ce protocole utilise le fait que la zone d'intérêt est essentiellement constituée d'une seule structure et non de zones disjointes. Pour déterminer cette zone, le traitement de l'image passe par des érosions, des dilatations et des remplissages successifs. L'observateur peut modifier aisément le nombre de ces opérations ainsi que leur zone d'influence. En conséquence, ce protocole permet de définir un domaine d'analyse de la température qualitativement adapté.

Dans le cas présent, la zone dans laquelle la température est estimée entre 490 et 590 K est délimitée dans la figure 81 par le tracé rouge sombre.

Concernant cette image, notons que la zone de calcul de la température définie par le tracé rouge sombre couvre une majeure partie des valeurs non nulles de l'image. Ceci provient de la distribution de la température qui est représenté par un plateau au centre de l'écoulement et des flancs abrupts en périphérie (en sortie de la buse unique-ment). Ceci est accentué par l'utilisation d'images moyennes (300 accumulations).

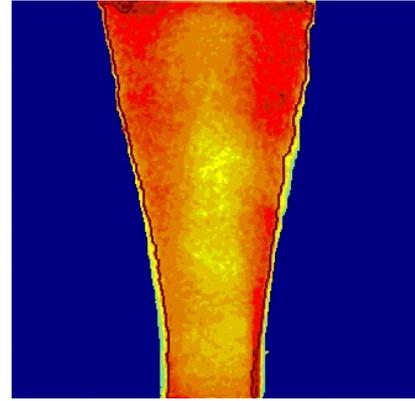


figure 81 : image du rapport de fluorescence. Le tracé bleu dans la zone rouge indique la limite de la zone de calcul.

Le champ de température

Les valeurs du rapport de fluorescence dans la zone de calcul (figure 81) associées à l'évolution théorique de ce rapport avec la température (figure 77 (b)) permettent de calculer le champ de température dans l'image. Le champ de température ainsi mesuré est donné en figure 82.

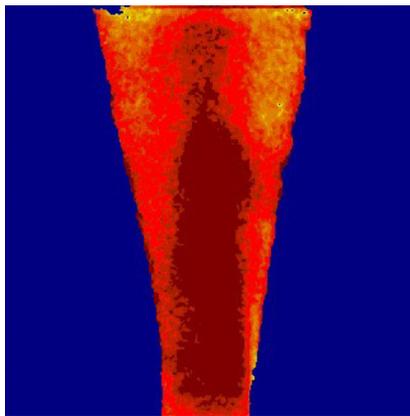


figure 82 : champ de température dans le jet chaud

Dans la zone d'analyse, les températures vont de 590 K à 490 K environ. En dehors de cette zone, la température est fixée à 300 K (commodité de visualisation).

Comme l'attestent les coupes du champ de température présentées en figure 83, la température à la base du jet ($x = 5$ mm) reste relativement constante sur le centre du jet puis diminue brutalement sur les bords.

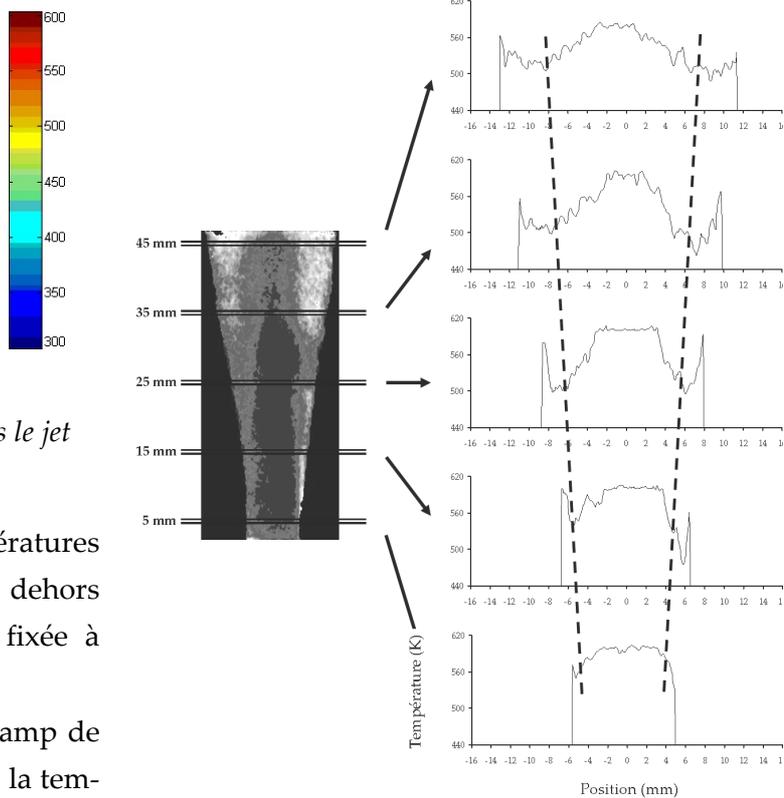


figure 83 : coupes transversales du champ de température mesurée dans le jet

Plus en aval du jet, la répartition de température évolue : le plateau de température subsiste jusqu'à une hauteur de l'ordre de 30 mm puis commence à s'évaser selon une forme de cloche.

Les coupes du champ de température (figure 83) sont réalisées en moyennant quatre lignes pour chaque coupe afin de présenter des profils de température avec un rapport signal à bruit significatif, sans toutefois altérer la résolution spatiale (400 μm au lieu de 100 μm dans l'axe du jet). Sur ces coupes de température, la mesure de température remonte sur les bords du jet : il s'agit d'un artefact de la procédure d'analyse, lié à une température réelle plus faible que 490 K. Il conviendrait de restreindre le domaine de calcul pour ne pas observer ces erreurs.

Remarque : à la base du jet, la température mesurée n'est pas identique à sa valeur maximale, mais à une température légèrement plus faible (autour de 560 K). Cet écart de température peut se justifier par un défaut d'étalonnage des réponses spatiales des caméras (effets de bords mal compensés). On peut aussi penser que la diffusion parasite due à la tuyère et insuffisamment filtrée.

3.6.2.4. Détermination du champ de concentration en kérosène

La figure 77 (a) montre que, pour la fluorescence provenant du filtrage par les filtres WG 280 et WG 305, le signal mesuré varie de façon monotone avec la température pour une concentration donnée de kérosène. Dans certaines zones de l'image, en particulier le centre du jet lorsque le mélange gazeux est homogène en température, la concentration en kérosène est connue et a pour valeur environ 3,3 mol/l à 590 K. Lorsque la température est connue, il est alors possible de déterminer la concentration en kérosène.

La figure 84 montre le champ de concentration de kérosène dans le jet chaud, calculé en utilisant le champ de température du paragraphe précédent. L'image du champ de concentration obtenue est similaire à celle de la fluorescence brute, en particulier celle filtrée par les filtres WG 280 et WG 305, parce que celle-ci dépend peu de la température. Cette méthode de mesure permet donc, sous certaines conditions, de mesurer les champs de température et de concentration en kérosène dans un jet chaud, à partir des images moyennes de fluorescence.

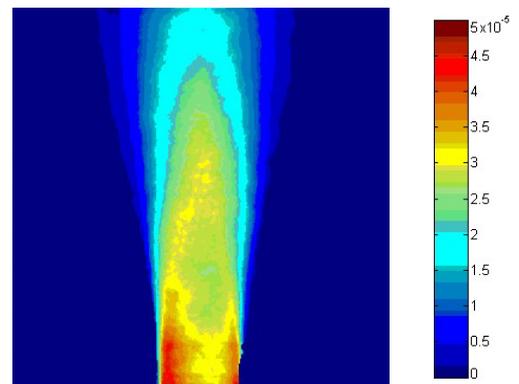


figure 84 : champ de concentration de kérosène dans le jet chaud (en mol/l)

3.6.2.5. Mesures instantanées

Sur les images instantanées, l'écoulement possède des structures turbulentes qui rendent délicate la définition de la zone de calcul (voir paragraphe suivant). En effet, cette définition passe par un traitement de l'image supposant avoir une zone centrale de l'écoulement à haute température et

des bords plus froids. Cependant, dans le cas de zones de mélange turbulent, cette distinction n'est plus assurée.

Images de fluorescence

Pour illustrer les mesures instantanées, deux résultats typiques ont été retenus pour leurs signaux intenses sur une grande partie de l'image et pour la présence de structures turbulentes bien développées dans le jet. Les mesures référencées « cas 1 » et « cas 2 » sont présentées sur la figure 85 pour le « cas 1 » et sur la figure 86 pour l'autre.

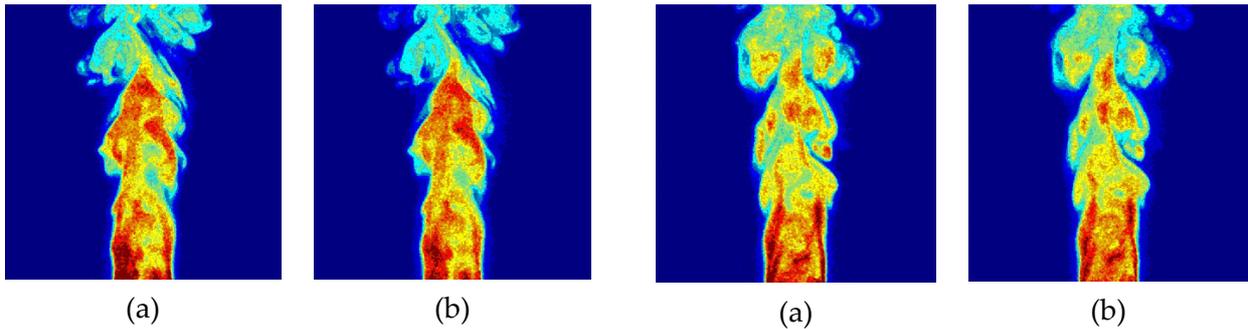


figure 85 : images de fluorescence du « cas 1 »
(a) : WG 280, (b) : WG 305

figure 86 : images de fluorescence du « cas 2 »
(a) : WG 280, (b) : WG 305

L'analyse de ces images de fluorescence montre qu'il est possible de définir une zone de calcul pour chacun des cas. La figure 87 présente les domaines de calcul des deux cas. Ces domaines sont définis en effectuant les mêmes types d'opérations que pour les images moyennes, mais en adaptant les paramètres du traitement. Rappelons que ce traitement consiste à effectuer une succession d'érosions, de dilatations et de remplissages.

Les domaines de calcul et les champs de température

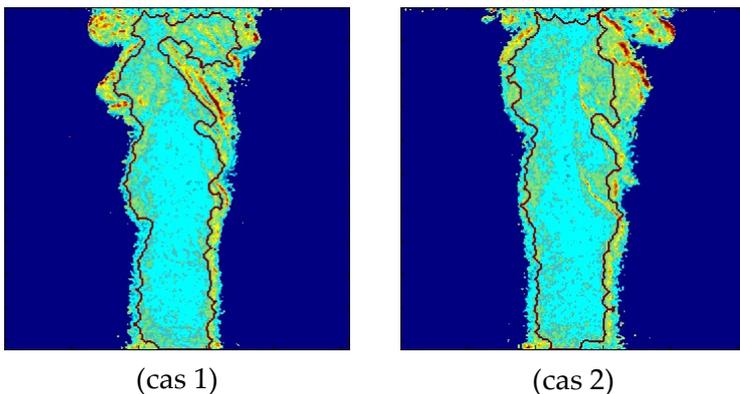


figure 87 : rapport des fluorescences (WG 280 / WG 305) pour les deux cas. Les zones de calcul sont délimitées par le trait sombre.

Dans le traitement des images moyennes, le protocole de détermination de la zone de calcul était satisfaisant alors que, dans le cas des mesures instantanées, ce protocole est plus limité. En effet, sur la figure 87, les zones déterminées dans les deux cas sont satisfaisantes dans la partie basse de chaque image (la température du milieu reste homogène) alors que, dans le haut de chaque image, la zone de calcul prend en compte des parties turbulentes du jet. Dans ces zones de turbulences, il

n'est pas possible d'affirmer que la température reste supérieure à 490 K. La température ainsi calculée dans ces zones n'est pas correcte.

La figure 88 montre les champs de température (issus du calcul) pour les deux cas. Sur ces images, les zones en rouge ou en jaune correspondent aux zones dans lesquelles le traitement des signaux de fluorescence a donné un résultat numériquement acceptable. À l'extérieur des domaines de calcul, les zones dans lesquelles celui-ci n'a pas été réalisé sont marquées en bleu. D'autre part, dans les zones de calcul, certains résultats sont également marqués en bleu, mais il s'agit alors de points dans lesquels le traitement numérique n'a pu aboutir.

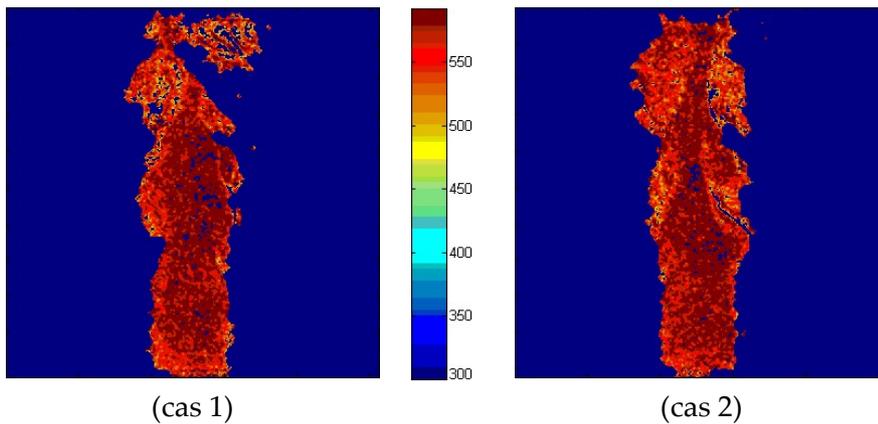


figure 88 : distributions (brutes) de température pour les deux cas dans les régions spatiales sélectionnées.

Dans certains cas, bien que le calcul numérique n'ait pu aboutir, la température locale n'en reste pas moins prévisible, en particulier lorsqu'il s'agit de petites zones près du centre de l'écoulement. Dans ce cas, il convient de combler ces zones par continuité en interpolant les valeurs des points voisins de ces zones.

Commentons un peu ces résultats : dans le « cas 1 », le champ de température est relativement homogène au centre de l'écoulement et décroît vers les bords. Les valeurs plus faibles de la température à la base du jet se justifient comme pour les images moyennes. Un point satisfaisant est l'absence d'évolution « aberrante » de la température comme, par exemple, une température supérieure à la température maximale attendue. Quelques défauts apparaissent tout de même sur le champ de température issu du calcul : la zone haute du jet présente beaucoup de structures de mélange qui limite la validité de ces résultats. Pour le « cas 2 », les remarques sont similaires à celles du « cas 1 », en particulier dans la zone supérieure du jet pour laquelle beaucoup de processus de mélange avec l'air froid sont présents.

Les champs de concentration en kérosène

À l'aide de ces champs de température, il est possible de déterminer les champs de concentration en kérosène. L'utilisation de l'image de fluorescence WG 305 permet de limiter les erreurs sur la valeur de la concentration même si la température locale calculée n'est pas rigoureusement exacte, du fait de la faible dépendance de ce signal avec la température (cf. figure 77 (a)).

Les deux distributions de concentrations en kérosène (figure 89) présentent les mêmes zones que celles de température dans lesquelles le calcul n'a pu aboutir puisque, dans ces zones, le calcul sur la concentration n'est pas effectué. Il est également possible de combler les petites zones manquantes par continuité (interpolation avec les zones voisines). La figure 90 montre ces champs interpolés de concentration en kérosène.

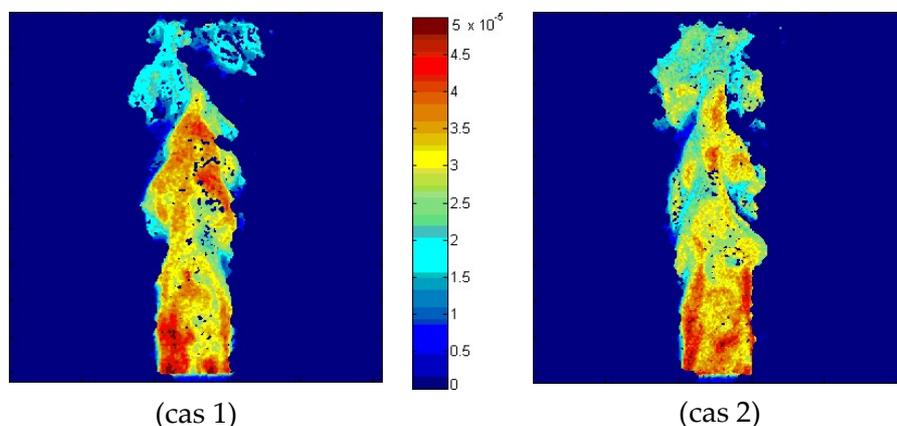


figure 89 : champs de concentration en kérosène pour les deux cas dans leur domaine de calcul respectif.

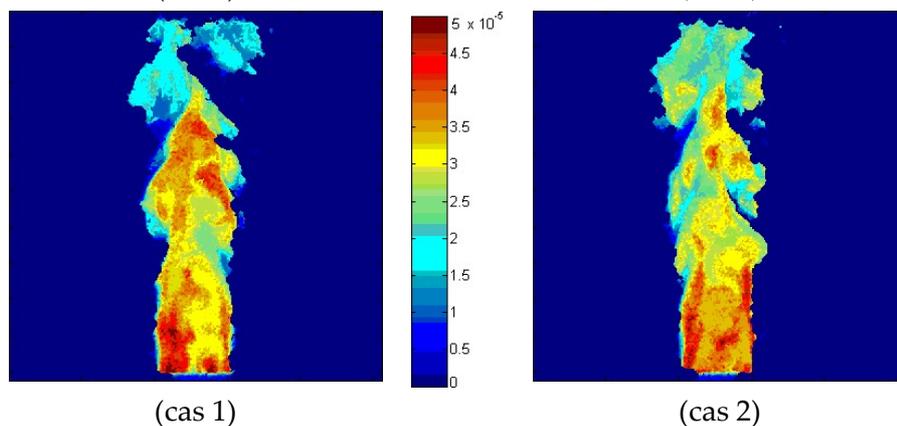


figure 90 : champs de concentration en kérosène complétés par interpolation

3.6.2.6. Limitations de la méthode de mesure

Comme dans le paragraphe 3.5.3.5, les limitations sont de deux types. D'une part, il y a celles dues aux incertitudes de la mesure et, d'autre part, des limitations dues à la méthode d'analyse. Ces limitations ont généralement des sources connues, mais il est parfois délicat de les évaluer indépendamment. Dénombrons, dans un premier temps, les origines de ces imprécisions, puis les erreurs de mesures sont abordées globalement.

Les incertitudes de mesure peuvent provenir de plusieurs sources, seules sont présentées celles qui ont un impact sur le résultat des mesures. En effet, ce type d'expérimentation est connu et la plupart des points qui, dans l'absolu, pourraient être source d'erreur, sont généralement bien maîtrisés.

- Les flux gazeux sont connus avec une précision de l'ordre du pourcent, mais les fluctuations de mélange dans l'écoulement en sortie de tuyère peuvent induire une erreur sur la valeur absolue de concentration en kérosène. La mesure de concentration étant relative à celle située sur

une zone de l'image, les fluctuations d'énergie du laser n'ont pas d'influence sur l'erreur de mesure. Cependant, les défauts de correction de la répartition d'énergie dans la nappe laser peuvent avoir un impact non négligeable : bien que la mesure de température y soit insensible (rapport des deux images), la mesure de concentration est directement entachée de cette erreur.

- Les autres imprécisions de mesures liées aux caméras (valeur locale de la fluorescence) proviennent de défauts de correction par la réponse du détecteur, de l'étalement du signal de chaque pixel sur ses voisins et des bruits divers (photonique, électroniques).

Les incertitudes liées au traitement des images proviennent, d'une part, de la définition de la réponse théorique de la fluorescence en fonction de la température, calculée depuis les spectres synthétiques (SYNTH). D'autre part, la détermination de la température de référence utilise une mesure locale avec un thermocouple et le champ de température est ensuite calculé grâce au processus décrit précédemment (définition de la zone de calcul et traitement).

- La réponse théorique (calculée depuis les formules analytiques) de la fluorescence en fonction de la température est entachée d'une erreur difficile à estimer, car seules trois conditions de température dans le domaine 440 - 620 K ont été analysées dans l'air lors des mesures spectroscopiques. Ainsi la prédiction des signaux de fluorescence sur tout le domaine de température apporte des imprécisions comme celle liée aux mesures spectroscopiques, c'est-à-dire $\pm 15\%$ sur le signal.
- De même, l'erreur de calcul de la température suivant la méthode déjà exposée est rendue complexe. Le point le plus critique sur ce calcul provient du manque d'information sur le comportement de la fluorescence à basse température (entre 300 et 440 K). Le calcul de la concentration en kérosène semble être plus précis du fait de la faible dépendance théorique d'un des signaux de fluorescence avec la température. Ainsi, l'erreur sur la température ne se répercutera pas intégralement sur la valeur de concentration.

L'évaluation de la précision de ces mesures devra être effectuée par comparaison avec d'autres systèmes de mesures dont la précision est connue. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'autre méthode qui permette d'obtenir un champ de concentration en kérosène. La mesure de champ de température sera validée si d'autres mesures, de préférences optiques, sont possibles. Il est envisageable d'utiliser des traceurs de fluorescence mieux connus (dépendance avec la température).

La mesure des champs de concentration de kérosène dans l'air est possible sous certaines conditions de température, de préférence supérieure à 500 K, afin que la fluorescence WG 305 soit faiblement dépendante de la température. La mesure du champ de température est plus délicate à mettre en œuvre dans le cas où des zones ayant des températures inférieures à 500 K sont rencontrées (cas de la présente expérience). Dans le cas d'une expérience réelle d'utilisation de kérosène dans un foyer aéronautique, cette limitation disparaît car l'air injecté dans la chambre de combustion est toujours préchauffé à des températures supérieures à 800 K.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La complexité de mise en œuvre d'une méthode de mesure par LIF pour la détection de vapeur de kérosène provient principalement du manque de connaissances des propriétés spectroscopiques des molécules fluorescentes présentes naturellement dans ce carburant. Dès lors, l'identification et l'analyse des mécanismes de fluorescence dans le kérosène se sont avérées être une étape essentielle dans cette étude. En se basant sur une analyse chimique du kérosène Jet A1 (réalisée par l'*Institut Français du Pétrole*), quatre molécules aromatiques, susceptibles d'être présentes dans le kérosène, ont été étudiées. Leurs spectres de fluorescence ont été comparés à ceux du kérosène. Cette comparaison marque la première étape d'une simulation de la fluorescence globale du kérosène en phase vapeur. La mise en place d'une description analytique de cette fluorescence rend possible la définition de stratégies expérimentales pour la détection du kérosène. Ces stratégies de mesure ont pour ambition de déduire des paramètres physiques tels que la température, la concentration en kérosène vapeur et la teneur en oxygène.

Une application expérimentale de ces stratégies a été menée dans un écoulement turbulent kérosène/air avec des résultats satisfaisants quant à la mesure de concentration.

4.1. Mesures de fluorescence sur le kérosène et les aromatiques

L'approche retenue pour réaliser des mesures quantitatives de vapeur de kérosène consiste, en premier lieu, à mesurer la fluorescence de ce carburant multi-composant. Ces mesures ont permis de connaître le spectre de fluorescence du kérosène pour une excitation laser à 266 nm, une température comprise entre 440 et 670 K, une pression maximale de 7 bar et une teneur en oxygène (O_2) variant entre 0% et 20,5%. Ces mesures ont été conduites en cellule d'essai ou en jet chaud.

L'analyse chimique de ce kérosène a révélé une forte teneur en aromatiques mono-cycliques (autour de 16%) et environ 2% d'aromatiques di-cycliques (i.e. naphthalènes). Ces aromatiques sont substitués uniquement par des radicaux alkyl. Parmi ces aromatiques, quatre espèces ont été identifiées pour reproduire au mieux les spectres de fluorescence du kérosène : un mono-aromatique, le 1,2,4-triméthylbenzène et trois di-aromatiques, le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène et le 1,3-diméthyl-naphthalène. Des mesures d'absorption et de fluorescence de ces corps purs ont été réali-

sées dans des conditions identiques à celles des mesures sur le kérosène. Pour ces mesures, les aromatiques purs sont dilués dans du n-undécane. Les résultats de ces mesures, ainsi que ceux sur le kérosène, sont disponibles dans le chapitre 2 et constituent une base de données spectroscopiques de ces espèces.

Les profils spectraux obtenus montrent quelques tendances générales :

- La fluorescence se situe entre 270 à 310 nm pour les molécules mono-aromatiques et entre 310 nm et 380 nm pour les di-aromatiques. Les deux familles de molécules peuvent donc être détectées séparément. On constate que les différents di-aromatiques analysés émettent dans un même domaine spectral avec un décalage vers le rouge (grandes longueurs d'ondes) lorsque leur degré de substitution augmente.
- On remarque ensuite la présence de structures vibrationnelles sur les spectres de fluorescence des di-aromatiques, lorsque ceux-ci sont dilués dans l'azote. Ces structures, également présentes sur le spectre de fluorescence du kérosène, permettent ainsi d'identifier la famille de molécules responsables de la fluorescence du Jet A1 dans la plage spectrale 310 - 380 nm. Ces structures constituent aussi une différence notable entre les spectres de fluorescence des mono-aromatiques et des di-aromatiques, en fonction de la teneur en oxygène. En effet, elles diminuent considérablement en présence d'oxygène. Le signal de fluorescence des naphthalènes diminue rapidement par rapport au 1,2,4-triméthylbenzène, lorsque la teneur en oxygène augmente.
- Les évolutions générales de la fluorescence des aromatiques montrent une décroissance systématique du signal de fluorescence lorsque la température et la pression augmentent. Notons également la déformation des profils spectraux vers le rouge lorsque la température augmente, phénomène qui est plus marqué pour les di-aromatiques. Cette déformation spectrale est liée aux plus faibles énergies vibrationnelles dans l'état excité de chaque molécule que dans son état fondamental.

La comparaison des spectres de fluorescence entre le kérosène et les aromatiques purs montre qu'il est possible de représenter le spectre du Jet A1 comme étant une combinaison linéaire des spectres des aromatiques purs. Des expériences réalisées sur un combustible de substitution (noté MEL), composé de n-undécane et des aromatiques purs en proportions choisies, montrent un comportement spectral très similaire à celui du kérosène. En outre, le spectre de fluorescence de ce combustible de substitution peut être simulé comme combinaison linéaire des spectres de fluorescence des aromatiques qui le compose, pondérés par leurs proportions dans le mélange. Ce résultat traduit l'absence de transfert d'énergie mesurable entre ces différentes espèces. Ainsi, une modélisation du spectre de fluorescence du kérosène peut être décrite par une modélisation conjointe des quatre aromatiques.

4.2. Détermination de lois de fluorescence pour le kérosène

Les mesures réalisées sur les aromatiques purs ont fourni quelques informations sur ces molécules. Elles ont permis de déterminer les évolutions des rendements de fluorescence des quatre molécules, ainsi que quelques paramètres tels que des coefficients de *quenching*. La comparaison de ces résultats avec ceux recensés dans la littérature scientifique (rappelés au chapitre 1) montre un accord satisfaisant dans la plupart des cas. Toutefois, peu de résultats sont disponibles pour la comparaison dans les conditions thermodynamiques de cette étude. En effet, la plupart des travaux publiés sur la spectroscopie de ces aromatiques ont été entrepris en phase liquide à 300 K, à basse pression ou en jet moléculaire (basse température et basse pression).

Pour des températures comprises entre 440 et 620 K, une pression de 1 bar et pour des fractions molaires d'oxygène variant de 0 à 20,5%, les spectres de fluorescence des molécules aromatiques ont été simulés grâce à des lois analytiques. En effet, une métrologie sur le kérosène en phase vapeur passe nécessairement par une modélisation de son comportement spectral. Cependant, la complexité des phénomènes et le manque d'informations expérimentales pour les traiter sont des obstacles importants à la réalisation d'une telle modélisation. Nous avons donc choisi de réaliser une simulation analytique du comportement spectral de la vapeur de kérosène, basée sur une interpolation des résultats expérimentaux. Dès lors, il est possible d'évaluer le spectre de fluorescence du kérosène dans les conditions de température, de pression et de teneur en oxygène citées ci-dessus. Il n'est toutefois pas possible d'extrapoler ces lois analytiques pour des conditions thermodynamiques différentes.

4.3. Application à la mesure de concentration

Le diagnostic optique sur la vapeur de kérosène a pour ambition d'exploiter des mesures pour déterminer les paramètres physiques locaux, en particulier : la concentration en kérosène dans le milieu et la température. L'exploitation des mesures spectroscopiques décrites ci-dessus, permet de calculer la fluorescence mesurée par un détecteur équipé d'un filtre spectral en entrée. Il est alors possible de déterminer le signal de fluorescence collecté (en fonction de la concentration en kérosène, de la température et de la teneur en oxygène) par un ou plusieurs système(s) d'imagerie, quel que soit le filtrage spectral de l'image. Afin de déterminer des champs de concentration, de température et de richesse, une procédure de mesures et d'analyse a été définie pour un système à trois caméras disposant de filtres colorés WG 280, WG 305 et BG 36.

Dans le cas d'un écoulement pour lequel la teneur en oxygène reste pratiquement constante (cas courant), seuls deux détecteurs sont nécessaires. Un diagnostic optique utilisant deux caméras a donc été réalisé sur un jet d'air chaud (590 K)ensemencé en kérosène (0,16%). L'analyse des mesures a porté sur des images moyennes et instantanées, permettant de déterminer des conditions locales de température et de concentration en kérosène. La difficulté majeure à l'origine de

l'incertitude de ce diagnostic réside dans la température plus « froide » (~300 K) de l'air autour du jet qui refroidit de celui-ci hors des conditions de températures pour lesquelles les signaux de fluorescence sont exploitables. La mesure du champ de concentration en kérosène est plus satisfaisante que celle du champ de température dans l'écoulement, grâce à la faible dépendance en température de l'un des signaux de mesure, pour des températures suffisamment élevées (supérieures à 490 K).

Il est donc possible de mesurer des champs de concentration de kérosène en phase gazeuse, mais sous certaines conditions de température (supérieure à 490 K). La mesure des champs de température est plus difficile à réaliser dans les conditions de thermodynamiques de ces essais. Toutefois, dans des conditions d'essai plus réalistes, la température du milieu sera plus élevée, levant automatiquement les obstacles rencontrés dans la présente mesure.

4.4. Perspectives sur l'analyse spectroscopique en phase gazeuse

Une métrologie optique sur le kérosène consiste en une mesure instantanée de champs de concentration en kérosène et de température, réalisée sur un système industriel ou semi-industriel. En pratique, ce système sera un foyer aéronautique, installation semi-industrielle disponible à l'ONERA (banc d'essais « M1 » du centre de Palaiseau). Ce banc kérosène-air fonctionne à plus de 800 K (température d'entrée d'air), sous une pression de 30 bar.

La suite de ce travail consiste principalement à étudier le comportement de la fluorescence du kérosène à plus haute température (jusqu'à 1200 K) et sous de plus fortes pressions (jusqu'à 30 bar). Pour cela, il sera nécessaire de se prémunir des réactions chimiques susceptibles de se produire, tout en contrôlant les conditions de concentration, de température et de pression. La difficulté majeure résidera dans la montée en pression qui est plus facilement réalisable dans une enceinte plus ou moins fermée, alors qu'il sera nécessaire de faire circuler un flux rapide pour que le temps de résidence du kérosène dans la zone de mesure soit plus faible que le temps de réaction chimique avec l'air environnant. Pour comprendre la formation de la fluorescence du kérosène, il sera indispensable de vérifier si les molécules choisies dans cette étude pour simuler cette fluorescence sont encore utilisables sous d'autres conditions thermodynamiques. Enfin, une meilleure compréhension des phénomènes photophysiques dans ces molécules permettrait une modélisation physique du comportement spectral de la fluorescence de la vapeur de kérosène.

Il faut également noter que cette étude sur la vapeur de kérosène peut être exploitée sur d'autres problématiques. En effet, l'étude réalisée sur les molécules aromatiques est utile pour les exploiter comme traceurs dans des écoulements pour déterminer la température ou la teneur en oxygène. En outre, l'étude des naphthalènes constitue une première étape dans la modélisation des mécanismes photophysiques des PAH, molécules polluantes issues de la combustion.

4.5. Perspectives sur le diagnostic optique en milieu diphasique

La réalisation d'un diagnostic optique sur le kérosène en sortie d'un injecteur de foyer aéronautique implique d'être capable de doser le kérosène dans un brouillard de gouttelettes. En parallèle de cette étude sur la phase gazeuse du kérosène, une étude a été entamée en milieu diphasique.

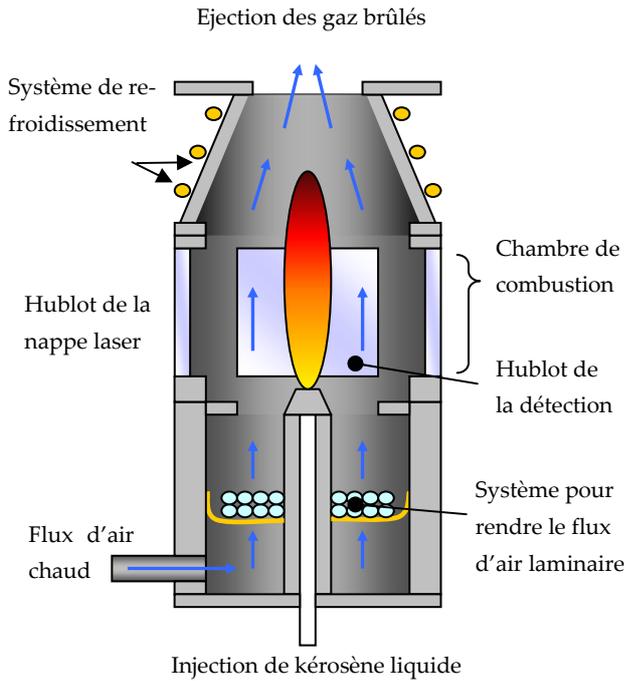
Rappelons brièvement les obstacles principaux associés à l'imagerie quantitative en milieu diphasique. En plus de la difficulté de réaliser des mesures sur la phase vapeur (problématique de cette étude), il faut ajouter la présence de gouttes, plus ou moins fines dans le champ d'étude. Ces gouttelettes ont une absorption et une fluorescence plus forte que la phase gazeuse (phase plus dense). Une plus forte absorption signifie qu'il peut exister une « zone d'ombre » derrière la goutte, c'est-à-dire une baisse de l'intensité du laser d'excitation après passage dans la goutte. De ce fait, il est difficile d'évaluer précisément l'intensité laser dans tout le champ de mesure. La fluorescence émise est plus forte en phase liquide qu'en phase gazeuse, ce qui a pour effet de créer sur la caméra un point (ou une tache) de forte intensité pour chaque goutte dans le milieu. On a vu au chapitre précédent que l'excitation d'un pixel de caméra produit un signal sur les pixels voisins. Lorsque, dans toute l'image, les valeurs mesurées sont comparables, cet étalement n'est pas une contrainte. Au contraire, si des valeurs locales sont beaucoup plus fortes que le signal autour, l'étalement de quelques pourcents sur les pixels voisins peut devenir prépondérant face aux signaux mesurés par ces pixels. A ces deux difficultés (absorption et fluorescence), il faut ajouter la diffusion de Mie des gouttes qui nécessite de renforcer le filtrage à la longueur d'onde d'excitation.

Afin d'identifier l'ampleur de ces difficultés, une première expérience a été réalisée sur un brûleur kérosène/air, conçu à l'ONERA.

Premiers pas vers une étude en milieu diphasique réactif

Remarquons tout d'abord que la fluorescence du kérosène en phase liquide se place, a priori, dans les mêmes domaines spectraux de fluorescence que la phase gazeuse. Les aromatiques identifiés comme étant responsables de la fluorescence du kérosène présentent les mêmes caractéristiques de fluorescence en phase liquide ([Berlman 71]) et en phase gazeuse (cette étude). Il peut cependant exister des décalages de répartition d'intensité entre les spectres de fluorescence de ces deux phases, mais elles sont faibles et donc peu exploitables.

Un brûleur équipé d'un injecteur de kérosène en phase liquide a été utilisé au centre d'un flux d'air chaud (jusqu'à 700 K). La flamme se développe dans la chambre de combustion munie de hublots dans lesquels passe la nappe laser et qui servent également à collecter la fluorescence induite à 90°.



La figure 91 présente le schéma du brûleur employé. On peut identifier trois structures principales : la zone de laminarisation du flux d'air, suivie par la chambre de combustion et enfin d'une zone de refroidissement des gaz chauds. La première structure permet l'arrivée d'un flux d'air préalablement chauffé. Ce flux passe à travers des billes de verre maintenues entre des grilles pour obtenir, au niveau de l'injecteur, un flux d'air laminaire et homogène. Le kérosène est injecté en utilisant une canalisation maintenue à 300 K (refroidissement par eau) et isolé par un manchon recouvert de céramique.

figure 91 : schéma du brûleur ONERA, kérosène/air.

L'injecteur utilisé (figure 92) est de type *Hago 0,3 GPH*, en sortie duquel les gouttelettes sont émises dans un **cône annulaire** d'angle au sommet de 45°. La chambre de visualisation, visible sur la figure 93, dispose de hublots qui permettent l'introduction de la nappe laser ainsi que la visualisation du champ de fluorescence émis.

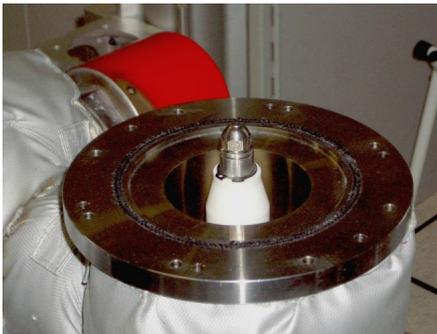


figure 92 : photographie de l'injecteur sans la chambre de combustion.



figure 93 : photo du brûleur monté

Au-dessus de la chambre de combustion, un système de refroidissement des gaz permet d'évacuer les gaz brûlés en toute sécurité dans une hotte aspirante. Ce système de refroidissement est composé d'un cône, réduisant la section de sortie, sur lequel est brasée une canalisation d'eau froide.

La photographie de l'ensemble du brûleur est présentée sur la figure 93. Sur cette image, on distingue la zone d'injection d'air chaud et de kérosène liquide, cette zone est entourée d'un isolant (en gris sur l'image). Au-dessus se place la chambre de visualisation (i.e. combustion) et enfin, le cône de refroidissement. Les premières visualisations de fluorescence induite par laser sur ce montage sont présentées sur la figure 94.

Pour ces deux images, la température de l'air chaud au niveau de l'injecteur de kérosène est de 500 K. Deux conditions de débit d'air ont été retenus pour ces essais : 380 l/min et 280 l/min. La première condition de débit a permis de produire une flamme décollée et donc une zone d'évaporation du kérosène qui s'étend sur plusieurs centimètres de hauteur, avec un champ de température homogène. De cette manière, une exploration des mécanismes d'évaporation dans le brouillard de gouttes devient possible (figure 94 (a)).

La seconde condition de débit d'air permet de placer le front de flamme dans la zone d'écoulement explorée. Ce front de flamme est visible sur la figure 94 (b) à l'endroit où la fluorescence du kérosène vapeur disparaît totalement, du fait des réactions chimiques. Dans ce cas, un fort gradient de température est présent dans la zone de disparition du combustible.

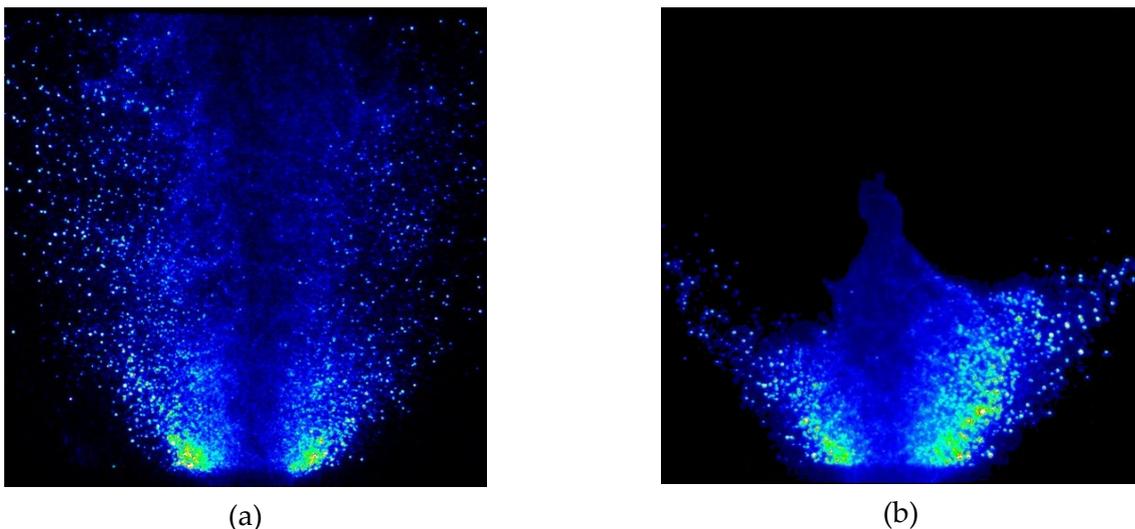


figure 94 : images de LIF sur le kérosène en combustion diphasique.
(a) : fort débit d'air. (b) : faible débit d'air

La coupe longitudinale du brouillard de gouttes par la nappe laser se traduit par deux lobes d'émissions de gouttelettes, de positions symétriques. Sur l'image (a), ces deux lobes sont de forme symétrique et la fluorescence qu'ils émettent est très intense. La forte densité de gouttelettes de kérosène dans ces lobes est responsable de ce fort signal. Ces gouttes se vaporisent pour produire un mélange plus homogène, parsemé de gouttes non totalement vaporisées. Le signal entourant les points lumineux provient de la fluorescence de la phase vapeur de kérosène. On remarque également, sur cette image, une répartition non homogène de la concentration en phase vapeur du

combustible qui est liée à la turbulence du milieu, induisant des variations de richesses dans ce milieu.

Sur l'image (b), la flamme localisée à environ 20 mm au dessus du bas de l'image indique la zone de disparition du combustible, disparition qui pourra, à l'avenir, être mise en évidence par une mesure simultanée de fluorescence du radical OH.

On remarque également sur ces images que la dynamique des caméras utilisées (16 bits) permet une détection simultanée, confortable, des deux phases, liquide et vapeur, sans défavoriser le signal émis par la phase vapeur. Notons, en outre, que les gouttes présentes dans les zones moyennement denses (centre de l'image) ne génèrent pas d'ombre le long du trajet de la nappe laser. Ceci simplifie les procédures d'analyse de ces images de fluorescence. En revanche, dans les zones de l'image avec de fortes densités de gouttes, l'analyse des mesures sera plus complexe, du fait de l'impossibilité de distinguer les gouttes entre elles. Pour résoudre cette difficulté, il est possible de réduire le champ d'exploration à ces zones de l'image, améliorant ainsi la résolution spatiale de la mesure.

Ces résultats mettent en lumière les avantages d'une telle technique de PLIF à 266 nm, sur le kérosène, pour qualifier l'injection et le mélange dans une combustion kérosène/air.

ANNEXES

A. Quelques données physiques sur les produits de l'étude

L'objectif de cette annexe n'est pas de fournir une description exhaustive des propriétés physiques des produits de cette étude. Il s'agit avant tout de donner au lecteur une représentation des caractéristiques principales de ces produits.

A.1. Sécurité d'utilisation

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont potentiellement dangereux. D'une part, ce sont tous des combustibles, cela nécessite donc de prendre des précautions surtout lorsque ces produits sont chauffés. D'autre part, il existe des risques pour la santé en cas d'expositions. Ces risques pathologiques et toxicologiques dépendent, bien sûr, des doses et des durées d'exposition. Afin de prévenir tout risque, l'INRS (*Institut National de Recherche et de Sécurité*) est un organisme qui détient les informations nécessaires à l'utilisation de produits chimiques en toute sécurité. Par simple contact téléphonique, le demandeur peut demander l'envoi (gratuit) des informations sur les produits chimiques qu'il souhaite utiliser. Ces informations sont envoyées avec diligence.

Les hydrocarbures **ne doivent pas** être manipulés avec des gants en latex. Le matériau adapté pour ce type de produit est le NITRIL. D'une manière générale, les matériaux qui supportent les hydrocarbures, ne supportent que peu l'acétone, souvent utilisé pour le nettoyage et la dépollution des dispositifs expérimentaux. Il est donc nécessaire d'être vigilant sur ce point et de consulter une table de compatibilité des matériaux. De même, les récipients de stockage doivent être adaptés à l'utilisation d'hydrocarbures aliphatiques (comme le n-undécane) et d'aromatiques.

A.2. Le kérosène

Les propriétés présentées ci-dessous concerne le Jet A1 (kérosène de cette étude), mais elles sont également valables pour le Jet A et le JP-8.

Le kérosène est un produit pétrolier (dit pétrole lampant), liquide à température ambiante et incolore. Sa coloration peut tendre vers le jaune pâle suite à une exposition à l'air et à la lumière.

La norme ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D 1655 fixe les spécifications du Jet A1. Les spécifications principales sont un pourcentage massique d'aromatiques de 25% au maximum. Sa courbe de distillation va de 205°C (10%) à 300°C (90%), ces températures étant maximales. Dans cette étude, le kérosène a une courbe de distillation qui s'étend de 150 à 250°C. A cela, il faut ajouter un point éclair à une température d'au moins 38°C et une masse volumique allant de 775 à 840 kg/m³, à 15°C. Le lecteur pourra se reporter à cette norme pour plus de détails.

Remarque : la courbe de distillation du kérosène place ce produit pétrolier entre les essences (leurs hydrocarbures sont en moyenne plus légers) et le gazole (hydrocarbures plus lourds). Le kérosène peut être comparé, en terme de composition, à du *White Spirit* non désaromatisé.

Une des caractéristiques du kérosène, importante pour cette étude, est la très faible pression de vapeur saturante (non mesurable à 38°C). Cette propriété, associée à un point éclair à une température élevée, assure une sécurité maximale d'utilisation de ce carburant en particulier sur les aéroports. Dans le cadre de cette étude, cela pose une difficulté, car le kérosène étant très peu volatil, il est nécessaire de se placer à des températures élevées pour obtenir une teneur en vapeur non négligeable de ce combustible dans l'air. C'est pour cette raison que la température minimale des essais de cette étude est de 440 K.

A.3. Les molécules hydrocarbonées pures

Les molécules aromatiques utilisées dans cette étude sont le toluène, le 1,2,4-triméthylbenzène, le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène, le 1,3-diméthyl-naphthalène et le n-undécane. Le tableau 13 fournit le numéro CAS des différents produits, ainsi que leurs masses molaires et leurs points de fusion et de vaporisation.

Molécules	N° CAS	M (g/mol)	PF ⁽¹⁾ °C	PV ⁽²⁾ °C
toluène	108-88-3	92,14	-95	110,6
1,2,4-triméthylbenzène	95-63-6	120,19	-44	168
naphthalène	91-20-3	128,17	79 à 83	218
1-méthyl-naphthalène	90-12-0	142,2	-22	240-243
1,3-diméthyl-naphthalène	575-41-7	156,23	-5	263
n-undécane	1120-21-4	156,31	-26	196

tableau 13 : quelques propriétés physiques des molécules hydrocarbonées pures.

Source : NIST, Chemical Database

(1) : point de fusion

(2) : point de vaporisation

Source : NIST, Chemical Database

On peut remarquer qu'à température ambiante, seul le naphthalène est sous forme solide (petits cristaux blancs), les autres hydrocarbures sont sous forme liquide (transparent, plus ou moins limpide). Tous ces produits sont miscibles (en phase liquide), mais des précautions sont à prendre pour le naphthalène (solide) pour le dissoudre dans le n-undécane.

Enfin, signalons que tous ces produits et, en particulier les aromatiques, ont chacun des odeurs qui leurs sont propres et qui sont marquées.

B. Calcul numérique des densités de niveaux vibrationnels

Si l'on souhaite calculer la répartition de population à l'équilibre thermodynamique (répartition de Boltzmann) pour une molécule dans un état électronique donné, il faut déterminer au préalable la densité de niveaux vibrationnels ($\rho(E)$) pour cet état électronique.

B.1. Les densités de niveaux vibrationnels

Pour calculer la densité de niveaux vibrationnels d'un état électronique, il faut procéder par étape :

- Il faut tout d'abord délimiter l'énergie maximale, E_{\max} , au-delà de laquelle le calcul de la densité de niveaux n'est plus nécessaire. La répartition de population dans l'état électronique est quasiment nulle au-delà de cette énergie maximale, le calcul de densité de niveaux n'est donc plus nécessaire pour des énergies vibrationnelles supérieures à E_{\max} . Le problème est que le calcul de la répartition de population ne peut avoir lieu qu'en connaissant la densité de niveaux. De ce fait, il est nécessaire de faire un choix préliminaire sur la valeur de E_{\max} , puis d'éventuellement recommencer après calcul de la fonction de peuplement, pour obtenir ainsi une valeur optimale.
- Le premier mode de vibration (celui avec la fréquence la plus basse $E_{0,0}$) se répartit naturellement de 0 à E_{\max} , par la formulation : $E_{i,0} = (v_{i,0} + 1/2)E_0$, ($v_{i,0}$ entier). Ainsi, ces modes de vibration issus du fondamental de plus basse énergie sont répartis sur tout le domaine de calcul (0 à E_{\max}).
- La troisième étape de ce calcul consiste à rajouter la contribution d'un autre mode propre de vibration. Pour ce faire, les énergies possibles sont calculées de la même manière que précédemment, sauf qu'au lieu d'effectuer le calcul de 0 à E_{\max} , il est effectué avec une origine à $E_{0,0}$, puis une origine à $E_{1,0}$ et ainsi de suite en prenant à chaque fois pour origine les E_i calculés à l'étape précédente (figure 95).

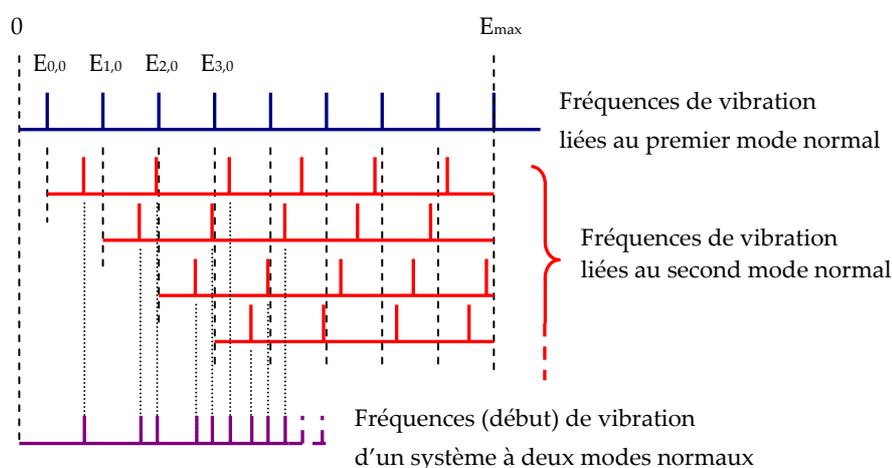


figure 95 : schéma de construction du calcul numérique de la densité de niveaux vibrationnels

L'ensemble des fréquences obtenues (en violet sur la figure 95) sert de nouvelle base pour l'ajout d'un troisième mode normal de vibration. Une fois le système à trois modes normaux de vibration établi, il sert de base à un quatrième mode et ainsi de suite pour les N modes normaux de vibration.

- L'origine (0 cm^{-1}) se décale ensuite pour coïncider avec le niveau vibrationnel de plus basse énergie (il s'agit en fait d'un niveau sans vibration) qui se trouve être la demi-somme des E_i , énergies fondamentales des modes normaux de vibration.
- Lorsque tous les modes normaux de vibration ont été placés selon le protocole ci-dessus, les fréquences (ou énergies) des modes de vibration sont alors connues et si l'on compte leurs nombres dans un intervalle d'énergie dE centré en E , on obtient ainsi la valeur de $\rho(E)dE$ et donc la valeur de $\rho(E)$.
- Afin de calculer les densités de niveaux des molécules, il est possible de faire ce calcul par des produits de convolutions, rapides à réaliser sous n'importe quel logiciel de calcul numérique. Ainsi, avec les moyens de calculs actuels, le calcul de densité de niveaux des aromatiques de l'étude (environ 50 modes propres de vibration) se fait en moins d'une minute, pour des fréquences de vibration allant jusqu'à 35000 cm^{-1} .

Pour que ce calcul soit réalisable, la condition sine qua non est de connaître les fréquences fondamentales des modes de vibration de la molécule considérée. Au chapitre 1, sont données les densités de niveaux calculées sur les molécules de l'étude dont on connaît ces fréquences fondamentales.

B.2.Fréquences fondamentales connues des modes de vibration

B.2.1.L'état S_0 du 1,2,4-triméthylbenzène

Le 1,2,4-triméthylbenzène (C_9H_{12}) possède 21 atomes et donc $3 \times 21 - 6 = 57$ modes normaux de vibrations. Les modes de vibrations du niveau fondamental de tous les méthylbenzènes ont été calculées et mesurées par [Draeger 84]. Pour le 1,2,4-triméthylbenzène, la liste des modes de vibration du fondamental S_0 est donnée dans le tableau 14.

Remarque : ces fréquences de vibration sont données par ordre croissant, mais [Draeger 84] donne aussi les symétries de ces modes. Cependant, dans le contexte présent, seules nous intéressent les fréquences de vibration pour réaliser le calcul de $\rho(E)$.

N°	E _N (cm ⁻¹)	N°	E _N (cm ⁻¹)	N°	E _N (cm ⁻¹)
1	15	20	968	39	1454
2	126	21	983	40	1459
3	157	22	991	41	1459
4	157	23	1023	42	1459
5	194	24	1023	43	1505
6	237	25	1044	44	1586
7	281	26	1044	45	1618
8	311	27	1121	46	2921
9	436	28	1156	47	2921
10	439	29	1212	48	2921
11	470	30	1238	49	2938
12	536	31	1266	50	2938
13	552	32	1289	51	2938
14	702	33	1386	52	2938
15	717	34	1386	53	2938
16	742	35	1404	54	2938
17	806	36	1442	55	3047
18	872	37	1454	56	3047
19	919	38	1454	57	3057

tableau 14: fréquences des modes normaux de vibration de S₀ du 1,2,4-triméthylbenzène

B.2.2.L'état S₀ du naphthalène

Les 48 modes de vibrations de l'état S₀ du naphthalène, donnés dans le tableau 15, sont issus de [Beck 80-a].

Comme dans le cas du 1,2,4-triméthylbenzène, les symétries de ces modes de vibrations sont données par [Beck 80-a]. Ces symétries peuvent être exploitables pour déterminer les bandes vibroniques couplées qui marquent le spectre de fluorescence de manière significative.

N°	E _N (cm ⁻¹)	N°	E _N (cm ⁻¹)	N°	E _N (cm ⁻¹)
1	176	17	875	33	1379
2	207	18	936	34	1389
3	362	19	945	35	1436
4	392	20	955	36	1460
5	500	21	970	37	1509
6	506	22	980	38	1579
7	512	23	1008	39	1595
8	581	24	1025	40	1624
9	618	25	1125	41	3025
10	715	26	1144	42	3029
11	763	27	1144	43	3029
12	778	28	1168	44	3055
13	780	29	1209	45	3055
14	784	30	1240	46	3055
15	810	31	1265	47	3056
16	841	32	1361	48	3056

tableau 15 : fréquences des modes normaux de vibration de l'état S₀ du naphthalène

B.2.3.L'état S₁ du naphthalène

Le même auteur ayant référencé l'état S₀ ([Beck 80-a]) fournit les modes de vibration de l'état S₁ (premier singulet excité) du naphthalène.

On remarque que ces fréquences de vibration (tableau 16) sont systématiquement plus faibles que dans l'état S₀. Cela justifie (cf. chapitre 1) le décalage vers le rouge de la fluorescence par rapport au spectre d'absorption.

Les fréquences des modes de vibration des autres molécules, ou des autres états de ces molécules, n'étant pas référencées, ils ne pourront être exploités.

N°	E _N (cm ⁻¹)	N°	E _N (cm ⁻¹)	N°	E _N (cm ⁻¹)
1	141	17	700	33	1166
2	155	18	700	34	1196
3	294	19	708	35	1276
4	326	20	764	36	1376
5	350	21	776	37	1388
6	382	22	844	38	1432
7	435	23	882	39	1495
8	435	24	885	40	1543
9	494	25	903	41	2291
10	501	26	910	42	2423
11	588	27	967	43	2423
12	624	28	972	44	2444
13	643	29	984	45	2445
14	648	30	1056	46	2445
15	655	31	1143	47	2597
16	661	32	1157	48	2722

tableau 16 : fréquences des modes normaux de vibration de l'état S₁ du naphthalène

C. Lois de fluorescence des molécules di-aromatiques

Dans cette annexe, sont données les expressions numériques des lois de fluorescence des di-aromatiques décrites de manière générale au chapitre 3.

C.1. Le naphthalène

$$\left\{ \begin{array}{l} A_0 = (-0,93.10^{-3} T + 1,31) \times \left(1 + \alpha_0 \frac{x}{1 + x/x_{0,0}} \right)^{-1} \\ A_1 = (4,89.10^{-5} T + 0,056) \times \left(1 + \alpha_1 \frac{x}{1 + x/x_{0,1}} \right)^{-1} \\ A_2 = (3,26.10^{-6} T^2 - 5,39.10^{-3} T + 2,292) \times \left(1 + \alpha_2 \frac{x}{1 + x/x_{0,2}} \right)^{-1} \\ A_3 = (0,37) \times \left(1 + \alpha_3 \frac{x}{1 + x/x_{0,3}} \right)^{-1} \\ A_4 = (-5,925.10^{-6} T^2 + 4,93.10^{-3} T + 0,29) \times \left(1 + \alpha_4 \frac{x}{1 + x/x_{0,4}} \right)^{-1} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_0 = 57,1 + 72,9 e^{\frac{T-441}{50,65}} \\ x_{0,0} = 0,0535 + 4,39.10^{-4} T \\ \alpha_1 = 1238,5 - 2,79 T + 0,00161 T^2 \\ x_{0,1} = 0,5 \\ \alpha_2 = 1089,5 - 2,38 T + 0,00133 T^2 \\ x_{0,2} = 0,5 \\ \alpha_3 = 1362,5 - 3,52 T + 0,00242 T^2 \\ x_{0,3} = 0,35 \\ \alpha_4 = 534,7 - 0,709 T \\ x_{0,4} = 0,35 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} w_0 = (0,0348 T + 23,5) \frac{1 + 18x}{1 + 15x} \\ w_1 = (0,0119 T + 0,071) \frac{1 + 18x}{1 + 15x} \\ w_2 = 7,8 \frac{1 + 18x}{1 + 15x} \\ w_3 = (0,0215 T - 0,504) \frac{1 + 18x}{1 + 15x} \\ w_4 = 27,4 \frac{1 + 18x}{1 + (23,9 - 0,0132 T) x} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_0 = (13,9.10^{-3} T + 337,8) + 1,1(1 - e^{-10x}) \\ \lambda_1 = (15,18.10^{-3} T + 305,78) + 3,3(1 - e^{-14x}) \\ \lambda_2 = (10,39.10^{-3} T + 318,53) + 3,0(1 - e^{-14x}) \\ \lambda_3 = 334,1 + 1,1(1 - e^{-14x}) \\ \lambda_4 = (0,182.10^{-3} T^2 - 0,154 T + 371,48) + 1,1(1 - e^{-14x}) \end{array} \right.$$

C.2. Le 1-méthylnaphtalène

$$\begin{cases}
 A_0 = \left(-0,93.10^{-3} (T - 445) + 1,1\right) \times \left(1 + \alpha_0 \frac{x}{1 + x/x_{0,0}}\right)^{-1} & \begin{cases} \alpha_0 = 63,49 + 53,51 e^{-\frac{T-441}{63,04}} \\ x_{0,0} = 0,01905 + 8,53.10^{-4} T \end{cases} \\
 A_1 = \left(-0,21.10^{-3} (T - 445) + 0,08\right) \times \left(1 + \alpha_1 \frac{x}{1 + x/x_{0,1}}\right)^{-1} & \begin{cases} \alpha_1 = 674,4 - 1,427 T + 7,20.10^{-4} T^2 \\ x_{0,1} = 0,2 \end{cases} \\
 A_2 = \left(-0,212 + 0,594 e^{-\frac{T-445}{306,92}}\right) \times \left(1 + \alpha_2 \frac{x}{1 + x/x_{0,2}}\right)^{-1} & \begin{cases} \alpha_2 = 1088,3 - 2,539 T + 0,00153 T^2 \\ x_{0,2} = 0,45 \end{cases} \\
 A_3 = \left(0,015 + 0,424 e^{-\frac{T-445}{314,44}}\right) \times \left(1 + \alpha_3 \frac{x}{1 + x/x_{0,3}}\right)^{-1} & \begin{cases} \alpha_3 = 921,5 - 1,88 T + 9,14.10^{-4} T^2 \\ x_{0,3} = 0,45 \end{cases} \\
 A_4 = \left(-1,63.10^{-3} (T - 445) + 0,764\right) \times \left(1 + \alpha_4 \frac{x}{1 + x/x_{0,4}}\right)^{-1} & \begin{cases} \alpha_4 = -66,36 + 326,37 e^{-\frac{T-445}{244,5}} \\ x_{0,4} = 0,12 \end{cases} \\
 \\
 \begin{cases} w_0 = (0,0348 T + 23,5) \frac{1 + 20x}{1 + 16x} \\ w_1 = (8,93.10^{-3} (T - 445) + 5) \frac{1 + 200x}{1 + 160x} \\ w_2 = (2,23.10^{-3} (T - 445) + 7,5) \frac{1 + 25x}{1 + 19x} \\ w_3 = (8,93.10^{-3} (T - 445) + 11) \\ w_4 = (17,85.10^{-3} (T - 445) + 27) \end{cases} & \begin{cases} \lambda_0 = 347 \\ \lambda_1 = 316 + 7,14.10^{-3} (T - 445) + 2,0(1 - e^{-22x}) \\ \lambda_2 = 325 + 6,02.10^{-3} (T - 445) + 2,6(1 - e^{-22x}) \\ \lambda_3 = 335,1 \\ \lambda_4 = 341 + 0,03 (T - 445) + 4,3(1 - e^{-11x}) \end{cases}
 \end{cases}$$

C.3. Le 1,3-diméthylnaphtalène

$$\begin{cases}
 A_0 = \left(-2,80.10^{-3} (T - 445) + 1,6\right) \times \left(1 + \alpha_0 \frac{x}{1 + x/x_{0,0}}\right)^{-1} & \begin{cases} \alpha_0 = 38,2 + 136,8 e^{-\frac{T-446}{174,3}} \\ x_{0,0} = -0,17 + 8,97.10^{-4} T \end{cases} \\
 A_1 = \left(-0,20.10^{-3} (T - 445) + 0,14\right) \times (1 + \alpha_1 x)^{-1} & \begin{cases} \alpha_1 = 577,1 - 0,74 T \end{cases} \\
 A_2 = \left(-0,81 + 1,718 e^{-\frac{T-445}{326}}\right) \times (1 + \alpha_2 x)^{-1} & \begin{cases} \alpha_2 = 845,4 - 1,18 T \end{cases} \\
 A_3 = \left(-2,87.10^{-3} (T - 445) + 3,80\right) \times (1 + \alpha_3 x)^{-1} & \begin{cases} \alpha_3 = -41,7 + 361,7 e^{-\frac{T-445}{189,0}} \end{cases} \\
 A_4 = \left(-5,32.10^{-3} (T - 445) + 6,89\right) \times \left(1 + \alpha_4 \frac{x}{1 + x/x_{0,4}}\right)^{-1} & \begin{cases} \alpha_4 = 34,1 + 205,9 e^{-\frac{T-445}{95,9}} \\ x_{0,4} = 0,5 \end{cases}
 \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} w_0 = (3,48.10^{-3}(T - 445) + 43,5) \\ w_1 = (8,93.10^{-3}(T - 445) + 9,0) \\ w_2 = (2,23.10^{-3}(T - 445) + 9,0) \frac{1 + 20x}{1 + 17x} \\ w_3 = (20,0.10^{-3}(T - 445) + 11,0) \frac{1 + 20x}{1 + 17x} \\ w_4 = (17,85.10^{-3}(T - 445) + 25,0) \frac{1 + 20x}{1 + (5,13 + 0,0216 T) x} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_0 = 340,3 + 13,9.10^{-3} (T - 445) + 1,1(1 - e^{-10x}) \\ \lambda_1 = 323,5 + 7,1.10^{-3} (T - 445) + 1,0(1 - e^{-10x}) \\ \lambda_2 = 325,7 + 7,0.10^{-3} (T - 445) + 2,0(1 - e^{-20x}) \\ \lambda_3 = 336,3 + 1,0(1 - e^{-10x}) \\ \lambda_4 = 348 + 0,03 (T - 445) + 1,0(1 - e^{-10x}) \end{array} \right.$$

BIBLIOGRAPHIE

- [AGARD 97] AGARD 97, Impact Study on the Use of JET A Fuel in Military Aircraft During Operations in Europe. Report N° AGARD-R-801; ISBN-92-836-1049-0, 1997
- [Arnold 00] Arnold A., Bombach R., Hubschmid W., Inauen A., Käppeli Bi, Fuel-oil concentration in a gas turbine burner measured with laser-induced fluorescence. *Exp. in Fluids*, Vol. 29(5), pp. 468-477, 2000
- [Avouris 77] Avouris P., Gerlbart W.M., El-Sayed M.A., Nonradiative electronic relaxation under collision-free conditions. *Chem. Reviews*, Vol. 77 (6), pp. 793-833, 1977
- [Axelsson 95] Axelsson H., Eilard A., Emanuelsson A., Galle B., Edner H., Ragnarson P., Kloo H., Measurement of aromatic hydrocarbons with the DOAS technique. *Appl. Spectrosc.*, Vol. 49 (9), pp. 1254-1260, 1995
- [Barrow 51] Barrow M., McClellan A.L., The thermodynamic properties of naphthalene. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 73, pp. 573-575, 1951
- [Beck 80-a] Beck S.M., Hopkins J.B., Powers D.E., Smalley R.E., Jet cooled naphthalene I. Absorption spectra and line profiles. *J. Chem. Phys.*, Vol 73 (5), pp. 2019-2028, 1980
- [Beck 80-b] Beck S.M., Hopkins J.B., Powers D.E., Smalley R.E., Jet cooled naphthalene II. Single vibronic level fluorescence spectra. *J. Chem. Phys.*, Vol 74 (1), pp. 43-52, 1981
- [Behlen 81-a] Behlen F.M., Rice S.A., Intersystem crossing in cold isolated molecules of naphthalene. *J. Chem. Phys.*, Vol. 75 (12), pp. 5672-5684, 1981
- [Behlen 81-b] Behlen F.M., McDonald D.B., Sethuraman V., Rice S.A., Fluorescence spectroscopy of cold and warm naphthalene molecules : some nex vibrational assignments. *J. Chem. Phys.*, Vol. 75 (12), pp. 5685-5693, 1981
- [Benson 73] Benson R., Geacintov N.E., Quenching of excited triplets of aromatic hydrocarbons by molecular oxygen. *J. Chem. Phys.*, Vol. 59 (8), pp. 4428-4434, 1973

- [Berlman 71] Berlman I.B., Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. Academic Press, 1971
- [Billings 94] Billings T.P., Drallmeier J.A., A detailed assessment of the infrared extinction technique for hydrocarbon vapor measurements in a controlled two-phase flow. *Atom. and Sprays*, Vol 4, pp. 99-121, 1994
- [Birks 70] Birks J.B., Photophysics of aromatic molecules. Wiley-Interscience, London, 1970
- [Boutier 85] Boutier A., Philbert M., Surget J., Veret C., Visualisation et procédés optiques de mesure en aérodynamique. *Techniques de l'ingénieur*, Vol. 4 (1978) et Vol. 7 (1985)
- [Brandt 98] Brandt M., Rachner M., Schmitz G., an experimental and numerical study of kerosine spray evaporation in a premix duct for gas turbine combustors at high pressure. *Comb. Sci. & Tech.*, Vol. 138, pp. 313-348, 1998
- [Bresson 00] Bresson A., Techniques d'imagerie quantitatives: fluorescence induite par laser appliquée aux écoulements et aux combustions. Thèse de Doctorat, University Paris XI, 2000
- [Breuer 72] Breuer G.M., Lee E.K.C., *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 14, pp. 407-, 1972
- [Brewer 71] Brewer T., Oxygen quenching of the aromatic excited singlet state. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 93 (3), pp. 775-776, 1971
- [Brown 74] Brown R.G., Phillips D., Quenching of the first excited singlet state of substituted benzenes by molecular oxygen. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, Vol. 70, pp. 630-636, 1974
- [Bumgarner 82] Bumgarner L.S., Schuh M.D., Thomas M.P., Mechanism for quenching of triplet-state alkylbenzenes by O₂ in the vapor phase. *J. Chem. Phys.*, Vol. 86 (20), pp. 4029-4033, 1982
- [Candel 98] Candel S., Herding G., Synder R., Scoufflaire P., Rolon C., Vingert L., Habiballah M., Grisch F., Péalat M., Bouchardy P., Stepowski D., Cessou A., Colin P., Experimental investigation of shear coaxial cryogenic jet flames. *J. Prop. Power*, Vol. 14, pp.826-, 1998
- [Carter 98] Carter C.D., Donbar J.M., Driscoll J.F., Simultaneous CH planar laser-induced fluorescence and particule imaging velocimetry in turbulent nonpremixed flames. *Applied Phys. B*, Vol 66, pp. 129-, 1998
- [Castanet 02] Castanet G., Lavieille P., Lemoine F., Lebouché M., Atthasit A., Biscos Y., Lavergne G., Energetic budget on an evaporating monodisperse droplet stream using combined optical methods: Evaluation of the convective heat transfer. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, Volume 45 (25), pp. 5053-5067, 2002

- [Ciajolo 01] A. Ciajolo, A. Tregrossi, R. Barbella, R. Ragucci, B. Apicella and M. de Joannon, The relation between ultraviolet-excited fluorescence spectroscopy and aromatic species formed in rich laminar ethylene flames. *Comb. and Flame*, Vol. 125, Issue 4, pp. 1225-1229, 2001
- [Clar 64] Clar E., *Polycyclic Hydrocarbons*. Academic Press, London, N.Y.; Springer-Verlag, Berlin, 1964
- [CRC 83] CRC 83, *Handbook of Aviation Fuel Properties*. Coordinating Research Council Atlanta, Report N° 53, 1983
- [DEF 02] DEF 02, Turbine fuel, aviation kerosine type, containing fuel system icing inhibitor. NATO Code: F-34, Joint Service Designation : AVTUR / FSII, Ministry of Defence Defence Standard 91-87 (4), 2002
- [Deinum 73] Deinum T., Werkhoven C.J., Langelaar J., Rettschnick R.P.H., Van Voost J.D.W., *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 19, pp. 29-, 1973
- [Donghee 02] Donghee H., Steeper R.R., examination of iso-octane/ketone mixtures for quantitative LIF measurements in DISI engine, SAE paper SP-1693, No 2002-01-0837, 2002
- [Draeger 84] Draeger J.A., The methylbenzenes – I. Vapor-phase vibrational fundamentals, internal rotations and a modified valence force field. *Spectrochim. Acta*, Vol. 41A (4), pp. 607-627, 1985
- [Druet 81] Druet S., Taran J-P., CARS spectroscopy, *Prog. Quant. Electr.*, Vol 7, pp. 1-72, 1981
- [Eckbreth 88] Eckbreth A.C., *laser diagnostic for combustion temperature and species*. Abacus Press, Turnbridge Wells, 1988
- [Edwards 01] Edwards T., Maurice L. Q., surrogate mixtures to represent complex aviation and rocket fuels. *J. of Prop. and Power*, Vol 17 (2), pp. 461-466, 2001
- [Einecke 00] Einecke S., Schultz C., Sick V., Measurement of temperature, fuel concentration and equivalence ratio fields using tracer LIF in IC engine combustion. *Appl. Phys. B*, Vol 71(5), pp. 717-723, 2000
- [Etzkorn 99] Etzkorn T., Klotz B., Sørensen S., Patroescu I.V., Barnes I., Becker K.H., Platt U., Gas-phase absorption cross section of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges. *Atmos. Env.*, Vol. 33, pp. 525-540, 1999
- [Franck 99] Franck J.H., Kalt P.A., Bilger R.W., Measurement of conditional velocities in turbulent premixed flames by simultaneous OH PLIF and PIV. *Comb. and Flame*, Vol 116, pp. 220-, 1999

- [FTR 00] FTR 00, Aviation Fuels Technical Reviews (FTR-3), Chevron Products Company, 2000
- [Fujimoto 02] Fujimoto H., Choi D., Shima Y., Senda J., Two-dimensional imaging of fuel-vapour concentration by use of LIEF technique during mixture formation process in a DI diesel engine. *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 13, pp. 391-400, 2002
- [Gattermann 77] Gattermann H., Stockburger M., Two-photon and multi-photon excitation of naphthalene in the vapor phase, studied by excitation and fluorescence spectra. *Chem. Phys.*, Vol. 24, pp. 327-332, 1977
- [Grisch 01] Grisch F., Bresson A., *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.2, Série IV, 1037 (2001)
- [Guéret 90] Guéret C., Cathonnet M., Boettner J.-C., Gaillard F., Experimental study and modelling of kerosene oxidation in a jet-stirred flow reactor, 23rd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 211-216, 1990
- [Hanson 86] Hanson R.K. Combustion diagnostics: Planar imaging techniques. The twenty first Symposium (international) on combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, pp.1677-1691, 1986
- [Harding 98] Harding S.C., Greenhalgh D.A., Fuel-air mixing and combustion in an optical, lean, premixed, prevaporized gas turbine. *Int. Gas. Turb. and Aero. Eng. Cong and exhib.*, Stockholm, 1998
- [Hermine 94] Hermine P., Etude de molécules aromatiques polycycliques en jet supersonique par fluorescence induite par laser et applications astrophysiques. Thèse de Doctorat, Université Paris XI, 1994
- [Herzberg 66] Herzberg G., *Molecular spectra and molecular structure. I. spectra of diatomic molecules.* D. Van Nostrand company, Inc, Princeton – New Jersey, 1966
- [Hicks 00] Hicks Y.R., Locke R.J., Anderson R.C., Optical measurement and visualization in high-Pressure, high-Temperature, aviation gas turbine combustors. NASA/TM-2000-210377, 2000
- [Hicks 97] Hicks Y.R., Locke R.J., Anderson R.C., Zaller M., Schock H.J., Imaging fluorescent combustion species in gas turbine flame tubes: on complexities in real systems. AIAA Paper N° 97-2837, 1997
- [Hindle 99] Hindle F., McCann H., Optical fluorescence auto-projection tomography: A novel modality. *Proc. of 1st W. Cong. on Ind. Process Tomography*, Buxton, Greater Manchester, pp. 530-537, 1999
- [Hollas 71] Hollas J.M., Thakur S.N. *Mol. Phys.*, Vol. 22, pp. 203-, 1971
- [Hsieh 74] Hsieh J.C., Huang C.S., Lim E.C., *J. Chem. Phys.*, Vol. 60, pp. 4345-, 1974

- [Kim J-U. 01] Kim J.U., Hong B., Quantitative vapour-liquid visualization using laser-induced exciplex fluorescence. *J. Opt. A : Pure Appli. Opt*, Vol. 3, pp. 338-345, 2001
- [Kim T. 02] Kim T., Beckman M.S., Farell P.V., Ghandhi J.B., Evaporating spray concentration measurements from small and medium bore diesel injectors. SAE Papers No. 2002-01-0219, 2002
- [Kirk 78] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Volume 3, NY John Wiley and Sons, 1978
- [Knapp 96] Knapp M., Luczak A., Beushausen V., Hentschel W., Andresen P., Vapor/liquid visualization with laser-induced exciplex fluorescence in an SI-engine for different fuel injection timings, SAE Technical Papers No. 961122, 1996
- [Kohse 02] Kohse-Höinghaus K., Jeffries J.B. (ed.). *Applied combustion diagnostics*, Taylor & Francis, 2002
- [Labrunie 99] Labrunie L., Fradin C., Grisch F., Temperature measurement by spontaneous Raman scattering in a transonic compressor. XIV ISABE, 15th Int. Symp. on Airbreathing Engine, Florence, 1999
- [Lefebvre 99] Lefebvre A.H., *Gas Turbine Combustion*. 2nd Edition, Taylor & Francis, Philadelphia, 1999
- [Locke 99] Locke R.J., Zaller M., Hicks Y.R., Anderson R.C., Non-intrusive laser-induced imaging for speciation and patternation in high pressure gas turbine combustors. NASA/TM-1999-209395, 1999
- [Löfström 96] Löfström C., Kaaling H., and Aldén M., Visualization of fuel distributions in premixed ducts in a low-emission gas turbine combustor using laser techniques. 26th Symp. (Int.) on Combustion, pp. 2787-2793, 1996
- [Loubignac 01] Loubignac E., Attal-Trétout B., Le Boiteux S. and Kozlov D., Two-color non-linear spectroscopy: application to NO₂. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, Vol. 2 (7), pp. 1013-1027, 2001
- [Lubman 80] Lubman D.M., Naaman R., Zare R.N., Multiphoton ionization of azulene and naphthalene. *J. Chem. Phys*, Vol. 72 (5), pp. 3034-3040, 1980
- [McClellan 69] McClellan A.L., Pimentel G.C., Vibrational assignment and thermodynamic properties of naphthalene. *J. Chem. Phys*, Vol. 23 (2), pp. 245-248, 1955
- [Melton 84] Melton L.A., Verdieck J.F., Vapor/liquid visualization in fuel sprays. XXth Symp. (Int.) on Comb., 1984

- [Melton 88] Melton L.A., Quantitative use of exciplex-based vapor/liquid visualization systems (a users manual). Final Report Army Research Office Contract DAAL 03-86-K-008, 1988
- [Montgomery 02] Montgomery C.J., Cannon S.M., Mawid M.A., Sekar B., Reduced chemical kinetic mechanism for JP-8 combustion. AIAA 2002-0336, 2002
- [Nyholm 94] Nyholm K., Fritzon R., Aldèn M., Single-pulse two-dimensional temperature imaging in flames by degenerate four wave mixing and polarization spectroscopy. *Applied Physics B*, Vol. 59, pp 37-43, 1994
- [Nyholm 95] Nyholm K., Nonlinear laser techniques for combustion diagnostics. PhD Thesis, Helsinki University of Technology, 1995
- [Ohta 82] Ohta N., Baba H., Vibronic-level dependance of radiative and non-radiative processes in naphthalene vapor. *J. Chem. Phys*, Vol. 76 (4), pp. 1654-1663, 1982
- [Orain 04] Orain M., Mercier X., Grisch F., Soumis à *Comb. Sci. & Tech.* (2004)
- [Orlandi 73] Orlandi G., Siebrand W., *J. Chem. Phys*, Vol. 58, pp. 4513-, 1973
- [Ossler 01-a] Ossler F., Metz T., Aldèn M., Picosecond laser-induced fluorescence from gaz-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. I. Cell measurements. *Appl. Phys. B*, Vol. 72, pp. 465-478, 2001
- [Ossler 01-b] Ossler F., Metz T., Aldèn M., Picosecond laser-induced fluorescence from gaz-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. I. Flame-seeding measurements. *Appl. Phys. B*, Vol. 72, pp. 479-489, 2001
- [Parmenter 69] Parmenter C.S., Rau J.D., Fluorescence quenching in aromatic hydrocarbons by oxygen. *J. Chem. Phys.*, Vol. 51 (5), pp. 2242-2246, 1969
- [Peterson 85] D. L. Peterson and F. E. Lytle N. M. Laurendeau, Determination of mixed polynuclear aromatic hydrocarbons in the vapor phase by laser-induced fluorescence spectrometry. *Anal. Ch. Acta*, Vol. 174, pp. 133-139, 1985
- [Price 59] Price W.C., Bralsford R., Harris P.V., Ridley R.G., *Spectrochim. Acta*, Vol. 14, pp. 45-, 1959
- [Reif 94] Reif F., *Fundamentals of statistical and thermal physics*, Mc Graw Hill, 1984
- [Reylé 00] Reylé C., Bréchnignac P., Fluorescence of jet-cooled naphthalene : emission spectra, lifetimes and quantum yields. *Eur. Phys. J. D*, Vol. 8, pp. 205-210, 2000

- [Shan 93] Shan J., Suto M., Lee L.C., IR fluorescence yields from UV excitation of nitric acid, benzene, naphthalene and 1-méthyl-naphtalène derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, Vol. 74, pp. 1-6, 1993
- [Smith 82] Smith G.J., Enhanced intersystem crossing in the oxygen quenching of aromatic hydrocarbon triplet states with high energies. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, Vol. 78, pp. 769-773, 1982
- [Sochet 01] Sochet I., Faubert F., Gillard P., Combustion et explosion du kérosène : état de l'art, *Combustion* 1(4), 2001, pp. 229-254
- [Stockburger 75-a] Stockburger M., Gattermann H., Klusmann W., Spectroscopic studies on naphthalene in vapor phase I. Fluorescence spectra from single vibronic levels. *J. Chem. Phys.*, Vol. 63 (10), pp. 4519-4528, 1975
- [Stockburger 75-b] Stockburger M., Gattermann H., Klusmann W., Spectroscopic studies on naphthalene in vapor phase II. Fluorescence quantum yields from single vibronic levels in the first excited singlet state-behavior of higher excited singlet states. *J. Chem. Phys.*, Vol. 63 (10), pp. 4529-4540, 1975
- [Suto 92] Suto M., Wang X., Shan J., Lee L.C., Quantitative photoabsorption and fluorescence spectroscopy of benzene, naphthalene, and some derivatives at 106-295 nm. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 48 (1), pp. 79-89, 1992
- [Suzuki 93] Suzuki M., Nishida K., Hiroyasu H., Simultaneous concentration measurement of vapor and liquid in evaporating diesel spray. *SAE Paper No 930863*, 1993
- [Usui 92] Usui Y., Shimizu N., Mori S., Mechanism on the efficient formation of singlet oxygen by energy transfer from excited singlet and triplet states of aromatic hydrocarbons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 65, pp. 897-902, 1992
- [Van Camp 84] Van Camp C.E., Van Damme P.S., Froment G.F., Thermal cracking of kerosene, *Ind. Chem. Process. Des. De*, Vol 23, pp. 155-162, 1984
- [Zhang 00] Zhang Y., Yoshizaki T., Nishida K., Imaging of droplets and vapor distributions in a diesel fuel spray by means of a laser absorption-scattering technique. *Appl. Opt.*, Vol. 39 (33), pp. 6221-6229, 2000
- [Zhao 98] Zhao H. and Ladommatos N., Optical diagnostic for in-cylinder mixture formation measurement in IC engines. *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol 24, pp. 297-336, 1998