



HAL
open science

Développement de la Technique de Spectroscopie d’Absorption UV, pour l’Etude de l’Emission de NO dans la Chambre de Combustion d’un Moteur à Allumage Commandé

Houcem Trad

► **To cite this version:**

Houcem Trad. Développement de la Technique de Spectroscopie d’Absorption UV, pour l’Etude de l’Emission de NO dans la Chambre de Combustion d’un Moteur à Allumage Commandé. Energie électrique. Université d’Orléans, 2004. Français. NNT: . tel-00108142

HAL Id: tel-00108142

<https://theses.hal.science/tel-00108142>

Submitted on 19 Oct 2006

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.



THÈSE

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU TITRE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

Spécialité : Mécanique des Fluides, Energétique, Thermique, Combustion

Par

Houcem TRAD

**Développement de la Technique de Spectroscopie
d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la
Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé**

*Soutenue le 20 décembre 2004, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans, devant la Commission
d'Examen composée de :*

| | | |
|--------------|--|-----------------------|
| P. Desgroux | <i>Chargée de recherche CNRS (Université de Lille 1)</i> | <i>Rapportrice</i> |
| J. C. Rolón | <i>Professeur (Ecole Centrale de Paris)</i> | <i>Rapporteur</i> |
| P. Dagault | <i>Directeur de recherche CNRS (Orléans)</i> | <i>Membre du jury</i> |
| M. Bellenoue | <i>Professeur (Université d'Orléans)</i> | <i>Membre du jury</i> |
| G. Bruneaux | <i>Directeur de recherche (Institut Français du Pétrole)</i> | <i>Membre du jury</i> |
| C. Rousselle | <i>Maître de Conférences (Université d'Orléans)</i> | <i>Membre du jury</i> |

Remerciements

Ce travail a été élaboré au sein du Laboratoire de Mécanique et Energétique de Polytech'Orléans (Université d'Orléans). A cette occasion, je tiens à remercier Monsieur Serge Burnel (ancien directeur du laboratoire et mon ex-directeur de thèse) pour m'avoir accueilli dans son équipe, et donc permis la réalisation de cette étude.

Mes remerciements vont à tous les membres du jury, qui ont accepté et pris le soin de juger mon travail de thèse, et tout particulièrement à Madame Pascale Desgroux et au Professeur Juan Carlos Rolón, rapporteurs de ce travail, qui l'ont enrichi avec leurs commentaires et critiques largement constructives.

Je remercie encore une fois Madame Pascale Desgroux (PC2A – Université Lille 1) pour toute l'aide précieuse qu'elle a su me communiquer pour la compréhension des bases quantiques nécessaires aux calculs des spectres d'absorption, ainsi que pour ses commentaires et recommandations concernant mon premier papier.

Je remercie aussi vivement Monsieur Mahmoud Idir (Polytech'Orléans) pour son extrême gentillesse et disponibilité pour m'initier aux principes de la spectroscopie et son application dans le cadre de cette étude. Je n'oublie pas également de remercier Monsieur Dunpin Houng (GREMI – CNRS Orléans) pour ses encouragements incessants et son aide très appréciable.

Merci à Guy Coudrat qui s'est toujours montré serviable en m'aidant tant dans la conception que dans la fabrication de certains éléments de cette étude expérimentale.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance auprès de Marc Bellenoue pour la confiance dont il m'a honoré en acceptant de m'aider pendant les derniers mois de ma thèse. Ses conseils, ses encouragements, sa disponibilité et surtout ses qualités humaines et son bon sens m'ont été d'une aide inappréciable pour arriver à finir ce travail.

Je n'oublierais jamais le soutien incessant de Pascal Higelin depuis le début de cette thèse. Mes entretiens très enrichissants avec lui, jusqu'à des heures très tardives du soir, m'ont permis d'acquérir une sùre maturité scientifique dans le raisonnement et la prise de recul quant à la résolution de problèmes aussi bien techniques que humains.

Merci à Professeur Sassi (ENIT – Tunisie) qui m'a soutenu malgré la distance. Ses recommandations et son soutien m'ont été d'une grande aide et utilité durant les congrès auxquels j'ai pu participé, ainsi que pour le déroulement de ma thèse.

Je dois également mes remerciements à Madame Christine Rousselle qui a accepté de me prendre en thèse et de suivre cette étude, ainsi qu'à Bruno Moreau qui m'a beaucoup aidé aux bancs moteurs.

Finalement, je n'oublierais jamais cette bande de Tunisiens complètement barges et senfoutistes avec qui j'ai passé les meilleurs moments de ma thèse. Je vous dis tout simplement merci, particulièrement à mes deux chers amis Nabil et Fakhri.

Seuls les plus motivés gagnent à la fin.

إلى أمِّي و أبي رغم كلِّ شيء

Objectifs de l'Etude

Depuis une trentaine d'années, les efforts ne cessent d'être élaborés dans le but de faire face à la propagation de la pollution atmosphérique générée par la combustion et l'ampleur qu'elle prenait vis à vis de l'avenir de la terre. Ainsi, les convictions des écologistes se sont associées avec les preuves scientifiques pour créer les sommets de la terre, ayant pour objectif de rassembler tous les acteurs du monde entier : Les pollueurs et ceux qui subissent la pollution afin de trouver des terrains d'entente concernant la limitation et la réglementation de la pollution de l'environnement.

Bien avant la naissance de ces sommets de la terre, des normes antipollution ont apparues aux USA puis en Europe, contraignant les constructeurs automobiles à réduire leurs émissions en polluant et leur consommation en carburant. Ces normes, de plus en plus draconienne, obligent les chercheurs à trouver des solutions alternatives afin d'optimiser le fonctionnement du moteur en général et la combustion en particulier.

Ainsi, les recherches liées aux émissions des polluants par la combustion dans un moteur à combustion interne (CO_2 , HCl, NO_x) se sont multipliées. De nouvelles techniques de mesure in-situ (dans la chambre de combustion) ont alors été développées dans le but de mieux appréhender la combustion et l'optimiser.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail. Il a pour but d'étudier la possibilité d'appliquer la spectroscopie d'absorption UV pour détecter la molécule de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé.

Bien que les multiples travaux réalisés à ce jour en matière de détection de NO, notamment en utilisant la fluorescence induite par laser, fournissent des champs de concentration d'une résolution spatiale remarquable, ils ne permettent pas d'accéder à l'évolution de cette concentration au cours d'un même cycle moteur. Ainsi, l'objectif ultime de cette étude se résume à réaliser des suivis temporels de la concentration de monoxyde d'azote dans la chambre de combustion, malgré la multitude d'écueils qui s'annoncent dès le départ à cause des conditions thermodynamiques difficiles (hautes températures, hautes pressions et inhomogénéités) caractérisant la chambre de combustion d'un moteur à combustion interne.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Partie 1 : Introduction | 1 |
| Nomenclature | 3 |
| Chapitre 1. Contexte de l'Etude | 5 |
| 1.1. Combustion et moteurs à combustion interne | 7 |
| 1.2. Pollution et politique | 7 |
| 1.3. Apparition des normes anti-pollution | 8 |
| 1.4. Réaction des constructeurs automobiles | 9 |
| 1.5. Que faire pour mieux agir ? | 11 |
| 1.6. Conclusion | 14 |
| Chapitre 2. Mécanismes de Formation de NO | 19 |
| 2.1. Mécanisme de Zeldovich (ou thermique) | 21 |
| 2.1.1. Description | 21 |
| 2.1.2. Evolution temporelle de NO | 21 |
| 2.2. Mécanisme du NO précoce | 23 |
| 2.3. Le NO du combustible | 24 |
| 2.4. le NO formé via N ₂ O | 25 |
| 2.5. Conclusions | 26 |
| Chapitre 3. Spectroscopie d'absorption UV : Fondements théoriques et Application | 29 |
| 3.1. Fondements théoriques | 31 |
| 3.1.1. La loi de Beer-Lambert | 31 |
| 3.1.2. Mesure des spectres d'absorption | 32 |
| 3.2. Absorption de la lumière par la molécule de NO | 33 |
| 3.3. Interférence des spectres | 36 |
| 3.3.1. Cas théorique d'une absorption continue constante | 36 |
| 3.3.2. Absorption par CO ₂ et O ₂ | 38 |
| 3.3.3. Absorption par H ₂ O | 44 |
| 3.3.4. Récapitulatif | 45 |
| 3.4. Déviation de la loi de Beer-Lambert | 46 |
| 3.4.1. Etude bibliographique | 46 |
| 3.4.2. Démonstration de la déviation de la loi de Beer-Lambert | 51 |
| 3.5. Conclusions | 54 |

Partie 2 : Mise en place de la technique de mesure de concentrations de NO par absorption

| | |
|---|-----|
| Nomenclature | 61 |
| Chapitre 1. Problématique expérimentale | 65 |
| 1.1. Dispositif expérimental | 67 |
| 1.2. Etalonnage spectral | 68 |
| 1.3. Etude du signal acquis | 70 |
| 1.3.1. Optimisation des paramètres d'acquisition | 70 |
| 1.3.2. Détermination de l'intensité du faisceau incident | 74 |
| 1.3.3. Lissage du spectre de la lumière transmise | 75 |
| 1.3.4. Sensibilité de la technique | 76 |
| 1.4. Le post-traitement | 78 |
| 1.5. Conclusions | 80 |
| Chapitre 2. Simulation des spectres d'absorption de NO | 83 |
| 2.1. Absorption de la lumière et spectres moléculaires | 87 |
| 2.1.1. Etats d'énergie discrets d'un atome | 87 |
| 2.1.2. Absorption et émission de la lumière par un atome | 87 |
| 2.1.3. Etats énergétique d'une molécule diatomique | 88 |
| 2.1.4. Spectres moléculaires | 88 |
| 2.2. Etats quantiques des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO | 89 |
| 2.2.1. L'état fondamental | 90 |
| 2.2.2. L'état excité | 91 |
| 2.2.3. Transitions moléculaires possibles | 92 |
| 2.2.4. Transitions impliquées dans le système de bandes γ | 92 |
| 2.3. Simulation des spectres d'absorption des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO | 93 |
| 2.3.1. Structure d'absorption | 93 |
| 2.3.2. Effets d'élargissement des raies | 101 |
| 2.3.3. Profil des raies d'absorption | 103 |
| 2.3.4. Interaction du spectre avec la fente d'entrée du spectromètre | 106 |
| 2.4. Nouvelle formulation pour la loi de Beer-Lambert | 108 |
| 2.4.1. Rappels | 108 |
| 2.4.2. Une forme modifiée pour la loi de Beer-Lambert | 110 |
| 2.4.3. Nouvelle formulation de la loi d'absorption | 111 |
| 2.5. Conclusions | 114 |
| Chapitre 3. Validation des calculs des spectres de NO dans les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ | 119 |
| 3.1. Validation à hautes pressions | 122 |
| 3.1.1. Dispositif expérimental | 122 |
| 3.1.2. Le mélange | 124 |
| 3.1.3. Comparaison des spectres calculés avec les spectres expérimentaux | 134 |

| | |
|---|-----|
| 3.2. Validation à hautes températures | 142 |
| 3.2.1. Dispositif expérimental | 142 |
| 3.2.2. Procédure de mélange | 144 |
| 3.2.3. Dissociation de NO | 144 |
| 3.2.4. Procédure de mesure | 145 |
| 3.2.5. Comparaison des spectres calculés avec les spectres expérimentaux | 146 |
| 3.3. Détermination de la concentration de NO | 149 |
| 3.4. Détermination de la température | 153 |
| 3.4.1. Principe de la détermination de la température | 154 |
| 3.4.2. Etude des bornes d'intégration | 155 |
| 3.5. Conclusions | 160 |
| | |
| Partie 3 : Applications Moteur | |
| | |
| Nomenclature | 167 |
| | |
| Chapitre 1. Détection de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé | 169 |
| 1.1. Dispositif expérimental | 171 |
| 1.1.1. Le moteur J4S | 171 |
| 1.1.2. Synchronisation des acquisitions | 173 |
| 1.2. Détection de NO dans la chambre de combustion | 173 |
| 1.2.1. Mesures d'absorption sans addition de NO | 174 |
| 1.2.2. Mesures d'absorption avec addition de NO | 178 |
| 1.2.3. Essais avec allumage d'un cycle sur n | 180 |
| 1.3. Conclusions | 184 |
| | |
| Chapitre 2. Mesures quantitatives de la concentration de NO et de la température dans la chambre de combustion | 187 |
| 2.1. Dispositif expérimental | 189 |
| 2.2. Intensité de la lumière acquise | 192 |
| 2.2.1. Lumière incidente | 192 |
| 2.2.2. Intensité de la lumière transmise | 194 |
| 2.3. Etude quantitative des mesures par absorption | 197 |
| 2.3.1. Mesures pendant la phase de compression | 197 |
| 2.3.2. Mesures pendant la phase de combustion | 205 |
| 2.3.3. Mesures après la fin de la combustion | 210 |
| 2.4. Conclusions | 212 |
| | |
| Conclusions & Perspectives | 215 |
| | |
| Annexes | 223 |
| | |
| Partie 1 | |
| Annexe 1.1. Spectres d'absorption infra-rouge de CO₂, H₂O, CO et CH₄ | 225 |

| | |
|---|-----|
| Partie 2 | |
| Annexe 2.1. Etats quantiques des molécules diatomiques | 227 |
| Annexe 2.2. Expressions de Reisel et al. Pour le calcul des énergies rotationnelles de l'état fondamental de NO | 237 |
| Annexe 2.3. A propos du calcul de la structure d'absorption du spectre de NO | 239 |
| Annexe 2.4. Synchronisation des mesures sur le tube à choc à l'aide d'une carte ampli-comparatrice | 243 |
| Annexe 2.5. Généralités sur le tube à choc | 245 |
| Annexe 2.6. Les instabilités NO / NO ₂ | 249 |
| Annexe 2.7. Traitement des spectres d'absorption instantanés par la transformée de Forrier rapide (FFT) | 251 |
| Partie 3 | |
| Annexe 3.1. Synchronisation des acquisitions des spectres avec celles des pressions sur le moteur optique | 255 |
| Annexe 3.2. Evolution de la longueur d'absorption en fonction de l'angle vilebrequin pendant la progression de la flamme | 257 |
| Papiers | 269 |
| Experimental study and calculations of nitric oxide absorption in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands for strong temperature conditions | 271 |
| Nitric oxide detection inside the cylinder of an SI engine by direct UV absorption spectroscopy | 286 |
| Résumé | 304 |
| Curriculum Vitae | 305 |
| Liste des Publications | 307 |

PARTIE 1

Introduction

Nomenclature

Espèces chimiques

| | |
|-------------------------------|---------------------|
| C ₂ | Dicarbone |
| C ₂ H ₄ | Ethylène |
| CH | Methylidyne |
| CH ₂ O | Formaldéhyde |
| CN | Cyanure |
| CO | Monoxyde de carbone |
| H ₂ | hydrogène |
| H ₂ O | Eau |
| HCl | Acide chlorhydrique |
| HCN | Acide hydrocyanique |
| N ₂ | Azote |
| N ₂ O | Protoxyde d'azote |
| N ₂ O ₃ | Trioxyde d'azote |
| NH | Imidogène |
| NH ₃ | Ammoniac |
| NO | Monoxyde d'azote |
| NO ₂ | Dioxyde d'azote |
| O ₂ | Oxygène |
| OH | Hydroxyde |

Lettres et symboles

| | |
|----------------|--|
| α | Coefficient d'extinction |
| β | Concentration |
| ε | Coefficient d'absorption molaire |
| γ | Bande d'absorption |
| σ | Section efficace d'absorption |
| C | Concentration (<i>molec·cm⁻³</i>) |
| c | Célérité de la lumière |
| c_e | Concentration (<i>mol·dm⁻³</i>) |
| I | Intensité de la lumière transmise |
| I ₀ | Intensité de la lumière incidente |
| k | Coefficient d'absorption |
| L | Longueur du chemin optique |

| | |
|----------------|---|
| n | Ordre du spectre |
| N | Nombre de traits sur le réseau |
| P | pression |
| R | Constante des gaz parfait (8.314 472 J/mol·K) |
| R ² | Coefficient de détermination d'une régression |
| S | Distribution ou densité d'énergie lumineuse |
| T | Température |
| t | Temps |
| T _i | Transmittance |
| V | variance |
| ν ₀ | Fréquence de la raie centrale |
| ν _i | Fréquence de commande du spectromètre |
| Δσ | Largeur à mi-hauteur |
| ΔS | Largeur spectrale du spectromètre |
| ΔW | Largeur spectrale de la lumière incidente |
| [] | Concentration |

Abréviations

| | |
|-----------------|--|
| CCD | Coupled charge detector |
| CEE | Communauté économique européenne |
| CL | Colonne totale : produit de la concentration de l'espèce absorbante par la longueur du chemin d'absorption |
| CRDS | Cavity ring down spectroscopy |
| E _a | Energie d'activation |
| F _{th} | Fonction de fente théorique |
| FIL | Fluorescence induite par laser |
| FWMH | <i>Full width at mid-height</i> |
| HC | Hydrocarbures |
| HCI | Hydrocarbures imbrûlés |
| N _{av} | Nombre d'Avogadro (6.022137·10 ²³ molec/mol) |
| obs | Observé(e) |
| ONU | Organisation des nations unies |
| ppm | Parties par million |
| UV | Ultraviolet |
| V _R | Vitesse de réaction |

Indices et exposants

| | |
|---|---|
| - | Sens indirect de la réaction |
| ν | Fréquence |
| * | Radical |
| + | Sens direct de la réaction |
| e | Equilibre |
| n | Coefficient de correction de la loi de Beer-Lambert |

Contexte de l'Étude



Les efforts réalisés depuis une trentaine d'années dans le cadre de la lutte contre la pollution atmosphérique par les produits de la combustion, ont abouti à la naissance de plusieurs réglementations gérant ces émissions nocives. Ces normes anti-pollution contraignent de plus en plus les constructeurs automobiles à produire des moteurs « propres ». Les recherches se sont intensifiées durant ces dix dernières années dans le but de mieux appréhender la combustion afin de pouvoir l'optimiser. Au cours de ce chapitre nous présentons un historique des événements qui ont conduit aux normes anti-pollution d'aujourd'hui, suivi des motivations qui ont amené l'élaboration de ce travail.

Le succès fût toujours un enfant de l'audace.

Sommaire

| | |
|---|----|
| 1.1. Combustion et Moteurs à Combustion Interne | 7 |
| 1.2. Pollution et Politique | 7 |
| 1.3. Apparition des normes anti-pollution | 8 |
| 1.4. Réaction des constructeurs automobiles | 9 |
| 1.5. Que faire pour mieux agir ? | 11 |
| 1.6. Conclusions | 14 |

1.1. Combustion et Moteurs à Combustion Interne

La combustion est, depuis l'aube des temps, la première source de conversion de l'énergie pour l'Homme. Lorsque le moteur à combustion interne vit le jour vers la fin du 19^{ème} siècle, grâce au français Lenoir, la combustion commença à prendre de l'ampleur dans les travaux des chercheurs et durant la deuxième révolution industrielle cela s'intensifia avec l'engouement des pays industrialisés pour l'extraction du pétrole. Cet événement permit d'ouvrir la voie à l'une des inventions majeures du 20^{ème} siècle, l'automobile. Malheureusement, autant cette invention fût bénéfique au développement économique dans les pays industrialisés, elle devint la première et la plus importante source de pollution de l'environnement pour la terre entière.

1.2. Pollution et Politique

La pollution atmosphérique est restée perçue, pendant plusieurs décennies, comme un phénomène limité à des zones restreintes, urbaines et industrialisées. Mais progressivement, il est venu à l'évidence qu'elle présente un caractère sournois et ne peut pas être considérée comme un problème local. La pollution atmosphérique concerne des régions entières (pollutions photochimiques, pluies acides, etc.), voire la planète dans son ensemble (dégradation de la couche d'ozone, accroissement de l'effet de serre, etc.).

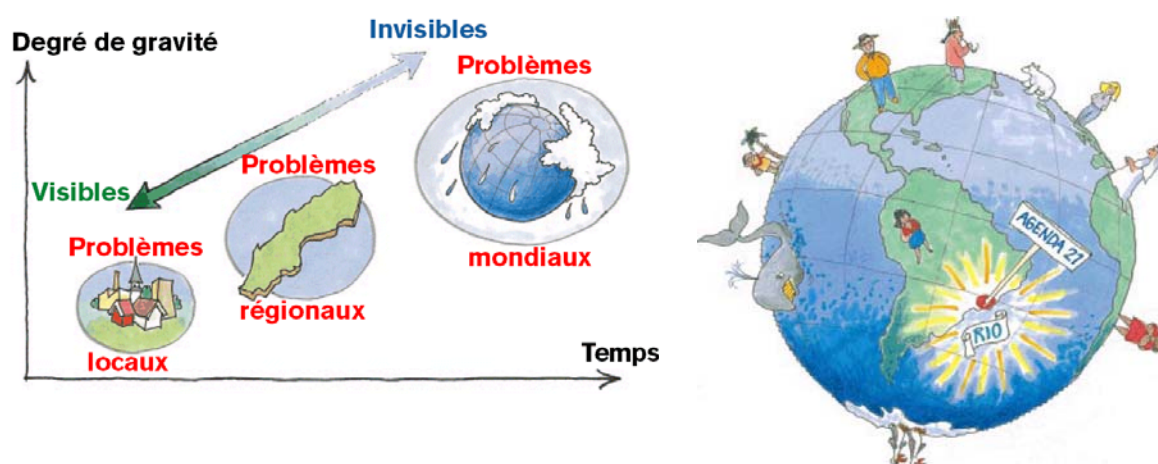


Figure 1.1. En 1992, des gens du monde entiers (120 chefs d'état) se sont réunis à Rio et ont commencé à travailler ensemble pour susciter un développement positif pour préserver l'environnement de notre planète [1].

Dés lors, la mobilisation mondiale pour préserver l'environnement a pris de plus en plus d'ampleur. Le sommet de Rio, en 1992, a permis de ratifier la convention cadre de l'ONU sur les changements climatiques, avec pour objectif la stabilisation des émissions en l'an 2000 au même niveau qu'en 1990. Ces engagements ont été prolongés au sommet de Kyoto, en 1997, pour la période 2008-2012. L'industrie automobile mondiale s'investit alors activement et surtout positivement dans les tentatives de réduction draconienne de la pollution atmosphérique : les pays industriels s'engageant à réduire en moyenne de 5,2% leurs émissions de gaz à effets de serre, et en particulier l'Union Européenne de 8% [2, 3].

Néanmoins, devant le refus des Etats-Unis de reconnaître et d'assumer leur majeure responsabilité dans la pollution de la planète, le sommet de La Haye, organisé en 2000, subit un échec incontestable. Heureusement, ceci n'a pas suffi pour anéantir les efforts internationaux afin de continuer la lutte dans l'objectif de préserver notre planète. Ainsi le dernier sommet de Johannesburg (2002) était censé définir les modalités concrètes de mise en œuvre de l'Agenda 21 (Rio 1992), mais il s'est conclu sur un plan d'actions bien peu ambitieux.

1.3. Apparition des normes anti-pollution

Bien avant le déroulement du premier sommet de la terre et devant l'utilisation croissante de la combustion dans le domaine du transport ainsi que l'implication, de plus en plus accrue, de l'automobile dans la pollution atmosphérique (i. e. 40 % aux Etats Unis et 30 % en France, aujourd'hui [4]), la CEE a élaboré, en 1970, à l'instar des Etats Unis, une réglementation anti-pollution en Europe contraignant les constructeurs automobiles à réduire les émissions polluantes et par la même la consommation de carburant de leurs véhicules. Ces normes se sont restreintes, au début, aux émissions d'oxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures imbrûlés (HCI). Mais il s'est avéré indispensable de réglementer parallèlement les émissions d'oxydes d'azote : en effet, optimiser le fonctionnement d'un moteur pour certains polluants peut entraîner l'augmentation de l'émission d'autres espèces. C'est ainsi que les émissions de NO_x ont été prises en compte dès 1977, dans la troisième réglementation européenne [5].

| Normes | | | Limites d'émissions (g/km) | | | | | |
|--------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|------|-----|-----------------|----------------------|--------|
| Libellé | Date d'Apparition | Date d'Application | CO ₂ | CO | HCI | NO _x | HC + NO _x | Part.* |
| 1 ^{ères} Normes | 1971 | 1972 | - | 60 | 15 | - | - | - |
| Euro I | 1991 | 1993 | - | 2.72 | - | - | 0.97 | - |
| Euro II | 1994 | 1997 | - | 2.2 | - | - | 0.5 | 0.08 |
| Euro III | 1998 | 2000 | - | 2.3 | 0.2 | 0.15 | - | 0.05 |
| Euro IV | 1998 | 2005 | 140 | 1 | 0.1 | 0.08 | - | 0.025 |

Tableau 1.1. Evolution des normes anti-pollution dans l'Union Européenne pour les voitures touristiques ayant une motorisation à allumage commandé [6, 7].

* Les données sur les particules concernent les moteurs Diesel.

Avec l'aggravation croissante de la qualité de l'air et la mobilisation mondiale pour la préservation de l'environnement, l'Union Européenne mit en place, dès 1991, des normes plus draconiennes pour la réduction des polluants, appelés *normes x* (I, II, ... etc.). Ces mesures n'ont, cependant, pas pris en compte la réglementation du CO₂ (qui n'est pas toxique mais concourt considérablement à renforcer l'effet de serre) dans les trois premières normes, ce qui a suscité les inquiétudes des défenseurs de la nature. Ainsi, suite au protocole de Kyoto, les industriels automobiles européens se sont engagés, dès 1998, à réduire les niveaux d'émission de leurs moteurs en CO₂ jusqu'à 140 g/km en 2005, suivant les normes Euro IV, ce qui représente une baisse de presque 40% par rapport aux niveaux de 1993.

Grâce à ces normes, les véhicules mis en circulation en 2005 émettront globalement 85% (environ) moins de polluants que ceux fabriqués en 1991. Comme récapitulatif, le tableau 1.1.

illustre bien les mesures sévères prises par l'Union Européenne depuis 1971, pour la lutte contre la pollution atmosphérique provoquée par les automobiles.

1.4. Réaction des constructeurs automobiles

Contraints par ces mesures restrictives, les constructeurs automobiles se sont trouvés dans l'obligation de faire évoluer leurs moteurs à combustion interne dans le sens de la réduction des émissions en CO_x , HCl et NO_x , ainsi que de la consommation en carburant, sans nuire pour autant au confort de conduite de leurs véhicules.

Depuis les années 70, plusieurs concepts et solutions techniques ont vu le jour dans le but d'optimiser la dépollution des moteurs. En 1975, le pot catalytique vît son apparition en Californie sur les véhicules équipés de moteurs essence. Cependant les constructeurs Européens n'ont pas suivi (à l'exception de quelques pays scandinaves et la RFA) à cause du surcoût qu'impliquerait cet élément (4 à 22% [5]) mais surtout à cause de l'obligation de supprimer le plomb des carburants utilisés. En effet, éliminer le plomb de l'essence entraîne une baisse inévitable de l'indice d'octane, et implique donc une surconsommation et une perte de puissance moteur [5].

L'absence des pots catalytiques sur les voitures européennes jusqu'au début des années 90 peut aussi être expliquée par la souplesse des normes européennes par rapport à celles américaines, entre 1985 et 1991, et par les performances des moteurs européens et leurs petites cylindrées leur permettant d'être déjà conformes aux normes de l'époque.

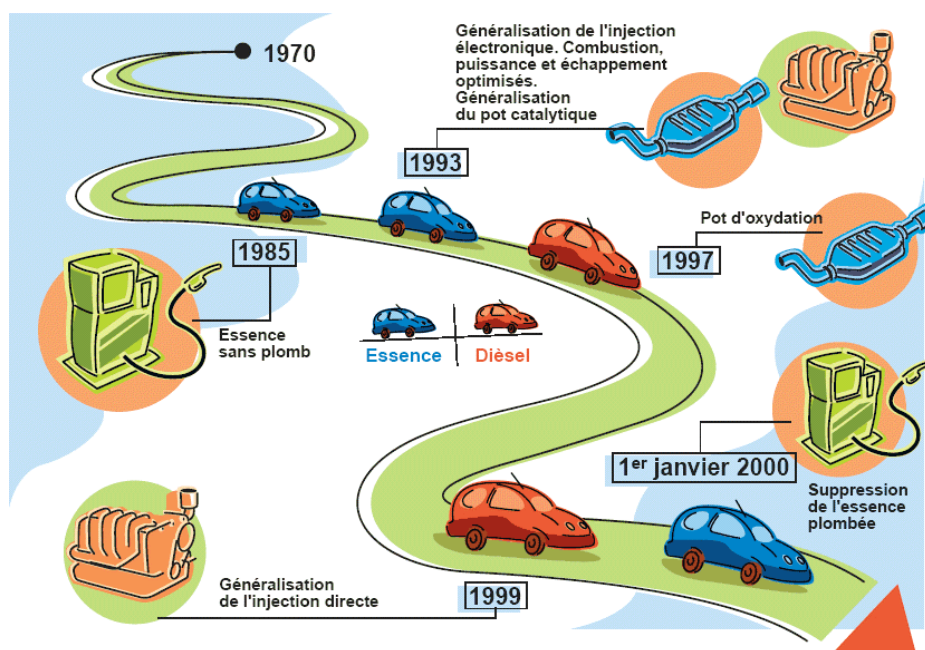


Figure 1.2. Impact de la technologie sur la baisse de la pollution : Evolution de 1970 à nos jours [8].

Néanmoins, suite au durcissement des normes anti-pollution, en 1991, le post-traitement des gaz sortant de la chambre de combustion est devenu inévitable. Généralisé depuis 1993 pour l'essence, le pot catalytique trois voies, associé à un contrôle moteur précis, a marqué une étape importante pour la réduction des émissions polluantes. Le CO , les NO_x et les HCl sont transformés en CO_2 , en H_2O et en N_2 , des composants naturels de l'air. Malgré les

prévisions ambitieuses affichées par l'utilisation des catalyseurs trois voies, la réalité en est toute autre et le catalyseur n'a pas que des vertus. Primo, la vitesse des réactions d'oxydo-réduction, et donc l'efficacité du pot, est liée à la température des gaz d'échappement à l'entrée du pot : il faut un temps d'amorçage de plusieurs minutes avant que ne commencent les réactions catalytiques. Or 80 % des trajets sont inférieurs à 8 km et 30% inférieurs à 2 km, ce qui implique que le catalyseur commence à fonctionner efficacement lorsque le moteur s'arrête (arrivé à destination) [9]! Secundo, les pots catalytiques n'ont aucun effet sur les rejets de CO_2 et entraînent une surconsommation d'énergie d'environ 5%. Tertio, le fonctionnement du catalyseur trois voies n'est optimal qu'à mélange stœchiométrique. En mélange pauvre la transformation du CO et des HCl est favorisée alors que l'efficacité relative aux NO_x chute radicalement. Le mélange riche produit l'effet tout à fait contraire. Or, sur un parcours moyen, le mélange est soit pauvre, soit riche pendant 30 à 50% du temps [9].

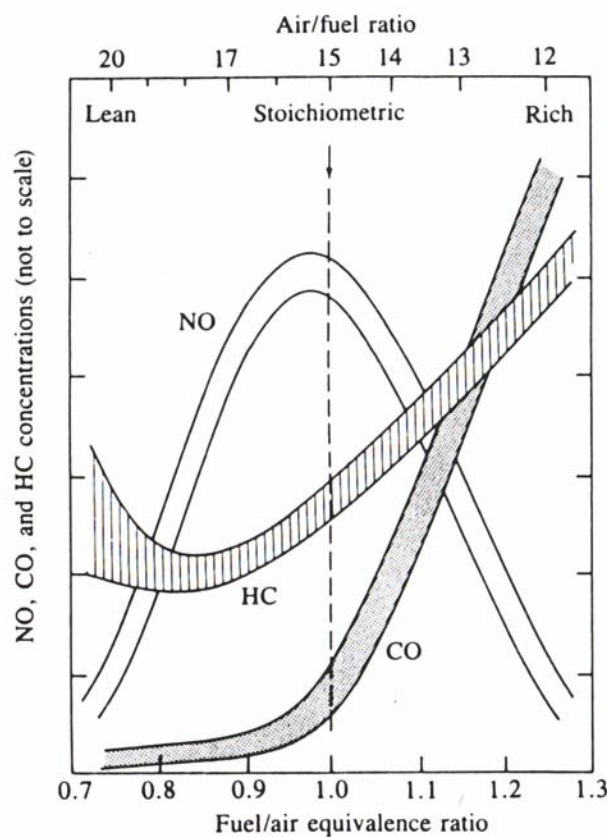


Figure 1.3. Variations des concentrations de HC, CO et NO à l'échappement d'un moteur à allumage commandé conventionnel en fonction de la richesse [10].

Une solution alternative permettant d'éviter l'adoption des pots catalytiques a été préconisée par les constructeurs français : agir à la source (la chambre de combustion). Ils mirent en avant la stratégie de fonctionnement en mélange pauvre. Ce concept n'a, cependant, pas été mis en œuvre car son application a montré qu'il conduisit à la détérioration de la qualité de la combustion et produit l'effet inverse de ce qui est escompté, i. e. des problèmes de ratés d'allumage, diminuant ainsi, le rendement et provoquant plus d'émissions de polluants (surtout des HCl). Ce concept consiste, en fait, à favoriser une

stratification du mélange air/carburant dans la chambre de combustion (ce mode permettrait le fonctionnement avec des richesses avoisinant 0.7 – 0.8) : au moment de l'allumage, le mélange est localement riche au niveau de la bougie, afin de favoriser une propagation rapide de la flamme, mais il est globalement pauvre dans le reste de la chambre dans le but de diminuer la consommation et les émissions de CO (grâce à l'excès d'oxygène), des HCl (grâce à une moindre consommation) et des NO_x (grâce à une température plus faible de la combustion), comme le montre la figure 1.3.

Avec l'apparition des normes sur le CO₂, au début des années 90, ce concept a regagné de l'intérêt auprès des constructeurs automobiles, puisqu'une réduction de la consommation entraîne automatiquement une baisse des émissions en CO₂.

La disparition du carburateur au profit de l'injection indirecte a également marqué l'histoire des moteurs à essence. Cette injection, qui s'effectue dans la pipe d'admission, permet un gain non négligeable en matière de consommation, mais aussi en matière de rejets d'hydrocarbures imbrûlés grâce à son meilleur rendement de vaporisation (dont dépend la qualité de la combustion). Cependant, le mouillage des parois par ce « nouveau » système d'injection reste son inconvénient majeur.

Afin de pouvoir appliquer le mode de fonctionnement en mélange pauvre, et en même temps pallier aux problèmes de mouillage des parois dans les moteurs à injection indirecte, les ingénieurs automobiles ont mis au point une nouvelle technologie pour le cycle moteur essence : l'injection directe essence (IDE). Elle consiste à injecter le carburant directement dans la chambre de combustion avec des pressions d'injection 30 à 40 fois plus élevées que pour une injection dans la veine d'admission, favorisant ainsi une meilleure évaporation du carburant liquide. Malheureusement, la mise en œuvre de cette technologie n'est pas sans contrepartie. Son implantation sur les moteurs produits en grande série a jusqu'à maintenant été vouée à l'échec malgré les énormes progrès de l'électronique de contrôle. En effet, il s'est avéré très difficile de réussir une bonne vaporisation et de maîtriser la richesse du mélange au niveau de la bougie. Dans ces conditions, les ratés d'allumage se multiplient et les émissions de HCl et de suies s'accroissent.

De plus, avec ce genre de moteurs il n'est pas possible d'utiliser un catalyseur normal à trois voies pour traiter les rejets d'oxydes d'azotes. Néanmoins, un deuxième catalyseur pourrait lui être associé : le catalyseur DéNO_x (ou piège à NO_x). Il se charge alors de stocker les molécules de NO_x. Lorsque la capacité de stockage arrive à son maximum, le moteur fonctionne en mélange riche pour faire monter la température du DéNO_x à 650°C afin que le baryum (qui recouvre les alvéoles de ce pot) transforme les NO_x en azote pur. Cependant, ce catalyseur provoque une augmentation de la consommation (et par conséquent plus de rejets de CO₂). Le seul constructeur à l'avoir installé sur un moteur de série reste Toyota en 2003 (sur l'Avensis).

À côté de ces deux grands axes de recherche (mélange pauvre et post-traitement), plusieurs autres solutions sont en cours de développement dans le souci de mieux respecter l'environnement. On peut citer les véhicules hybrides, la pile à combustible, la technologie « *camless* », le moteur à LPG, le moteur pneumatique et bien d'autres.

1.5. Que faire pour mieux agir ?

Avec la prise de conscience de l'importance de la stratégie de combustion en mélange pauvre en matière de consommation et de rejets de CO₂, mais qui, malheureusement,

impliquerait une réduction très peu efficace des NO_x par les catalyseurs trois voies, il est devenu indispensable d'appréhender, aussi bien expérimentalement que numériquement, les mécanismes de la combustion dans l'objectif d'une réduction des NO_x plus efficace in-situ (dans la chambre de combustion). Le développement de techniques expérimentales élaborées et de puissants outils de calculs numériques a permis lors de la dernière décennie d'améliorer la compréhension du fonctionnement des moteurs à combustion interne, permettant un développement considérable en matière de consommation ainsi qu'en matière des émissions polluantes.

Les études expérimentales tiennent une place particulière dans les différents programmes de recherche. Elles permettent non seulement de mettre en évidence des phénomènes physico-chimiques liés à la combustion, mais surtout de valider et de corriger les études numériques qui rendent possible la prédiction de l'évolution des processus étudiés en fonction des paramètres qui y agissent. Aujourd'hui, les connaissances sur les mécanismes chimiques de formation de NO produits dans les moteurs à allumage commandé sont très bien développées. Cependant, les prédictions des concentrations de NO dans le cylindre dépendent énormément de la précision du modèle de combustion [10].

Une technique expérimentale se doit d'être non intrusive, sensible, sélective et doit fournir une résolution, aussi bien spatiale que temporelle, suffisante. C'est pour ces raisons que les diagnostics optiques occupent une place de choix dans les recherches expérimentales et se sont développés d'une manière exponentielle ces dernières années.

Les études expérimentales liées à la détection d'espèces minoritaires produites par la combustion (NO, NO_2 , CH, OH, C_2 , etc.), ont contribué au développement d'importants outils de diagnostics utilisant les lasers. Chaque technique présente des avantages qui sont toujours optimisés et des inconvénients qui suscitent toujours l'intérêt des chercheurs dans le but de les contourner. La Fluorescence Induite par Laser (FIL) est devenue l'outil le plus utilisé pour détecter, aussi bien qualitativement que quantitativement, la production de NO durant la combustion. Elle fournit des champs de concentration à une résolution spatiale assez significative. Malgré les récents progrès en matière d'exploitation de cette technique pour des mesures quantitatives de la concentration de NO [11,12,13], elle reste très onéreuse et complexe à installer. L'interprétation du signal enregistré est souvent délicate à cause du *quenching* et de l'interférence de la fluorescence des hydrocarbures (qui peut réduire significativement le rapport signal/bruit). Il n'est non plus possible d'obtenir l'évolution temporelle de la concentration, à cause des fréquences limitées des lasers utilisés. Seulement des mesures moyennes sont réalisables, donnant seulement une idée globale sur la formation in-situ de NO.

Afin de surmonter les problèmes de *quenching* affichés par cette technique, la *degenerate four-wave mixing* (développée au début des années 80) a été récemment appliquée à la détection de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé [14]. Cette technique suscite un grand intérêt car elle est très sensible à la détection d'espèces minoritaires produites par la combustion, surtout OH [15] et NO [16], et elle est peu contrainte aux problèmes de *quenching* [14, 17]. Néanmoins, la possibilité de mesurer des concentrations de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à combustion interne n'a pas été prouvée jusqu'à présent [14].

A l'encontre de la tendance récente à considérer la spectroscopie moléculaire comme démodée et routinière, ce vaste domaine de la physique est souvent à l'origine de connaissances de base indispensables à d'autres domaines plus à la mode. Différentes

nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une quinzaine d'années (parallèlement au développement des lasers), et subissent aujourd'hui une grande expansion grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Deux techniques attirent particulièrement l'attention : la spectroscopie d'absorption laser et la spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (*Cavity Ring Down Spectroscopy* ou CRDS). La technique de CRDS est généralement utilisée pour effectuer des mesures quantitatives de radicaux libres (OH, CH, CN, etc.) [18, 19] ou des traces de polluants tels que les composés organiques volatiles ou les oxydes d'azotes (notamment les NO précoces) [20] dans des flammes de brûleurs. Cette technique est très sensible, permettant de détecter des fractions molaires de l'ordre de 10^{-8} (10^{-2} ppm). Elle est surtout utilisée pour la mesure des coefficients d'extinction ou d'absorption extrêmement faibles avec une précision extrême grâce à son principe de multi-passes. Néanmoins, son application sur un environnement moteur reste peu envisageable à cause de la qualité optique non suffisante des hublots qui rayonnent et fausseraient, ainsi, les coefficients de réflexion des miroirs utilisés pour la CRDS.

Par ailleurs, les mesures des concentrations de NO en utilisant un laser-diode continu [21] permet de détecter jusqu'à 0.5 ppm de NO à 1000 K. Malgré sa précision accrue et sa sensibilité poussée, ce type de techniques reste inadapté pour effectuer des premiers essais de mesure de concentration de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à combustion interne pour des raisons de coût et de mise en œuvre.

Comme toutes les autres techniques de mesure, la spectroscopie d'absorption UV directe, avec une source de lumière continue à large bande, présente aussi bien des avantages que des inconvénients. Elle est, cependant, estimée être la plus simple, pour la réalisation de mesures qualitatives, et peut être quantitatives, des concentrations de NO avec un suivi temporel dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé. Cette technique a été couramment utilisée depuis les années 50, pour la mesure des concentrations d'espèces minoritaires dans les gaz issus de la combustion, notamment NO [22, 23, 24], ou dans l'atmosphère [25, 26, 27], ou aussi pour la détermination de leurs propriétés spectro-physiques [28, 29], vu la simplicité de sa mise en œuvre. Il est vrai que cet outil ne permet qu'une mesure intégrée le long d'un chemin optique, et que, par conséquent, la possibilité de quantifier les mesures devient très peu évidente surtout dans un environnement thermodynamique aussi compliqué que la chambre de combustion. Néanmoins, moyennant quelques hypothèses et des mesures simultanées à l'échappement, on estime qu'il serait possible de quantifier les mesures qualitatives. Les écueils auxquels est confronté cet outil sont plutôt d'ordre physique et phénoménologique que d'ordre technique. En effet, comme la fluorescence induite par laser, les mesures de NO par spectroscopie d'absorption dans la région UV de la lumière souffrent de l'interférence de l'absorption, à hautes températures, de molécules abondantes dans les gaz brûlés comme le CO₂, le H₂O ou l'oxygène (en mélange pauvre). De récentes études sur les propriétés spectroscopiques d'absorption de ces trois molécules [30, 31, 32], nous permettent aujourd'hui de se passer de ces interférences et espérer pouvoir quantifier les mesures qualitatives.

1.6. Conclusions

Depuis une trentaine d'années, les efforts ne cessent d'être élaborés dans le but de faire face à la propagation de la pollution atmosphérique générée par la combustion et l'ampleur qu'elle prenait vis à vis de l'avenir de la terre. Ainsi, les convictions des écologistes se sont associées avec les preuves scientifiques pour créer les sommets de la terre, ayant pour objectif de rassembler tous les acteurs du monde entier : les pollueurs et ceux qui subissent la pollution afin de trouver des terrains d'entente concernant la limitation et la réglementation de la pollution de l'environnement.

Bien avant la naissance de ces sommets de la terre, des normes antipollution ont apparues aux USA puis en Europe, contraignant les constructeurs automobiles à réduire leurs émissions en polluants et leur consommation en carburant. Ces normes, de plus en plus draconienne, obligent les chercheurs à trouver des solutions alternatives afin d'optimiser le fonctionnement du moteur en général et la combustion en particulier.

Ainsi, les recherches liées aux émissions des polluants par la combustion dans un moteur à combustion interne (CO_2 , HCl , NO_x) se sont multipliées. De nouvelles techniques de mesure in-situ (dans la chambre de combustion) ont alors été développées dans le but de mieux appréhender la combustion et l'optimiser.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette étude, qui vise à étudier la possibilité d'application de la spectroscopie d'absorption UV pour détecter la molécule de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé, en utilisant une lampe à large bande. Elle présente alors une tentative de développement de cet outil de diagnostic afin qu'il puisse permettre de remonter au suivi temporel de la formation de NO au cours du même cycle moteur.

Références

- [1] Rapport Volvo sur : <http://www.volvocarcampaigns.co.uk/environment>.
- [2] Lepeltier S. Maîtriser les émissions de gaz à effet de serre : Quels instruments économiques ? Rapport d'information 346 (1998-99) – Délégation du Sénat pour la planification.
- [3] Galley R., Gatignole C. Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Juillet 2001.
- [4] Campana A. Lutte antipollution : réduction de 20 % des émissions d'oxyde de carbone produites par l'automobile. Article du Figaro, 4 Juin 1971.
- [5] Moguen-Toursel M. Les stratégies des constructeurs automobiles européens eu egard aux normes environnementales communautaires. 11èmes rencontre internationale du GERPISA, 2003.
- [6] Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), département des technologies des transports.
- [7] Association des constructeurs européens d'automobiles (ACEA).
- [8] Dossier du comité des constructeurs français d'automobiles : Automobile et qualité de l'air, l'automobile citoyenne.
- [9] Bryksaw M. Association des fabricants internationaux d'automobiles du Canada, Evidence of the standing committee on environment and sustainable development, house of commons of Canada, 35th parliament, 1st session, Octobre 1995. http://www.parl.gc.ca/committees/sust/evidence/150_95-10-24/sust150_blk201.html
- [10] Heywood J. B. Internal combustion engine fundamentals. Singapore, MacGraw Hill, 1988.
- [11] Schulz C., Yip B., Sick V., Wolfrum J. A laser induced fluorescence scheme for imaging nitric oxide in engines. Chem. Phys. Lett., 242, 259 – 264, 1995.
- [12] Schulz C., Wolfrum J., Sick V. Comparative study of experimental and numerical NO profiles in SI combustion. Proc. Combust. Instit., 27, 2077 – 2084, 1998.
- [13] Jamette P., Desgroux P., Ricordeau V., Deschamps B. Laser-Induced Fluorescence Detection of No in the Combustion Chamber of An Optical Gdi Engine With A-X (0,1) Excitation. SAE paper No. 2001-01-1926, 2001.
- [14] Grant A. J., Ewart P., Stone C. R. Detection of NO in a spark-ignition research engine using degenerate four-wave mixing. Appl. Phys. B., B74, 105 – 110, 2002.
- [15] Ewart P., O'Leary S. V. Detection of OH in a flame by degenerate four wave mixing. Opt. Lett., 11, 279 – 281 , 1986.
- [16] Vander Wal R. L., Farrow R. L., Rakestraw D. J. High resolution investigation of degenerate four wave mixing in the γ (0,0) band of nitric oxide. Proc. Combust. Instit. 24,

- 1653, 1993.
- [17] Lucht R. P., Farrow R. L., Rakestraw D. J. Saturation effects in gas-phase degenerate four-wave mixing spectroscopy : nonperturbative calculations. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 10, 1508 – 1510, 1993.
- [18] Mellroy A., Jeffries J. B. Cavity ring-down spectroscopy for concentration measurements. *Applied Combustion Diagnostics*, New York, Taylor and Francis, 2002.
- [19] Moreau C., Therssen E., Desgroux P., Pawels J. F., Chapput A., Barj M. Quantitative measurements of the CH radical in sooting diffusion flames at atmospheric pressure. *App. Phys. B*, B76, 597 – 602, 2003.
- [20] Pillier L., Moreau C., Mercier X., Pauwels J. F., Desgroux P. Quantification of stable minor species in confined flames by cavity ring-down spectroscopy : application to NO. *Appl. Phys. B*, B74, 427 – 434, 2002.
- [21] Hanna S. F., Barron-Jimenez R., Anderson T. N., Lucht R. P., Caton J. A., Walther T. Diode-Laser-based ultraviolet absorption sensor for nitric oxide. *App. Phys. B*, B75, 113 – 117, 2002.
- [22] Newhall H., Shahed S. M. Kinetics of nitric oxide formation in high-pressure flames. *Proc. Combust. Instit.*, 13, 381 – 389, 1970.
- [23] Newhall H. K., Starkman E. S. Direct spectroscopic determination of nitric oxide in reciprocating engine cylinders. SAE paper No 670122, 1967.
- [24] Liscinsky D. S., Zabielski M. F. In situ resonant ultraviolet absorption of nitric oxide at high pressure. *Meas. Sci. Technol.* 11, 912 – 919, 2000.
- [25] Dorn H. P., Callies J., Platt U., Ehhalt D. H. Measurements of tropospheric OH concentrations by laser long-path absorption spectroscopy. *Tellus Ser. B*, 40, 437 – 445, 1988.
- [26] Arming W., Spiekermann M., Comes F. J. OH multipass absorption : Absolute and in situ method for local monitoring of tropospheric hydroxyl radicals, *J. Geophys. Res.*, 99, 1225 – 1239, 1994.
- [27] Mellqvist J., Axelsson H., Rosén A. DOAS for flue gas monitoring – III. In-situ monitoring of sulfur dioxide, nitrogen monoxide and ammonia. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 56, 225 – 240, 1996.
- [28] Bethke G. W. Oscillator strengths in the far ultraviolet. I. Nitric Oxide. *J. Chem. Phys.* 31, 662 – 668, 1959.
- [29] Mandelman M., Tucker C. The f -value of the NO $\delta(0,0)$ band by the line absorption method. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 14, 509 – 521, 1974.
- [30] Vattulainen J., Wallenius L., Stenberg J., Hernberg R., Linna V. Experimental determination of SO₂, C₂H₂ and O₂ UV Absorption Cross Sections at Elevated Temperatures and Pressures, *App. Spect.*, 51, 1311 – 1315, 1997.
- [31] Joutsenoja T., D'Anna A., D'Alessio A., Nazzaro M. I. Ultraviolet absorption spectra of

carbon dioxide and oxygen at elevated temperatures. *Applied Spectroscopy*, 55, 130 – 135, 2001.

- [32] Schulz C., Jeffries J. B., Davidson D. F., Koch J. D., Wolfrum J., Hanson R. K. Impact of UV absorption by CO₂ and H₂O on NO LIF in high-pressure combustion applications. *Proc. Combust. Instit.*, 29, 2735 – 2742, 2002..

Mécanismes de Formation de NO

A l'origine, la notation NO_x désignait seulement NO et NO₂, puis elle a été généralisée pour tous les composés azotés oxygénés gazeux tels que NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, etc. Parmi ces molécules, le NO est l'oxyde d'azote le plus produit dans le cylindre d'un moteur à allumage commandé.

Cette molécule présente des effets néfastes aussi bien sur la santé de l'Homme que sur l'environnement et dont l'action peut être directe ou indirecte. En effet, d'une part, lorsqu'il est inspiré, le NO se dissout dans le sang où il limite la fixation de l'oxygène sur l'hémoglobine et les organes sont alors moins bien oxygénés. D'autre part, il se transforme instantanément en NO₂ (une espèce encore plus dangereuse) en présence d'oxygène de l'air. Le dioxyde d'azote (NO₂) est, en effet, un gaz irritant qui pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires. Il peut, dès 200 µg/m³, entraîner une altération de la fonction respiratoire, une hyperréactivité bronchique chez l'asthmatique et un accroissement de la sensibilité aux infections des bronches chez l'enfant. Le monoxyde d'azote intervient également dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère (en jouant le rôle de précurseur). Il contribue aussi au phénomène des pluies acides (HNO₃) ainsi qu'à l'eutrophisation des cours d'eau et des lacs. le NO₂ (formé à partir du NO et de l'oxygène de l'air) participe tout comme le NO à la formation de l'ozone troposphérique et au phénomène des pluies acides.

Depuis quelques décennies le monoxyde d'azote a fait l'objet de nombreux programmes de recherche concernant la réduction des polluants dans les moteurs à combustion interne. Lors d'un processus de combustion, quatre mécanismes de formation du monoxyde d'azote ont été identifiés jusqu'à présent : le NO thermique, le NO précoce, le NO du combustible et le NO formé via le N₂O.

*L'art de l'ingénieur est de savoir négliger ce qui est négligeable.
Marcel Loncin. Inventeur du génie des procédés alimentaires.*

Sommaire

| | |
|--|----|
| 2.1. Mécanisme de Zeldovich (ou thermique) | 21 |
| 2.1.1. Description | 21 |
| 2.1.2. Evolution temporelle de NO | 21 |
| 2.2. Mécanisme du NO précoce | 23 |
| 2.3. Le NO du combustible | 24 |
| 2.4. Le NO formé via N_2O | 25 |
| 2.5. Conclusions | 26 |

2.1. Mécanisme de Zeldovich (ou thermique)

2.1.1. Description

Le mécanisme de formation de NO le plus connu dans son principe depuis 1946, est celui, de Zeldovich. Il décrit la formation de NO à partir de l'azote de l'air et comprend les deux étapes suivantes [1]:



La première réaction conditionne la vitesse globale du mécanisme du fait de son énergie d'activation très élevée (318 kJ/mol [2]), due à la forte liaison atomique dans la molécule de N₂. Sa vitesse, et par conséquent celle de la séquence des réactions (R2.1.) et (R2.2.), ne devient significative qu'à hautes températures (d'où le nom « thermique » souvent donné au mécanisme de Zeldovich). Toujours à cause de la première étape, ce mécanisme est favorisé par un temps de réaction élevé. Il est prédominant dans les mélanges pauvres ou proches de la stoechiométrie. Au voisinage de la stoechiométrie, ainsi que dans les mélanges riches, une troisième réaction (introduite par Lavoie et al. en 1970 [3]) peut avoir lieu :



Il a été prouvé, par la suite, que cette réaction contribue significativement au mécanisme de Zeldovich [4].

2.1.2. Evolution temporelle de NO

Les vitesses V_{R1} , V_{R2} et V_{R3} des trois réactions (R2.1.), (R2.2.) et (R2.3.), respectivement, sont données par la loi d'Arrhenius et s'expriment (en cm³/mol.s) comme suit [4, 5]:

$$V_{R1}^+ = 0.76 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-318}{RT}\right) \quad 2.1.$$

$$V_{R1}^- = 1.6 \cdot 10^{13} \quad 2.2.$$

$$V_{R2}^+ = 9.0 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-27}{RT}\right) \quad 2.3.$$

$$V_{R2}^- = 1.5 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-162}{RT}\right) \quad 2.4.$$

$$V_{R3}^+ = 2.8 \cdot 10^{13} \quad 2.5.$$

$$V_{R3}^- = 2.0 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-197}{RT}\right) \quad 2.6.$$

Des mesures par spectroscopie d'absorption ont montré que, dans le cas où NO n'est produit que par le mécanisme thermique, sa formation peut être très bien prédite à partir des réactions (R2.1.) et (R2.2.) [6]. Cependant, Heywood et al. [7] montrent que la réaction (R2.3.) reste aussi importante pour mieux prédire les concentrations de NO.

A partir des expressions des six vitesses de réaction et en se basant sur l'hypothèse de quasi-stationnarité de l'atome N^* (puisque les réactions (R2.2.) et (R2.3.) sont très rapides et que l'atome N^* se trouve en très faibles quantités [4, 8]), l'évolution de la concentration de NO en fonction du temps peut être exprimée comme suit [4, 5] :

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2V_{R1}^+[O][N_2] \frac{1 - \frac{[NO]^2}{(V_{R1}^+/V_{R1}^-)(V_{R2}^+/V_{R2}^-)[O_2][N_2]}}{1 + \frac{V_{R1}^-[NO]}{V_{R2}^+[O_2] + V_{R3}^+[OH]}} \quad 2.7.$$

Ainsi il apparaît que la concentration de NO peut être réduite en diminuant la vitesse de la réaction (R2.1.) V_{R1} (en baissant la température) ainsi que les concentrations de N_2 et de O_2 .

Dans le cas où le monoxyde d'azote n'est produit que par le mécanisme de Zeldovich (ce qui implique que les processus de combustion et de formation de NO sont découplés), on peut montrer que l'évolution de NO en fonction du temps peut s'écrire [4, 8] :

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2V_{R1}^+[O]_e[N_2]_e \frac{1 - \left(\frac{[NO]}{[NO]_e}\right)^2}{1 + \left(\frac{[NO]}{[NO]_e}\right) \frac{V_{R1}^-[NO]_e}{V_{R2}^+[O_2]_e + V_{R3}^+[OH]_e}} \quad 2.8.$$

Où $[]_e$ désigne la concentration à l'équilibre. Les concentrations des atomes O et H, des molécules O_2 et N_2 et du radical OH ont été ramenées à leurs concentrations d'équilibre chimique, car la formation du monoxyde d'azote, dans le cas du processus thermique uniquement, est très lente par rapport au temps de l'établissement de l'équilibre des autres espèces pendant la combustion [6] (sûrement à cause de la réaction (R2.1.)). En effet, la formation du NO thermique est initiée au sein même du front de flamme, dans la zone à haute température, où plusieurs équilibres s'établissent. Avant d'atteindre l'équilibre chimique de NO ($[NO] \ll [NO]_e$) l'équation 2.8. peut être simplifiée et l'évolution $\frac{d[NO]}{dt}$ initiale (c'est à dire dans le front de flamme) s'exprime alors comme suit :

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2V_{R1}^+[O]_e[N_2]_e \quad 2.9.$$

En considérant la constante d'équilibre de la transformation $\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O$ [4] et l'équation 2.1., l'équation 2.9. devient :

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{17.3 \cdot 10^{16}}{\sqrt{RT}} \exp\left(\frac{576.5}{RT}\right) \sqrt{[O_2]_e} [N_2]_e \quad 2.10.$$

Cette équation exprime la très forte dépendance du taux de formation de NO en fonction de la température (terme en exponentiel) et de la concentration d'oxygène. Heywood et al. [4, 7] montrent que, dans le cas d'une combustion adiabatique à pression constante, ce taux de

formation initial est maximal à la stœchiométrie. Leurs calculs à la pression de 15 atm sont présentés sur la figure 2.1.

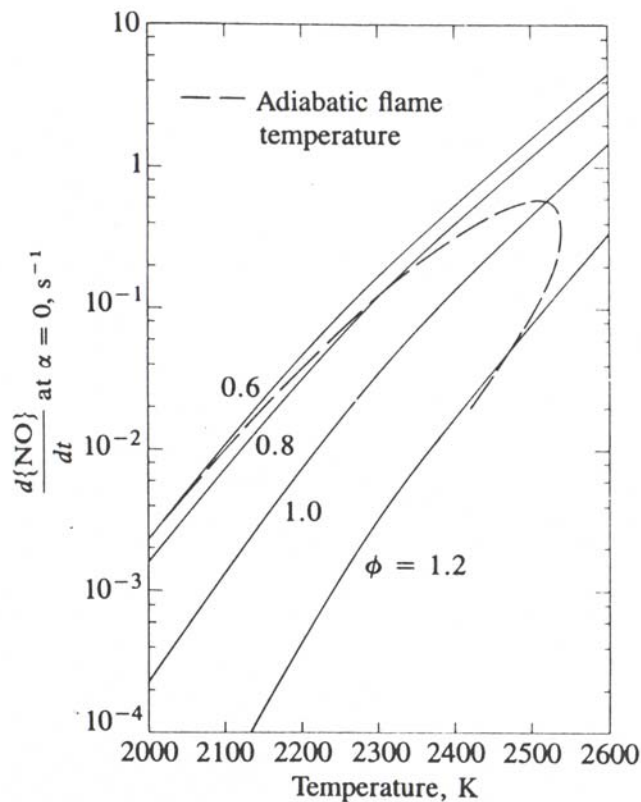


Figure 2.1. Taux de formation initial de NO (fraction massique) lorsque NO est très loin de l'équilibre ($[NO] \ll [NO]_e$) en fonction de la température et pour différentes richesses, à 15 atm. La ligne en pointillés montre la température adiabatique de flamme, pour la combustion du Kérosène avec de l'air à 700 K et 15 atm [4, 7].

2.2. Mécanisme du NO précoce

Le deuxième mécanisme aboutissant à la formation du monoxyde d'azote dans la chambre de combustion est celui dit du « NO précoce » (*prompt NO* ou aussi *Fenimore-NO*). Il a été imaginé par Fenimore dans les années 70 [9, 10] quand il avait trouvé dans les flammes plates et riches d'hydrocarbures, que les profils de concentrations de NO mesurés dans la zone de combustion, extrapolés au niveau du brûleur, ne tendent pas vers zéro (comme prédit le mécanisme de Zeldovich). Par contre, pour des flammes CO – Air (absence de l'atome H) et H₂ – Air (absence de l'atome C), ces profils tendaient bien vers zéro. Cette étude l'a conduit à conclure que c'est le radical CH* qui serait à la base du phénomène. Ce radical apparaît, comme d'autres radicaux hydrocarbonés (CH₃*, CH₂O*, etc.), dès le début de la combustion et est seulement produit au niveau du front de flamme [11]. La première étape qui initie le mécanisme conduisant au NO précoce est constituée de la réaction du radical CH* avec l'azote de l'air [5] :



Cette réaction est très rapide, ayant une énergie d'activation très faible, de l'ordre de 75 kJ/mol [5]. Ainsi, le NO précoce peut être produit à des températures relativement faibles, de l'ordre de 1000 K [5]. La suite des séquences de ce mécanisme est, par contre, complexe et se compose de réactions entre les composés cyanurés (tel que CN) ou aminés (tel que NH₂) avec les molécules O₂ et OH et les atomes O et H pour former du monoxyde d'azote et de l'azote.

Plusieurs études ont été dédiées à la compréhension de ce mécanisme, mais aucune certitude à propos de son déroulement n'est avancée jusqu'à présent. Le manque d'informations sur la réaction d'initiation (R2.4.) n'a pas permis d'avoir une bonne précision sur le reste des séquences.

La production du NO précoce croît avec la température adiabatique de flamme, mais aussi avec la richesse, comme il est illustré sur la figure 2.2. [12]. Cette voie de production de NO peut ainsi avoir une contribution importante dans la quantité de monoxyde d'azote créée par la combustion de charges stratifiées dans les cylindres des moteurs à allumage commandé, où la combustion s'initie dans un mélange localement très riche. Malgré la très fine épaisseur du front de flamme dans la chambre de combustion entravant le déroulement de ce mécanisme, cette nouvelle donne traduit l'importance de développer des techniques de détection rapides de NO permettant de vérifier ou valider les modèles de prédiction de l'émission du NO précoce.

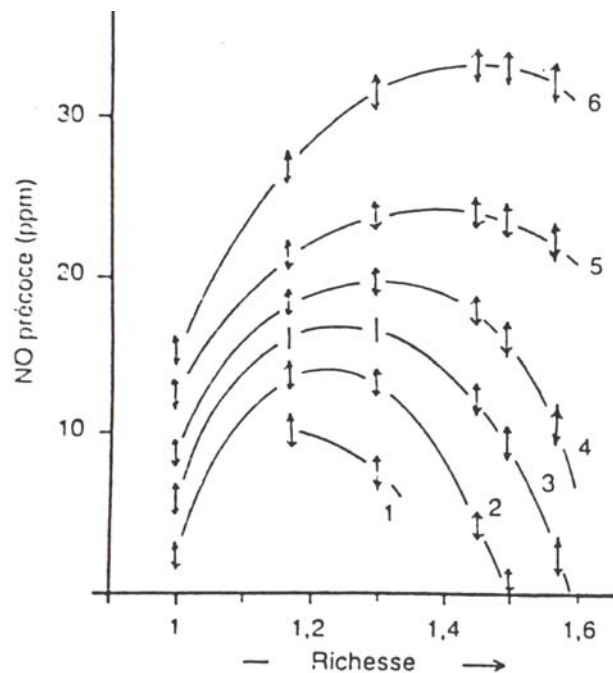


Figure 2.2. Production totale de NO précoce en fonction de la richesse, à différentes températures. Flammes C₂H₄/O₂/N₂ à 62% de N₂. 1 : 1700 K ; 2 : 1800 K ; 3 : 1900 K ; 4 : 2000 K ; 5 : 2100 K ; 6 : 2200 K. [12]

2.3. Le NO du combustible

Le NO du combustible est une autre source de production de NO qui peut s'avérer importante dans le cas de carburants (essentiellement la houille et les combustibles dérivés)

contenant des composés azotés. Ce mécanisme est lié à la présence d'azote combiné chimiquement dans le combustible (tels que les amines, la pyridine, la quinoline et les carbazoles). Les composés azotés s'évaporent pendant le processus de gazéification et entraînent la formation de NO dans la phase gazeuse [13].

Les grosses molécules contenant l'azote combiné chimiquement sont décomposées par la chaleur en molécules plus petites, comme l'acide cyanhydrique (HCN), l'ammoniaque (NH₃) ou le radical CN, qui réagissent à leur tour. Ce mécanisme est favorisé par des conditions de mélanges pauvres ou stœchiométriques [14] et il est très rapide, avec une échelle de temps comparable à celle des réactions de combustion. Dans ce cas plus des deux tiers de l'azote du combustible sont oxydés en NO, alors que le reste est transformé en N₂ pur. Eberius et al. [14] ont mesuré et simulé l'émission du monoxyde d'azote du combustible dans une flamme propane-air dopée de 2400 ppm en méthylamine (CH₃-NH₂) [14]. Ils montrent qu'un minimum de la somme des trois polluants NO_x, HCN et NH₃ apparaît à une richesse de 1.4.

Les combustibles liquides utilisés dans les moteurs à combustion interne contiennent un léger pourcentage d'azote combiné chimiquement. D'après Bowman [1] il y en a autour de 0.65% en masse dans le brut, 1.4% dans les hydrocarbures lourds et 0.07% dans les hydrocarbures légers.

Néanmoins, cette voie de formation de NO n'est pas d'importance majeure dans cette étude, vu que ni le méthane ni le propane (les deux combustibles utilisés dans ce travail) ne contiennent de composés azotés.

2.4. Le NO formé via N₂O

Dans les conditions de mélange pauvre, et à des températures relativement basses, le monoxyde d'azote peut se former via un mécanisme qui passe par le N₂O. Ce mécanisme, proposé par Lavoie en 1970 [3] et mis en évidence par Malte et Pratt [15], est semblable à celui de Zeldovich car c'est le résultat de la réaction de N₂ avec O₂. La réaction de l'azote avec l'oxygène fait, cependant, intervenir une troisième espèce inerte (M) pour produire du N₂O :



Cette réaction est favorisée dans des conditions de mélange pauvre (présence abondante de l'atome O) et de haute pression (intervention du partenaire de collision M). Du fait de l'intervention du troisième corps, cette réaction a une faible énergie d'activation et par conséquent sa vitesse n'est pas pénalisée par une faible température des gaz.

Le N₂O produit peut réagir ensuite avec l'atome d'oxygène ou d'hydrogène pour former les molécules de NO et de N₂ :



Comme dans le cas du NO précoce, ce mécanisme peut s'avérer non négligeable lorsque la flamme se propage dans un mélange pauvre. En effet, dans le cas d'une combustion en

mélange pauvre, la température des gaz brûlés est relativement faible (du fait de la dilution du mélange), ce qui entrave la formation de NO par le mécanisme de Zeldovich.

2.5. Conclusions

Le monoxyde d'azote peut être formé au début ou à la fin du processus la combustion par quatre voies (les seules identifiées à nos jours).

Le mécanisme de Zeldovich domine cette formation quelle que soit la richesse du mélange réactif. Il résume la forte dépendance de la formation de NO dans les gaz brûlés en fonction de la température. Un aperçu sur l'initiation de la formation du monoxyde d'azote par ce mécanisme a été présenté dans ce chapitre.

Dans le cas des mélanges riches, un autre mécanisme provoqué par le radical CH^* au niveau du front de flamme, peut prendre de l'ampleur : le NO précoce. La quantité de monoxyde d'azote produite par ce processus peut, ainsi, s'avérer non négligeable dans le cas des mélanges stratifiés dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé.

La troisième source de production de NO pendant la combustion s'agit du NO du combustible. Ce mécanisme, du à la présence d'azote combiné chimiquement dans le combustible, n'est pas d'importance majeure dans le cas des moteurs à combustion internes car le pourcentage de ce composé dans les combustibles utilisés est très faible et parfois nul.

Un dernier mécanisme contribuant à l'émission de NO prend naissance à partir du N_2O . Ce mécanisme, favorisé par des mélanges pauvres à hautes pressions peut s'avérer non négligeable dans le cas de la combustion dans le cylindre d'un moteur à combustion interne. L'utilisation d'une technique de mesure quantitative, rapide et suffisamment sensible permettrait de rendre compte de l'importance de ce mécanisme, en comparant la quantité de NO produite au début et à la fin de la combustion.

Références

- [1] Bowman C. T. Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1, 33 – 45, 1975.
- [2] Baulch D. L., Cobos C. J., Cox A. M., Frank P., Hayman G., Just T., Kerr J. A., Murrels T., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., Warnatz J. Compilation of rate data for combustion modeling. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23, 847, 1994.
- [3] Lavoie G. A., Heywood J. B., Keck J. C. Experimental and theoretical investigation of nitric oxide formation in internal combustion engines. *Comb. Science and Tech.*, 1, 313 – 326, 1970.
- [4] Heywood J. B. *Internal combustion engine fundamentals*. Singapore, MacGraw Hill, International edition, 1988.
- [5] Warnatz J., Maas U., Dibble R. W. *Combustion : Physical and chemical fundamentals, modelling and simulation, experiments, pollutant formation*. Berlin, Springer, 3ème édition, 2001.
- [6] Newhall H. K., Shahed S. M. Kinetics of nitric oxide formation in high-pressure flames. *Proc. Combust. Instit.*, 13, 381 – 389, 1971.
- [7] Heywood J. B., Fay J. A., Linden L. H. Jet aircraft pollutant production and dispersion. *AIAA J.*, 9, 841 – 850, 1971.
- [8] Ramos J. I. *Internal combustion engine modeling*. New York, Hemisphere publishing Co, 1989.
- [9] Fenimore C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *Proc. Combust. Instit.*, 13, 373 – 380, 1970.
- [10] Fenimore C. P. Studies of fuel-nitrogen in rich flame gases. *Proc. Combust. Instit.*, 17, 661 – 670, 1979.
- [11] Peeters J., Mahnen G. Reaction mechanisms and rate constants of elementary steps in methane-oxygen flames. *Proc. Combust. Instit.*, 14, 133 – 146, 1973.
- [12] De Soete G.G. *Rev. gen. therm.*, 353, 1989.
- [13] Glarborg P., Miller J. A., Kee R. J. Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors. *Comb. Flam.*, 65, 177 – 202, 1986.
- [14] Eberius H., Just T., Kelm S., Warnatz J., Nowak U. Konversion von brennstoffgebundenem stickstoff am biespiel von dotierten propane-luft flammen. *VDI-Berichte*, 645, 626, 1987.
- [15] Malte P. C., Pratt D. T. The role of energy releasing kinetics in NO_x formation : Fuel-lean, jet-stirred CO-Air combustion. *Combust. Sci. and Tech.* 9, 221 – 231, 1974.

Spectroscopie d’Absorption UV : Fondements théoriques et Application

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d’absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d’année, et subissent aujourd’hui un regain d’intérêt grâce aux riches possibilités qu’elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d’absorption à la concentration de l’espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d’absorption. L’écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d’absorption par rapport à sa linéarité. Dans ce chapitre, nous parlerons des bases théoriques de cette technique et traiterons son application en pratique.

Il faut avoir déjà beaucoup appris de choses pour savoir demander ce qu’on ne sait pas.

Jean-Jacques Rousseau, écrivain et philosophe suisse (1712 – 1778).

Sommaire

| | |
|--|----|
| 3.1. Fondements théoriques | 31 |
| 3.1.1. La loi de Beer-Lambert | 31 |
| 3.1.2. Mesure de l'absorption | 32 |
| 3.2. Absorption de la lumière par la molécule de NO | 33 |
| 3.3. Interférences des spectres | 36 |
| 3.3.1. Cas théorique d'une absorption continue constante | 36 |
| 3.3.2. Absorption par CO ₂ et O ₂ | 38 |
| 3.3.3. Absorption par H ₂ O | 44 |
| 3.3.4. Récapitulatif | 45 |
| 3.4. Déviation de la loi de Beer-Lambert | 46 |
| 3.4.1. Etude bibliographique | 46 |
| 3.4.2. Démonstration de la déviation de la loi de Beer-Lambert | 51 |
| 3.5. Conclusions | 55 |

3.1. Fondements théoriques

3.1.1. La loi de Beer-Lambert

Si un faisceau parallèle de lumière purement monochromatique ayant une intensité I_0 à la fréquence ν , traverse une couche de gaz d'épaisseur L , l'intensité de la lumière I transmise à travers une longueur dx et à la fréquence ν s'écrit d'après Lambert [1] (loi de Lambert) :

$$dI = a(\nu_0, x) \cdot dx \cdot I(\nu_0, x) \quad 3.1.$$

a est une constante de proportionnalité appelée coefficient d'absorption de l'espèce, qui dépend de l'espèce absorbante, des conditions thermodynamiques dans lesquelles elle se trouve, ainsi que de la fréquence (ou longueur d'onde) d'absorption.

Beer [2] a montré que ce coefficient dépend de la concentration de l'espèce absorbante. Dans le cas où le milieu absorbant est formé de plusieurs composants, ce coefficient a est donné par une expression linéaire (loi de Beer) :

$$a = \beta_1 \alpha_1 + \beta_2 \alpha_2 + \dots \quad 3.2.$$

Où β_i et α_i sont respectivement les concentrations et les coefficients d'extinction de chaque espèce. Cette loi suppose que chaque molécule absorbe le rayonnement indépendamment des autres.

En intégrant l'équation 3.1. (combinée avec l'équation 3.2.) sur toute la longueur du chemin optique, L , on aura alors :

$$\ln \left(\frac{I_0(\nu_0)}{I(\nu_0)} \right) = \int_0^L \sum_i \beta_i(x) \cdot \alpha_i(\nu_0, P, T) \cdot dx \quad 3.3.$$

Cette formulation intégrale est très importante et utile dans le cas où β_i et α_i ne sont pas constants sur toute la longueur L du chemin d'absorption à cause des gradients de température et des inhomogénéités du mélange.

Dans le cas d'un mélange homogène où il n'y a pas de gradients de température, la définition intégrale de l'équation 3.3. se simplifie et devient alors :

$$I(\nu_0) = I_0(\nu_0) \exp \left(- \sum_i \alpha_i(\nu_0) \beta_i L \right) \text{ ou } \ln \left(\frac{I(\nu_0)}{I_0(\nu_0)} \right) = - \sum_i \alpha_i(\nu_0) \beta_i L \quad 3.4.$$

Dans le cas d'une seule espèce absorbante, cette équation s'écrit alors :

$$\ln \left(\frac{I(\nu_0)}{I_0(\nu_0)} \right) = - \alpha(\nu_0) \beta L \quad 3.5.$$

Selon l'unité employée pour α et β , la loi de Beer-Lambert peut s'écrire sous les trois

formes suivantes [3] :

$$I = I_0 \exp^{-kpL} \quad k : \text{coefficient d'absorption (atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \quad 3.6.$$

p : pression partielle (atm)

$$I = I_0 \exp^{-\sigma CL} \quad \sigma : \text{section efficace d'absorption (cm}^2) \quad 3.7.$$

C : concentration (molec cm⁻³)

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c_\varepsilon L} \quad \varepsilon : \text{coefficient d'absorption molaire (dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad 3.8.$$

c_ε : concentration (mol·dm⁻³)

Dans les trois cas, L est exprimée en centimètres. En utilisant les équations 3.6., 3.7. et 3.8. et en considérant le gaz comme parfait, σ et ε peuvent être aisément reliés à k , par les relations suivantes :

$$\sigma = \left(\frac{10}{N_{av}} RT \right) \cdot k \quad 3.9.$$

$$\varepsilon = \left(\frac{RT}{10^2 \ln(10)} \right) \cdot k \quad 3.10.$$

3.1.2. Mesure de l'absorption

Lorsqu'un spectromètre est réglé pour transmettre une certaine fréquence ν_i (raie de largeur infinie), il ne peut transmettre qu'une bande de fréquences de largeur finie. La largeur de cette bande dépend des largeurs des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre (et/ou de la taille d'un pixel du CCD de la caméra), des diffractions ayant lieu au niveau du réseau, des aberrations des lentilles ou des miroirs utilisés à l'intérieur du spectromètre, ainsi que de la distribution d'énergie de la source lumineuse.

En pratique, l'absorption est évaluée à partir de la transmittance. Ce paramètre ne dépend pas que de l'intensité de l'absorption mais aussi de la résolution du spectromètre utilisé (déterminée à partir de la fonction de transfert du spectromètre).

3.1.2.1. Transmittance

Considérons une enceinte de longueur L remplie d'un gaz ayant un coefficient d'absorption k_ν à la fréquence ν . Le gaz est placé dans le chemin d'un faisceau de lumière, dont la distribution d'énergie est S_ν . L'intensité lumineuse est recueillie par un spectromètre. La transmittance observée T_i à la fréquence de commande du spectromètre (correspondant à la fréquence centrale du réseau) ν_i est définie par I_i / I_{0i} , où I_{0i} est l'intensité de la lumière transmise à travers l'enceinte vide et le spectromètre et I_i l'intensité transmise lorsque l'enceinte est remplie par le gaz absorbant. T_i est alors exprimée par [4] :

$$T_i = \frac{I_i}{I_{0i}} = \frac{\int_0^\infty S_\nu \exp(-k_\nu L) f(|\nu - \nu_i|, \Delta\sigma) d\nu}{\int_0^\infty S_\nu f(|\nu - \nu_i|, \Delta\sigma) d\nu} \quad 3.11.$$

$f(|\nu - \nu_i|, \Delta\sigma)$ représente la fonction de transfert du spectromètre, appelée aussi fonction de fente. Cette fonction décrit la distribution d'énergie de la lumière après son passage par le spectromètre. Elle dépend de la largeur à mi-hauteur $\Delta\sigma$ de cette distribution, qui représente la résolution du spectromètre.

3.1.2.2. Fonction de transfert

Dans le cas purement théorique où les largeurs des fentes sont infiniment petites et où les optiques du spectromètre sont parfaites (ne présentant aucune aberration), la distribution d'énergie de la bande de fréquence transmise est donnée par la fonction de diffraction :

$$F_{f_{th}} = c \sin^2 (\pi(\nu - \nu_i) / \Delta\nu_i) / (\nu - \nu_i)^2 \quad 3.12.$$

où $\Delta\nu_i = \nu_i / Nn$, avec N le nombre de traits sur le réseau et n l'ordre du spectre. La fonction $F_{f_{th}}$ n'est différente de zéro que pour $\nu_i - \Delta\nu_i < \nu < \nu_i + \Delta\nu_i$.

Malheureusement, en pratique, la largeur des raies n'est pas infiniment petite et les optiques du spectromètre présentent des aberrations. Les effets des diffractions et des aberrations seront plus sensibles au niveau du pic de la courbe de distribution d'énergie et moins sur les ailes. Lorsque ces effets sont importants, la fonction de transfert ressemblerait plutôt à une fonction d'erreur Gaussienne. En pratique, cette fonction peut être obtenue en utilisant un lampe à mercure à basse pression qui offre des raies d'émission infiniment étroites. La raie à 253.65 nm a été utilisée dans plusieurs études s'intéressant à la région 200 – 250 nm de l'UV [5, 6, 7], ce sera aussi le cas pour ce travail.

3.2. Absorption de la lumière par la molécule de NO

Dans ce travail nous nous intéressons à l'absorption de la lumière par le monoxyde d'azote dans un environnement de combustion. Il est donc important de présenter, avant tout, les domaines et les caractéristiques des spectres d'absorption de cette molécule.

Le monoxyde d'azote absorbe la lumière dans différentes régions de longueurs d'onde de l'infra-rouge et de l'ultra-violet.

Pour les études sur la combustion, l'absorption de NO dans l'UV apparaît souvent plus intéressante, puisqu'elle permet d'éviter l'interférence des spectres de NO avec ceux des hydrocarbures et des produits de la combustion (CO, CO₂, H₂O), qui absorbent abondamment dans l'infra-rouge (Annexe 1.1.). Ces interférences, éventuellement très complexes à analyser, rendraient l'interprétation des spectres d'absorption de NO dans l'infra-rouge (figure 3.1.) très délicate sinon impossible (vu les proportions des concentrations des différentes molécules par rapport à celle de NO dans les produits de combustion).

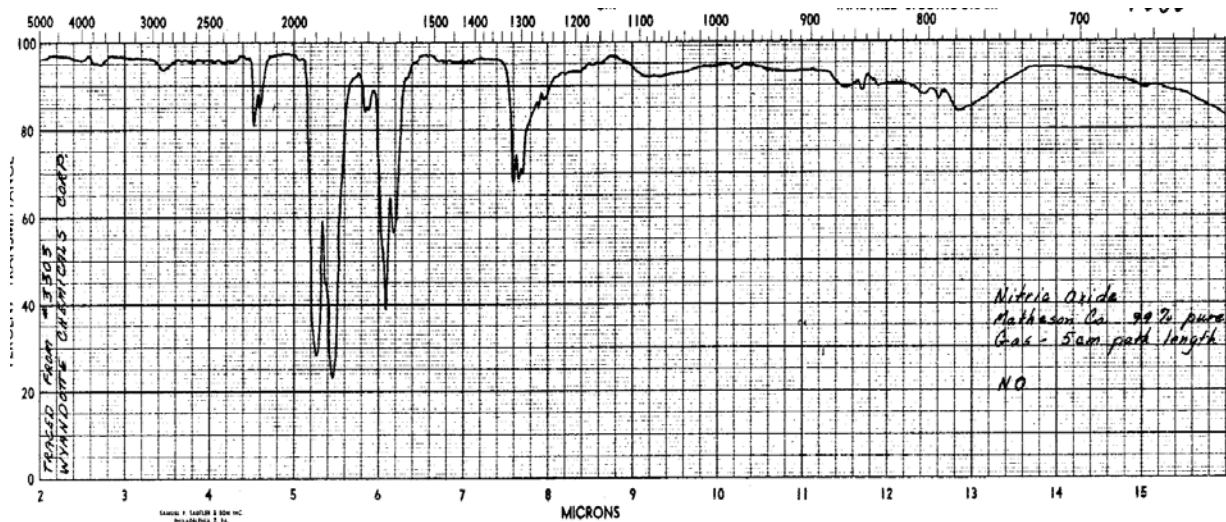


Figure 3.1. Spectre d'absorption de NO dans l'infra-rouge (2 – 18 μm) [8].

Le spectre de NO dans l'ultraviolet est caractérisé, comme dans le cas de l'infra-rouge, par une absorption diffuse (non continue). Les raies résultant de l'absorption de l'UV par la molécule de monoxyde d'azote forment ce qu'on appelle des bandes d'absorption. L'emplacement de ces bandes sur l'échelle des longueurs d'onde dépend des transitions entre les niveaux énergétiques de la molécule (conséquence de l'absorption par la molécule d'une énergie lumineuse). Ainsi, il existe plusieurs bandes appelées sous différents noms (γ , β , δ , ϵ , etc.) selon les niveaux d'énergie (fondamental et excité) des transitions. Ces aspects seront discutés en détails dans le chapitre 2.2., ainsi que dans l'annexe 2.1.

Comme le montre la figure 3.2., l'absorption de la lumière par NO dans l'UV est abondante. Dans le cas de cette étude, nous nous intéressons seulement aux deux premières bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$.

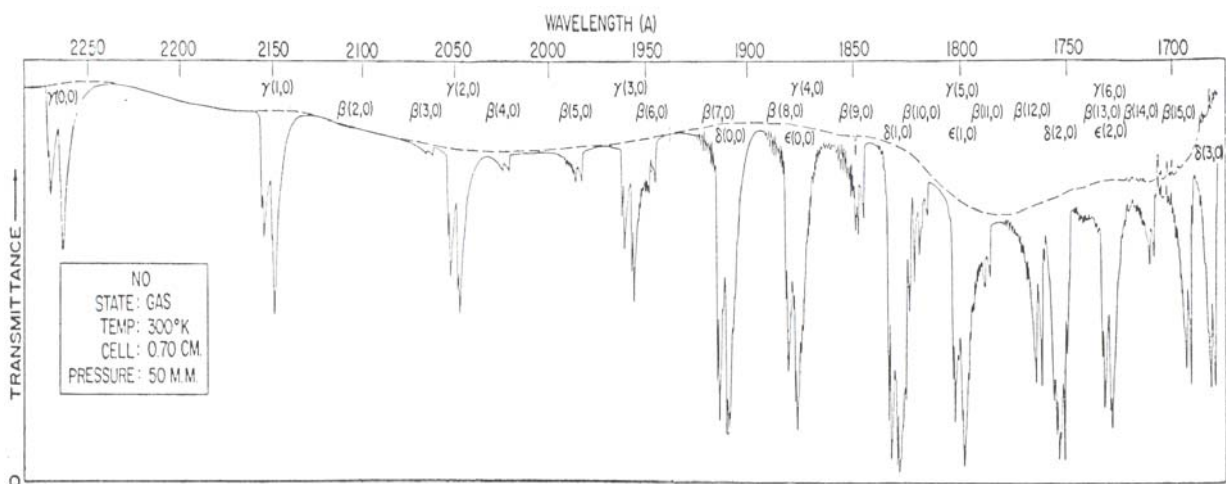


Figure 3.2. Spectre d'absorption de NO de 1700 à 2300 Å. La transition et la position approximative de chaque bande sont indiquées sur la partie supérieure de la figure [9].

A basses températures, les seules espèces (à notre connaissance) pouvant se trouver dans la chambre de combustion d'un moteur à combustion interne et dont les spectres pouvant interférer avec ces deux bandes sont le SO_2 , le NO_2 [10] et l'oxygène. Cependant, les deux premières espèces (SO_2 et NO_2 [10]) se trouvent très minoritaires dans les produits de combustion d'un moteur à allumage commandé ou inexistantes dans le cas de l'utilisation du CH_4 comme carburant, alors que le coefficient d'absorption de O_2 se trouve négligeable devant celui de NO (figures 3.3. et 3.4.).

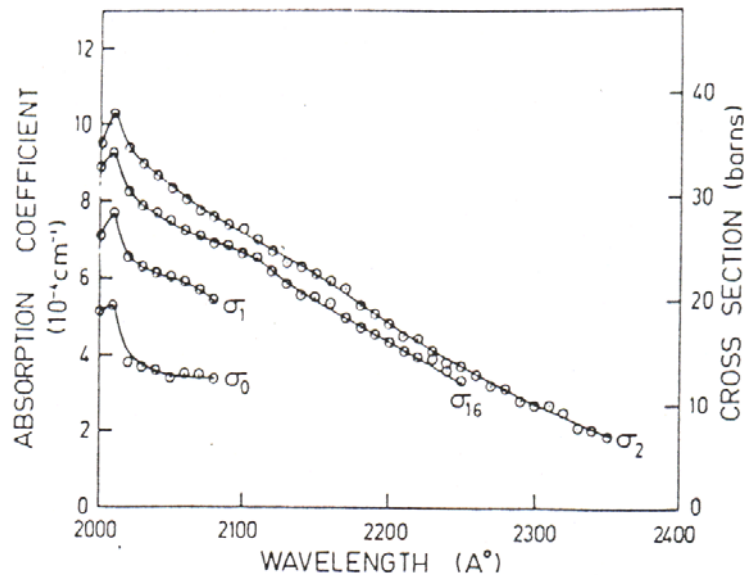


Figure 3.3. Coefficient d'absorption de O_2 . résolution instrumentale : 0.2 nm, $T = 300 \text{ K}$, σ_p correspond aux valeurs mesurées à une pression de p atms [16].

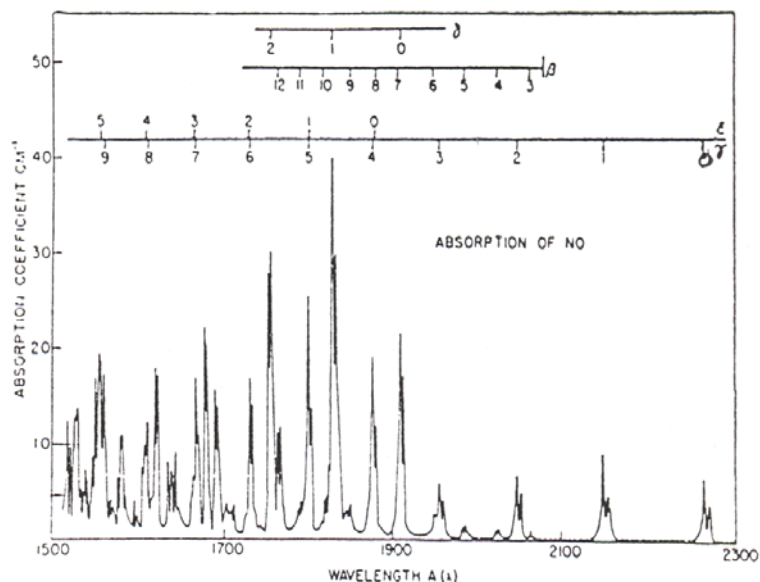


Figure 3.4. Coefficients d'absorption de NO . résolution instrumentale : 0.085 nm, $T = 300 \text{ K}$, $P = 200 \text{ mbars}$ [11].

Seulement, dès que la température du milieu commence à être élevée ($T > 1500$ K), les deux bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO interfèrent avec les spectres d'absorption continus et/ou discrets d'autres molécules. Il s'agit du CO_2 , du H_2O et du O_2 [12, 13, 14]. Un exemple montrant l'interaction de la bande $\gamma(0,0)$ de NO avec le spectre de l'oxygène est présenté sur la figure 3.5. Il devient alors nécessaire d'étudier l'absorption de la lumière par ces molécules en s'appuyant sur ce qui a été fait dans les travaux précédents.

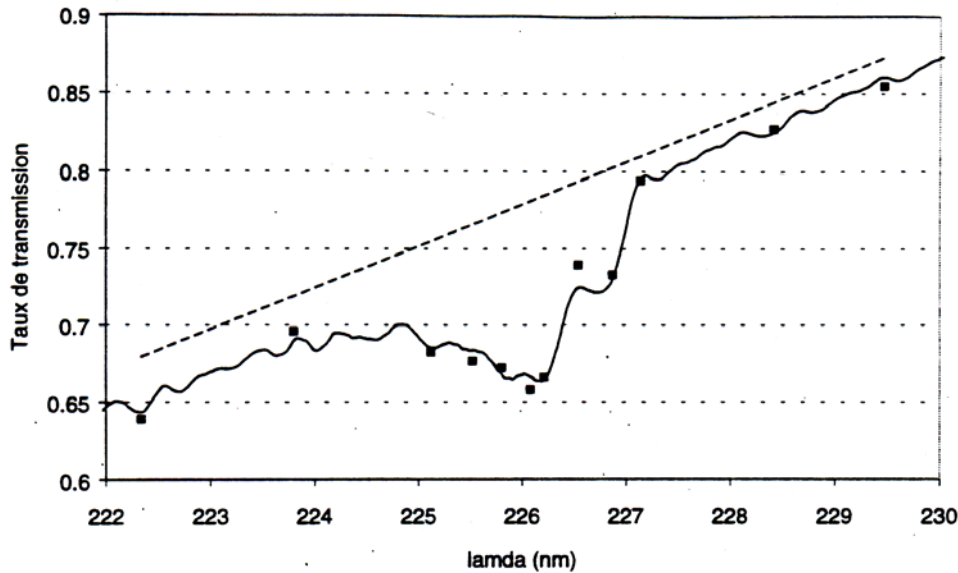


Figure 3.5. Taux de transmission mesuré par Trouillet [12] dans une chambre de combustion à volume constante. Cette figure montre l'interaction entre le spectre d'absorption de NO et celui de O_2 .

3.3. Interférences des spectres

3.3.1. Cas théorique d'une absorption continue constante

Dans le cas où le spectre interférant (spectre d'une espèce M autre que NO) est continu et ne varie pas beaucoup dans le domaine des longueurs d'onde qui nous intéressent, l'interaction entre les deux spectres devient d'une importance seulement qualitative (plutôt que quantitative). Les coefficients d'absorption de l'espèce M ne sont plus nécessaires pour déterminer la transmittance due seulement à l'absorption par NO.

En effet, soit I_0 l'intensité de la lumière incidente à la longueur d'onde λ_0 , I_M l'intensité transmise due à l'absorption de la lumière par l'espèce M en λ_0 , I_{NO} l'intensité transmise due à l'unique absorption par NO et I_{NO+M} l'intensité transmise mesurée (due à l'absorption de la lumière par NO et M en même temps). D'après l'équation 3.4. on peut écrire :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{I_0}{I_{NO+M}}\right) &= \sigma_{NO}C_{NO}L + \sigma_M C_M L \\ &= \ln\left(\frac{I_0}{I_{NO}}\right) + \ln\left(\frac{I_0}{I_M}\right) \end{aligned} \quad 3.13.$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{I_0}{I_{NO}}\right) &= \ln\left(\frac{I_0}{I_{NO+M}}\right) - \ln\left(\frac{I_0}{I_M}\right) \\ &= \ln\left(\frac{I_M}{I_{NO+M}}\right) \end{aligned} \quad 3.14.$$

Soit :

$$\frac{I_{NO}}{I_0} = \frac{I_{NO+M}}{I_M} \quad 3.15.$$

Dans ce cas, la transmittance de NO peut être déterminée à partir de la transmittance virtuelle de NO et M en prenant comme ligne de base l'intensité transmise par l'espèce M, comme c'est schématisé sur la figure 3.6. Cette ligne de base est déterminée par interpolation polynomiale en utilisant les parties du spectre où il n'y a pas d'absorption. Cette méthode sera présentée dans le chapitre 2.1.

Dans le cas où le spectre interférant est discret, l'abstraction présentée ci-dessus ne peut être appliquée car la distribution spectrale de l'absorption de l'espèce M ne peut pas être déduite dans ce cas à partir des parties du spectre de la lumière non absorbée.

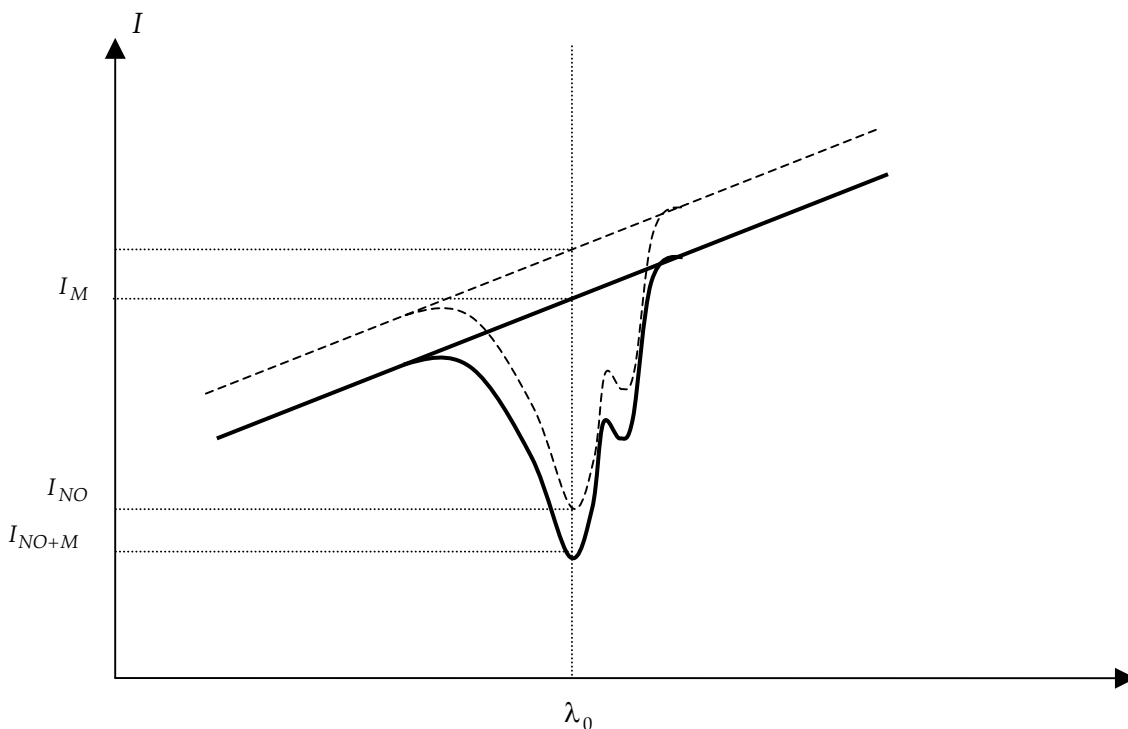


Figure 3.6. Schéma représentatif d'une absorption continue et constante interférant avec le spectre de NO.

Une étude bibliographique a donc été menée afin de comprendre et évaluer l'influence de l'absorption des trois espèces majoritairement présentes dans les produits de la combustion et absorbant la lumière dans la région 200 – 230 nm de l'ultraviolet.

3.3.2. Absorption par CO₂ et O₂

3.3.2.1. Mesures à température ambiante

Différentes mesures de la section efficace d'absorption ou du coefficient d'absorption de l'oxygène et du dioxyde de carbone ont été trouvées dans la littérature.

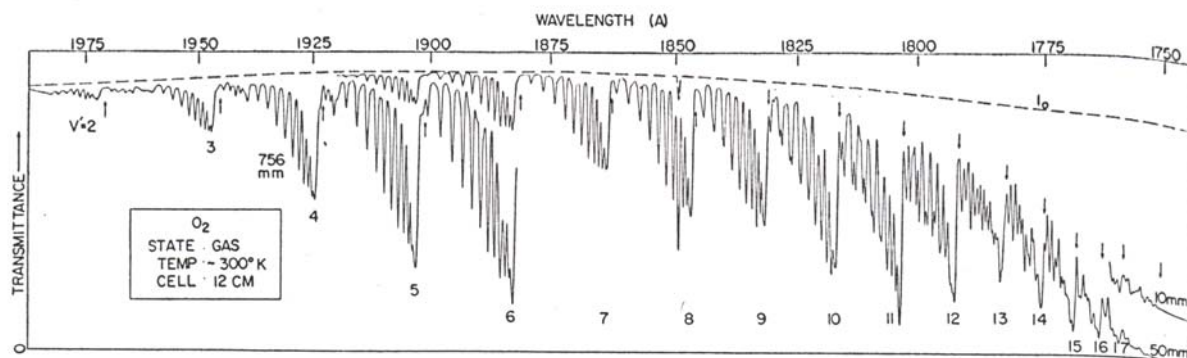


Figure 3.7. Spectre d'absorption de l'oxygène dans les bandes Shumann-Runge. $P = P_{O_2} = 10, 50$ et 756 mm Hg et $T = 300$ K [15].

Bethke [15] (1959) a réalisé des mesures d'absorption de l'oxygène dans la bande de Shumann-Runge (175 nm – 201 nm) dans des conditions de température ambiante et de pression allant de 0.2 à 126 bars, dans le but de déterminer sa force de l'oscillateur. Le spectre d'absorption de O₂ qu'il a obtenu est présenté sur la figure 3.7.

Blake et al. [16] (1966) ont mesuré, de leur part, la section efficace d'absorption de l'oxygène dans les bandes d'absorption de Shumann-Runge et Herzberg (125 - 235 nm) avec une erreur de 5% pour des pressions variant entre 1 et 16 atms. La résolution instrumentale utilisée lors de ces essais (0.2 nm) a provoqué à la déviation de la loi de Beer-Lambert. Dans le but de la corriger, ils proposent une nouvelle formulation pour la loi d'absorption valable uniquement au niveau des pics d'absorption à cause des hypothèses considérées :

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\frac{2q}{d}(CL)^{1/2} \quad 3.16.$$

q est un paramètre du profil d'une raie (Lorentzienne) et d du profil de la fonction d'appareil (Gaussienne).

Ogawa [17] (1971) a également mesuré les coefficients d'absorption du continuum de l'oxygène entre 175.05 et 242.36 nm ainsi que ceux du CO₂ dans la région 171.8 – 216.0 nm, pour des faibles pressions (745 torr pour O₂ et 700 torr pour le CO₂). Ses résultats mettent en évidence l'apparition de bandes de raies qui se superposent au continuum pour des longueurs d'onde inférieure à 200 nm. Elles sont présentées sur la figure 3.8.

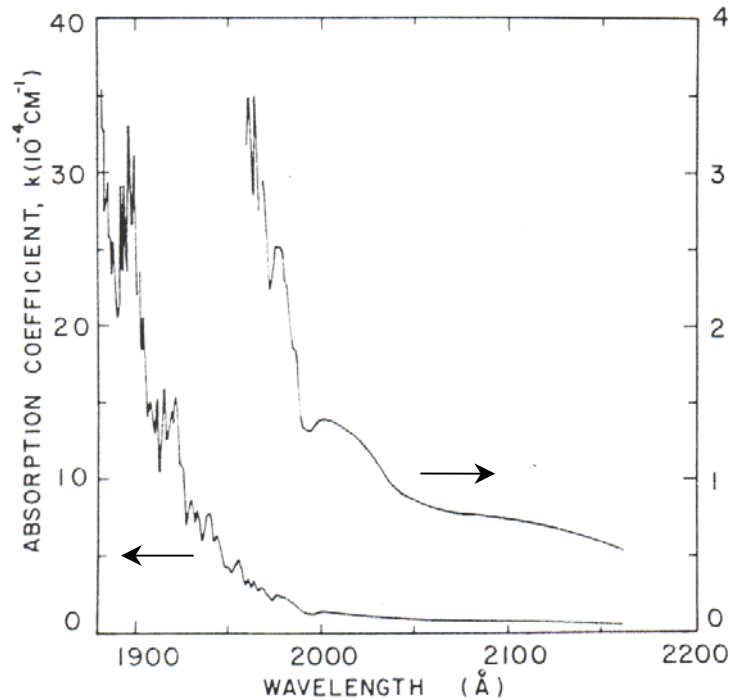


Figure 3.8. Spectre d'absorption du dioxyde de carbone dans la région 188 – 216 nm. $P = P_{\text{CO}_2} = 700$ Torr et $T = 300$ K [17].

3.3.2.2. Mesures à hautes températures

Les difficultés techniques ont toujours été l'entrave principale aux réalisations de mesures à hautes températures. Néanmoins, Generalov et al. [18] ont réussi, en 1962, à effectuer les premières mesures de la section efficace d'absorption du CO_2 à hautes températures dans un tube à choc. Leurs résultats s'étendent sur une large gamme de températures allant de 1000 K à 6000 K, mais seulement pour les deux longueurs d'ondes 238 nm et 300 nm. Generalov et al. affirment que l'absorption obtenue est bien due au CO_2 et non pas au CO ni à l' O_2 (suite à une éventuelle dissociation du CO_2) grâce à des mesures d'absorption à hautes températures du monoxyde de carbone et de l'oxygène séparément.

Dans l'objectif de prédire la quantité d'oxygène atomique produite dans des essais de photolyse dans un tube à choc, Davidson et al. [19] ont procédé à la mesure du coefficient d'absorption de l'oxygène (fraction molaire de 1 à 2%) pour des températures entre 1700 K et 3100 K et une pression autour de 1 atm. Cependant le domaine spectral de leurs mesures était limité à la longueur d'onde du laser Excimer utilisé, à savoir 193 nm. La comparaison de leurs résultats expérimentaux avec ceux prédits par le modèle de Lee et Hanson [20] (pour le calcul des coefficients d'absorption de O_2 à hautes températures dont la précision est de 10 % pour une pression totale inférieure ou égale à 1 atm) montre une bonne concordance entre l'expérience et la simulation jusqu'à des températures inférieures à 3000 K. Au delà de cette température, l'interférence de l'absorption des impuretés se trouvant dans le tube à choc produit des erreurs considérables.

Plus récemment (1997), des mesures pour des gammes de températures et de longueurs d'onde plus larges, ont été accomplies par Jensen et al. [21]. Ils ont mesuré l'absorption du

CO₂ dans une cellule chauffée où la pression partielle du dioxyde de carbone était de 90 % de la pression totale. La section efficace d'absorption du CO₂ a été mesurée pour 4 valeurs de température : 1523, 1818, 2073 et 2273 K, à la pression de 0,4 bar. Ces mesures ont été réalisées pour une gamme de longueurs d'onde s'étalant de 230 à 320 nm (figure 3.9.). En outre, trois autres points isolés à 250, 340 et 355 nm ont également été traités. Malgré la correction de la température pour son gradient dans l'enceinte, il apparaît que la différence entre les résultats de Jensen et al. [21] et de Generalov et al. [18] ne soit pas négligeable (de l'ordre de 40%). Ceci peut être dû à la mesure de la température erronée par le rayonnement des parois de l'enceinte. Par ailleurs, Jensen et al. [21] estiment leur erreur de mesure à 4%.

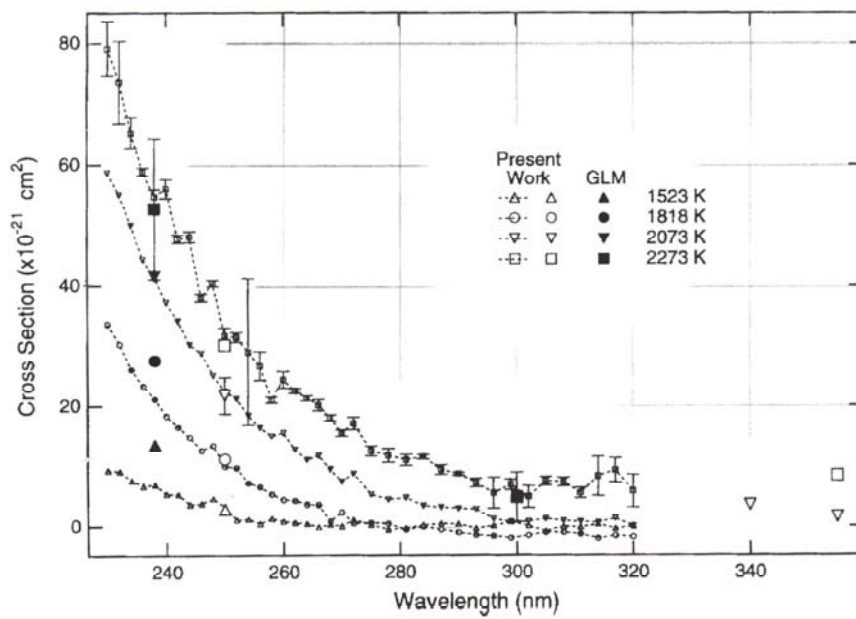


Figure 3.9. Sections efficaces d'absorption de CO₂ mesurées à températures élevées par Jensen et al. [21]. Les points libellés « GLM » sont tirés de la référence [18]. Les barres d'erreur représentent l'écart-type [21].

Comme indiqué par Hildenbrand et al. [14], les résultats expérimentaux de Jensen et al. [21] ont servi à J. L. Lyman pour déduire un modèle d'interpolation de la section efficace d'absorption de CO₂, en fonction de la température et des longueurs d'onde. Ses calculs fournissent une base de données assez importante qui couvre un domaine spectral entre 210 et 350 nm et valable pour des températures comprises entre 1500 et 2300K :

$$\ln(\sigma(\lambda, T)) = a_L + b_L(\lambda - 230) \quad 3.17.$$

Avec :

$$a_L = c_1^L + c_2^L T + \frac{c_3^L}{T} \quad 3.18.$$

et

$$b_L = d_1^L + d_2^L T + \frac{d_3^L}{T} \quad 3.19.$$

σ est exprimée en cm^2 , T en K et λ en nm.

Les paramètres des équations 3.18. et 3.19. sont présentés dans le tableau 3.1.

| paramètre | valeur |
|-----------|------------------------|
| c_1^L | -30.37388734 |
| c_2^L | -0.002660518 |
| c_3^L | -17332.81019 |
| d_1^L | -0.037624029 |
| d_2^L | $3.0626 \cdot 10^{-5}$ |
| d_3^L | -156.7325862 |

Tableau 3.1. Paramètres de la fonction d'absorption de CO_2 de Lyman [14, 21] valables pour des températures comprises entre 1500 et 2300 K.

Vattulainen et al. [22] (1997) se sont aussi intéressés à l'absorption de l'oxygène à hautes températures. Leurs mesures ont été réalisées dans une enceinte en quartz chauffée et avec un tableau d'essais aussi large que celui de Jensen et al. [21], mais ne couvrant pas des températures très élevées ($T_{\text{max}} = 1073$ K). L'homogénéité de la température dans l'enceinte a été assurée grâce à une circulation intérieure du gaz. Les résultats obtenus couvrent une bande spectrale entre 200 et 240 nm, pour 3 valeurs de température : 293, 873 et 1073 K. La pression a également été variée entre 1 et 6 bars (figure 3.10.). Les erreurs prises en compte comprennent les bruits de la mesure et les erreurs de mélange. Elles ont été estimées à 5% pour les longueurs d'onde supérieures à 220 nm et 7% en dessous de 220 nm.

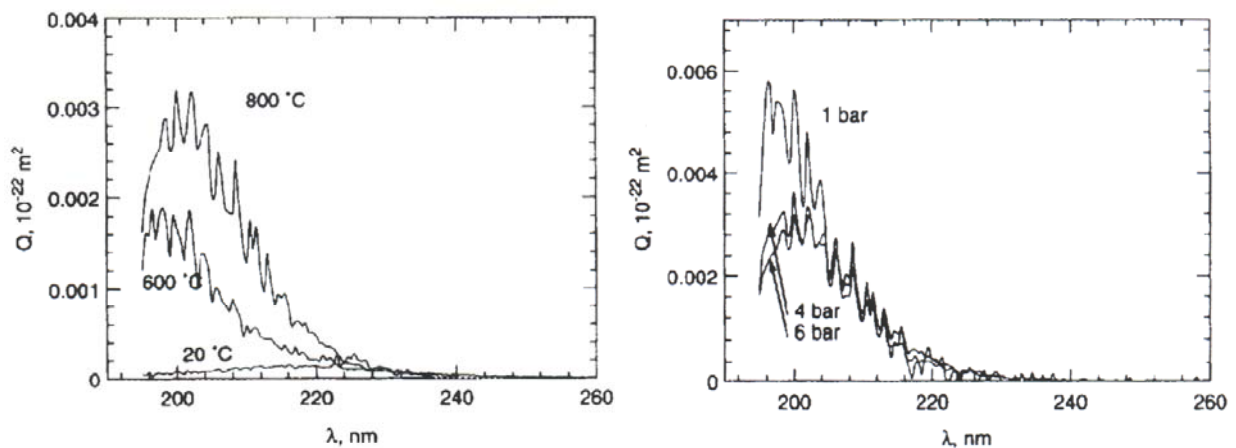


Figure 3.10. Sections efficaces d'absorption de O_2 pour des températures entre 20 et 800°C, à 6 bars (à gauche) et pour des pressions entre 1 et 6 bars, à 800°C (à droite) [22].

En 1999, Hartinger et al. [23] ont mesuré l'absorption du dioxyde de carbone et de l'oxygène. Ils ont établi des corrélations liant les coefficients d'absorption à la température. Comme dans le cas de Davidson et al. [19], les mesures ont été effectuées à la seule longueur d'onde 193 nm, pour des températures comprises entre 773 et 1273K et des pressions ne

dépassant pas celle atmosphérique. Le gaz a été chauffé, comme pour les essais de Vattulainen et al. [22], dans un tube en quartz, contenu dans une enceinte. Il est injecté dans la partie centrale du tube où la température est la plus homogène. Le reste du tube étant vidé pour éviter l'absorption du rayon laser par l'oxygène chaud de l'air.

Joutsenoja et al. [24] ont poursuivi, en 2001, sur la même voie, en réalisant une étude beaucoup plus complète. La large gamme de longueurs d'ondes (200 – 270 nm pour le CO₂ et 200 – 240 nm pour le O₂) a été obtenue grâce à une source lumineuse continue (190 – 400 nm) produite à partir d'un noyau de plasma. L'absorption du dioxyde de carbone et de l'oxygène chauds a été mesurée en aval d'une flamme plate atmosphérique dans la région où les concentrations ont atteint leurs valeurs à l'équilibre. Les températures atteintes sont assez hautes : 1400 – 1700 K. Elles ont été mesurées à l'aide d'un thermocouple et post-corrigées pour les pertes par rayonnement. Leurs résultats (figure 3.11.) se trouvent très proches de ceux de Jensen et al. [21] dans la partie du spectre entre 230 et 250 nm et sont en accord avec ceux de Generalov et al. [18] à 238 nm pour les températures entre 1410 et 2560 K. Les erreurs sur le coefficient d'absorption de CO₂ ont été estimées à $\pm 5\%$ et $\pm 13\%$ respectivement à 200 et 250 nm. Cependant, celles obtenues sur le coefficient d'absorption de O₂ sont beaucoup plus importantes. Ceci peut être expliqué par le fait que le coefficient d'absorption de l'O₂ a été obtenu à partir du coefficient d'absorption total du mélange et de celui du CO₂ (calculé en utilisant la corrélation établie à partir des essais en mélange stœchiométrique). Joutsenoja et al. [24] concluent sur une très nette augmentation de l'absorption (section efficace d'absorption) de l'oxygène et du CO₂ à partir de 1500 K.

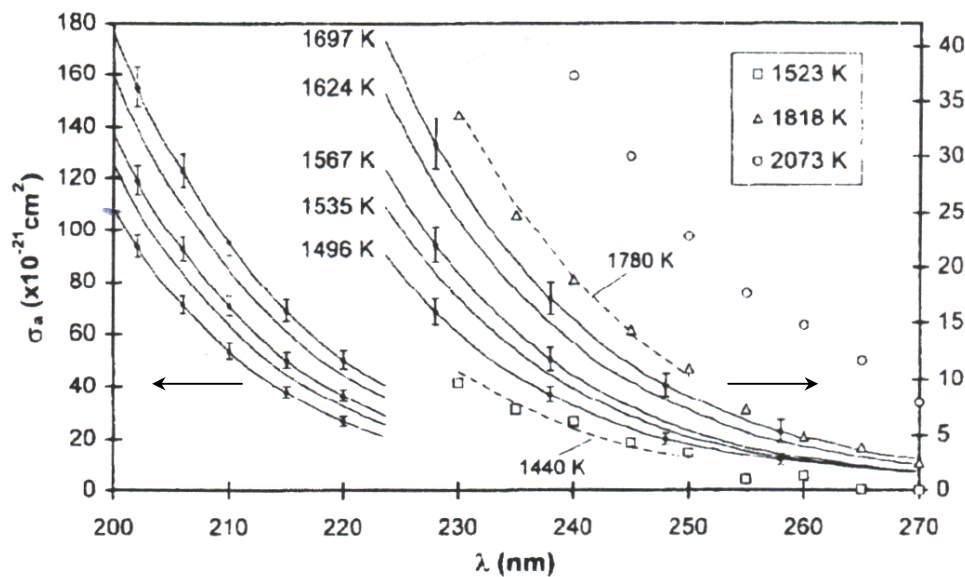


Figure 3.11. Sections efficaces d'absorption de CO₂ à différentes températures [24].

- 190 – 270 nm, T = 1496 – 1697 K : Joutsenoja et al. [24]
- 230 – 270 nm, T = 1523 – 2273 K : Jensen et al. [21]
- Courbes en pointillés : extrapolations linéaires des mesures de Joutsenoja et al. [24]

Très récemment, Schulz et al. [25] ont réalisé des mesures de la section efficace d'absorption de CO₂ et de H₂O dans une large gamme de longueurs d'onde : 190 – 320 nm (figure 3.12.). Leurs expériences ont été effectuées dans un tube à choc, pour des températures comprises entre 880 et 3050 K pour le CO₂ et entre 1230 et 2860 K pour la

vapeur d'eau.

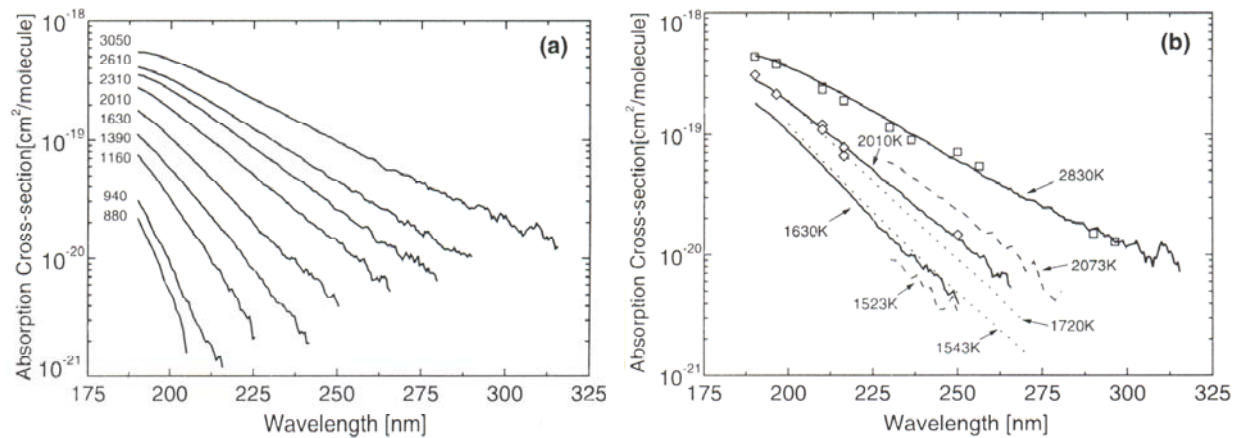


Figure 3.12. (a) Section efficace d'absorption de CO₂ en fonction des longueurs d'onde pour des températures entre 880 et 3050 K [25].
 (b) Comparaison avec des travaux précédents :
 □ : 2800 K [26].
 ◇ : 2000 K [26].
 -- : 1523 et 2073 K [21].
 ... : 1543 et 1720 K [24].

A des températures aussi élevées, des phénomènes de dissociations se produisent, faussant les valeurs prévues pour la concentration et la température. Ainsi Schulz et al. ont corrigé leurs résultats à l'aide d'un modèle de cinétique chimique (GRI-Mech 3.0). Certains de leurs résultats sont en parfait accord avec les travaux cités précédemment [21, 24, 26].

A l'aide de ces résultats expérimentaux, Schulz et al. [27] proposent une expression semi empirique, basée sur celle donnée par Lyman [14], traduisant la dépendance de la section efficace d'absorption de CO₂ et de H₂O de la température et des longueurs d'onde :

$$\ln(\sigma(\lambda, T)) = a_s + b_s \lambda \quad 3.20.$$

avec :

$$a_s = c_1^s + c_2^s T + \frac{c_3^s}{T} \quad 3.21.$$

et

$$b_s = d_1^s + d_2^s T + \frac{d_3^s}{T} \quad 3.22.$$

σ_{eff} est exprimée en 10⁻¹⁹ cm², T en 1000 K et λ en 100 nm.

Les paramètres de cette équation sont présentés dans le tableau 3.2. :

| | CO ₂ | | H ₂ O | |
|---------|-----------------|--------------|------------------|--------------|
| | 190 – 210 nm | 200 – 320 nm | 190 – 210 nm | 200 – 320 nm |
| c_1^S | -0.3258 | 17.2456 | 32.1627 | 40.5890 |
| c_2^S | -0.3250 | -3.1813 | -5.7426 | -7.1598 |
| c_3^S | 21.9718 | 0.8836 | 13.9331 | -4.4701 |
| d_1^S | 1.6783 | -7.0094 | -16.0154 | -20.4788 |
| d_2^S | 0.1948 | 1.6142 | 3.2252 | 4.0009 |
| d_3^S | -13.5828 | -3.1777 | -8.7988 | 0.4555 |

Tableau 3.2. Paramètres de la fonction d'absorption de CO₂ et de H₂O de Schulz et al. [27] valables pour des températures comprises entre 900 et 3050 K.

3.3.2.3. Modèles numériques

Dans l'objectif de contourner les difficultés expérimentales rencontrées lors des mesures d'absorption à très hautes températures, dues essentiellement à la dissociation de la molécule et la mesure de la température (dans le cas d'une enceinte chauffée), le calcul des coefficients d'absorption semble être le moyen le plus adapté. Seulement, les travaux trouvés dans la littérature sont très rares.

Cann et al. [28] ont calculé le coefficient d'absorption de l'oxygène dans un intervalle spectral allant de 180 à 300 nm, incluant les systèmes de bandes de Herzberg I et de Schumann-Runge ainsi que son continuum (ces deux dernières n'ont pas été considérées par Landshoff et Magee [29] dans leurs calculs). Le modèle de Cann et al. inclue également le continuum (qui dépend de la pression) dû au dimer (O₂)₂. Leur modèle est valable pour des températures allant jusqu'à 3000 K et pour des pressions comprises entre 1 et 50 atms.

Lee et al. [20] présentent, eux, un modèle de calcul des coefficients d'absorption de O₂ pour une gamme de température assez large (300, 500, 1000, 1500 et 2000 K). Cependant ils se sont restreints à une seule longueur d'onde, 193 nm, puisque c'est la seule qui les intéresse.

3.3.3. Absorption par H₂O

Contrairement à l'oxygène et du dioxyde de carbone, les données concernant les sections efficaces d'absorption de la vapeur d'eau se trouvent, à ce jour, très rares dans l'intervalle 200 – 230 nm, pour des conditions de hautes températures. Un unique travail a été trouvé dans la littérature, concernant les domaines de température et de longueurs d'onde qui nous intéressent. Tous les autres résultats concernent la longueur d'onde 193 nm ou bien l'infrarouge.

Davidson et al. [19] ont réalisé des mesures d'absorption dans un tube à choc pour des températures allant jusqu'à 3500 K, en utilisant un laser ArF Excimer (193 nm). Ils ont utilisé des concentrations de H₂O entre 0.9 et 1.8%, à une pression de l'ordre de 1.2 atms. Les vitesses de l'onde de choc, déterminantes pour le calcul de la température, ont été mesurées avec une erreur de 0.1%. Les coefficients d'absorption de H₂O sont déduits à partir du rendement de photolyse de OH et la cinétique chimique qui suit ce phénomène. A partir des

points expérimentaux obtenus, Davidson et al. ont inféré une corrélation décrivant l'évolution du coefficient d'absorption du H₂O en fonction de la température à 193 nm. Ce modèle paraît consistant avec les valeurs expérimentales.

Kessler et al. [30] ont également mesuré les coefficients d'absorption de la vapeur d'eau à 193 nm, de 298 à 1073 K. La vapeur d'eau, dont la concentration a été mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge, est générée par un bulleur à température contrôlée. De l'Hélium est injecté, par la suite, dans ce bulleur, il se sature en vapeur d'eau et est récupéré ensuite par une bonde pour éliminer les aérosols. La concentration en vapeur d'eau est ensuite contrôlée par une post-injection de Hélium en aval de la bonde. Kessler et al. trouvent des résultats cohérents avec ceux de Davidson et al. [19] et Watanabe et al. [31] dans les régions de température étudiées.

Récemment, Schultz et al. [25] ont réalisé des mesures de la section efficace d'absorption de H₂O à hautes températures (entre 1230 K et 2860 K) sur un tube à choc, dans un intervalle de longueurs d'onde comprises entre 190 et 230 nm. Leurs résultats sont reportés sur la figure 3.13. Ils estiment l'incertitude sur les sections efficaces mesurées à $\pm 12\%$ sur les valeurs élevées et $\pm 40\%$ sur les faibles valeurs.

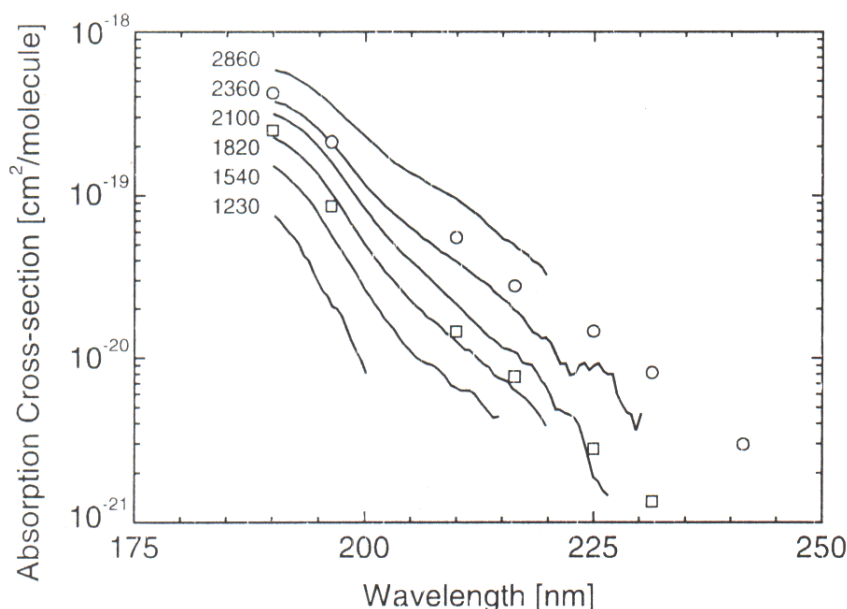


Figure 3.13. Sections efficaces de H₂O en fonction des longueurs d'onde pour des températures entre 1230 et 2860 K [25].

○ : 2000 K [26].

□ : 2800 K [26].

3.3.4. Récapitulatif

Toutes les études présentées ci-dessus montrent clairement la forte dépendance de l'absorption par le O₂, le CO₂ et le H₂O aussi bien de la température que de la pression. Il est aussi important de noter que les trois molécules étudiées (O₂, CO₂ et H₂O) n'absorbent quasiment pas la lumière dans la région 200 – 230 nm, à température ambiante ($\sigma < 5 \cdot 10^{-21}$ cm²), comparées au monoxyde d'azote. L'absorption de ces molécules dans cette région devient notable à partir de 1500 K. A partir de 3000 K, l'absorption par le CO₂ s'étend même

jusqu'à 300 nm.

3.4. Déviation de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est valable dans le système moléculaire lorsque les bandes d'absorption sont continues ou diffuses. Deux conditions sont, cependant, nécessaires pour que cette loi soit applicable.

La première est que le faisceau de lumière soit parallèle et formé de lumière monochromatique (Lambert). Or en pratique il est impossible d'avoir une lumière strictement monochromatique. Dans le cas d'une lumière achromatique, la loi de Beer-Lambert n'est, par conséquent, applicable que si le coefficient d'absorption est quasiment indépendant de la longueur d'onde dans la bande spectrale observée [3] (en intégrant l'équation 3.4. sur cette bande). Lorsque l'instrument utilisé pour observer l'absorption en question n'est pas d'une résolution infinie, les fines raies ne peuvent être distinguées, et l'absorption observée est une intégrale sur la largeur spectrale du spectromètre. La loi d'absorption dépend donc de la résolution du spectromètre et une déviation est attendue sur les spectres observés. Les spectres présentant une structure très fine (tel le cas des bandes γ de NO) sont les plus assujettis à cette déviation.

La deuxième condition concerne la loi de Beer. Chaque molécule du gaz absorbant doit absorber la lumière indépendamment de toute autre molécule. Plusieurs travaux (voir paragraphe suivant) ont montré que la loi de Beer-Lambert n'est applicable qu'à faibles pressions partielles (ou concentrations) du gaz absorbant et pour des chemins optiques de petites longueurs. Dans le cas échéant le tracé $\ln(I_0/I)$ en fonction de la concentration n'est plus linéaire (comme le stipule l'équation 3.4.), et commence à dévier à partir d'une certaine valeur du produit de la concentration par la longueur du chemin d'absorption (CL).

Afin de mettre en évidence cette déviation ainsi que l'erreur qu'elle peut induire sur les mesures par absorption, une étude bibliographique a été menée.

3.4.1. Etude bibliographique

Cette déviation a été observée pour la première fois pour un spectre dans l'infra-rouge. Toutes les études s'y rattachant se sont alors seulement penchées sur les cas de l'absorption dans l'infra-rouge, avant de se généraliser vers les autres domaines de la lumière, notamment l'UV.

3.4.1.1. Cas de l'Infra-Rouge

Cette déviation a été observée pour la première fois vers le début du XX^{ème} siècle par K. Angström [32]. Il a voulu vérifier la compensation en absorption (du CO₂, et avec une lumière infrarouge) entre la concentration et la longueur d'absorption, en se basant sur la loi de Beer-Lambert classique. En diminuant la concentration et en augmentant la longueur du chemin d'absorption dans des proportions égales, il a observé une diminution considérable du taux d'absorption. La loi de Beer-Lambert prévoit pourtant une conservation du taux d'absorption dans ce cas ! Ce travail a été poursuivi par Schaefer [32] qui a observé une augmentation de l'absorption avec la longueur du chemin optique, mais qui est moins forte que prévue par la loi de Lambert. Il a supposé que cette déviation est due à la structure des bandes d'absorption formées de fines raies séparées par des zones de non-absorption.

En 1926, Wimmer [33] a étudié l'influence de la pression totale sur l'absorption du CO₂

dans la bande 4.3 μm . Il a trouvé que l'absorption évolue non-linéairement en fonction de la pression partielle du CO_2 et que cette non-linéarité dépend énormément de la pression totale, comme l'illustre la figure 3.14. Une année plus tard, une étude minutieuse sur la bande 3.46 μm du HCl a été effectuée par Bourgin [34]. Il a mesuré l'extinction sur une raie rotationnelle pour différentes longueurs du chemin d'absorption de 9.98 à 29.7 mm (loi de Lambert), ainsi que pour différentes pressions partielles du HCl (loi de Beer). Il a fini par remarquer une forte déviation aussi bien de la loi de Lambert que de la loi de Beer (figure 3.15).

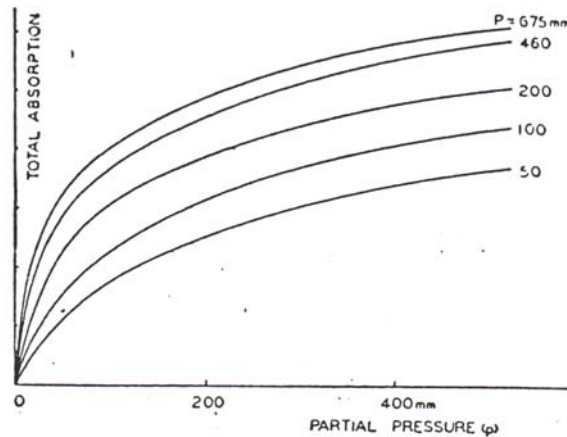


Figure 3.14. Les courbes d'absorption pour le dioxyde de carbone dans l'air. L'absorption totale, $\int (I - T_i) d\nu_i$, de la bande 4.3 μm du CO_2 est tracée en fonction de la pression partielle de CO_2 pour 5 valeurs de la pression totale [33].

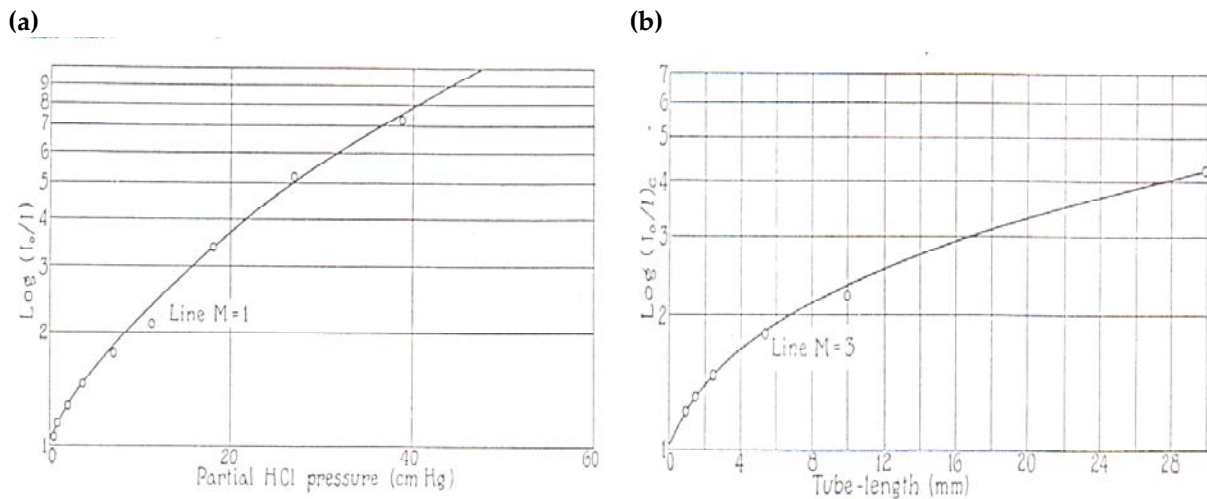


Figure 3.15. Test de la loi d'absorption exponentielle. La densité optique ($\ln(I_0/I)$) de l'acide chlorhydrique est tracée pour 2 raies du HCl :

- (a) : en fonction de la pression partielle du HCl
- (b) : en fonction de la longueur du chemin d'absorption [34].

Bourgin explique que l'échec de la loi de Beer-Lambert ne peut être dû qu'à une insuffisance du pouvoir de résolution du spectromètre avec les largeurs de fente utilisées (300 μm). Il dit que, dans le cas d'une raie très intense, la majeure partie de l'absorption s'effectue à la longueur d'onde correspondante au pic de la raie, et ce, sur le premier

centimètre du chemin optique. Le reste est absorbé au niveau des ailes de la raie sur le reste du chemin optique. L'erreur moyenne sur les différentes méthodes utilisées dans le travail de Bourgin est estimée entre 10% et 20%.

Plus tard, en 1937, Eckart [35] s'intéresse aux spectres d'absorption continus. Il présente deux solutions mathématiques pour corriger les spectres observés par rapport à la résolution du spectromètre. Cependant les approximations utilisées rendent leur application très limitée.

Les études sur la déviation de la loi de Beer-Lambert ne cessent de s'enrichir. En 1944, Nielsen et al. [4], s'intéressant à l'absorption dans l'Infrarouge, publient un papier sur les lois d'absorption des gaz dans cette zone du spectre où ils s'intéressent à la correction de la fameuse loi d'absorption. Ils présentent une étude bibliographique détaillée sur les observations de leurs prédécesseurs sur le comportement de la loi de Beer-Lambert dans différents cas pratiques de l'expérimentation. Se basant sur les travaux de Wimmer [33] et de Elsasser [36, 37], ils développent une théorie avec laquelle ils montrent la dépendance de la forme du spectre ainsi que celle de la valeur du coefficient d'absorption, aussi bien à la pression totale du mélange dans lequel se trouve le gaz absorbant, qu'au spectromètre utilisé (ouverture de fente, résolution, optiques, ...). Pour ce fait, ils ont traité trois cas particuliers, l'absorption continue, celle d'une raie unique et d'un amas de raies identiques équidistantes. Un aperçu sur les deux premiers cas est présenté dans la partie théorique (3.2.2.). Faut-il noter, cependant, que les résultats de Nielsen et al. [4] sont transposables dans le cas du visible et de l'ultraviolet.

3.4.1.2. Cas de l'Ultra-Violet

Okabe rapporte dans son ouvrage [3] que la loi de Beer-Lambert n'est plus vérifiée dès que la bande d'absorption est constituée de fines raies rotationnelles. Les coefficients d'absorption dépendent désormais de la pression partielle du gaz absorbant. Il confirme les résultats obtenus par Nielsen et al. [4] en donnant une explication qualitative à ce phénomène (figure 3.16.).

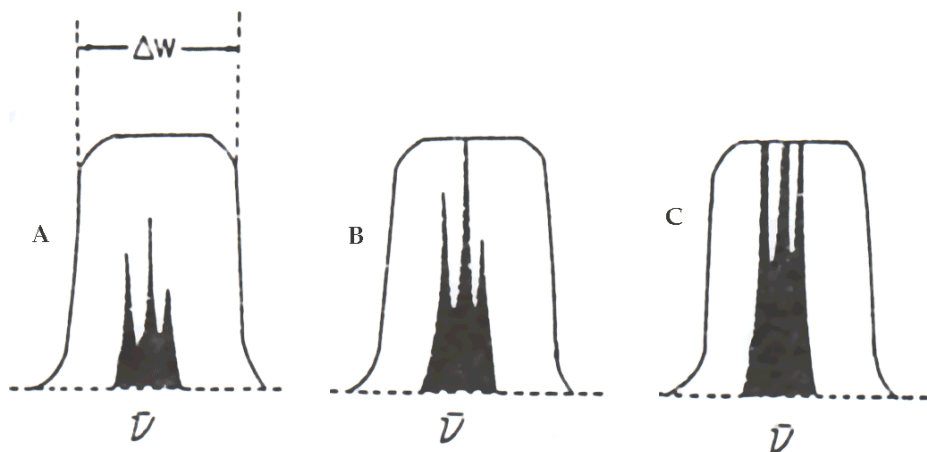


Figure 3.16. Déviation de la loi de Beer-Lambert due au manque de résolution spectrale: les largeurs de trois bandes d'absorption sont plus étroites que la largeur (ΔW) de la lumière monochromatique. Lorsque l'absorption par la molécule est faible (A), elle obéit à la loi. Dès que la concentration augmente, l'absorption au centre de la raie est complète (B). Une augmentation supplémentaire dans la concentration provoque la déviation de la loi (C) [3].

En observant la loi de Beer-Lambert on s'aperçoit que plus la pression partielle ou la concentration de l'espèce absorbante est élevée, plus la raie d'absorption est intense (soit $\ln(I/I_0)$ est faible). On observe le même comportement si la longueur d'absorption augmente. Se basant sur ces faits, Okabe [3] explique qu'à partir d'une certaine pression partielle ou concentration de l'espèce absorbante, l'absorption observée ne prend plus en compte toute l'intensité de la raie concernée. On observe alors une raie moins intense qu'elle ne l'est en réalité, donnant lieu à un coefficient ou une section efficace d'absorption moins élevé.

Par ailleurs, Farmer et al. [38] ont constaté une déviation de la loi de Beer-Lambert lorsqu'ils ont utilisé un monochromateur d'une résolution de 0.03 nm afin de déterminer la force de l'oscillateur pour le système de bandes de Schumann-Runge pour l'oxygène. Ils ont, alors, calculé la limite de l'absorption pour garder la linéarité de la loi de Beer-Lambert et éviter sa déviation, dans le cas de la bande (12,0) du système Shumann-Runge. Dans leur cas, la transmittance ne devrait pas dépasser les 2.4% (ce qui correspond à une pression partielle de $8 \cdot 10^{-2}$ millibars).

Afin de contourner la déviation de la loi d'absorption pour les fortes colonnes totales, Meinel [7] a utilisé la tangente à zéro sur les tracés de la densité optique en fonction de la colonne totale CL afin de déterminer le coefficient d'absorption moyen de la bande $\gamma(0,0)$ de NO.

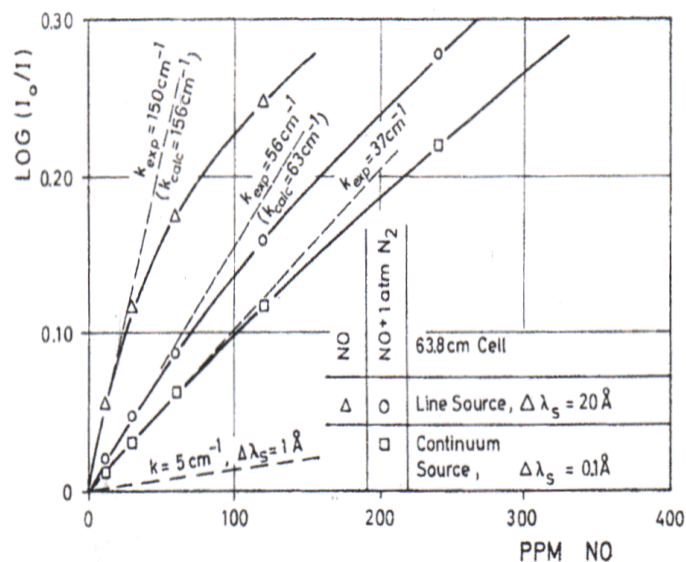


Figure 3.17. Tracés des densités optiques (longueur de l'enceinte 63.8 cm) dans le cas de la bande $\gamma(0,0)$ de NO [7].

Comme le montre la figure 3.17., la méthode de la tangente à zéro permet, en effet, d'éviter la déviation de la loi d'absorption puisque cette dernière garde sa linéarité pour les très faibles valeurs de CL . Cette méthode reste, cependant, imprécise à cause des erreurs importantes qu'elle peut induire sur la valeur déterminée du coefficient d'absorption. Meinel montre, par ailleurs, que le coefficient d'absorption apparent de la bande $\gamma(0,0)$ de NO diminue lorsque la largeur de fente augmente.

Pour les mesures d'absorption dans des conditions de colonnes totales importantes, la correction de la loi de Beer-Lambert devient donc inévitable. Dutuit [39] a repris, dans sa thèse, les résultats des travaux de Nielsen et al. [4] pour les adapter à ses conditions expérimentales. En traçant les quantités $\ln(\ln(I_0/I))$ en fonction de $\ln(CL)$ pour différentes valeurs du rapport de la largeur des raies ($\Delta\sigma$) par la largeur spectrale (ΔS), elle remarque

que, sous certaines conditions, une correction de la loi de Beer-Lambert est possible. Elle finit par proposer une formulation analytique simple pour la loi de Beer-Lambert corrigée en introduisant un coefficient de correction en puissance (équation 3.23.) :

$$\ln \frac{I_0}{I} \propto (CL)^n \quad 3.23.$$

Dans le cas où la résolution instrumentale n'est pas suffisante (donc la loi est déviée), cette correction n'est valable que dans un domaine de densité optique limité et lorsque la largeur des raies est très faible par rapport à la largeur spectrale (cas des très faibles pressions). Cette correction peut, cependant, être valable pour toutes les valeurs de densité optique lorsque $\Delta\sigma / \Delta S \geq 5$, comme le montre la figure 3.18.

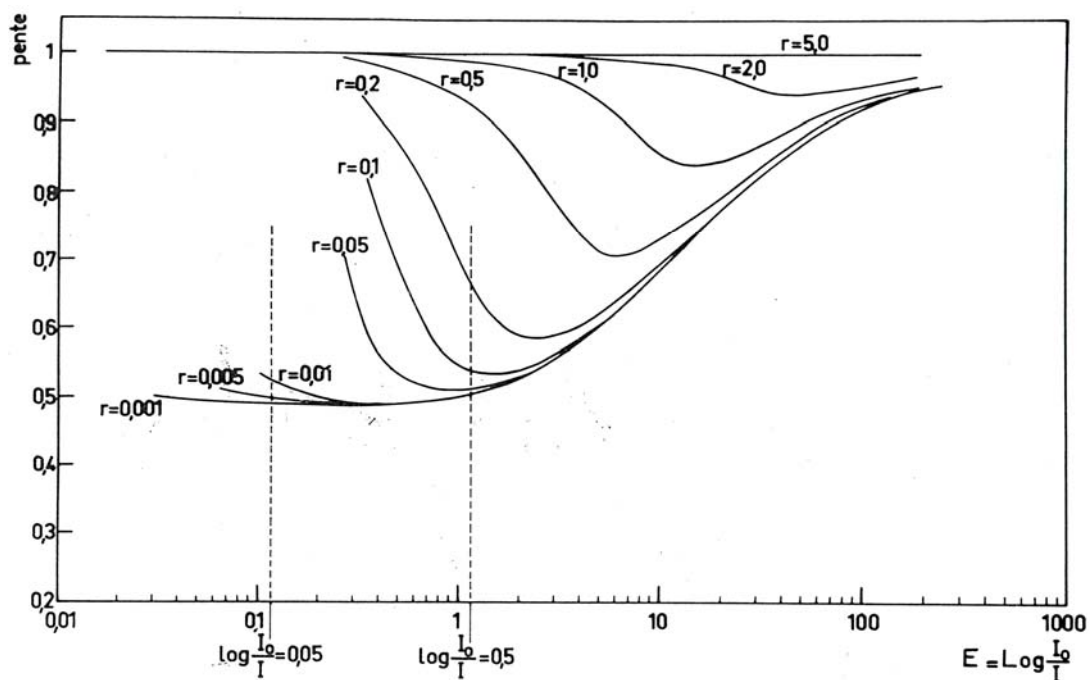


Figure 3.18. La pente de la courbe $\ln(\ln(I_0/I)) = f(\ln(CL))$ en fonction de $\ln(\ln(I_0/I))$. $r = \Delta\sigma / \Delta S$ [39].

La formulation 3.23. avait été proposée auparavant par Donovan et al. [40] lorsqu'ils ont étudié la réaction de recombinaison de l'atome oxygène avec O_2 . En utilisant la spectroscopie d'absorption dans l'UV lointain (130 nm), avec une résolution instrumentale de 0.015 nm, ils ont trouvé que l'extinction pour certaines raies de l'atome d'oxygène ne suit pas la loi de Beer-Lambert. La formulation 3.23. a donc été utilisée et les valeurs de n ont été déterminées expérimentalement pour des pressions allant de 0.4 à 11.9 mbars. Ils trouvent que plus la pression totale augmente plus n est élevé (n allant de 0.43 à 0.57). Cette correction leur a évité une erreur de l'ordre de 10%.

Par ailleurs, Rozoy [41] a réalisé des essais de spectroscopie d'absorption de NO (la bande $\gamma(1,0)$ autour de 215 nm) pour mesurer sa concentration. Elle s'est appuyée sur le travail de Dutuit [39] pour corriger la loi en question dans son cas d'études. Rozoy [41] montre que le coefficient de correction n diminue lorsque la pression augmente (n allant de 0.66 à 0.39 pour

une pression variant de 190 à 760 Torr) et explique cela par le fait que plus la pression totale augmente plus la raie est élargie et par conséquent plus la loi d'absorption est déviée. La contradiction de cette conclusion avec les résultats de Dutuit [39] ou de Donovan et al. [40] peut être expliquée par le faible nombre de points de concentrations et de pressions utilisés dans son étude. Avec ses résultats elle estime la section efficace de NO au pic de la bande $\gamma(1,0)$ à $13 \pm 3 \text{ cm}^2$ avec une erreur de 25%.

Récemment, Mellqvist et Rosén [5] présentent dans leur travail une étude de la correction des effets de la non-linéarité de la loi de Beer-Lambert, dans la région UV/Visible (pression atmosphérique et température ambiante), causés par une faible résolution du spectromètre (entre 0,3 et 1 nm). Ils montrent que deux cas conduisent à la déviation de la loi de Beer-Lambert : lorsque le produit CL (concentration de la molécule absorbante par la longueur du chemin d'absorption) est élevé ou dès que le coefficient d'absorption n'est pas constant dans la gamme de longueurs d'onde observée.

A l'aide d'une simulation de l'équation définissant la nouvelle formulation de la loi d'absorption, Mellqvist et al. arrivent à confirmer le résultat de Dutuit [39] et d'Anderson et al. [42] en montrant qu'il faut que la résolution instrumentale soit cinq fois au moins plus élevée que la largeur à mi-hauteur de la raie (FWMH) pour que la loi de Beer-Lambert ne soit pas déviée. En outre, ils montrent, en utilisant une fonction de fente Gaussienne, que l'effet de non-linéarité est beaucoup plus important lorsque la résolution instrumentale est proche de la largeur de la raie que lorsqu'elle est beaucoup plus faible. Dans ce travail, Mellqvist et al. [5] se sont particulièrement intéressés à l'absorption de NO dans la bande $\gamma(0,0)$. Ils montrent que la non-linéarité de l'absorption de NO est indépendante de la fonction de fente lorsque le produit CL est inférieur à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ et que l'effet de cette déviation n'affecte que l'intensité au pic de la bande. Par ailleurs, dans le cas de leur instrument de mesure (résolution entre 0,3 et 0,5 nm), la limite à partir de laquelle l'absorption de NO devient non linéaire est de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ (6 mg/m^2), correspondant à une densité optique de 0.024. Ils ont montré également que la non-linéarité de la loi de Beer-Lambert est proportionnelle à la variance de la section efficace selon les longueurs d'onde. L'influence de la température sur les effets de non-linéarité a aussi été traitée. Bien que la section efficace d'absorption change de 30% entre 300 et 1000 K, l'écart entre la loi linéaire et celle déviée reste du même ordre de grandeur. Ce résultat peut, par contre, être expliqué par le faible écart de la variance de la section efficace d'absorption dans cette gamme de température.

Mellqvist et Rosén concluent sur l'importance de cette correction, surtout dans le cas de NO, puisqu'ils trouvent que l'erreur relative sur la concentration entre les valeurs obtenues sans correction et celles obtenues avec correction, pour une longueur du chemin optique de 1 m et une concentration de 10^{-2} mol/m^3 , est de 35%.

3.4.2. Démonstration de la déviation de la loi de Beer-Lambert

Pour développer ces calculs, deux hypothèses sont utilisées. D'abord, la densité d'énergie lumineuse à l'entrée du spectromètre S_λ est supposée quasi-constante sur la bande de longueurs d'ondes transmise par le spectromètre, ce qui permet de simplifier l'équation 3.11.:

$$\frac{I_{obs}}{I_0} = \frac{\int_0^\infty \exp(-\sigma(\lambda)CL) f(|\lambda - \lambda_0|, \Delta\sigma) d\nu}{\int_0^\infty f(|\lambda - \lambda_0|, \Delta\sigma) d\nu} \quad 3.24.$$

I_{obs} est l'intensité de lumière transmise à travers une couche de gaz de longueur L et de concentration C et observée sur le capteur.

La deuxième hypothèse consiste à supposer la fonction de fente $f(|\lambda - \lambda_0|, \Delta\sigma)$ triangulaire :

$$f(|\lambda - \lambda_0|, \Delta\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{si } \lambda \leq \lambda_0 - \frac{\Delta\sigma}{2} \\ \frac{2}{\Delta\sigma} \left(\lambda - \lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2} \right) f(0, \Delta\sigma) & \text{si } \lambda_0 - \frac{\Delta\sigma}{2} \leq \lambda \leq \lambda_0 \\ \frac{2}{\Delta\sigma} \left(\lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2} - \lambda \right) f(0, \Delta\sigma) & \text{si } \lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2} \\ 0 & \text{si } \lambda \geq \lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2} \end{cases} \quad 3.25.$$

Cette hypothèse permet d'exprimer, d'une part, le dénominateur de l'équation 3.24. sous la forme :

$$\int_0^\infty f(|\lambda - \lambda_0|, \Delta\sigma) d\nu = \frac{\Delta\sigma \cdot f(0, \Delta\sigma)}{2} \quad 3.26.$$

Et d'autre part le numérateur sous la forme :

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \exp(-\sigma(\lambda)CL) f(|\lambda - \lambda_0|, \Delta\sigma) d\lambda \\ &= \frac{2f(0, \Delta\sigma)}{\Delta\sigma} \left[\int_{\lambda_0 - \frac{\Delta\sigma}{2}}^{\lambda_0} \exp(-\sigma CL) \left(\lambda - \lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2} \right) d\lambda + \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2}} \exp(-\sigma CL) \left(\lambda_0 - \lambda + \frac{\Delta\sigma}{2} \right) d\lambda \right] \quad 3.27. \end{aligned}$$

Comme la valeur de la densité optique est voisine de zéro, un développement limité de la quantité $\exp(-\sigma CL)$ au voisinage de zéro est possible et l'équation 3.27. devient :

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \exp(-\sigma(\lambda)CL) f(|\lambda - \lambda_0|, \Delta\sigma) d\lambda = \\ & \frac{2f(0, \Delta\sigma)}{\Delta\sigma} \left[\frac{\Delta\sigma^2}{4} - \int_{\lambda_0 - \frac{\Delta\sigma}{2}}^{\lambda_0} \left(\sigma CL - \frac{(\sigma CL)^2}{2} + O(3) \right) \left(\lambda - \lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2} \right) d\lambda - \right. \\ & \left. \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2}} \left(\sigma CL - \frac{(\sigma CL)^2}{2} + O(3) \right) \left(\lambda_0 - \lambda + \frac{\Delta\sigma}{2} \right) d\lambda \right] \quad 3.28. \end{aligned}$$

En introduisant un changement de variable du type $x = \lambda + \frac{\Delta\sigma}{2}$, l'équation 3.28. devient

alors :

$$\int_0^{\infty} \exp(-\sigma CL) f(|\lambda - \lambda_0|, \Delta\sigma) d\lambda = \frac{\Delta\sigma \cdot f(0, \Delta\sigma)}{2} \left[1 - \frac{2}{\Delta\sigma} \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2}} \left(\sigma CL - \frac{(\sigma CL)^2}{2} + O(3) \right) d\lambda \right] \quad 3.29.$$

Maintenant, en remettant les équations 3.26. et 3.29. dans l'équation 3.24. on aboutit à une expression claire et simplifiée de la transmittance observée :

$$\frac{I_{obs}}{I_0} = 1 - \frac{2}{\Delta\sigma} \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2}} \left(\sigma CL - \frac{(\sigma CL)^2}{2} + O(3) \right) d\lambda \quad 3.30.$$

Il est intéressant de remarquer, ainsi, que la transmittance ne dépend pas de la valeur de la fonction de fente en λ_0 . Cette observation laisse, par conséquent, prévoir que si on utilise une fonction de fente Gaussienne ou expérimentale, on aboutirait au même résultat.

L'équation 3.30. peut aussi s'écrire :

$$\ln\left(\frac{I_{obs}}{I_0}\right) = \ln\left(1 - \frac{2}{\Delta\sigma} \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2}} \left(\sigma CL - \frac{(\sigma CL)^2}{2} + O(3) \right) d\lambda\right) \quad 3.31.$$

En remplaçant la quantité $\frac{1}{\Delta\sigma/2} \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2}} \sigma CL d\lambda$ par $\overline{\sigma CL}$, qui représente la moyenne de la densité optique σCL sur la bande de longueurs d'onde transmise par le spectromètre, l'équation 3.33. devient :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{I_{obs}}{I_0}\right) &= \ln\left(1 - \left(\overline{\sigma CL} - \frac{\overline{\sigma CL^2}}{2} + O(3)\right)\right) \\ &= -CL\bar{\sigma} + \frac{1}{2}CL^2\left(\overline{\sigma^2} - \bar{\sigma}^2\right) + O(3) \end{aligned} \quad 3.32.$$

Le second terme du deuxième membre de l'équation 3.32. représente la variance de la densité optique (σCL). En effet, cette variance $V(\sigma)$ s'exprime par :

$$V^2(\sigma) = \frac{1}{j-1} \sum_{i=1}^j (\sigma_i - \bar{\sigma})^2 \quad 3.33.$$

avec $\bar{\sigma} = \frac{1}{j} \sum_{i=1}^j \sigma_i$, ainsi en développant $V(\sigma)$ on obtient :

$$\begin{aligned}
 V^2(\sigma) &= \frac{1}{\Delta\sigma/2} \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2}} \sigma^2 d\lambda - \left(\frac{1}{\Delta\sigma/2} \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \frac{\Delta\sigma}{2}} \sigma d\lambda \right)^2 \text{ pour } j \text{ tendant vers } l' \infty \\
 &= \overline{\sigma^2} - \bar{\sigma}^2
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Les équations 3.32. et 3.34. permettent, alors, d'écrire :

$$\ln\left(\frac{I_{obs}}{I_0}\right) = -CL\bar{\sigma} + \frac{1}{2}CL^2V^2(\sigma) + O(3) \tag{3.35}$$

Soit aussi :

$$\sigma CL_{obs} = \bar{\sigma} CL - \frac{1}{2}[CLV(\sigma)]^2 + O(3) \tag{3.36}$$

Cette équation (3.36.) est d'une importance majeure : elle relie la valeur observée de la densité optique σCL_{obs} à sa valeur réelle $\bar{\sigma} CL$ (avant que la lumière transmise ne passe par le spectromètre). La loi de Beer-Lambert n'est pas déviée lorsque la densité optique observée correspond à sa valeur réelle. Ainsi, deux conditions se dégagent à partir du terme non linéaire du second membre de l'équation 3.36. qui impliquent une déviation de cette loi :

- 1 - Si le produit CL est assez grand.
- 2 - Si la section efficace d'absorption varie assez fortement avec la longueur d'onde (cas des spectres formés de raies très fines et très proches, comme pour les bandes γ de NO), ce qui s'exprime par une variance élevée.

L'équation 3.36. nous permet aussi de prévoir la déviation de la loi dans le cas de spectres continus où la section efficace est quasi-constante sur la bande de longueurs d'onde transmise par le spectromètre. Dans ce cas la variance de la section efficace d'absorption est négligeable (parfois même nulle) ce qui compense des valeurs élevées de CL . Cette conclusion laisse prévoir que la validité de la linéarité de la loi de Beer-Lambert dans le cas de spectres continus.

3.5. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons rappelé les principes théoriques sur lesquels est basée la spectroscopie d'absorption, en partant de la simple loi qui gère cette technique : la loi de Beer-Lambert. Cette loi exprime la dépendance de l'absorption de la lumière par la ou les molécules concernées en fonction de leurs concentrations. Elle prévoit un comportement linéaire entre le logarithme de la transmittance et la concentration de l'espèce absorbante, dont la pente est appelée section efficace ou coefficient d'absorption.

En pratique, deux problèmes majeurs peuvent se poser lors d'une mesure par spectroscopie d'absorption : l'utilisation de la loi de Beer-Lambert et l'interférence du spectre de la molécule concernée avec ceux des autres molécules présentes dans le mélange. Ces deux aspects ont alors été abordés en détails :

D'une part, la linéarité de la loi de Beer-Lambert ne peut être conservée, en pratique, que dans des conditions restreintes. S'appuyant sur une étude bibliographique assez exhaustive, on a montré, en effet, que la loi de Beer-Lambert n'est applicable que si la colonne totale (CL) est très faible. Par contre, dans le cas où la largeur spectrale est très faible par rapport à la largeur des raies (résolution très élevée et pressions très faibles), cette loi reste valable quelle que soit la valeur de CL . Un raisonnement mathématique a confirmé ce qui vient d'être trouvé dans la littérature, en montrant que la non linéarité de la loi de Beer-Lambert est provoquée par un terme qui se compose de la variance de la section efficace d'absorption et de la colonne totale. Vu les conditions expérimentales de ce travail (faible résolution instrumentale, pressions et températures élevées et une colonne totale importante), ne pas tenir compte de cette déviation provoquerait alors des erreurs supplémentaires non négligeables (pouvant atteindre 20%).

D'autre part, les précédentes études trouvées dans la littérature montrent que l'absorption de la lumière par le CO_2 , H_2O et O_2 (éléments abondant dans les gaz brûlés) n'est pas négligeable dans le domaine spectral compris entre 200 et 230 nm, lorsque la température est supérieure à 1500 K. Les spectres de ces molécules interfèrent alors avec celui de NO pendant la phase de combustion, où la température est suffisamment élevée. Les corrélations semi empiriques liant les sections efficaces d'absorption de CO_2 et de H_2O à la température et aux longueurs d'onde ont été présentées. Elles nous permettront de remonter à l'absorption nette de NO pendant la phase de combustion. Les coefficients d'absorption de l'oxygène ont été donnés ici à titre d'information uniquement, car il ne s'agit pas seulement de continuum (comme dans le cas de CO_2 et H_2O) mais d'une superposition d'un spectre résolu et d'un continuum (Shumann-Runge). La simulation du spectre de O_2 est indispensable pour traiter son interférence avec celle de NO dans le cas où l'absorption par l'oxygène n'est pas négligeable (cas des mélanges pauvres).

Références

- [1] Cf. Bouguer P. *Traité d'Optique*, 1760.
- [2] Beer A. V. Bestimmung der Absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten. *Progg. Ann.*, 86, 78 – 88, 1852.
- [3] Okabe H. *Photochemistry of small molecules*, New York, Wiley-Interscience, 1978
- [4] Nielsen J. R., Thornton V., Dale E. B. The absorption laws for gases in the Infra-Red, *Reviews of Modern Physics*, 16, 307 – 324, 1944.
- [5] Mellqvist J., Rosén A. DOAS for flue gas monitoring – II. Deviations from the Beer-Lambert law for the UV/Visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 56, 209 – 224, 1996.
- [6] Dorn H. P., Neuroth R., Hofzumahaus A. Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the $A^2\Sigma^+, v'=0 \leftarrow X^2\Pi, v''=0$ band under atmospheric conditions : Implications for tropospheric long-path absorption measurements. *J. Geoph. Res.* 100, 7397 – 7409, 1995.
- [7] Meinel H. Detection of nitric oxide by the resonance absorption technique. *Z. Naturforsch* 30a, 323 – 328, 1975.
- [8] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=NO&NoIon=on&Units=SI&clR=on#IR-Spec>
- [9] Bethke G.W. Oscillator strengths in the far ultraviolet. I. Nitric Oxide. *J. Chem. Phys.*, 31, 662 – 668, 1959.
- [10] Evertsen R., Staicu A., Dam N., Van Vliet A., Ter Meulen J. J. Pulsed cavity ring down spectroscopy of NO and NO₂ in the exhaust of a diesel engine. *Appl. Phys.*, B 74, 465 – 468, 2002.
- [11] Marmo F. F. Absorption coefficients of nitrogen oxide in the vacuum ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 1186 – 1190, 1953.
- [12] Trouillet P. Spectroscopie d'absorption appliquée à l'étude de la formation des oxydes d'azote dans une chambre de combustion à volume constant. Thèse de doctorat. Université de Poitiers, 2000.
- [13] Newhall HK, Shahed SM. Kinetics of nitric oxide formation in high-pressure flames. 13th Symposium (Intern) on Combustion 1970 : 381 – 389.
- [14] Hildenbrand F., Schulz C. measurement and simulation of in-cylinder UV-absorption in spark ignition and Diesel engines, *App. Phys. B*, 73, 173 – 180, 2001.
- [15] Bethke G. W. Oscillator strengths in the far ultraviolet. II. Oxygene Schumann-Runge Bands. *J. Chem. Phys.*, 31, 669 – 673, 1959.
- [16] Blake A. J., Carver J. H., Haddad G. N. Photo-Absorption cross sections of molecular oxygene between 1250 Å and 2350 Å. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 6, 451 – 459, 1966.

- [17] Ogawa M. Absorption cross sections of O₂ and CO₂ Continua in the Schumann and Far-UV Regions. *J. Chem. Phys.*, 54, 2550 – 2556, 1971.
- [18] Generalov N. A., Losev S. A., Maksimenko V.A. Absorption of Ultraviolet Radiation by Strongly Heated Carbon Dioxide Gas. *Opt. Spectrosc.*, 15, 12 – 14, 1963.
- [19] Davidson D. F., Chang A. Y., Kohse-Höinghaus K., Hanson R. K. High temperature absorption coefficients of O₂, NH₃ and H₂O for broadband Excimer laser radiation. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 42, 267 – 278, 1989.
- [20] Lee M. P., Hanson R. K. Calculation of O₂ Absorption and fluorescence at Elevated Temperatures for a broad band Argon-Fluoride Laser Source at 193 nm. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 36, 425 – 440, 1986.
- [21] Jensen R. J. The Ultraviolet absorption spectrum of hot carbon dioxide. *Chem. Phys. Lett.*, 277, 356 - 360, 1997.
- [22] Vattulainen J., Wallenius L., Stenberg J., Hernberg R., Linna V. Experimental determination of SO₂, C₂H₂ and O₂ UV Absorption Cross Sections at Elevated Temperatures and Pressures. *App. Spect.*, 51, 1311 – 1315, 1997.
- [23] Hartinger K. T., Nord S., Monkhouse P. B. Temperature and Pressure dependent absorption coefficients for CO₂ and O₂ at 193 nm. *App. Phys. B*, B70, 133 - 137, 2000.
- [24] T. Joutsenoja, A. D'Anna, A. D'Alessio and M. I. Nazzaro. Ultra violet absorption spectra of Carbon Dioxide and Oxygen At Elevated Temperatures. *App. Spec.*, 55, 130 - 135, 2001.
- [25] Schulz C., Koch J. D., Davidson D. F., Jeffries J. B., Hanson R. K. Ultraviolet absorption spectra of shock-heated carbon dioxide and water between 900 and 3050 K. *Chem. Phys. Lett.*, 355, 82 – 88, 2002.
- [26] Zuev A.P., Starikovskii A.Yu. Absorption Cross-Sections of the Molecules O₂, NO, N₂O, CO₂, H₂O, NO₂ in the UV Region of Spectra. *J. App. Spectrosc.* 52, 304 – 313, 1990.
- [27] Schulz C. Jeffries J. B., Davidson D. F., Koch J. D., Wolfrum J., Hanson R. K. Impact of UV absorption by CO₂ and H₂O on NO LIF in high-pressure combustion applications. *Proc. Combust. Instit.*, 29, 2735 – 2742, 2002.
- [28] Cann M. W. P., Shin J. B., Nicholls R. W. Oxygen absorption in the spectre range 180 – 300 nm for temperatures to 3000 K and pressures to 50 atm. *Can. J. Phys.*, 62, 1738 – 1751, 1984.
- [29] Landshoff R. K. M., Magee J. L. *Thermal Radiation Phenomena*. Plenum Press, New York, NY, 1969.
- [30] Kessler W. J., Carleton K. L., Marinelli W. J. Absorption Coefficients for Water Vapor at 193 nm from 300 to 1073K. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 50, 39 - 46, 1993.
- [31] Watanabe K., Zelikoff M. Absorption coefficients of water vapour in the vacuum ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 753 – 755, 1953.
- [32] Cf. Nielsen J. R., Thornton V., Dale E. B. The absorption laws for gases in the Infra-Red,

- Reviews of Modern Physics, 16, 307 – 324, 1944..
- [33] Wimmer M. Über die Beeinflussung der ultraroten Kohlen-säureabsorptionsbande bei 4.27μ durch fremde Gase und ihre anwendung zur Gasanalyse. Ann. D. Physik, 81, 1091 – 1112, 1926.
- [34] Bourgin DG. Line intensities in the hydrogene chloride fundamental band. Phys. Rev., 29, 794 – 816, 1927.
- [35] Eckart C. The correction of continuous spectra for the finite resolution of the spectrometer. Physic. Rev., 51, 735, 1937.
- [36] Elsasser WM. Note on atmospheric absorption caused by the rotational water band. Phys. Rev., 53, 768, 1938.
- [37] Elsasser WM. Mean absorption and equivalent absorption coefficient of a band spectrum. Phys. Rev., 54, 126 – 129, 1938.
- [38] Farmer AJD., Fabian W., Lewis BR., Lokan KH., Haddad GN. Experimental oscilator strengths for the Schumann-Runge band system in oxygen, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 8, 1739 – , 1968.
- [39] Dutuit O. Etude en absorption de la désexcitation des états Ar (3P2, 3P1 et 1P1) dans l'argon pur ou en présence d'additifs. Thèse de doctorat, Université Paris XI - Orsay, 1974.
- [40] Donovan RJ., Hussain D., Kirsch LJ. Reactions of atomic oxygen. Part 1. – The rate of the reaction $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (M= He, Ar and Kr). Trans. Faraday Soc., 66, 2551 – 2559, 1970.
- [41] Rozoy M. Etude d'une décharge photo-déclenchée dans l'air. Application au traitement des effluents gazeux. Thèse de doctorat, Université Paris XI - Orsay, 1997.
- [42] Anderson R.J., Griffiths P.R. Errors in absorbance measurements in infrared Fourier transform spectrometry because of limited instrument resolution. Analyt. Chem., 47, 2339 – 2347, 1975.

Mise en place de la technique de mesure de concentrations de NO par absorption

Nomenclature

Lettres et symboles

| | |
|-----------|--|
| α | Dispersion chromatique du spectromètre |
| γ | Bande d'absorption de NO |
| Λ | Nombre quantique électronique |
| ν | Nombre d'onde |
| Ω | Moment angulaire total |
| σ | Section efficace d'absorption |
| Σ | Nombre quantique |
| τ | Durée de vie de l'état excité de la molécule |
| [] | Concentration molaire ou moléculaire |
| μ | Masse réduite |
| A | Constante utilisée dans le calcul des énergies de rotation |
| a | Correction de Rydberg |
| C | Concentration molaire |
| c | Célérité de la lumière |
| E | Energie |
| F | Energie rotationnelle |
| h | Constante de Planck |
| I_0 | Intensité de lumière incidente |
| J'' | Nombre quantique de rotation |
| k | Coefficient d'absorption |
| k_r | Vitesse de réaction |
| l | Nombre quantique |
| L | Longueur du chemin d'absorption |
| L_1 | Lentille de 25 mm de focale |
| L_2 | Lentille de 75 mm de focale |
| M | Masse molaire |
| m_e | Masse de l'électron |
| M_n | Masse du noyau |
| n | Nombre de molécules par cm^3 |
| N | Population de l'état fondamental |
| N_c | Nombre de collisions par seconde |
| P | Pression |
| q | Nombre d'espèces étrangères par rapport à NO dans le mélange |
| Q_r | Partition rotationnelle |
| R | Constante des gaz parfaits |

| | |
|----------------------|--|
| s | seconde |
| S | Nombre quantique de spin électronique |
| T | température |
| u | Nombre quantique |
| W_c | Elargissement des raies par effet de collisions (ou pression) |
| W_d | Elargissement des raies par effet de température |
| W_n | Elargissement naturel des raies |
| W_v | Elargissement de Voigt |
| X | Fraction molaire |
| Y | Constante utilisée dans le calcul des énergies de rotation |
| z | Nombre atomique diminué du nombre d'électrons |
| γ_{NO-M} | Largeur à mi-hauteur associée à l'espèce M pour une pression égale à 1 bar |
| p_i | Position du pixel sur le CCD |
| λ_i | Longueur d'onde correspondante à p_i |
| $1 - \frac{I}{I_0}$ | Taux d'absorption ou absorbance |
| $X^2\Pi$ | Etat fondamental de la molécule NO |
| $A^2\Sigma^+$ | L'un des états excités de la molécule NO |
| F_v ou F_λ | Fonction de transfert du spectromètre |

Abréviations

| | |
|----------|--|
| CCD | Coupled charge detector |
| CL | Colonne totale : produit de la concentration de l'espèce absorbante par la longueur du chemin d'absorption |
| DOAS | <i>Differential Optical Absorption Spectroscopy</i> |
| FWHM | Full width at half maximum |
| GW | <i>Gate width</i> ou durée d'ouverture de l'intensificateur |
| int | intermédiaire |
| LMH | Largeur à mi-hauteur |
| MCP | <i>Multi channel plate</i> (intensificateur) |
| P_{NO} | Pression partielle de NO |
| ppm | Parties par million |
| pxl | Pixels |
| RAB | Rapport absorption / bruit |
| RSB | Rapport signal/bruit |
| Tr | transmittance |
| tr/mn | Tours par minute |
| UV | Ultra-violet |

Indices et exposants

| | |
|--------|---|
| c | convoluté |
| eff | efficace |
| i | Désigne le sous-état parmi $X^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Pi_{3/2}$ |
| max | Maximal |
| r | rotationnel |
| Ref | Référence |
| tot | Total |
| v | Voigt |
| χ | Coefficient de correction de la loi de Beer-Lambert |
| v' | Nombre quantique de l'état de vibration excité |
| v'' | Nombre quantique de l'état de vibration fondamentale |
| '' | Etat relaxé (fondamental) |
| ' | Etat excité |
| 00 | Bande $\gamma(0,0)$ de NO |
| 10 | Bande $\gamma(1,0)$ de NO |

Problématique Expérimentale

L'objectif de ce travail est de suivre temporellement la concentration de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé. Pour cette raison, les signaux acquis ne peuvent être moyennés et la qualité du signal devient dans ce cas d'une importance majeure. La chaîne de mesure doit donc être réalisée avec soin et être optimisée.

Ce chapitre est organisé en quatre parties : en premier lieu, la mise en place du dispositif expérimental de base (émission/détection de la lumière), utilisé pour cette étude. Ensuite, la procédure d'optimisation des paramètres d'acquisition (caméra) ainsi que de ceux du spectromètre. Enfin, ce chapitre présente, les atouts et les limites de cette technique pour détecter des molécules de NO dans des conditions ambiantes de pression et de température.

*Il faut affronter la réalité avec une pointe d'humour;
autrement, on passe à côté.*

Lawrence Durrell (1912 – 1990)

Sommaire

| | |
|--|----|
| 1.1. Dispositif expérimental | 67 |
| 1.2. Etalonnage spectral | 68 |
| 1.3. Etude du signal acquis | 70 |
| 1.3.1. Optimisation des paramètres d'acquisition | 70 |
| 1.3.2. Détermination de l'intensité du faisceau incident | 74 |
| 1.3.3. Lissage du spectre de la lumière transmise | 75 |
| 1.3.4. Sensibilité de la technique | 76 |
| 1.4. Le post traitement des spectres instantanés | 78 |
| 1.5. Conclusions | 80 |

1.1. Dispositif expérimental

Dans le but de réaliser des mesures avec un suivi temporel de concentrations de NO par spectroscopie d'absorption, une source lumineuse continue a été choisie. Dans ce cas, la rapidité de la mesure est contrôlée par le détecteur de lumière, ici une caméra. Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 1.1..

La source lumineuse utilisée dans ce travail est une lampe Deuterium-Halogène (de type DH-2000 de Ocean Optics) émettant un spectre de lumière dans une large bande de l'ultraviolet (190 – 400 nm). Cette source a été conçue afin d'émettre de la lumière jusqu'au proche infrarouge (1100 nm). Cependant, uniquement l'émission du Deutérium a été utilisée, afin de réduire la largeur de la bande du rayonnement émis. Ce type de lampe fournit une stabilité correcte de l'intensité de la lumière émise, mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur (les fluctuations de l'ordre de 1%).

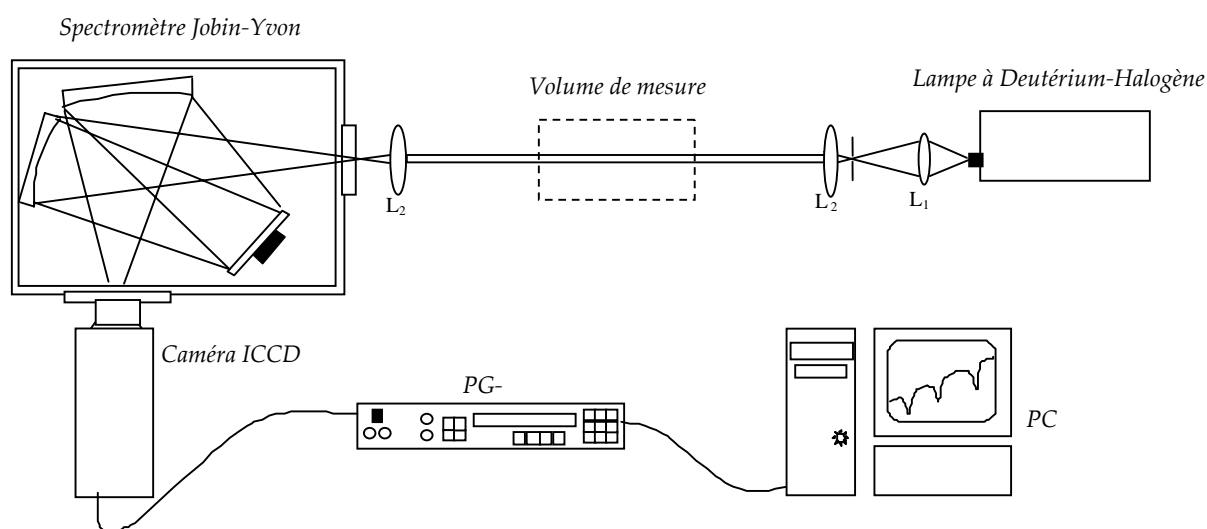


Figure 1.1. Dispositif expérimental utilisé pour cette étude. Le volume de mesure peut être une enceinte, un volume d'un tube à choc ou une chambre de combustion d'un moteur transparent.

Afin de produire un faisceau parallèle à partir de la lumière divergente émise par la lampe, un système composé de deux lentilles et d'un trou d'aiguille (*pin-hole*) a été mis en place devant la sortie de la lampe. Une première lentille L_1 (quartz, 25 mm de focale, 15 mm de diamètre) est utilisée pour focaliser le faisceau de lumière sur le *pin-hole* (0.55 mm de diamètre). Ce dernier est utilisé pour deux raisons :

- D'abord dans le but de réduire la largeur de bande de la lumière émise par la lampe, afin de pouvoir former un faisceau parallèle. Le *pin-hole* joue alors le rôle d'un filtre spatial. Il permet d'éliminer les longueurs d'onde indésirables (en dehors de la région 210 – 230 nm). En effet, dans la région UV du spectre de la lumière, l'indice de réfraction des lentilles dépend énormément des longueurs d'onde. Ainsi, un faisceau achromatique incident focalise à différentes distances de la lentille, selon la longueur d'onde. Le *pin-hole* est, par

conséquent, placé à une distance de la lentille L_1 afin que l'énergie lumineuse de la partie du spectre correspondant aux deux bandes étudiées de NO ($\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$) soit optimale au passage du faisceau par le *pin-hole*. En d'autres termes, ce dernier est placé à une distance focale correspondant à une longueur d'onde comprise entre 210 et 230 nm. Les autres longueurs d'onde sont focalisées soit devant soit derrière le *pin-hole*, et seulement une quantité négligeable de l'énergie de ces longueurs d'onde est transmise à travers le *pin-hole*, placé sur un système de déplacement millimétrique 3D.

- Ce *pinhole* sert également de source ponctuelle de lumière. La taille de la source de la lampe utilisée étant suffisamment grande pour que le faisceau parallèle produit n'acquière pas une bonne cohérence spatiale. La présence du *pinhole* assure, ainsi, une meilleure cohérence du faisceau de lumière (parallélisme des rayons transmis à travers le *pinhole*), qui joue, bien évidemment, sur son diamètre.

Une deuxième lentille L_2 (quartz, 75 mm de focale, 50 mm de diamètre) est placée à 70 mm de l'autre côté du *pinhole* afin de pouvoir former un faisceau parallèle. Le faisceau transmis (3 – 4 mm de diamètre) à travers le volume de mesure est ensuite focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'une lentille de type L_2 .

Le système de détection est composé, quant à lui, d'un spectromètre Jobin-Yvon et d'une caméra intensifiée Pentamax (12 bits, 512×512 pxl²). Le spectromètre, de configuration Czerny-Turner, a une distance focale de 190 mm. Il est équipé d'un réseau plan, non-polarisé et blasé à 250 nm avec 1200 traits/mm, permettant un bon rendement de transmission de la lumière (autour de 70%) aussi bien à 226 nm qu'à 215 nm. La position du réseau est commandée grâce à un moteur pas à pas. Il fournit une dispersion de 4.63 nm/mm (déterminée dans le paragraphe suivant). L'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre (motorisée aussi) a été fixée à 50 μm , assurant le meilleur compromis entre l'énergie lumineuse traversant le spectromètre et la résolution instrumentale (~0.35 nm autour de 226 nm). Les détails de ce choix seront discutés dans la suite. La dispersion du réseau permet l'observation d'un intervalle de 42 nm sur les 512 pixels du CCD de la caméra intensifiée. Cette dispersion permet une acquisition simultanée des deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO. Le temps d'ouverture de l'intensificateur est choisi afin de garantir un bon rapport signal/bruit en même temps qu'un faible temps d'intégration.

Le signal acquis présente une stabilité correcte grâce à celle de la lampe. Cependant, les instabilités de la haute tension de l'intensificateur et les charges du CCD provoquent aléatoirement une fluctuation, plus importante, que nous avons caractérisée.

1.2. Etalonnage spectral

Le système spectromètre-caméra a été étalonné pour une gamme de longueurs d'onde couvrant la région du proche UV (200 – 300 nm). Cette opération consiste à trouver la relation entre la position d'un pixel sur le CCD et la longueur d'onde correspondante, pour une orientation donnée du réseau. Le moteur qui guide ce réseau est commandé par l'intermédiaire d'un programme réalisé sur Visual Basic. La longueur d'onde de consigne correspond, par référence, à la longueur d'onde centrale sur le réseau et au pixel central (256) du CCD.

Cet étalonnage est réalisé en utilisant une lampe à vapeur de mercure (type Oriel Inst. – Hg (Ar) 6035) à basse pression. Elle émet, dans l'ultraviolet, des raies plus ou moins intenses, chevauchantes suite à l'excitation du mercure, et indépendantes de la température.

La correspondance entre la position du pic d'une raie du premier ordre sur le CCD et sa longueur d'onde est une relation simplement linéaire, avec une pente constante α qui représente la dispersion chromatique du réseau utilisé. Ainsi on a :

$$\alpha = \frac{p_{i+1} - p_i}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} \quad 1.1.$$

Avec p_i et λ_i respectivement la position sur le CCD (en pixel) et la longueur d'onde correspondant à la $i^{\text{ème}}$ raie se trouvant sur le CCD (pour une position donnée du réseau).

Cependant, le chevauchement des raies du premier ordre avec d'autres d'ordres supérieurs entrave la reconnaissance des différentes raies émises par la lampe (à part la raie la plus intense à 253.65 nm) grâce à son intensité largement supérieure à celles des autres.

Afin de reconnaître ces raies, la méthodologie suivante a été suivie : pour une position donnée du réseau, toutes les combinaisons possibles entre p_i , p_{i+1} , λ_i et λ_{i+1} ont été essayées. La pente (α) a donc été calculée pour toutes les raies observées simultanément sur les 512 pixels du CCD et pour toutes les positions des pics de raies (sur le CCD). Les couples (raie, position) retenus (donc correspondant aux raies du 1^{er} ordre) sont ceux qui donnent une valeur de la dispersion (α) proche de celle donnée par le fabriquant (3.53 nm/mm). Cette opération a été effectuée pour différentes orientations du réseau afin de balayer toute la gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 300 nm. La valeur de α la plus rencontrée est égale à 4.63 nm/mm (0.088 nm/pxl). Elle correspond à la valeur moyenne de la dispersion du réseau dans la région 250 – 300 nm.

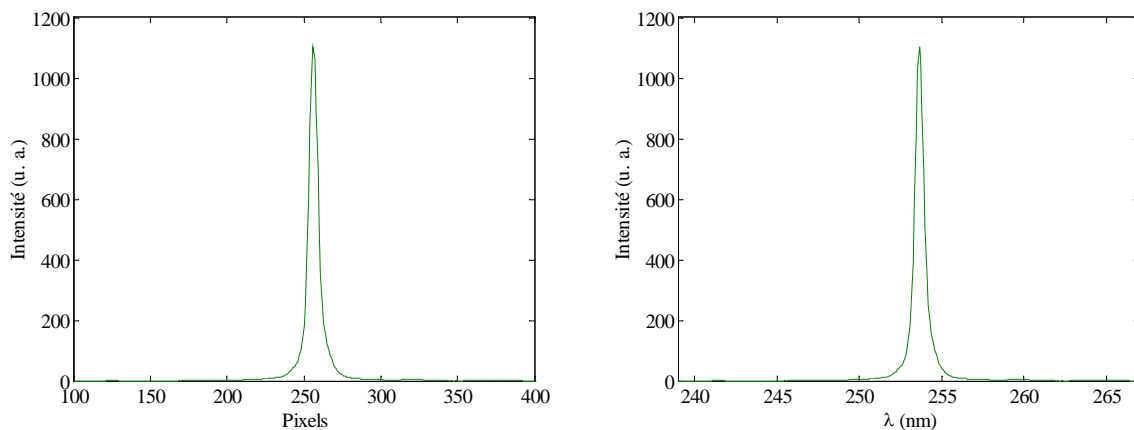


Figure 1.2. Distribution de l'intensité de la raie du mercure à 253.65 nm, tracée sur une échelle de pixels (à gauche) et sur une échelle de longueurs d'onde (à droite) après avoir déterminé la valeur de la dispersion. Ouverture de la fente : 50 μm .

Cette valeur nous permet de transposer l'échelle des pixels en une échelle de longueur d'onde sur les spectres acquis. Un exemple est présenté sur la figure 1.2., concernant la raie la plus intense du Hg (253.65 nm). Néanmoins, cette échelle reste uniquement indicative car elle peut être plus ou moins décalée à cause de l'imprécision du moteur pas à pas (~ 1 mm de pas) qui guide le réseau. Par conséquent, un calage serait nécessaire lors de la comparaison des spectres mesurés avec ceux calculés dans le chapitre 3 de cette partie.

1.3. Etude du signal acquis

La qualité du signal acquis dépend évidemment des paramètres qui influencent la chaîne de mesure (spectromètre-caméra). Ces paramètres devraient alors être optimisés afin d'avoir la meilleure qualité de signal que puisse délivrer cette chaîne, tout en respectant la contrainte de rapidité de la technique. Cette opération s'est avérée, néanmoins, insuffisante pour pouvoir exploiter des signaux instantanés. Il sera nécessaire, par conséquent, de faire un post-traitement.

1.3.1. Optimisation des paramètres d'acquisition

Dans le but d'optimiser la qualité de la mesure, trois paramètres influençant le signal acquis par la caméra ont été étudiés. Il s'agit de l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre, le niveau d'intensification du signal, ainsi que le temps d'intégration du signal sur le CCD. Un compromis doit, en effet, être obtenu. Une fente plus large laisse passer plus de signal mais détériore, par contre, la résolution spectrale (or une meilleure résolution permet d'avoir une transmittance plus élevée et, par conséquent, une meilleure sensibilité pour la détection des molécules de NO). D'autre part, plus l'intensité du signal est élevée, plus il est possible de réduire le temps d'intégration sur le CCD (et par conséquent une meilleure résolution temporelle). Le niveau du bruit de l'acquisition est, lui, proportionnel au niveau d'intensification. Une augmentation de ce dernier améliore le niveau de l'intensité, mais en même temps engendre une détérioration du rapport signal/bruit.

1.3.1.1. La largeur de la fente

Deux critères ont été pris en compte pour optimiser l'ouverture de la fente : une intensité suffisante avec une résolution spectrale acceptable. En effet, la largeur de fente donnant la meilleure résolution spectrale correspond à une ouverture infiniment petite. Cependant, une largeur plus grande permet à la caméra de détecter une intensité de lumière plus élevée, et par conséquent, permet une meilleure résolution temporelle.

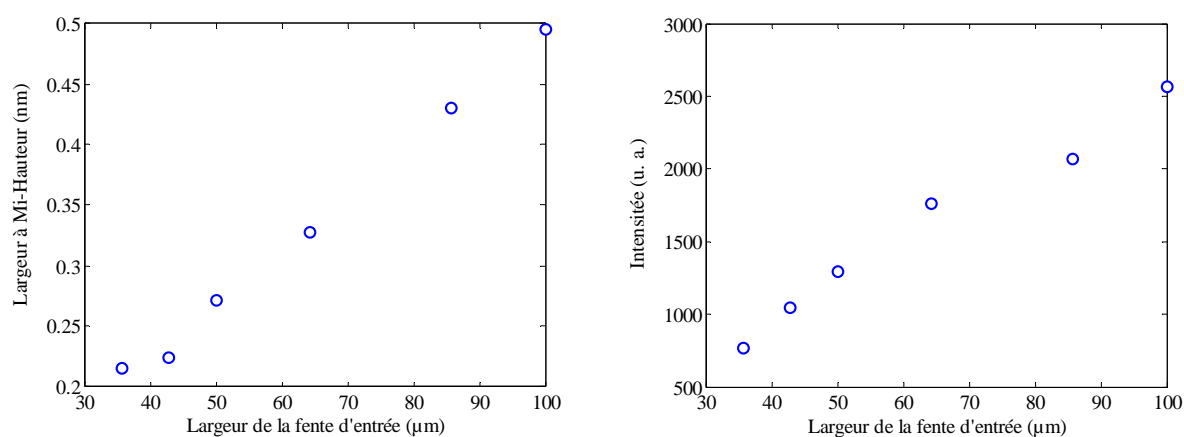


Figure 1.3. Influence de l'ouverture de la fente sur la largeur à mi-hauteur (à gauche) et sur l'intensité du signal transmis à travers le spectromètre (à droite). Tension aux bornes de l'intensificateur = 650 V.

La même lampe à mercure, utilisée précédemment pour l'étalonnage spectral (§ 1.2.), a été

réutilisée pour enregistrer la fonction d'appareil (cette fonction en cloche, présentée sur la figure 1.2. correspond à l'image d'une raie infiniment étroite sur le plan focal du spectromètre et sera explicitée dans le chapitre suivant) en fonction de plusieurs ouvertures de fente. A partir de cette fonction on déduit la résolution du système spectromètre-caméra en calculant la largeur à mi-hauteur (LMH) de cette fonction. La largeur de la fente a été balayée de 35 à 100 μm . Les résultats sont présentés sur la figure 1.3.

Il est bien évident que plus la largeur de la fente est petite meilleure est la résolution. Cependant, comme le montre la figure 1.3. (à droite), l'intensité de la lumière transmise à travers le spectromètre évolue de 70 % en passant d'une fente ouverte à 35.7 μm à une ouverte de 50 μm . En même temps, la résolution ne se dégrade pas pour autant puisqu'elle passe de 0.22 nm à 0.27 nm (soit 23%). Ainsi, l'importance de la résolution temporelle dans cette étude a motivé notre choix pour une ouverture de fente à 50 μm .

La résolution dépend également de l'emplacement de la raie sur le CCD, à cause de la réponse spectrale de la caméra. Une région centrale large de 200 pxl (soit 17.5 nm) s'étalant du pixel 150 au pixel 350 permet d'avoir une résolution spectrale maximale autour de 0.27 nm (figure 1.4.). Cet intervalle permet d'acquérir les deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ simultanément avec une résolution acceptable et quasi-constante. Ceci présente l'avantage de nous permettre d'utiliser la même fonction de fente pour calculer les deux bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ (voir chapitre 2.2.).

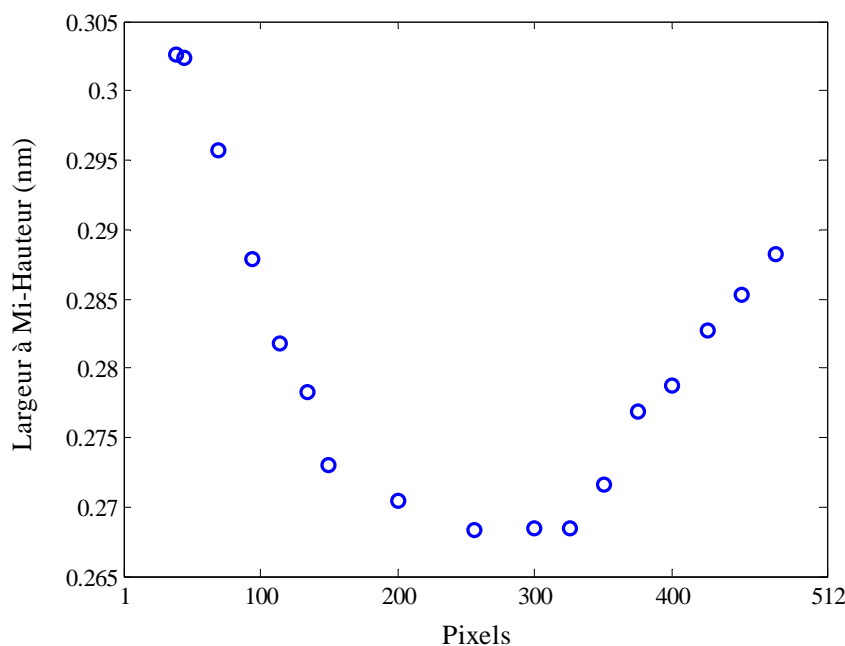


Figure 1.4. Evolution de la LMH en fonction de la position de la raie du mercure (253.65 nm) sur le CCD. Largeur de fente = 50 μm .

1.3.1.2. Le rapport Signal/Bruit

L'intensificateur (*Multi Channel Plate* ou MCP) joue un rôle primordial dans la qualité du signal. Son effet sur les spectres acquis se manifeste par le niveau du bruit de fond, qui est d'autant plus important que la tension aux bornes de l'intensificateur est importante. Un

exemple de 10 acquisitions successives du signal acquis est présenté sur la figure 1.5.

Afin d'étudier son effet, des acquisitions du signal de la lampe, dans la région de l'ultraviolet qui nous intéresse (200 – 230 nm), ont été réalisées en faisant varier la valeur de cette tension entre 625 et 925 V.

Afin d'avoir des signaux comparables, cette opération a été réalisée avec des temps d'ouverture de l'intensificateur différents, de telle sorte que l'on ait, à chaque acquisition, la valeur maximale de l'intensité à 4095 (sans atteindre la saturation).

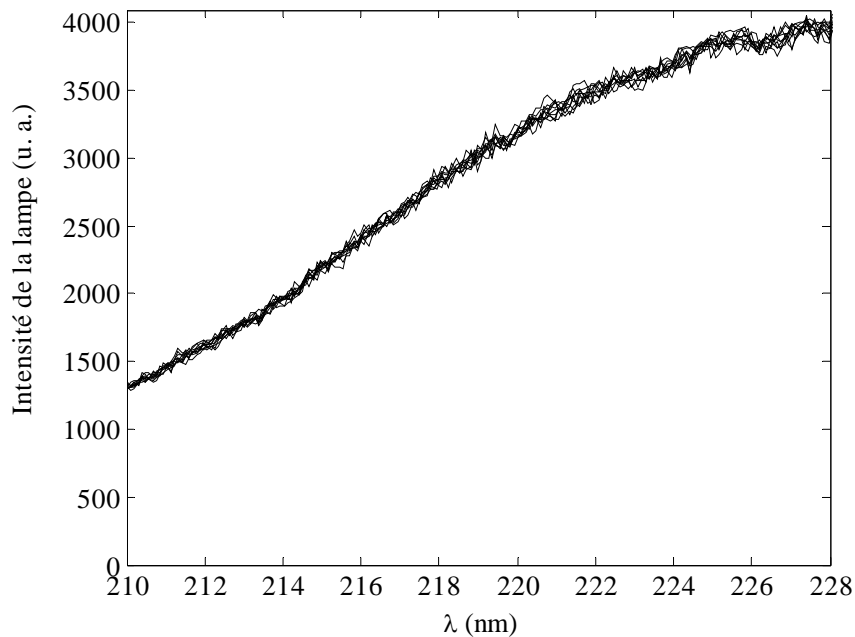


Figure 1.5. Exemple de 10 acquisitions successives du signal de la lampe en fonction des longueurs d'onde.

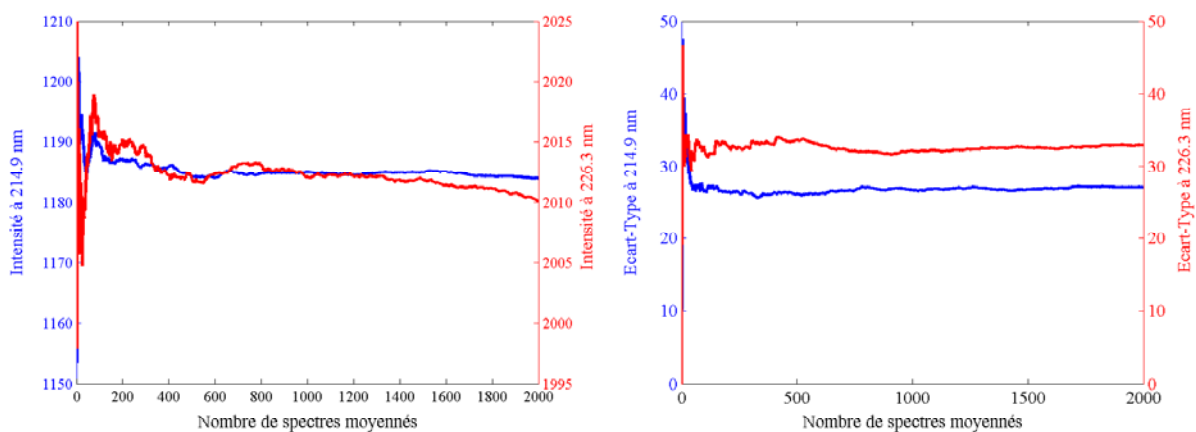


Figure 1.6. Evolution de l'intensité moyenne (à gauche) et de l'écart-type (à droite) du signal à 214.9 et 226.3 nm en fonction du nombre d'échantillons moyennés.

Un nombre de 1000 spectres successifs ont alors été acquis. Ce nombre est suffisant pour avoir une moyenne représentative et indépendante du bruit de fond, comme le montrent la figure 1.6. En effet, à partir de 1000 échantillons, la valeur moyenne du signal se stabilise et ne dépend plus de ce nombre. C'est également le cas pour l'écart-type. Ceci veut dire que l'intensité du signal sera toujours comprise dans l'enveloppe de l'écart-type obtenu avec 1000 échantillons.

L'écart-type a ensuite été calculé à partir des 1000 acquisitions, pour chaque tension, en fonction des longueurs d'onde (figure 1.7.). L'évolution de ce paramètre en fonction de la tension du MCP, à 215 et 226 nm, suit une loi exponentielle, comme le montre la figure 1.8.. Une tension de 650 V semble alors être convenable pour limiter le niveau du bruit, d'autant plus qu'elle permet une ouverture suffisante de l'intensificateur pour satisfaire la contrainte de rapidité des mesures dans la chambre de combustion (100 – 150 μ s).

L'évolution de ce rapport en fonction des longueurs d'onde, présentée sur la figure 1.9., montre une croissance du RSB avec les longueurs d'onde. Ce comportement est sûrement dû à la réponse spectrale du CCD (moins bonne vers les faibles longueurs d'onde). En outre, comme il est clairement montré sur la figure 1.10., le RSB diminue très rapidement lorsque la tension aux bornes de l'intensificateur augmente. Ce résultat est valable aussi bien à 215 qu'à 226 nm. L'évolution de ce rapport en fonction de la tension du MCP met en évidence un plateau autour de 600 V qui se prolonge jusqu'à 650 V, confortant notre choix pour cette valeur.

Il est aussi important de noter que le temps d'ouverture de l'intensificateur (*Gate Width* ou GW) agit aussi sur le rapport signal/bruit. Cependant, l'influence de ce paramètre n'a pas été étudiée pour la simple raison que la valeur fixée pour le GW dépend de l'application concernée (mesures dans l'enceinte, le tube à choc ou la chambre de combustion).

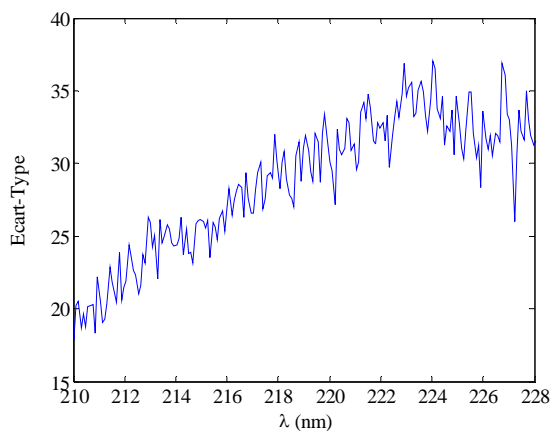


Figure 1.7. Evolution de l'écart-type du signal acquis en fonction des longueurs d'onde. Tension aux bornes du MCP : 650 V.

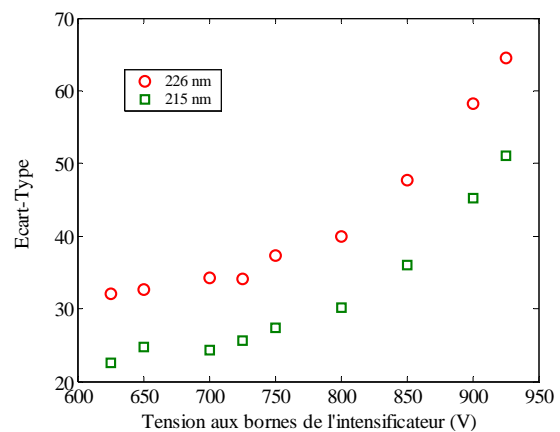


Figure 1.8. Evolution de l'écart-type du signal acquis en fonction de la tension aux bornes de l'intensificateur à 215 et 226 nm.

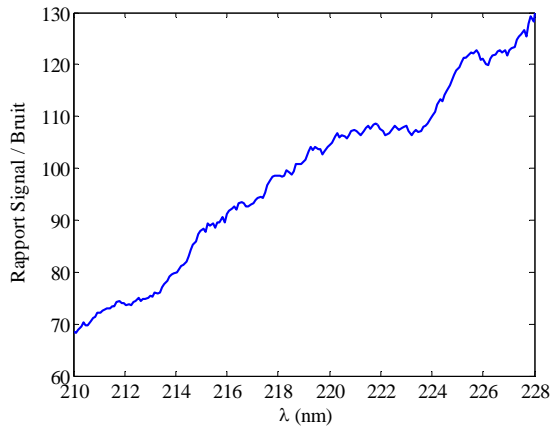


Figure 1.9. Distribution du rapport signal/bruit sur le CCD, pour une tension aux bornes de l'intensificateur de 650 V.

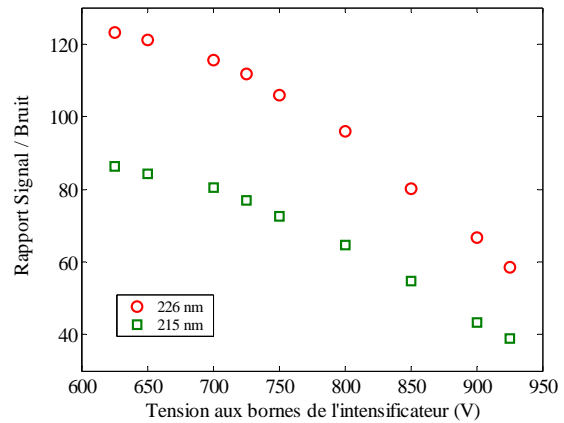


Figure 1.10. Evolution du rapport signal/bruit en fonction de la tension aux bornes de l'intensificateur.

A partir des mêmes spectres, le rapport signal/bruit (RSB) a été déterminé en fonction des longueurs d'onde et de la tension aux bornes de l'intensificateur. Pour chaque valeur de cette tension, le RSB a été calculé à partir des valeurs de l'écart-type et du signal moyenné.

1.3.2. Détermination de l'intensité du faisceau incident

Afin d'éviter des erreurs supplémentaires dues aux fluctuations du signal, la détermination de l'intensité du faisceau incident (I_0) a été préférée à son acquisition. Ainsi, l'intensité de la lumière incidente a été obtenue par interpolation polynomiale des régions du spectre de la lumière transmise, où l'absorption est absente. Cette méthode peut aussi s'avérer très utile dans le cas où l'intensité de la lumière incidente ne peut être obtenue expérimentalement.

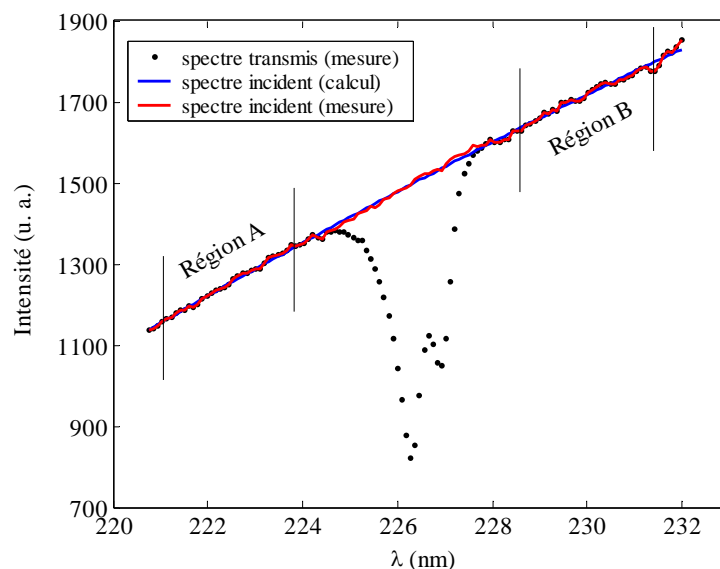


Figure 1.11. Détermination de l'intensité du faisceau incident (I_0) à partir du spectre de la lumière transmise, en utilisant une approximation polynomiale d'ordre 2.

Comme on peut le voir sur la figure 1.11., les deux régions A et B (à gauche et à droite de la bande) sur le spectre transmis ont été utilisées pour construire une approximation polynomiale du 2nd ordre représentant I_0 au niveau des deux bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Afin qu'elle soit représentative de l'intensité de la lumière incidente, les limites définissant les régions A et B doivent respecter deux critères : pas de chevauchement avec la zone d'absorption mais pas très loin de cette région.

Cette méthode a déjà été utilisée auparavant dans le cadre du développement de la technique de spectroscopie d'absorption différentielle (DOAS) par Brauers et al. [1].

Les résultats s'avèrent prometteurs, puisque l'erreur moyenne (sur l'intervalle de calcul de I_0) de la courbe interpolée par rapport au signal incident mesuré est de l'ordre de 0.35 % et 0.42 %, respectivement dans les zones d'absorption autour de 215 et 226 nm.

1.3.3. Lissage du spectre de la lumière transmise

Dans le but d'améliorer la précision sur la transmittance au niveau des pics d'absorption de chacune des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$, les spectres acquis ont été interpolés en utilisant une *spline* cubique de rapport 100 (figure 1.12.. Ainsi, deux points du spectre interpolé seraient séparés de 0.009 Å (spectre interpolé) au lieu de 0.9 Å (spectre acquis).

L'erreur sur la transmittance au pic de la bande est estimée dans ce cas à 0.5%. Elle a été déterminée en décalant le spectre sur le CCD jusqu'à ce que la position du maximum d'absorption corresponde à un pixel. Cette transmittance est ensuite comparée avec celle du spectre interpolé avant le décalage.

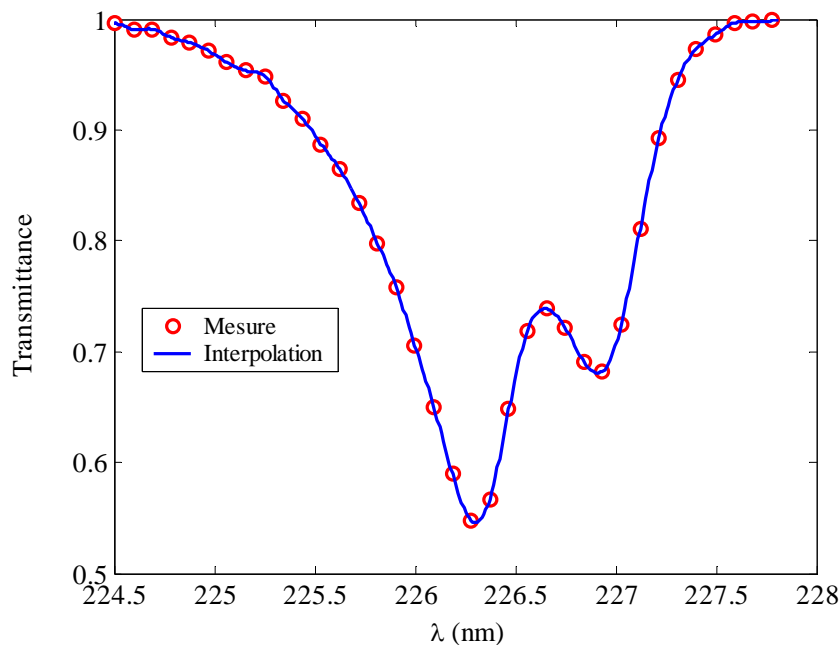


Figure 1.12. Lissage du spectre mesuré à l'aide d'une spline cubique. $P = 50.1$ mbars, $T = 300$ K, $[\text{NO}] = 1.91$ mol/m³.

1.3.4. Sensibilité de la technique

Le rapport signal/bruit obtenu (relativement faible pour effectuer des mesures instantanées) limite le seuil de détection de cette technique pour les mesures instantanées. Cette limite a été déterminée en comparant le taux d'absorption ($1-(I/I_0)$) par rapport au bruit de la mesure (l'écart type). En effet, la concentration minimale détectable par cette technique (pour des mesures instantanées) correspond à celle qui permet d'avoir un niveau d'absorption moyen, à la longueur d'onde du pic d'absorption (absorption maximale), au moins 2 fois plus élevé que la valeur de l'écart type correspondant au même point.

Dans ce travail, on se focalise sur l'absorption aux pics des deux bandes $\gamma(0,0)$, à 226.28 nm et $\gamma(1,0)$, à 214.86 nm. Ainsi tous les calculs s'effectueront sur ces deux longueurs d'ondes.

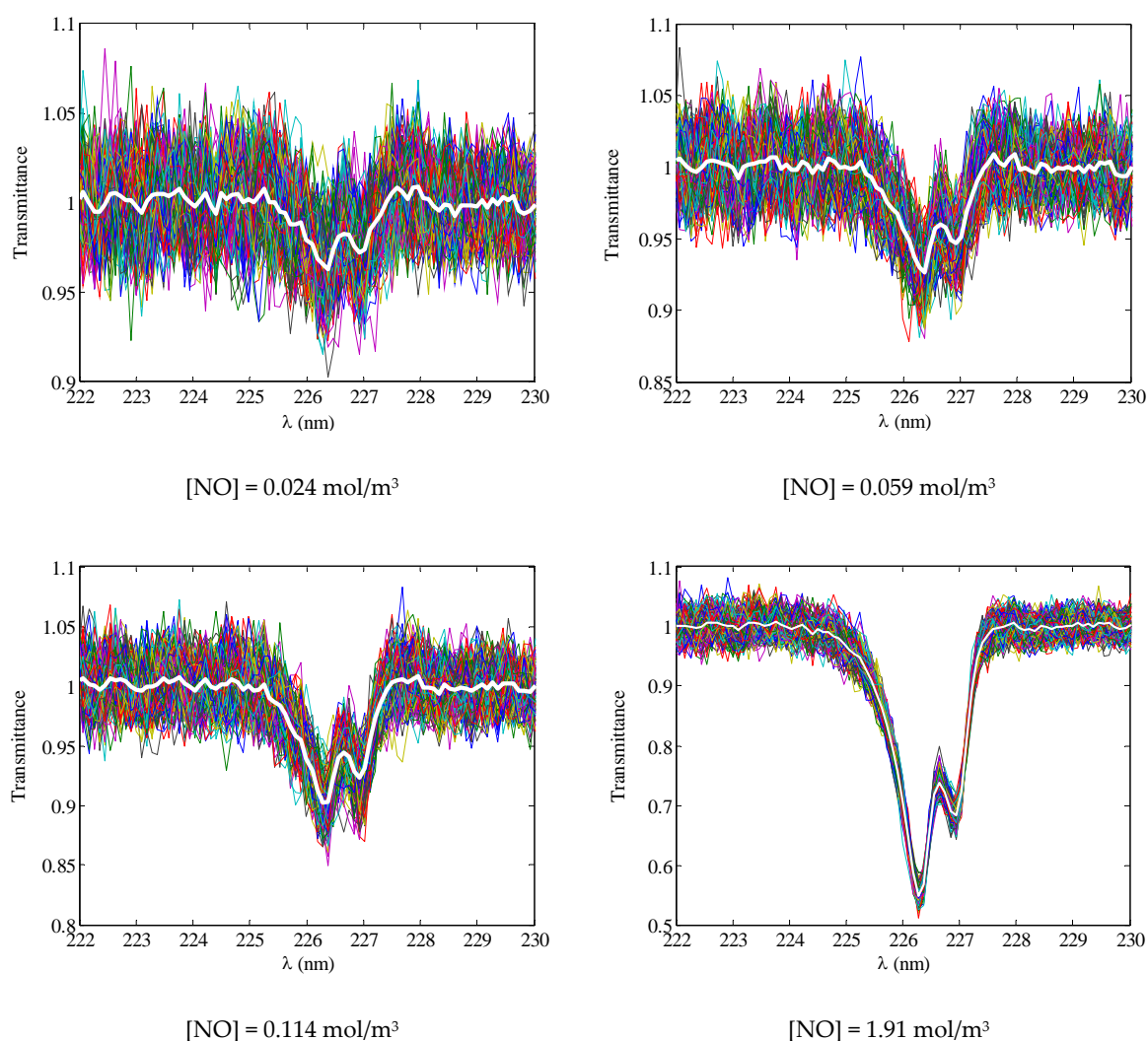


Figure 1.13. Spectres d'absorption instantanés et leurs moyennes (trait fort blanc) de la bande $\gamma(0,0)$ de NO, pour différentes concentrations de monoxyde d'azote. $T = 300$ K.

Sur la figure 1.13., quatre exemples de spectres instantanés de la bande $\gamma(0,0)$ ainsi que leurs moyennes, pour des concentrations de NO allant de 0.024 mol/m^3 à 1.91 mol/m^3 sont

présentés. On remarque, d'une part, que plus la concentration de NO est élevée, moins l'écart type est important au niveau du pic d'absorption (figure 1.14.). Ceci peut être expliqué par le fait que plus le signal est élevé, moins il est sujet à l'imprécision de la mesure et donc aux fluctuations. D'autre part, le taux d'absorption croît avec la concentration du monoxyde d'azote (figure 1.15.). Cependant, cette croissance n'est pas linéaire (à cause de la déviation de la loi de Beer-Lambert, discutée dans le chapitre 1.3.).

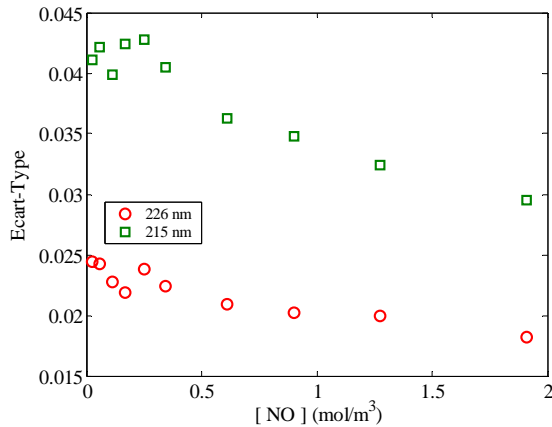


Figure 1.14. Evolution de l'écart-type du signal aux pics d'absorption des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ en fonction de la concentration de NO. T = 300 K.

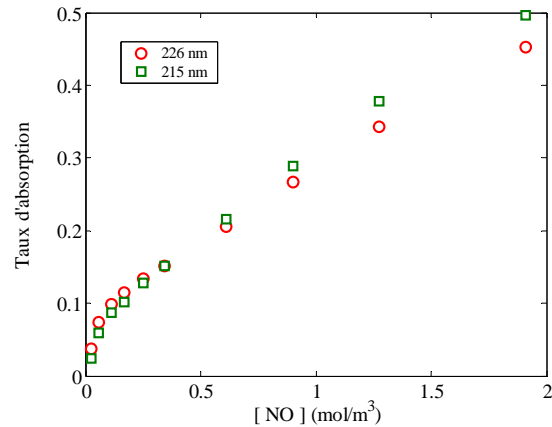


Figure 1.15. Evolution du taux d'absorption aux pics des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ en fonction de la concentration de NO. T = 300 K.

Le rapport de ces deux paramètres nous permet de déduire le seuil de détection de cette technique. L'évolution de ce rapport (RAB ou Rapport Absorption sur Bruit) en fonction de la concentration de NO, présentée sur la figure 1.16., montre que l'absorption de NO peut être détectée et exploitée à partir d'une concentration de 0.04 mol/m³ pour le pic de la bande $\gamma(0,0)$ à 226 nm et 0.10 mol/m³ pour le pic de la bande $\gamma(1,0)$ à 215 nm. Ces seuils sont, heureusement, suffisamment bas pour pouvoir effectuer des mesures de concentrations de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé.

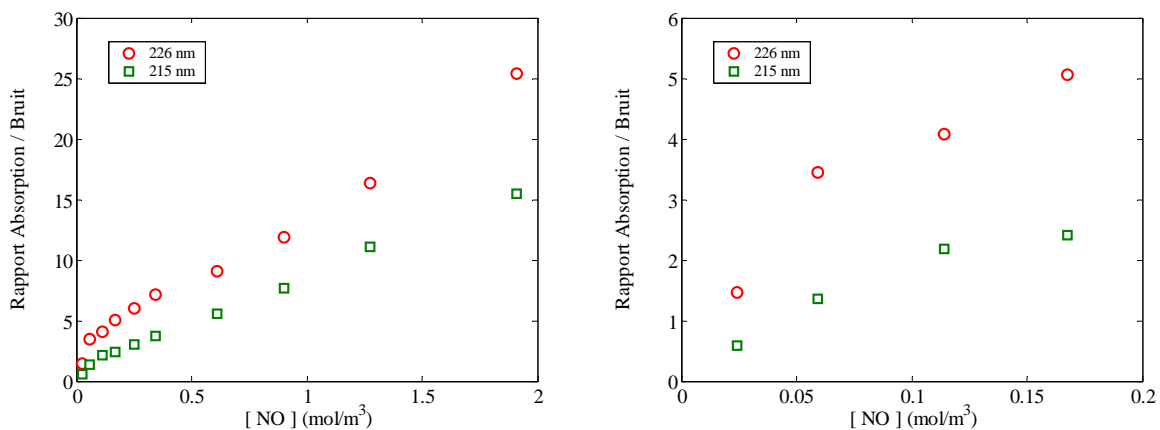


Figure 1.16. Evolution du rapport Absorption/Bruit (RAB) aux pics des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ en fonction de la concentration de NO. T = 300 K.

A partir des données de la figure 1.15., la sensibilité (taux d'absorption/[NO]) de la

technique a été déterminée. Elle mesure l'aptitude du signal à réagir aux variations de la concentration de NO. Comme le montre la figure 1.17., la sensibilité suit une loi exponentielle. Elle est quasiment constante jusqu'à une concentration de 0.3 mol/m³ avant de s'amplifier. Cette sensibilité varie de 20 à 100% (par unité de concentration) pour des concentrations allant de 0.3 à 2 mol/m³. Ce résultat est assez encourageant pour la suite de cette étude, puisque l'objectif final reste le suivi temporel de la concentration de NO (si l'absorption réagit suffisamment à une variation de la concentration de NO, alors les variations en fonction du temps seront aperçues plus clairement).

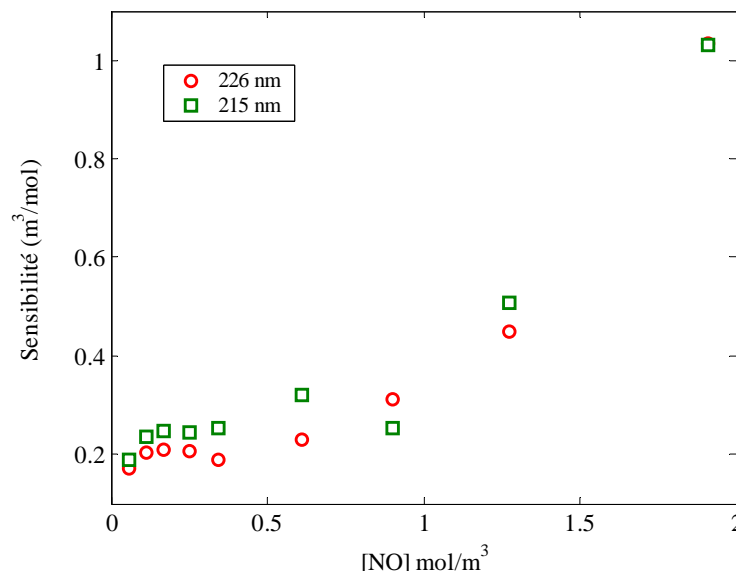


Figure 1.17. Evolution de la sensibilité de la technique, déterminée à 215 et 226 nm, en fonction des concentrations de NO.

1.4. Le post traitement des spectres instantanés

Parmi les objectifs principaux de ce travail, le suivi temporel de l'évolution de la concentration de NO au cours d'un cycle moteur. Or la réalisation de cette tâche nécessite d'abord de pouvoir exploiter les spectres instantanés. Ces spectres sont caractérisés par un bruit blanc qui rajouterait des incertitudes supplémentaires à la mesure. Par conséquent, l'influence de ce bruit sur le résultat du traitement de l'information que contient ce spectre doit être négligeable.

Ce bruit aléatoire peut être considéré par rapport au temps pour chaque longueur d'onde ou pixel du CCD (lorsqu'il s'agit d'acquisitions successives de spectres) ou par rapport aux longueurs d'onde à un instant donné (lorsqu'il s'agit d'une seule acquisition sur plusieurs longueurs d'onde). Dans le premier cas, le bruit peut être traité à l'aide d'une FFT (transformée de fourrier rapide) lorsque les essais sont effectués sur table. Il suffit dans ce cas d'acquérir un nombre suffisant de spectres successifs pour pouvoir identifier les fréquences à enlever. Les détails de cette procédure sont présentés à l'annexe 2.7.

Lors des mesures dans la chambre de combustion, l'acquisition de spectres successifs ne peut être effectuée qu'à travers des cycles moteur différents (car la fréquence d'acquisition de la caméra est très faible). Or d'un cycle à l'autre, les paramètres physiques (pression, température et concentrations) ne sont pas constantes (à cause des fluctuations cycliques), ce

qui empêche l'application de la FFT (comme dans le premier cas). Dans ce cas, le bruit ne peut alors être traité que par rapport aux longueurs d'ondes en moyennant ou en intégrant le spectre d'absorption sur un intervalle de longueurs d'onde. La concentration est, ainsi, déterminée à partir de cette intégrale (au lieu qu'elle soit déterminée à partir d'une seule longueur d'onde). Cette procédure suppose que le bruit du signal soit indépendant des longueurs d'onde. Afin de le vérifier, l'évolution du résidu du signal instantané acquis (dont l'expression est présentée dans l'équation 1.2.) a été étudiée.

$$\text{résidu} = \frac{I - I_{\text{moy}}}{I_{\text{moy}}} \quad 1.2.$$

Les résultats, présentés sur les figures 1.18. et 1.19. confirment bien que la dépendance du bruit aux longueurs d'onde est aléatoire. Le profil Gaussien de l'histogramme du résidu est, en effet, une caractéristique d'un bruit blanc.

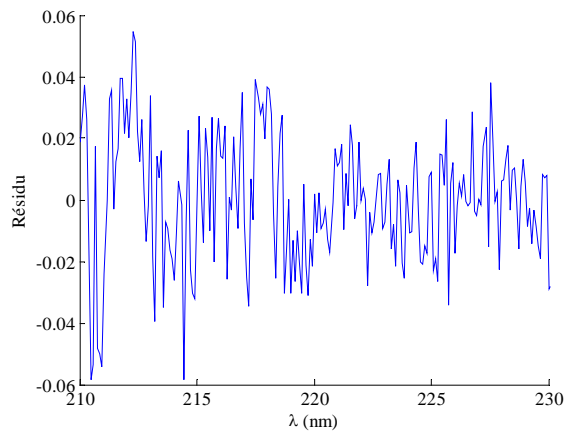


Figure 1.18. Résidu d'un signal instantané acquis sur le CCD, en fonction des longueurs d'onde (210 – 230 nm).

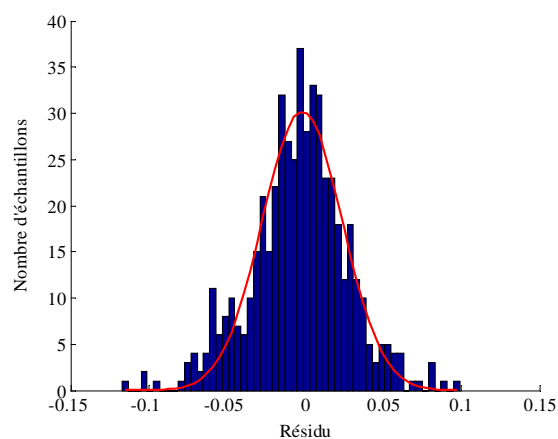


Figure 1.19. Histogramme du signal présenté sur la figure 1.18. La courbe en rouge est une approximation Gaussienne au sens des moindres carrés.

1.5. Conclusions

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail a été optimisé par rapport aux différents paramètres agissant sur l'acquisition (ouverture de fente, intensificateur de la caméra et résolution spectrale). Cette partie nous a permis d'identifier les limites et atouts de cette chaîne de mesure en termes de sensibilité et de qualité du signal. Cette dernière va, en effet, s'avérer d'une importance majeure pour la quantification des résultats (chapitre 3.2.). L'étude de la sensibilité de la technique montre que l'absorption de la lumière par NO peut être détectée et exploitée à partir d'une concentration de 0.04 mol/m^3 pour la bande $\gamma(0,0)$ à 226 nm et de 0.10 mol/m^3 pour la bande $\gamma(1,0)$ à 215 nm. Cette sensibilité suit une allure exponentielle en fonction de la concentration et atteint 100% (par unité de concentration) pour une concentration de 2 mol/m^3 .

Malgré cette optimisation, le rapport signal/bruit reste insuffisant pour exploiter les mesures instantanées en des longueurs d'onde séparées. Le traitement du bruit s'impose dans ce cas. Celui-ci peut être effectué par rapport au temps, sinon par rapport aux longueurs d'onde. Or un traitement par rapport au temps nécessite l'acquisition de spectres successifs, cette tâche ne peut être réalisée que dans des conditions expérimentales stationnaires (essais sur table). Le traitement par rapport aux longueurs d'onde apparaît, donc, comme la solution unique dans le cas de cette étude, surtout que la fréquence d'acquisition de la caméra utilisée est faible (250 Hz au maximum)

Références

- [1] Brauers T., Hausmann M., Brandenburger U., Dorn H. P. Improvement of differential optical absorption spectroscopy with a multichannel scanning technique. *App. Opt.*, 34, 4472 – 4481, 1995.

Simulation des Spectres d’Absorption de NO

Afin de réaliser des mesures de concentration d’espèces à partir de la mesure de la transmittance, un étalonnage de la technique dans les domaines de température (300 – 2500 K), de pression (1 – 30 bars) et de concentration (0.2 – 1 mol/m³) couvrant les valeurs rencontrées durant un cycle moteur, dans la chambre de combustion est nécessaire. Vu l’étendue de ces trois intervalles, la tâche s’avère très ardue. La déviation de la loi de Beer-Lambert empêche, en outre, d’utiliser les valeurs de la section efficace d’absorption de NO publiées dans la littérature, comme nous l’avons justifié dans le chapitre 3 de la première partie. Pour s’affranchir de ces difficultés, la simulation des spectres d’absorption de NO semble être le moyen le plus adapté pour étudier le coefficient d’absorption en fonction de ces variables (T, P et C) et étalonner la technique en tenant compte des conditions limites expérimentales.

Le calcul des spectres d’absorption du monoxyde d’azote dans la bande $A^2\Sigma^+$, $v'=0 \leftarrow X^2\Pi$, $v''=0$ [1, 2] ou ceux d’autres molécules ayant une structure d’absorption similaire (comme OH) [3] ont fait l’objet de précédents travaux, dans le but de déterminer les coefficients d’absorption et/ou aussi pour comprendre le comportement de la loi de Beer-Lambert pour des situations expérimentales diverses.

Dans ce chapitre, une grande partie a été consacrée à une étude théorique et bibliographique dans le but de comprendre le phénomène d’absorption et sa mise en équations, d’abord dans le cas d’un atome et ensuite dans le cas d’une molécule diatomique. Nous présentons par la suite les détails du calcul des spectres d’absorption de NO dans les bandes $\chi(0,0)$ et $\chi(1,0)$ et nous utiliserons le programme de simulation pour analyser la déviation de la loi d’absorption dans le cas de cette étude.

Se donner du mal pour les petites choses, c’est parvenir aux grandes avec le temps.

Samuel Beckett (1906 – 1989), prix Nobel de Littérature 1969.

Références

- [1] Meinel H. Detection of nitric oxide by the resonance absorption technique. *Z Naturforsch*, 30a, 323 – 328, 1975.
- [2] Mellqvist J., Rosén A. DOAS for flue gas monitoring – I. Temperature effects in the UV/Visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 56, 187 – 208, 1975.
- [3] Dorn H.P., Neuroth R., Hofzumahaus A. Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the $A^2\Sigma^+, v'=0 \leftarrow X^2\Pi, v''=0$ band under atmospheric conditions: Implications for tropospheric long-path absorption measurements. *J. Geoph. Res.* 100, 7397 – 7409, 1995.

Sommaire

| | |
|---|-----|
| 2.1. Absorption de la lumière et spectres moléculaires | 87 |
| 2.1.1. Etats d'énergie discrets d'un atome | 87 |
| 2.1.2. Absorption et émission de la lumière par un atome | 87 |
| 2.1.3. Etats énergétiques d'une molécule diatomique | 88 |
| 2.1.4. Spectres moléculaires | 88 |
| 2.2. Etats quantiques des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO | 89 |
| 2.2.1. L'état fondamental $X^2\Pi$ | 90 |
| 2.2.2. L'état excité $A^2\Sigma^+$ | 91 |
| 2.2.3. Transitions moléculaires possibles | 92 |
| 2.2.4. Transitions impliquées dans le système de bandes γ | 92 |
| 2.3. Simulation des spectres d'absorption des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO | 93 |
| 2.3.1. Structure d'absorption | 93 |
| 2.3.2. Effets d'élargissement des raies | 101 |
| 2.3.3. Profils des raies d'absorption | 103 |
| 2.3.4. Intéraction du spectre avec la fente d'entrée du spectromètre | 106 |
| 2.4. Nouvelle formulation de la loi de Beer-Lambert | 108 |
| 2.4.1. Rappels | 108 |
| 2.4.2. Une forme modifiée pour la loi de Beer-Lambert | 110 |
| 2.4.3. Nouvelle formulation de la loi d'absorption | 111 |
| 2.5. Conclusions | 114 |

2.1. Absorption de la lumière et spectres moléculaires

Un atome ou une molécule ne peut exister dans un état ayant une énergie arbitraire. Il ne peut être que dans des états d'énergies discrets, appelés états stationnaires : c'est la théorie de Bohr [1, 2].

2.1.1. Etats d'énergie discrets d'un atome

Selon cette théorie, ces états stationnaires sont obtenus à partir de l'intervalle continu des états classiques possibles, suivant des conditions quantiques bien définies. Ils traduisent les trajectoires des électrons autour du noyau (orbites de Bohr). Les états de l'atome sont ainsi appelés états électroniques et sont désignés par les lettres S, P, D, \dots etc. Ces trajectoires sont des ellipses dont les deux axes, principal et secondaire, sont en rotation uniforme (mouvement de Rosette) [1]. Ainsi, l'axe principal est proportionnel au carré d'un nombre entier non nul, u (nombre quantique principal), alors que l'axe secondaire est proportionnel au produit de u par un deuxième nombre, $l+1$, où l est un nombre entier tel que $l \leq u-1$ (nombre quantique azimutal). L'énergie de l'atome se traduit alors par [1] :

$$E_i = -\frac{R' Z^2}{(u+a)^2} \quad 2.1.$$

Où Z est le nombre atomique diminué du nombre d'électrons et a la correction de Rydberg qui dépend du nombre quantique azimutal l et tend rapidement vers 0 lorsque l augmente. Le nombre R' s'exprime par :

$$R' = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2}, \quad \mu = \frac{m_e M_n}{m_e + M_n} \quad 2.2.$$

Avec μ la masse réduite, m_e la masse de l'électron, M_n la masse du noyau et h la constante de Planck.

2.1.2. Absorption et émission de la lumière par un atome

Lorsqu'un électron se déplace d'un orbite quantique d'énergie E_1 à un autre d'énergie E_2 (saut quantique), un rayonnement électromagnétique est émis ou absorbé (sous forme de quantum de lumière ou photon) selon que la variation d'énergie $E_1 - E_2$ de l'atome est positive ou négative. Cette variation d'énergie s'exprime selon la condition de Bohr [1] par :

$$E_1 - E_2 = hc\nu \quad 2.3.$$

Où c est la célérité de la lumière et ν le nombre d'onde. Ainsi un quantum de lumière n'est absorbé que si son énergie est exactement égale à la quantité nécessaire pour ramener l'atome de l'état d'énergie E_1 à celui d'énergie E_2 . Par conséquent, le photon absorbé devrait avoir précisément le nombre d'onde ν , dont l'expression est déduite des équations 2.1. et 2.3. :

$$\nu = \frac{R'}{hc} Z^2 \left[\frac{1}{(u_2 + a_2)^2} - \frac{1}{(u_1 + a_1)^2} \right] \quad 2.4.$$

2.1.3. Etats énergétiques d'une molécule diatomique

De part l'interaction internucléaire des deux atomes formant la molécule, l'état énergétique d'une molécule diatomique est décrit différemment de celui d'un atome (où seuls les électrons sont considérés en mouvement). En effet, deux autres modes de mouvements devraient être pris en compte dans le cas d'une molécule : le mouvement rotationnel de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à l'axe des deux noyaux et le mouvement vibratoire de ces deux noyaux, l'un par rapport à l'autre suivant l'axe internucléaire.

Les spectres des molécules diatomiques, observés dans l'infra-rouge ont pu alors être expliqués à l'aide de deux modèles simples : le modèle du rotor rigide, qui ne tient compte que du premier mouvement (rotation) et celui de l'oscillateur harmonique, qui ne tient compte que du second mouvement (vibration). Le premier modèle donne des résultats qui coïncident avec des spectres retrouvés dans l'infra-rouge lointain, formés d'une série de raies équidistantes, alors que le deuxième a été vérifié pour des spectres retrouvés dans le proche infra-rouge, formés d'une seule raie intense [1]. Deux autres modèles plus compliqués (l'oscillateur anharmonique et le rotor non-rigide) ont permis de mieux cerner les spectres infra-rouges, en combinant les deux mouvements (rotation et vibration).

Cependant, les spectres de bandes observés dans l'ultra-violet ne peuvent être interprétés comme des simples spectres rotationnels ou ro-vibrationnels (comme c'est le cas pour les spectres infra-rouges) puisque, selon Herzberg [1], leur structure est généralement plus compliquée que ce qui est donné par les quatre modèles cités ci-dessus. Ces spectres seraient mieux décrits par un modèle basé sur les transitions électroniques moléculaires (comme dans le cas des atomes).

Selon ce modèle, l'énergie totale de la molécule se compose de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique des électrons ainsi que de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique des noyaux. Les différents états dans lesquels une molécule diatomique peut se trouver découlent alors de l'interaction entre le mouvement des électrons et celui des deux noyaux (voir § A1.4 de l'annexe 2.1.).

2.1.4. Spectres moléculaires

Les transitions possibles entre les différents états énergétiques permettent d'avoir les différents spectres d'émission ou d'absorption de la molécule. Contrairement aux spectres atomiques qui sont caractérisés par des raies séparées, très dispersées et parfois régulières, les spectres moléculaires sont formés de régions de longueurs d'onde plus ou moins étendues. On parle dès lors de spectres de bandes. Ces bandes possèdent souvent des bords étroits où l'intensité tombe brusquement à zéro : c'est ce qu'on appelle les têtes de bandes. C'est le cas de la molécule de NO, illustré sur la figure 2.1. pour les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$.

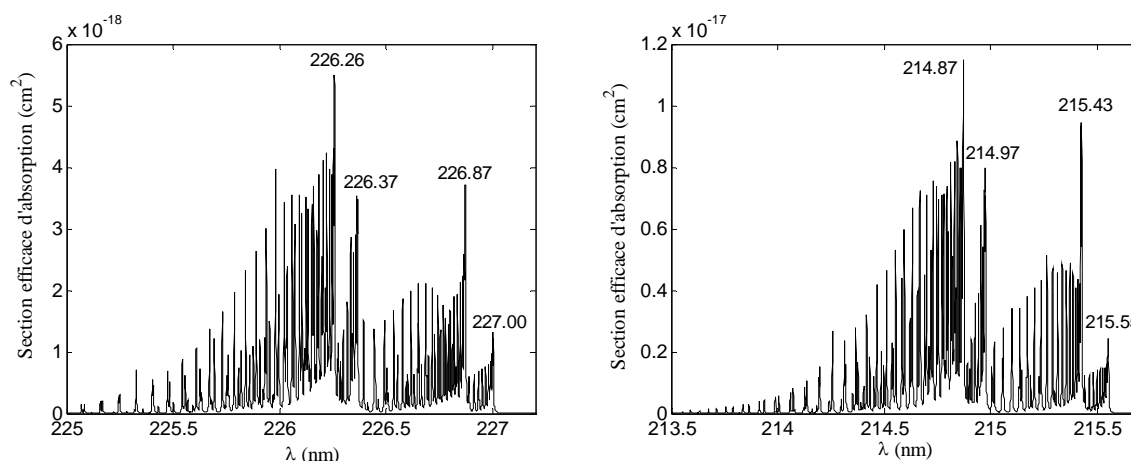


Figure 2.1. Spectres d'absorption de la molécule NO dans les bandes $\gamma(0,0)$ (à gauche) et $\gamma(1,0)$ (à droite) à 1 bar et 300 K. Les longueurs d'ondes correspondant aux têtes de bande sont marquées sur chacune d'elles.

Les têtes de bande de son spectre sont très lisibles et reconnaissables. Dans le tableau 2.1. sont présentées les positions des têtes des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO selon Rosen [3]. Ces valeurs sont très proches de celles trouvées par la simulation de spectres réalisée dans ce travail (figure 2.1.).

Dans certains autres cas, ces têtes de bandes sont beaucoup moins lisibles et parfois inexistantes comme dans le cas de H₂ : on parle dans ce cas de spectres multi-raies.

| $\gamma(0,0)$ | | $\gamma(1,0)$ | |
|---------------|------------------------------|---------------|------------------------------|
| Rosen [3] | Ce travail (avec LIFBASE) | Rosen [3] | Ce travail (avec LIFBASE) |
| 226.28 nm | 226.26 nm | 214.86 nm | 214.87 nm |
| - | 226.37 nm | 214.97 nm | 214.97 nm |
| - | 226.87 nm | 215.45 nm | 215.43 nm |
| 226.94 nm | 227.00 nm | 215.53 nm | 215.55 nm |

Tableau 2.1. Les longueurs d'ondes correspondant aux têtes des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ (transitions de l'état électronique $X^2\Pi$ à l'état $A^2\Sigma^+$) [3].

2.2. Etats quantiques des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO

Dans cette étude nous nous intéressons à l'absorption de NO autour de 215 et 226 nm, c'est à dire dans les bandes appelées respectivement $\gamma(1,0)$ et $\gamma(0,0)$. Ces deux bandes résultent des transitions (suite à l'absorption d'une énergie lumineuse) de l'état électronique fondamental (ou relaxé) $X^2\Pi$ vers l'état excité $A^2\Sigma^+$. Ainsi, basés sur les cas généraux présentés dans l'annexe 2.1., nous détaillerons dans cette partie ces deux états électroniques ainsi que les expressions des énergies et les transitions possibles entre ces deux états.

2.2.1. L'état fondamental $X^2\Pi$

L'état $X^2\Pi$ correspond à un nombre quantique $\Lambda=1$. Comme la molécule NO est hétéro nucléaire (donc dissymétrique), les deux niveaux d'énergie correspondant aux deux orientations possibles de $\vec{\Lambda}$ sont distincts. Deux états $X^2\Pi$ sont alors possibles : il s'agit du doublet Λ (voir Annexe 2.1.).

Le nombre quantique S est, quant à lui, égal à $1/2$, ainsi la composante $\vec{\Sigma}$ du moment angulaire de spin électronique sur l'axe internucléaire ne peut avoir que deux positions, correspondant à $\Sigma=1/2$ et $\Sigma=-1/2$. Il s'agit cette fois-ci du doublet de spin de l'état $X^2\Pi$ donnant lieu aux deux états électroniques : $X^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Pi_{3/2}$.

Comme $\Lambda \neq 0$, les champs électromagnétiques créés par les moments \vec{L} et \vec{S} sont fortement couplés. Leurs interactions génèrent, par conséquent, une différence notable des niveaux d'énergie des deux états $X^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Pi_{3/2}$ comme le montre la figure 2.2. Cette évolution a été calculée à partir des équations A2.1. – A2.4. de l'annexe 2.2.

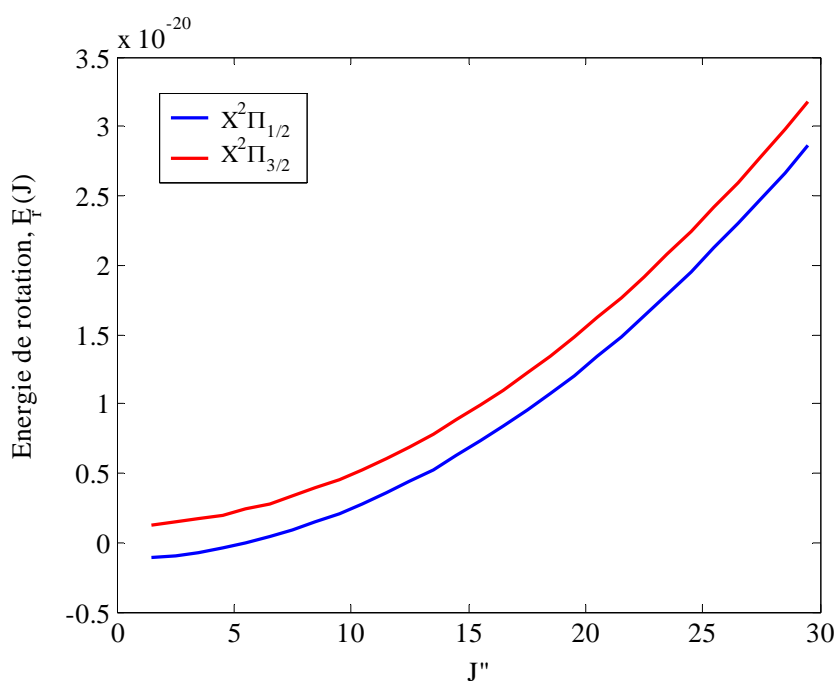


Figure 2.2. Energie de rotation de l'état fondamental $X^2\Pi$ en fonction du nombre quantique de rotation J'' .

La combinaison du doublet Λ et celui de spin donne lieu à 4 états électroniques $X^2\Pi$ possibles. Ils sont présentés sur le schéma de la figure 2.3.

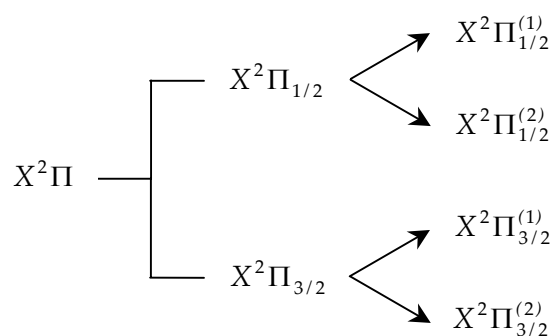


Figure 2.3. Schéma représentant les 4 états électroniques possibles pour la molécule NO dans son état fondamental.

2.2.2. L'état excité $A^2\Sigma^+$

Cet état correspond à un nombre quantique Λ nul (d'où la notation Σ). Le moment angulaire électronique \vec{L} est perpendiculaire à l'axe internucléaire. Le nombre quantique S est, comme dans le cas de l'état $X^2\Pi$, égal à $1/2$ donnant lieu à une multiplicité de 2. L'état $A^2\Sigma^+$ se subdivise alors en deux états électroniques : $A^2\Sigma_{1/2}^+$ et $A^2\Sigma_{-1/2}^+$. C'est le doublet de spin de l'état $A^2\Sigma^+$.

Contrairement au cas de l'état $X^2\Pi$, les niveaux d'énergie de ces deux états sont assez proches du fait que les champs électromagnétiques créés par les moments \vec{L} et \vec{S} ne sont que faiblement couplés (car $\Lambda=0$).

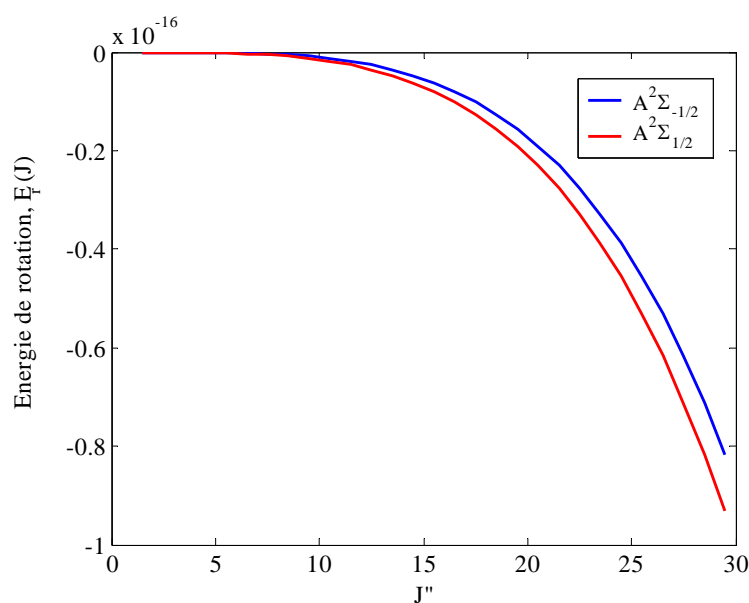


Figure 2.4. Energie de rotation de l'état excité $A^2\Sigma^+$ en fonction du nombre quantique de rotation J'' .

Sur la figure 2.4. l'évolution de l'énergie rotationnelle E_r des deux états $A^2\Sigma_{1/2}^+$ et $A^2\Sigma_{-1/2}^+$ est tracée en fonction du nombre quantique de rotation J'' . Ces points ont été calculées à partir des expressions données par Dodge et al. [4] (voir Annexe 2.2.). Il apparaît bien clair que les niveaux d'énergie de ces deux états sont assez voisins, surtout pour des niveaux ayant un nombre quantique de rotation J'' faible.

2.2.3. Transitions moléculaires possibles

Suite à l'absorption d'une énergie lumineuse dans l'UV, la molécule NO transite de l'état électronique $X^2\Pi$ vers l'état $A^2\Sigma^+$. Cette transition est notée γ . Néanmoins, il existe différentes bandes γ selon le niveau d'énergie vibratoire à partir duquel (état fondamental) et vers lequel (état relaxé) la transition a lieu. Pour cette raison on parle de système de bandes γ .

Ainsi, la bande $\gamma(0,0)$ correspond aux transitions ayant lieu du niveau d'énergie vibratoire (de l'état $X^2\Pi$) correspondant à un nombre quantique de vibration $v=0$ vers le niveau d'énergie vibratoire (de l'état $A^2\Sigma^+$) correspondant à un nombre quantique de vibration $v=0$.

La bande $\gamma(1,0)$ correspond, quant à elle, aux transitions ayant lieu du niveau d'énergie vibratoire (de l'état $X^2\Pi$) correspondant à un nombre quantique de vibration $v=0$ vers le niveau d'énergie vibratoire (de l'état $A^2\Sigma^+$) correspondant à un nombre quantique de vibration $v=1$.

Les transitions entre les 4 états $X^2\Pi$ et les 2 états $A^2\Sigma^+$ sont déterminées suivant des règles de sélection (qui déterminent les spectres d'absorption). Ces règles peuvent être trouvées dans l'ouvrage de Herzberg [1].

2.2.4. Transitions impliquées dans le système de bandes γ

Les règles de sélection, détaillées par Herzberg [1], font apparaître 12 branches (sous-bandes) de transitions rotationnelles (entre niveaux d'énergie rotationnelle) des bandes γ de NO [1, 5].

Afin de distinguer l'état relaxé de celui excité, toutes les variables liées à l'état fondamental seront affectées par un signe seconde (") alors que celles liées à l'état excité seront repérées par un signe prime (').

Les 12 branches des bandes γ sont notées de manière à respecter la règle $\Delta J = J' - J'' = -1, 0$ ou 1 . Ainsi la branche P correspond à $\Delta J = -1$; Q correspond à $\Delta J = 0$ et R correspond à $\Delta J = 1$. Ces lettres sont affectées de deux indices chacune, désignant les doublets de spin. Le premier indice désigne celui de l'état excité (1 : $A^2\Sigma_{-1/2}^+$ et 2 : $A^2\Sigma_{1/2}^+$) alors que le deuxième indique le doublet de l'état fondamental (1 : $X^2\Pi_{1/2}$ et 2 : $X^2\Pi_{3/2}$).

Le doublet Λ (de l'état fondamental $X^2\Pi$) ne figure pas sur cette notation, mais intervient dans les règles de sélection et apparaît donc sur la notation de l'énergie : il est désigné par un exposant (1) ou (2) alors que le doublet de spin sera désigné par un indice (1 : $X^2\Pi_{1/2}$ et 2 : $X^2\Pi_{3/2}$).

Le tableau 2.2. récapitule les différentes branches des bandes γ ainsi que les notations des énergies de rotation correspondantes :

| Branches | Etat fondamental $X^2\Pi$ | Etat excité $A^2\Sigma^+$ |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| P ₁₁ (J'') | $F''_1^{(1)}(J'')$ | $F'_1(J''-1)$ |
| P ₂₁ (J'') | $F''_1^{(2)}(J'')$ | $F'_2(J''-1)$ |
| Q ₁₁ (J'') | $F''_1^{(2)}(J'')$ | $F'_1(J'')$ |
| Q ₂₁ (J'') | $F''_1^{(1)}(J'')$ | $F'_2(J'')$ |
| R ₁₁ (J'') | $F''_1^{(1)}(J'')$ | $F'_1(J''+1)$ |
| R ₂₁ (J'') | $F''_1^{(2)}(J'')$ | $F'_2(J''+1)$ |
| P ₁₂ (J'') | $F''_2^{(2)}(J'')$ | $F'_1(J''-1)$ |
| P ₂₂ (J'') | $F''_2^{(1)}(J'')$ | $F'_2(J''-1)$ |
| Q ₁₂ (J'') | $F''_2^{(1)}(J'')$ | $F'_1(J'')$ |
| Q ₂₂ (J'') | $F''_2^{(2)}(J'')$ | $F'_2(J'')$ |
| R ₁₂ (J'') | $F''_2^{(2)}(J'')$ | $F'_1(J''+1)$ |
| R ₂₂ (J'') | $F''_2^{(1)}(J'')$ | $F'_2(J''+1)$ |

Tableau 2.2. Notations des 12 branches des bandes γ ainsi que des énergies rotationnelles correspondantes [5].

avec $F = \frac{E_r}{hc}$.

2.3. Simulation des spectres d'absorption des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO

Cette partie présente les différentes étapes et la méthodologie suivie pour le calcul des spectres d'absorption des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO. La structure d'absorption formée de raies infinies (conséquence des transitions entre les niveaux ro-vibrationnels des états $X^2\Pi$ et $A^2\Sigma^+$) a d'abord été calculée. L'élargissement de ces raies a, ensuite, été abordé. Enfin, l'interaction entre le spectre d'absorption de NO à une pression et une température données avec le spectromètre a été discutée.

2.3.1. Structure d'absorption

Toutes les équations utilisées et présentées dans cette partie sont valables aussi bien pour la bande $\gamma(0,0)$ que pour la bande $\gamma(1,0)$ avec les valeurs des paramètres correspondant à chacune des deux bandes. En effet, ces deux bandes résultent de transitions entre les mêmes niveaux électroniques $X^2\Pi$ et $A^2\Sigma^+$.

La structure d'absorption a été déterminée en calculant les sections efficaces d'absorption intégrales des différentes raies rotationnelles composant la bande d'absorption. Elle prend en compte l'ensemble des raies infinies résultant des transitions ro-vibrationnelles de l'état $X^2\Pi$ vers l'état $A^2\Sigma^+$. L'expression utilisée pour le calcul des sections efficaces d'absorption intégrales est donnée par [6] :

$$\sigma_{tot} = \int_{\text{ligne}} \sigma_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc^2} f_{v'v''} \frac{S_{J'J''}}{2J''+1} N(J'') \quad 2.5.$$

Une autre expression a été retrouvée dans la littérature, utilisée par Dorn et al. [7] qui donne un résultat complètement différent de l'expression 2.5. Cette expression n'a pas été retenue pour ce travail pour des raisons logiques, expliquées dans l'annexe 2.3.

Dans l'expression 2.5., $f_{v'v''}$ est la force de l'oscillateur de la bande $\gamma(v'',v')$. C'est une grandeur adimensionnelle qui représente le rapport de la contribution théorique par celle classique de la transition $v' \leftarrow v''$ à la réfractivité. Le calcul de la valeur classique est basé sur l'hypothèse d'un unique électron oscillant à la fréquence $c \cdot \nu_{v'v''}$ [1]. Ce paramètre a été déterminé expérimentalement dans le cadre de différents travaux trouvés dans la littérature [8, 9, 10, 11].

Le tableau résume les valeurs obtenues pour les bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO.

| Auteur | Force de l'oscillateur | |
|-------------------------|---|---|
| | $\gamma(0,0)$ | $\gamma(1,0)$ |
| Bethke [9] | $3.99 \cdot 10^{-4} \pm 0.40$ ($\pm 10\%$) | $7.88 \cdot 10^{-4} \pm 0.8$ ($\pm 10\%$) |
| Farmer et al. [8] | $4.01 \cdot 10^{-4} \pm 0.20$ ($\pm 5\%$) | $8.09 \cdot 10^{-4} \pm 0.4$ ($\pm 5\%$) |
| Pery-Thorne et al. [10] | $3.64 \cdot 10^{-4} \pm 0.05$ ($\pm 1.4\%$) | - |
| Weber et al. [11] | $4.10 \cdot 10^{-4} \pm 0.80$ ($\pm 20\%$) | $8.8 \cdot 10^{-4} \pm 1.8$ ($\pm 20\%$) |

Tableau 2.3. Valeurs de la force de l'oscillateur des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO ainsi que la précision de la mesure, trouvées dans la littérature.

Bien que la valeur déterminée par Pery-Thorne et al. [10] soit donnée avec une meilleure précision, ce sont les valeurs déterminées par Farmer et al. [8], $4.01 \cdot 10^{-4}$ et $8.09 \cdot 10^{-4}$, qui ont été retenues pour ce travail. En effet, ces valeurs sont proches de celles proposées par Bethke [9] et Weber [11], mais avec une meilleure précision.

$S_{J'J''}$ est la force de la raie (ou intensité de la raie ou aussi facteur de Hönl-London), obtenue à partir de la base de données LIFBASE [12] qui utilise les expressions analytiques de Kovacs [13] (valables pour les cas limites (a) et (b) ainsi que les cas intermédiaires de Hund : $A^2\Sigma^+(a) \leftarrow X^2\Pi(a)$, $A^2\Sigma^+(b) \leftarrow X^2\Pi(b)$ et $A^2\Sigma^+(int) \leftarrow X^2\Pi(int)$) et Earls [14] (valables pour : $A^2\Sigma^+(b) \leftarrow X^2\Pi(int)$). Cette base de données calcule aussi les coefficients d'émission d'Einstein ainsi que les longueurs d'onde ou les fréquences des transitions selon Schadee [15] et Brown et al. [16].

$N(J'')$ est la population de l'état fondamental ayant un nombre quantique de rotation J'' . Or l'état relaxé se compose de deux sous-états $X^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Pi_{3/2}$ (doublet de spin), cette population a été calculée pour chacun des deux sous-états séparément, en utilisant l'énergie

rotationnelle, $E_r^i(J'')$ correspondant à chacun d'eux respectivement.

Il est important de noter que la différence entre les énergies de rotation des doublets Λ de chacun de ces deux états est vraiment négligeable. La figure 2.5. montre les évolutions de l'énergie rotationnelle des états $X^2\Pi_{1/2}^{(1)}$, $X^2\Pi_{1/2}^{(2)}$, $X^2\Pi_{3/2}^{(1)}$ et $X^2\Pi_{3/2}^{(2)}$ calculées à partir des expressions données par Dodge et al. [4] et Almy et al. [17] et corrigées par Reisel et al. [5] (Annexe 2.2.).

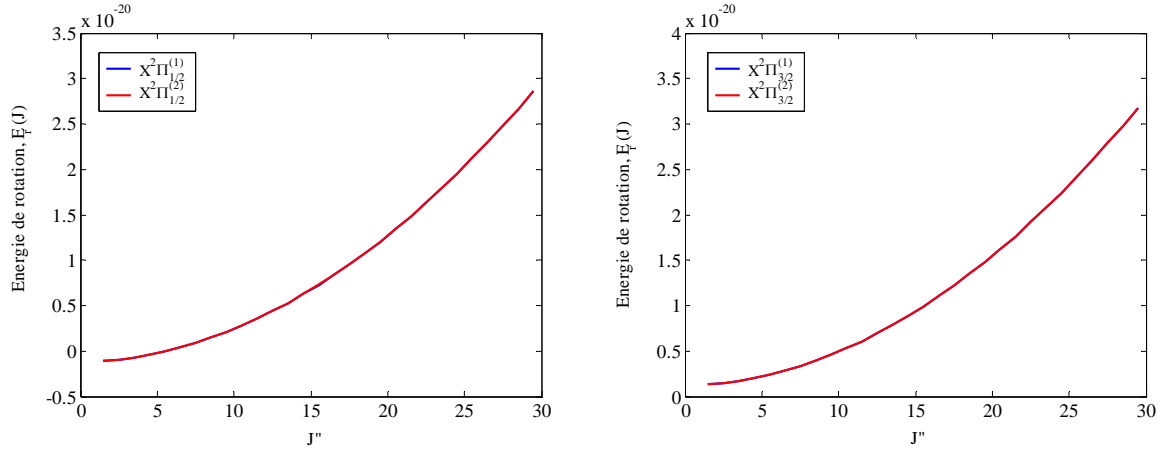


Figure 2.5. Energie rotationnelle du doublet Λ de l'état $X^2\Pi_{1/2}$ (à gauche) et de l'état $X^2\Pi_{3/2}$ (à droite) en fonction du nombre quantique de rotation J'' .

La différence relative entre les énergies rotationnelles des deux composants d'un doublet est de l'ordre de 0.05% en moyenne. Pour cette raison, les expressions, plus simples, données par Hill et al. [18] et ne tenant pas compte du doublet Λ , ont été utilisées dans ce travail. Elles sont explicitées dans le tableau 2.4.

| Etat électronique | $E_r^i(J'')$ | |
|-------------------|---|------|
| $X^2\Pi_{1/2}$ | $hc\left\{B_{v''}''\left[(J''+0.5)^2 - 1 - 0.5\left[4(J''+0.5)^2 + Y(Y-4)\right]^{0.5}\right] - D_0''J''^4\right\}$ | 2.6. |
| $X^2\Pi_{3/2}$ | $hc\left\{B_{v''}''\left[(J''+0.5)^2 - 1 + 0.5\left[4(J''+0.5)^2 + Y(Y-4)\right]^{0.5}\right] - D_0''(J''+1)^4\right\}$ | 2.7. |
| avec | $Y = \frac{A}{B_{v''}''}$ | 2.8. |

Tableau 2.4. Expressions de l'énergie de rotation $E_r^i(J'')$ des deux états formant l'état électronique fondamental $X^2\Pi$, selon Hill et Van Vleck [18].
 $i=1$: $X^2\Pi_{1/2}$ et $i=2$: $X^2\Pi_{3/2}$

Les expressions 2.6. et 2.7. ont été utilisées pour la simulation de la bande $\gamma(0,0)$ mais aussi de la bande $\gamma(1,0)$ puisqu'il s'agit du même état fondamental pour les deux bandes en question.

Ces expressions sont représentatives d'un cas intermédiaire entre le cas (a) et le cas (b) de Hund du fait de l'influence de D_0'' (influence correspondant au cas (b)) et de A , par l'intermédiaire de Y (influence correspondant au cas (a)) [1].

Elles donnent, à une différence négligeable près (différence relative maximale de 0.1%), le même résultat que celui trouvé en utilisant les expressions données par Reisel et al. (**Annexe 2.2.**). La figure 2.6. présente l'évolution de cette différence relative en fonction du nombre quantique J'' pour les deux états électroniques du doublet de spin $X^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Pi_{3/2}$.

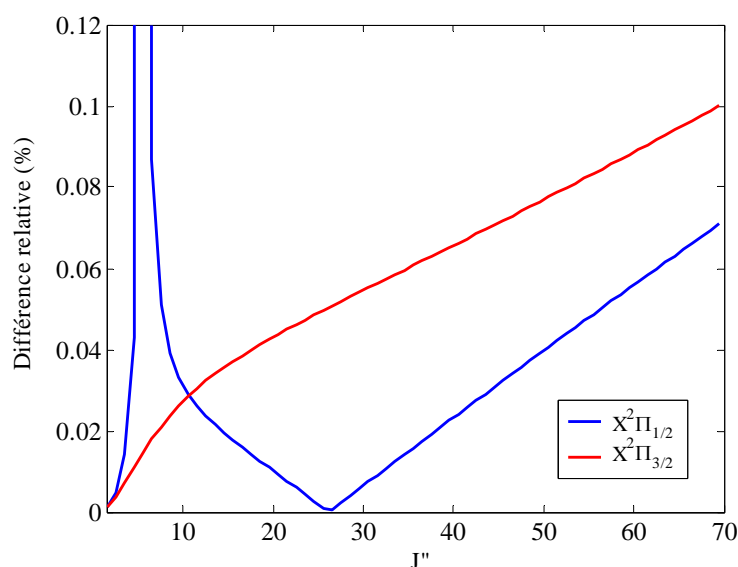


Figure 2.6. Différence relative sur l'énergie de rotation entre le calcul utilisant les expressions de Reisel et al. [5] et celui employant les expressions de Hill et al. [18].

Les valeurs des paramètres des équations du tableau 2.5. ont été mesurées par plusieurs auteurs [19, 20, 21]. Celles de Johns et al. [19] paraissent être les plus précises :

| Paramètres | Valeur (cm ⁻¹) | | Définition |
|-------------|----------------------------|----------------------|---|
| | $\gamma(0,0)$ | $\gamma(1,0)$ | |
| $B_{v''}''$ | 1.69611 | 1.67854 | Constante rotationnelle pour un état vibronique v'' donné [5]. |
| $D_{v''}''$ | $5.34 \cdot 10^{-6}$ | $5.37 \cdot 10^{-6}$ | Etirement centrifuge pour un état vibronique v'' donné [5]. |
| A | 123.1393 | 122.8935 | Mesure de l'intensité du couplage entre \vec{S} et $\vec{\Lambda}$ [1]. |

Tableau 2.5. Valeurs des paramètres utilisés dans les équations du tableau 2.4. dans le cas de la molécule de NO, d'après Johns et al. [19].

Enfin, la population du niveau rotationnel correspondant à un nombre quantique J'' , $N(J'')$, se calcule à partir de l'expression du facteur de Boltzmann (F_b), selon le domaine de température utilisé (basses températures pour $T < 500$ K et hautes températures pour $T > 500$ K) [1, 22] :

Pour $T < 500$ K :

$$F_b = \frac{N(J'')}{n} = \frac{(2J''+1)}{Q_r} \exp\left[\frac{-E_r}{kT}\right] \quad 2.9.$$

n étant le nombre de molécules par cm^3 aux conditions expérimentales de pression et de température et k la constante de Boltzmann.

Q_r est la fonction de partition rotationnelle, qui exprime la somme des facteurs de Boltzmann de tous les niveaux rotationnels considérés, pondérés par leurs multiplicités. Q_r est exprimée comme suit [22] :

$$Q_r = \sum_{J''} \left[\exp\frac{-E_r^1}{kT} + \exp\frac{-E_r^2}{kT} \right] \quad 2.10.$$

Pour $T > 500$ K :

$$F_b = \frac{N(J'')}{n} = \frac{(2J''+1)}{Q_e Q_v Q_r} \exp\left[\frac{-(E_e + E_v + E_r)}{kT}\right] \quad 2.11.$$

E_e , E_v et E_r représentent respectivement l'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle de l'état relaxé. Elles s'expriment comme suit [1, 5] :

$$E_e = hcT_e \quad ; T_e = 61.5186 \text{ cm}^{-1} \quad 2.12.$$

$$E_v = hc[\omega_e(v+0.5) - \omega_e x_e(v+0.5)^2] \quad 2.13.$$

ω_e et $\omega_e x_e$ sont les constantes d'anharmonicité et qui valent respectivement 1904.405 et 14.1870 cm^{-1} [1, 5] et v le nombre quantique vibrationnel.

Q_e , Q_v et Q_r représentent par contre les partitions électronique, vibrationnelle et rotationnelle, avec [23, 24]:

$$Q_e = Q_e^1 + Q_e^2 \quad 2.14.$$

où Q_e^1 et Q_e^2 sont exprimées par :

$$Q_e^1 = 2 \exp\left(\frac{-hcT_e^1}{kT}\right) \quad ; T_e^1 = 0 \quad 2.15.$$

$$Q_e^2 = 2 \exp\left(\frac{-hcT_e^2}{kT}\right) \quad ; T_e^2 = A \quad 2.16.$$

D'autre part, la fonction de partition vibrationnelle s'exprime par :

$$Q_v = \sum_v^{v_{\max}} \left[\exp\left(\frac{-E_v}{kT}\right) \right] \quad 2.17.$$

$$\text{avec } v_{\max} = \left\{ \text{plus grand entier} < \left(\frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 0.5 \right) \right\} = 66$$

La fonction de partition rotationnelle s'exprime, quant à elle, par [20] :

$$Q_r = \frac{kT}{hcB_v''} \quad 2.18.$$

Sur la figure 2.7. l'évolution des populations des états $X^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Pi_{3/2}$ en fonction du nombre quantique J'' est présentée pour deux températures différentes (300 et 1000 K). Il apparaît clairement que plus la température est élevée, plus cette distribution est plate, et par conséquent plus de niveaux rotationnels sont peuplés et doivent donc être pris en compte dans les calculs des transitions.

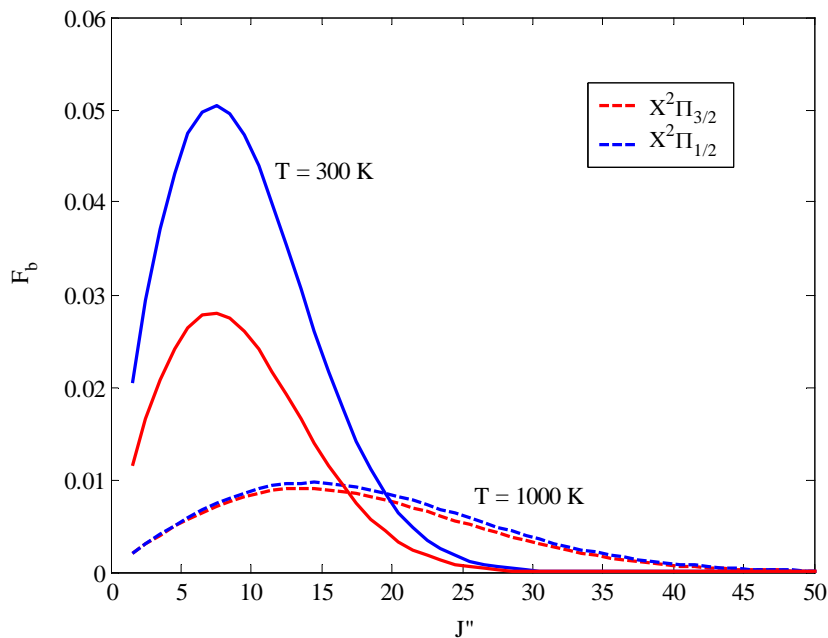


Figure 2.7. Dépendance de la fraction de la population des états $X^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Pi_{3/2}$ du nombre quantique de rotation J'' à $P = 1$ bar et $T = 300$ et 1000 K.

Pour le calcul de la structure d'absorption des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO, la valeur maximale de J'' a été prise égale à celle qui correspond à une fraction de population de 1% de sa valeur maximale. Par exemple, à 300 K, $J''_{max} = 27.5$ et 1000 K, $J''_{max} = 50.5$. Néanmoins, le programme de calcul élaboré ne peut pas tenir compte d'une valeur de J'' supérieure à 69.5. En effet, les valeurs données par LIFBASE sont limitées pour $J'' = 69.5$, ce qui correspond, avec le critère de 1% choisi, à une température de 1884 K.

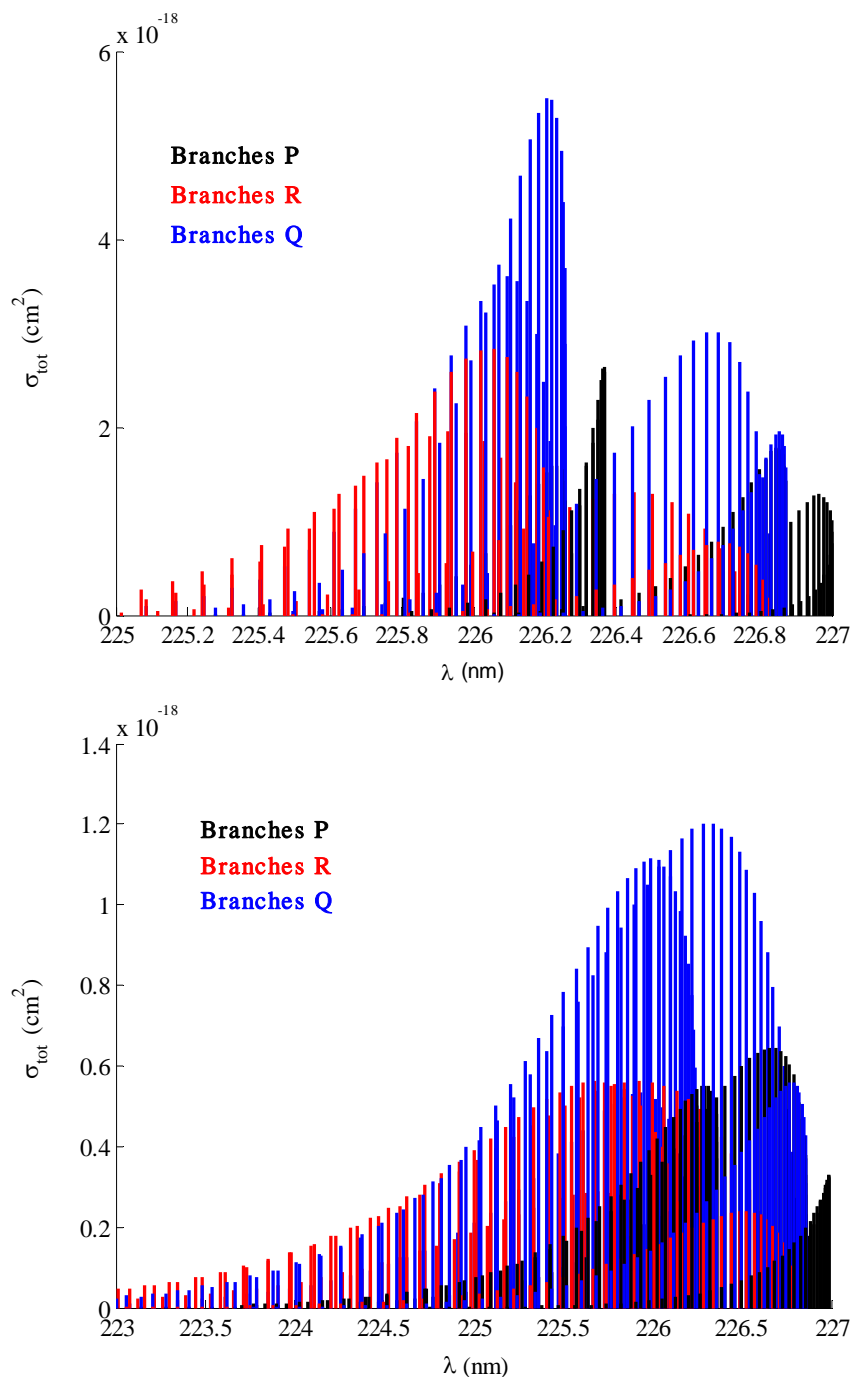


Figure 2.8. Structure d'absorption de la bande $\gamma(0,0)$ de NO dans les conditions $P = 1$ bar et $T = 300$ K (en haut) et 1000 K (en bas). Plus la température est élevée plus le spectre est élargi vers les longueurs d'ondes les plus courtes.

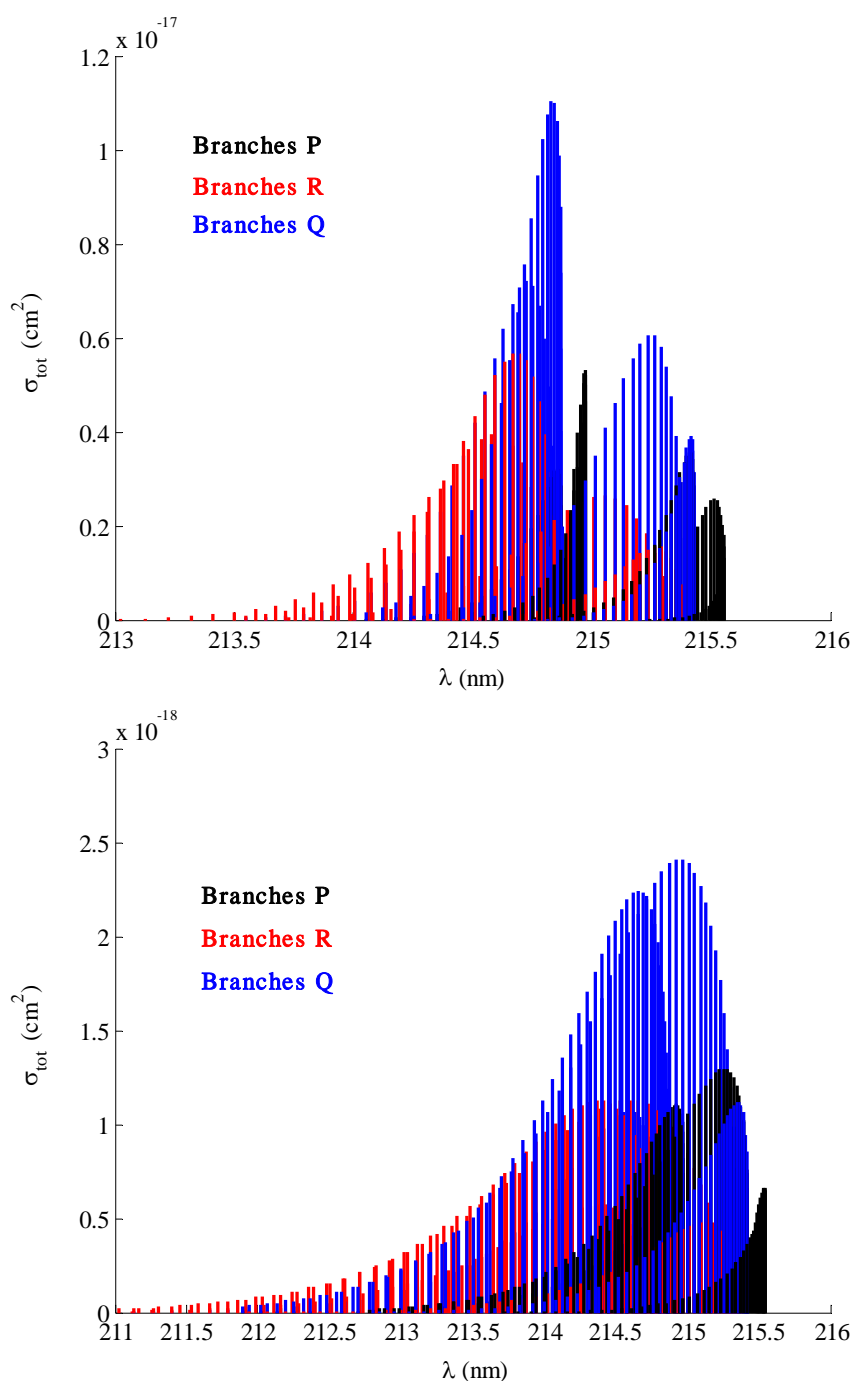


Figure 2.9. Structure d'absorption de la bande $\gamma(1,0)$ de NO dans les conditions $P = 1$ bar et $T = 300$ K (en haut) et 1000 K (en bas).

Ainsi tous les spectres calculés pour une température supérieure auront une structure calculée pour $J''_{max} = 69.5$, ce qui n'engendre pas d'erreurs mais plutôt une troncature d'une partie du spectre du côté des longueurs d'ondes les plus petites.

Un exemple de résultats du calcul de la structure d'absorption pour des températures de 300 K et de 1000 K à une pression de 1 bar est présenté sur la figure 2.8. (pour la bande $\gamma(0,0)$) et la figure 2.9. (pour la bande $\gamma(1,0)$). On peut remarquer que, du fait qu'à plus hautes températures il y a plus de niveaux peuplés, la structure d'absorption (et par conséquent le

spectre d'absorption) s'étale sur un intervalle de longueurs d'ondes (ou de fréquences) plus large lorsque la température augmente.

2.3.2. Effets d'élargissement des raies

La structure d'absorption, calculée dans la partie précédente, est contrainte aux effets thermodynamiques de pression et de température, mais aussi à la limitation de la durée de vie des molécules excitées, qui tendent à élargir les raies d'absorption. Ces raies ne sont plus, dès lors, infinies mais acquièrent une certaine largeur (figure 2.10.).

Il y a trois types d'élargissement : l'élargissement naturel (durée de vie limitée de l'état excité), l'élargissement par effet de température ou effet Doppler (agitation thermique) et l'élargissement par effet de pression ou effet Lorentz (collisions moléculaires).

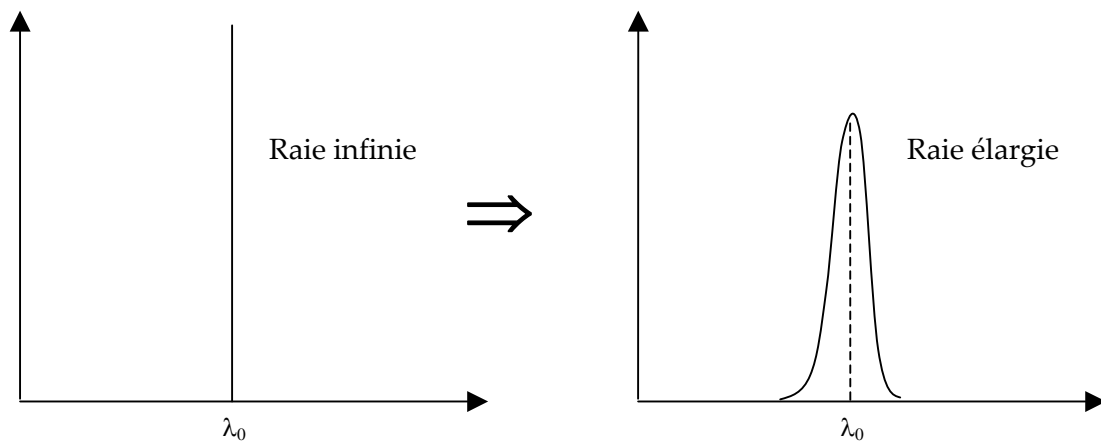


Figure 2.10. Schéma représentant l'élargissement d'une raie infinie.

2.3.2.1. Élargissement naturel

Une raie d'absorption infinie, produite suite à une transition de la molécule d'un état inférieur vers un état supérieur, est élargie à cause de la durée de vie (τ) de l'état excité, selon le principe d'incertitude de Heisenberg [25]. Ce type d'élargissement est appelé élargissement naturel (W_n). Il est souvent négligeable devant les autres types d'élargissement, comme nous allons le voir par la suite. Cet élargissement est lié à la durée de vie de l'état excité par la relation suivante [25] :

$$W_n = \frac{1}{\pi c \tau} = \frac{5,30 \cdot 10^{-12}}{\tau} \quad 2.19.$$

τ est exprimé en secondes alors que W_n est exprimé en cm^{-1} . L'ordre de grandeur de cette durée de vie pour les bandes γ est de 200 ns [12]. Ainsi, l'élargissement naturel serait de l'ordre de $2,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ soit $1,35 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$ autour de 226 nm et $1,22 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$ autour de 215 nm.

2.3.2.2. Élargissement par température

Lorsque la température du gaz absorbant est supérieure à 0 K, un seconde type

d'élargissement affecte les raies d'absorption : il s'agit de l'élargissement par température dû à l'effet Doppler [25]. Cet élargissement (W_d) est bien définie et calculable grâce à la distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses des molécules. Elle est donnée par la formule suivante [25, 26] :

$$W_d = \frac{2\sqrt{2R \ln(2)}}{c} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}} = 7.1623 \cdot 10^{-7} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad 2.20.$$

R étant la constante des gaz parfaits ($8.314472 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), v_0 le nombre d'onde au centre de la raie d'absorption (cm^{-1}), T la température (K) et M la masse molaire moléculaire ($30.0061 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour NO).

Cet effet donne lieu à un profil Gaussien de largeur à mi-hauteur W_d et dont le maximum correspond au nombre d'onde v_0 .

A titre d'exemple, l'élargissement par effet Doppler d'une raie d'absorption de NO est de 10^{-1} cm^{-1} ($5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$) à 226 nm et 300 K et il est de $2.58 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($13.2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$) à 226 nm et 2000 K.

2.3.2.3. Elargissement par pression

Cet élargissement est dû aux collisions des molécules sondées avec des molécules étrangères (effet Lorentz), ou avec des molécules du même type (effet Holtsmark) ou même avec des électrons ou des ions (effet Stark). L'élargissement par effet Lorentz (W_c) produit une dissymétrie du profil de la raie et un décalage fréquentiel. Il est donné par l'expression introduite par Mitchell et Zemansky [27] :

$$W_c = \frac{N_c}{c\pi} \quad 2.21.$$

N_c est le nombre de collisions par seconde avec les molécules du gaz étranger. Dans les limites de l'hypothèse de collisions inter moléculaires binaires, cette largeur de collision est linéairement proportionnelle à la pression du gaz étranger [28, 29, 30].

Une raie contrainte à cet effet d'élargissement aurait un profil Lorentzien de largeur à mi-hauteur W_c .

Contrairement à l'élargissement de Doppler, qui ne dépend que de la température et par conséquent peut aisément être évalué, l'élargissement par pression dépend en outre de la pression et de la composition du mélange dans lequel se trouve l'espèce absorbante. Il est, par conséquent, déterminé expérimentalement pour chaque gaz étranger. Chang et al. [30] ont utilisé l'expression suivante pour déterminer l'élargissement de Lorentz, par l'Argon et l'Azote, des raies de la bande $\gamma(0,0)$ de NO :

$$W_c = \sum_{i=1}^q 2\gamma_{NO-i} X_i P \quad 2.22.$$

q est le nombre d'espèces étrangères, X_i la fraction molaire de chaque espèce étrangère et P la pression totale du mélange. $2\gamma_{NO-i}$ est la largeur à mi-hauteur associée à l'espèce i pour une pression égale à 1 bar. Sa forme générale a été donnée par Rea et al. [31] :

$$2\gamma_{NO-i} = 2\gamma_0 \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^z \quad 2.23.$$

T_{ref} est la température à laquelle la valeur $2\gamma_0$ est connue alors que z varie typiquement entre 0.5 et 1.

Les paramètres concernant la bande $\gamma(0,0)$, pour certains partenaires de collision de NO ont été trouvés dans la littérature : N₂, Ar [30], O₂, H₂O [32] et NO pour seulement la température ambiante (295 K) [32]. Par ailleurs, Di Rosa et al. [33] ont noté que les valeurs de $2\gamma_0$ et z pour N₂ sont applicable, avec une bonne correspondance, pour CO et CO₂. Toutes ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 2.6.

| Espèce | $2\gamma_0$ | z | Références |
|------------------|-------------|------|------------|
| N ₂ | 0.585 | 0.75 | [30] |
| Ar | 0.505 | 0.65 | [30] |
| CO ₂ | 0.585 | 0.75 | [33] |
| CO | 0.585 | 0.75 | [33] |
| O ₂ | 0.530 | 0.66 | [32] |
| H ₂ O | 0.790 | 0.79 | [32] |
| NO | 0.550 | - | [32] |

Tableau 2.6. Paramètres d'élargissement par pression, rassemblés à partir de la littérature, pour différents gaz partenaires de collision, à $T_{ref} = 295$ K.

Il est aussi important de noter que ces mesures ont été effectuées à des pressions relativement très faibles (pression maximale de 200 mbars). Nous allons néanmoins les utiliser afin de vérifier la validité de leur utilisation pour les hautes pressions (jusqu'à 30 bars).

Ces paramètres étant indépendants du nombre quantique de rotation J'' [30, 33, 32], les mêmes valeurs ont été appliquées à toutes les raies rotationnelles.

Outre l'effet d'élargissement, la pression génère un décalage fréquentiel des raies rotationnelles. Néanmoins, comme l'ont démontré Chang et al. [30], le décalage des raies rotationnelles ne dépend pas de la raie elle-même : toutes les raies se décalent de la même quantité ce qui ne résulte qu'en une simple translation du spectre final. Pour cette raison l'effet du décalage n'a pas été inclus dans les calculs.

2.3.3. Profils des raies d'absorption

Les effets d'élargissement des raies, discutés ci-dessus, se combinent pour donner lieu à une forme particulière du profil de la raie d'absorption qui se situe entre le profil Gaussien (effet de la température) et le profil Lorentzien (effet de la pression) : il s'agit du profil de Voigt, représenté sur la figure 2.11.

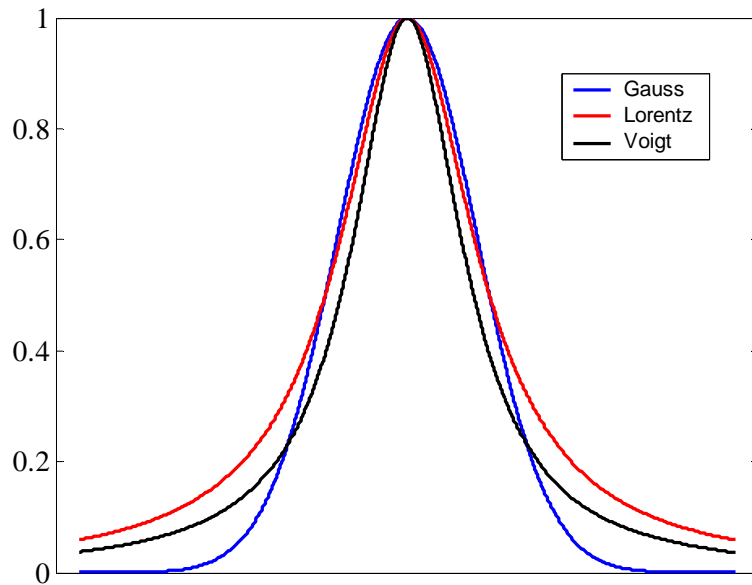


Figure 2.11. Représentation des profils de Gauss, de Lorentz et de Voigt pour une largeur à mi-hauteur de $3 \cdot 10^{-2}$ Å. Les trois profils, non normalisés par rapport à leurs surfaces, ont été calculés pour une valeur maximale égale à 1.

La forme analytique de ce profil [27, 34, 35], souvent utilisée, est compliquée et son exécution dans le programme de calcul demande un temps très élevé. En effet, la fonction de Voigt est la convolution de la fonction de Lorentz par celle de Gauss. Pour cette raison, une expression empirique déterminée par Whitting [36, 37] a été utilisée. Cette forme présente seulement une erreur inférieure à 3% dans les domaines de température et de pression qui nous intéressent. Son expression est donnée par l'équation 2.24. [36] :

$$F_v(\nu, \nu_0) = \frac{1}{a_v W_v} \left\{ \left(1 - \frac{W_c}{W_v} \right) \exp(-4 \ln(2) \Phi^2) + \left(\frac{W_c}{W_v} \right) \frac{1}{1 + 4\Phi^2} \right. \\ \left. + 0.016 \left(1 - \frac{W_c}{W_v} \right) \left(\frac{W_c}{W_v} \right) \left[\exp(-0.4\Phi^{2.25}) - \frac{10}{10 + \Phi^{2.25}} \right] \right\} \quad 2.24.$$

Avec $\Phi = (\nu - \nu_0) / W_v$. ν_0 est le nombre d'onde correspondant au centre de la raie.
 W_v est la largeur à mi-hauteur du profil de Voigt qui s'exprime comme suit :

$$W_v = \frac{W_c}{2} + \sqrt{\frac{W_c^2}{2} + W_d} \quad 2.25.$$

a_v est le facteur de forme du profil de Voigt :

$$a_v = 1.065 + 0.447 \frac{W_c}{W_v} + 0.058 \left(\frac{W_c}{W_v} \right)^2 \quad 2.26.$$

Il est aussi important de noter que cette fonction est normalisée par rapport à sa surface, ainsi :

$$\int_{\text{raie}} F_v(\nu, \nu_0) d\nu = F_v(\nu_0) a_v W_v = 1 \quad 2.27.$$

A très faibles pressions, le profil de Voigt coïncide avec le profil de Gauss ($W_v = W_d \gg W_c$) alors qu'à très hautes pressions il coïncide avec le profil de Lorentz ($W_v = W_c \gg W_d$).

Les effets de pression et de température se concrétisent, finalement, par la convolution de la structure d'absorption calculée précédemment (§ 2.3.1.) par la fonction de Voigt. Cette convolution revient à une simple multiplication puisque la structure d'absorption n'est composée que de points et non de vecteurs.

$$\sigma_{\text{eff}}(\nu) = \sigma_{\text{tot}}(\nu_0) \cdot F_v(\nu, \nu_0) \quad 2.28.$$

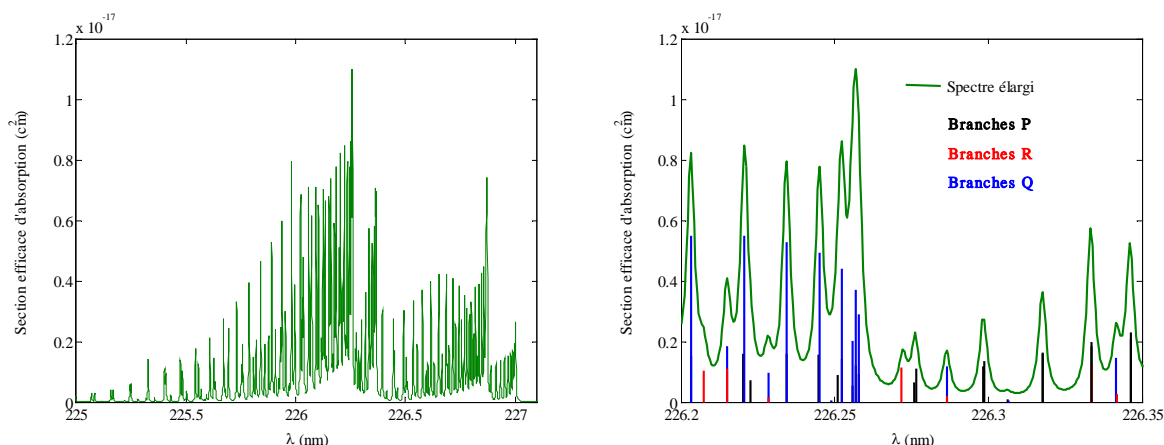


Tableau 2.12. Spectre d'absorption de NO (bande $\gamma(0,0)$) calculé à 1 bar et 300 K (à gauche). Un zoom autour de la première tête de bande (226.26 nm) est présenté sur la figure à droite accompagné des raies infiniment étroites composant la structure d'absorption.

Un résultat de calcul correspondant à des conditions de pression et de température de 1 bar et 300 K est représenté sur la figure 2.12. et 2.13.

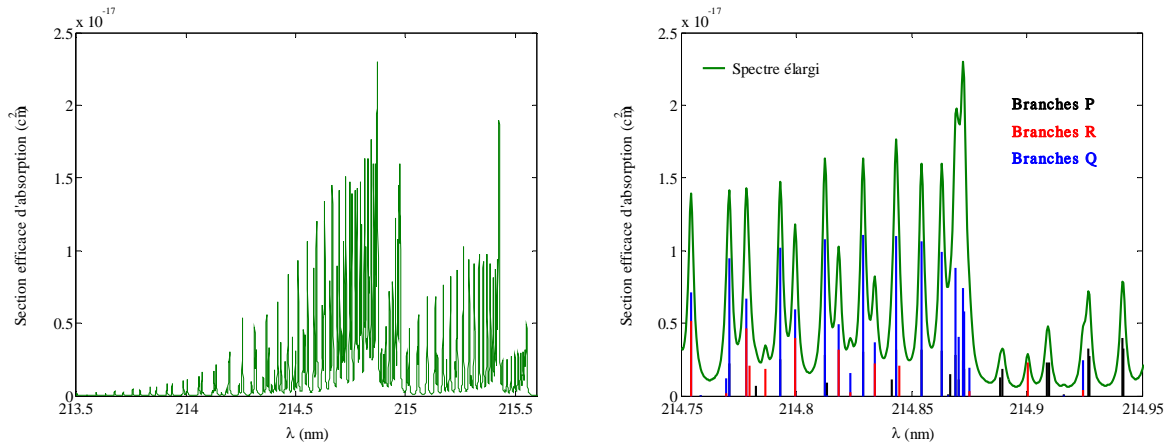


Tableau 2.13. Spectre d'absorption de NO (bande $\gamma(1,0)$) calculé à 1 bar et 300 K (à gauche). Un zoom autour de la première tête de bande (214.87 nm) est présenté sur la figure à droite accompagné des raies infiniment étroites composant la structure d'absorption.

Théoriquement la fonction de Voigt s'annule à l'infini. Ainsi une limite (ϵ_1) pour les ailes de cette fonction devrait être choisie afin de ne pas encombrer le calcul mais à condition que cette limite n'affecte pas le résultat final. L'évolution de la section efficace d'absorption au pic de la bande $\gamma(0,0)$ a donc été étudiée en fonction de cette limite (figure 1.7.).

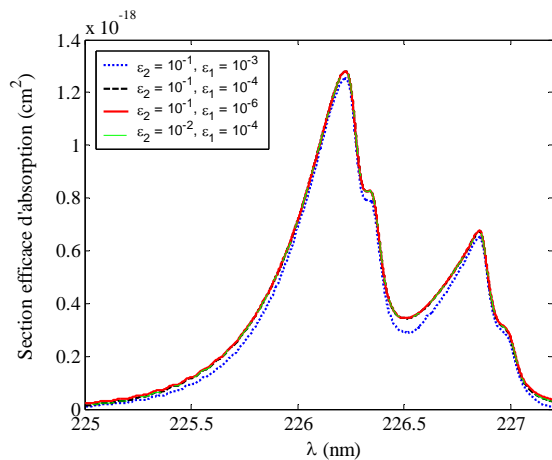


Figure 2.14. Section efficace d'absorption de la bande $\gamma(0,0)$ calculée à 300 K, 30 bars et pour $CL = 6.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, pour différentes valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 .

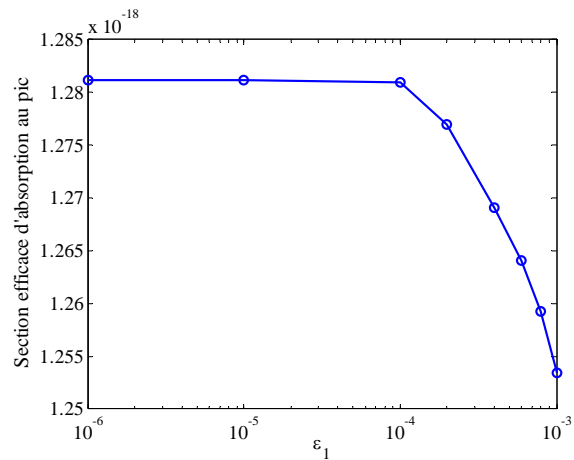


Figure 2.15. Evolution de la section efficace d'absorption au pic d'absorption (226.26 nm) en fonction de la limite des ailes de la fonction de Voigt (ϵ_1).
 $T = 300 \text{ K}$, $P = 30 \text{ bars}$, $CL = 6.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Le pas de calcul des spectres (ϵ_2) a, lui aussi, été fixé de la même manière (figure 2.15.). Les valeurs pour ϵ_1 et ϵ_2 ont finalement été fixées, respectivement, à 10^{-4} et 10^{-1} cm^{-1} .

2.3.4. Interaction du spectre avec la fente d'entrée du spectromètre

La section efficace d'absorption, calculée dans le paragraphe précédent, nous permet de déterminer la transmittance de la lumière avant son passage par le spectromètre à l'aide de

l'équation 3.7. du chapitre 1.3. Dans ce cas, la loi de Beer-Lambert classique peut être appliquée puisqu'elle n'est pas sujette à une déviation due à la résolution instrumentale.

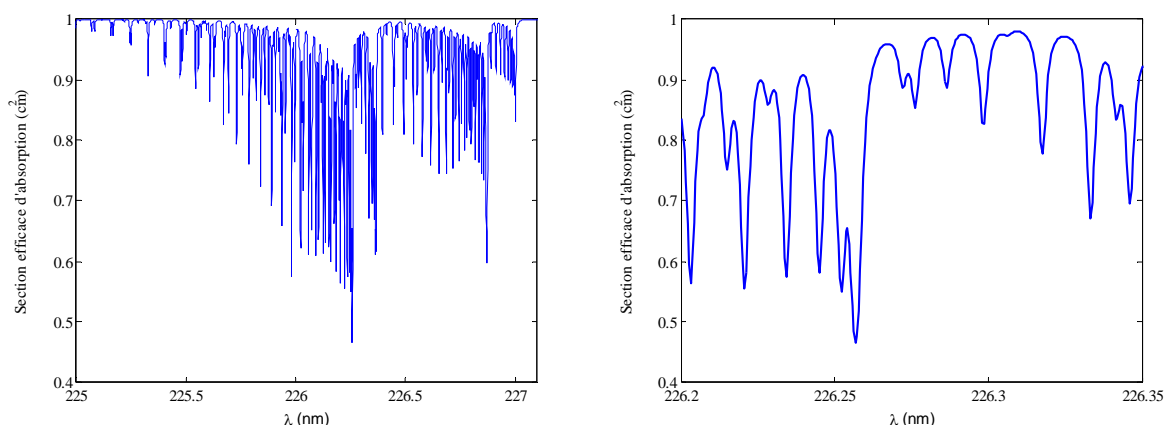


Figure 2.16. Transmittance calculée à 1 bar et 300 K et pour $CL = 0.69 \cdot 10^{17}$ (à gauche) sur la bande $\gamma(0,0)$ de NO. Un zoom autour de 226.26 nm est présenté sur la figure à droite.

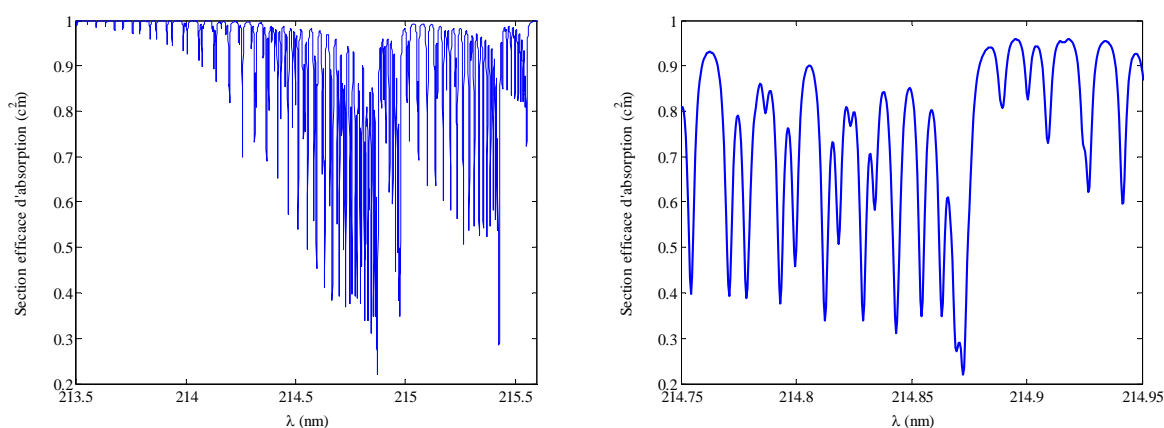


Figure 2.17. Transmittance calculée à 1 bar et 300 K et pour $CL = 0.69 \cdot 10^{17}$ (à gauche) sur la bande $\gamma(1,0)$ de NO. Un zoom autour de 214.87 nm est présenté sur la figure à droite.

L'interaction entre cette transmittance et la fente d'entrée du spectromètre résulte en un élargissement supplémentaire des raies, proportionnel à l'ouverture de la fente. Cette interaction a été matérialisée par la convolution de la transmittance avec la fonction d'appareil.

En général, la fonction de fente (F_λ) est considérée comme triangulaire ou trapézoïdale. Néanmoins, ces deux fonctions simples ne permettent pas d'avoir un résultat représentatif de la mesure dans le cas présent. Cette fonction a, donc, été obtenue en utilisant une lampe à Mercure à basse pression (Oriel Inst.) afin d'enregistrer le profil d'une raie infiniment étroite à 253.65 nm.

La fonction obtenue a, ensuite, été normalisée par rapport à sa surface :

$$\int F_\lambda(\lambda) d\lambda = 1 \quad 2.29.$$

Comme il a été signalé dans le chapitre précédent (§ 1.3.1.1.), la distribution spectrale sur le CCD empêche d'avoir exactement la même résolution sur les deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Ainsi, pour éviter des erreurs supplémentaires, deux fonctions de fente ont été acquises. La première centrée sur la position du pic d'absorption de la bande $\gamma(1,0)$ alors que la deuxième est centrée sur la position du pic de la bande $\gamma(0,0)$.

La transmittance (Tr) sur chaque bande a, ensuite, été convolutive avec la fonction de fente correspondante. Cette convolution est calculée suivant l'équation suivante :

$$Tr^c(k) = Tr(k) \otimes F_\lambda(k) = \sum_i Tr(i) \cdot F_\lambda(k+1-i) \quad 2.30.$$

Ainsi nous aurons :

$$\begin{aligned} Tr^c(1) &= Tr(1) \cdot F_\lambda(1) \\ Tr^c(2) &= [Tr(1) \cdot F_\lambda(2)] + [Tr(2) \cdot F_\lambda(1)] \\ &\vdots \\ Tr^c(y) &= [Tr(1) \cdot F_\lambda(y)] + [Tr(2) \cdot F_\lambda(y-1)] + \dots + [Tr(y) \cdot F_\lambda(1)] \\ &\vdots \\ Tr^c(2y-1) &= Tr(y) \cdot F_\lambda(y) \end{aligned}$$

Le résultat de cette convolution correspondrait au spectre observé sur le CCD (après le passage du faisceau de lumière par la fente du spectromètre). Une validation de ce calcul est, évidemment, nécessaire. Par conséquent les résultats de cette simulation seront discutés dans le chapitre 2.3. qui concerne la validation du modèle pour les conditions de hautes pressions et hautes températures. Un exemple de résultat de la simulation des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO est toutefois représenté sur les figures 2.18. et 2.19.

2.4. Nouvelle formulation de la loi de Beer-Lambert

2.4.1. Rappels

Lorsque l'instrument utilisé pour observer l'absorption n'est pas d'une résolution très importante, les fines raies ne peuvent être distinguées, et l'absorption observée est une intégrale sur la largeur spectrale du spectromètre. La loi de Beer-Lambert dépend, ainsi, de la résolution du spectromètre, et une déviation est attendue sur les spectres observés. Les spectres présentant une structure très fine (tel le cas des bandes γ de NO) sont les plus assujettis à cette déviation.

La déviation de la loi de Beer-Lambert produit des erreurs importantes dans la détermination de la transmittance réelle. En effet, comme il est clairement montré sur la figure 2.20., cette erreur pourrait atteindre des valeurs supérieures à 50%. Plus le produit CL est grand, plus l'erreur est importante. Néanmoins, l'écart entre la densité optique réelle et celle prévue par la loi de Beer-Lambert diminue lorsque la température et/ou la pression augmentent.

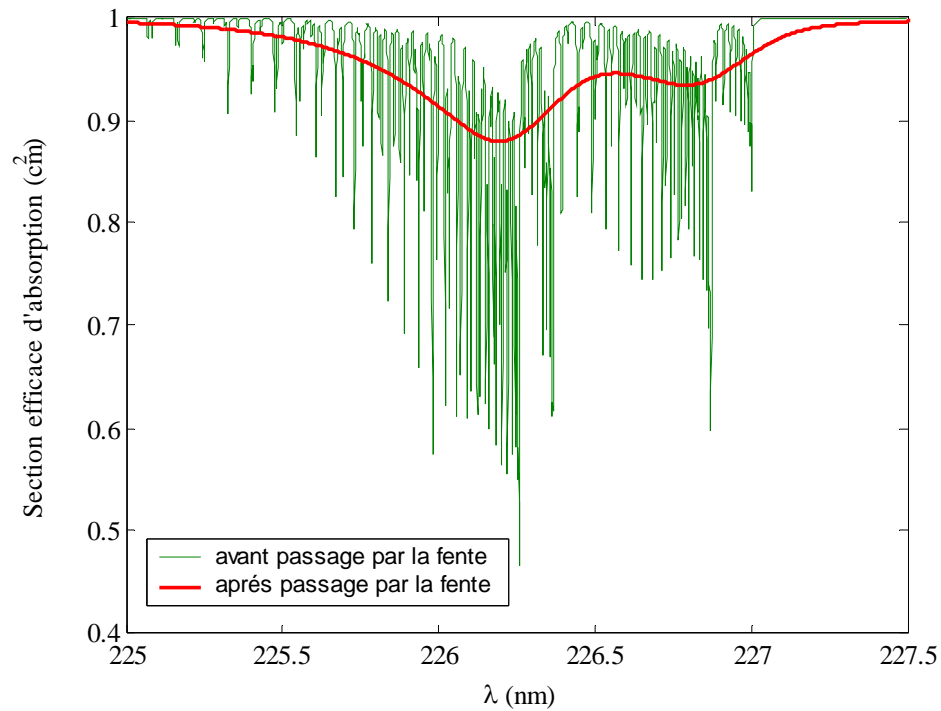


Figure 2.18. Spectre d'absorption de NO dans la bande $\gamma(0,0)$ calculé pour les conditions : $P = 1$ bar, $T = 300$ K et $CL = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

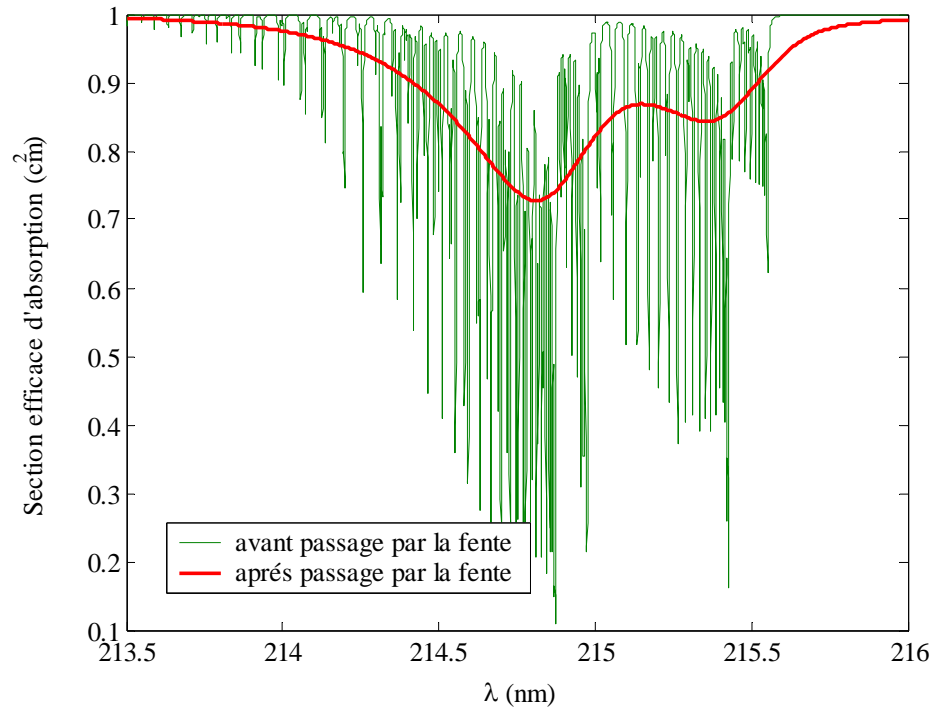


Figure 2.19. Spectre d'absorption de NO dans la bande $\gamma(1,0)$ calculé pour les conditions : $P = 1$ bar et $T = 300$ K et $CL = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Comme il a été indiqué dans le chapitre 1.3. (§ 3.4.), plusieurs travaux [38, 39, 40] ont montré qu'une condition nécessaire et suffisante pour éviter la déviation de la loi d'absorption est que la résolution du spectromètre utilisé soit 5 fois plus élevée que la largeur des raies d'absorption. Néanmoins, si cette condition n'est pas vérifiée, la loi de Beer-Lambert ne peut être appliquée que pour des valeurs de CL très faibles.

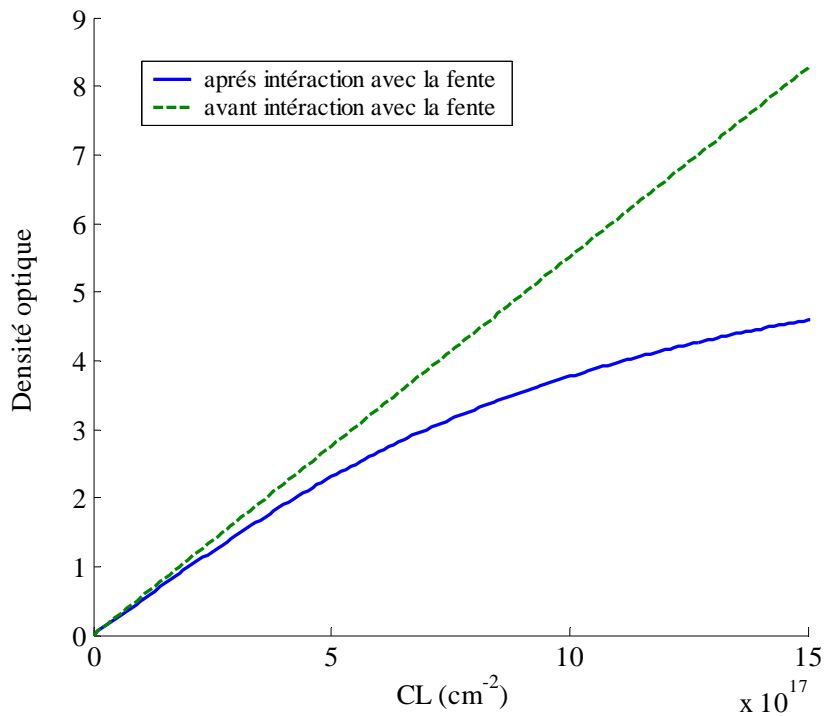


Figure 2.20. Déviation de la loi de Beer-Lambert. Dès que le spectre interagit avec la fente d'entrée du spectromètre, la loi d'absorption est déviée. Cette déviation est d'autant plus importante que le produit CL est important. Calculs pour $P = 1$ bar, $T = 300$ K, $\text{FWHM} = 0.5 \cdot 10^{-3}$ nm.

2.4.2. Une forme modifiée pour la loi de Beer-Lambert

Afin de tenir compte de cette déviation, Donovan et al. [41] ont proposé une forme modifiée de la loi, en introduisant un nouveau paramètre. La loi d'absorption devient alors :

$$\ln \frac{I_0}{I} \propto (CL)^\lambda \quad 2.31.$$

Cette formulation est le résultat du comportement linéaire du logarithme de la densité optique ($\ln(\sigma CL)$) en fonction du logarithme de la colonne totale ($\ln(CL)$). Dès que ce comportement n'est plus linéaire, l'équation 2.31. n'est plus valable.

Malheureusement les concentrations de NO rencontrées dans la chambre de combustion et la longueur du chemin optique d'absorption adopté dans l'étude expérimentale de ce travail, donnent lieu à un produit CL très élevé. Ce produit se trouve compris entre $6.4 \cdot 10^{17}$ et $58 \cdot 10^{17}$ cm², ce qui correspond, d'après l'équation 2.31., à une densité optique entre 0.6 et 4.5.

En traçant $\ln(\sigma CL)$ en fonction de $\ln(CL)$ jusqu'à des valeurs correspondant à des produits CL assez élevés (figure 2.21.), on peut s'apercevoir que la pente de cette courbe n'est plus constante à partir d'une densité optique égale à 0.16 (taux d'absorption = 15%).

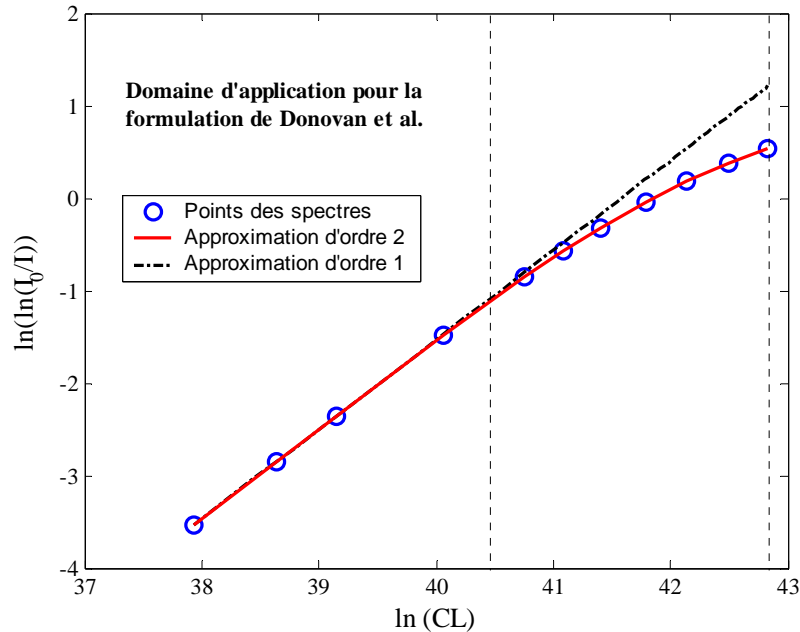


Figure 2.21. Evolution du logarithme de la densité optique au pic de la bande $\gamma(0,0)$ en fonction du logarithme du produit CL . La droite en noir représente la tendance décrite par l'équation 2.31. de Donovan et al. [41] et celle en rouge, la tendance décrite par l'équation 2.32. (paragraphe suivant). Les cercles bleus représentent les points des spectres simulés.
P = 1 bar, T = 300 K, Mélange : NO / N₂.

2.4.3. Nouvelle formulation de la loi d'absorption

Ainsi, dans le but d'étendre le domaine d'application de cette correction, la simulation des spectres d'absorption de NO dans la bande $\gamma(0,0)$ a été utilisée afin de schématiser le comportement cité ci-dessus.

Le résultat présenté sur la figure 2.21. montre que l'hypothèse de comportement linéaire de l'équation 2.31. reste valable pour des densités optiques comprises entre 0.0235 et 0.37 ($37.8 \leq CL \leq 40.7$), ce qui est en accord avec les résultats de Dutuit [38] (Figure 3.18. du chapitre 1.3.). Néanmoins, dans le domaine de CL rencontré dans la chambre de combustion pendant un cycle moteur ($40.5 \leq CL \leq 43.2$), la tendance est plutôt décrite par un polynôme d'ordre 2 que par un polynôme du premier ordre (une droite).

Basé sur cette analyse, le logarithme de la densité optique a été exprimé en fonction du logarithme de CL dans un polynôme du second ordre :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \right] = a_1 [\ln(CL)]^2 + a_2 [\ln(CL)] + a_3 \quad 2.32.$$

A partir de cette équation nous déduisons la relation entre la densité optique et le produit CL :

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \exp(a_3) \exp\{a_1 [\ln(CL)]^2\} (CL)^{a_2} \quad 2.33.$$

Dans cette équation, la section efficace d'absorption n'apparaît pas : elle est incluse dans l'un des trois paramètres. L'équation 2.33. fournit un très bon coefficient de corrélation (0.9999) dans la région de densité optique 0.47 – 2. Les coefficients a_1 , a_2 et a_3 dépendent de la résolution de l'instrument de détection, de la pression, de la température et de la composition du mélange. Dans chaque cas de mélange (composition), ces coefficients sont alors calculés pour la résolution de notre spectromètre (en utilisant la fonction de fente acquise), et pour les pressions et les températures d'étude. Un exemple de calcul ne comprenant que du NO et de l'argon, pour des pressions et des températures allant respectivement jusqu'à 40 bars et 1500 K sont présentés sur les figures 2.22. et 2.23.

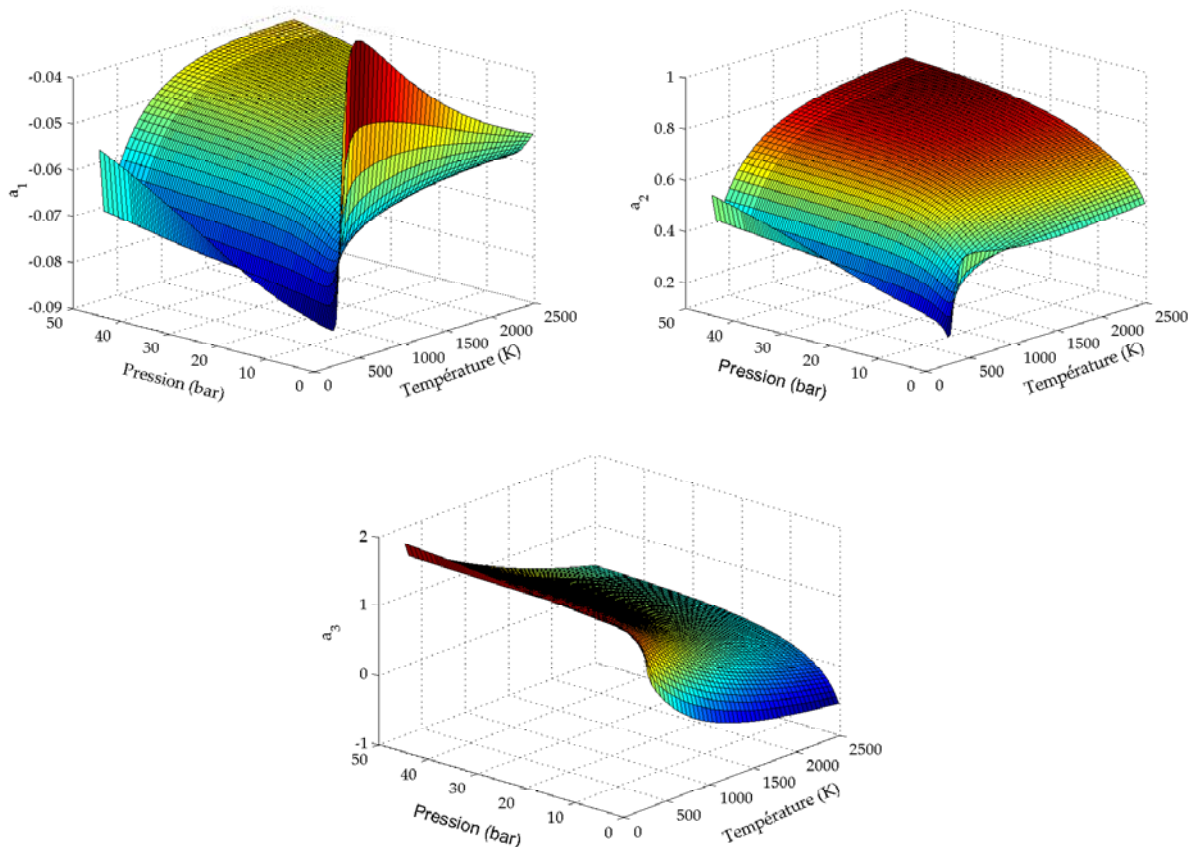


Figure 2.22. Coefficients a_1 , a_2 et a_3 de l'équation en fonction de la pression et de la température, pour une absorption calculée au pic d'absorption de la bande $\gamma(0,0)$ de NO (226.26 nm). Mélange NO/Ar.

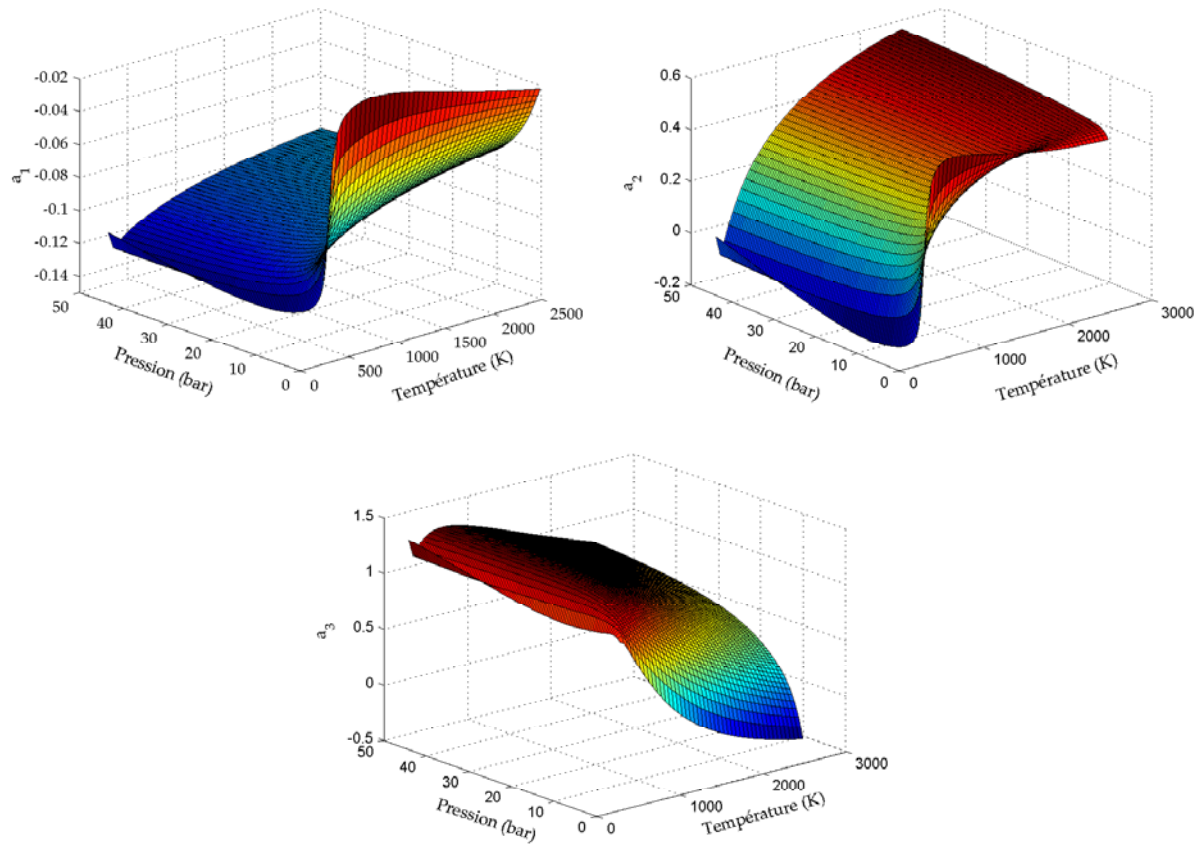


Figure 2.23. Coefficients a_1 , a_2 et a_3 de l'équation en fonction de la pression et de la température, pour une absorption calculées au pic d'absorption de la bande $\gamma(1,0)$ de NO (214.89 nm). Mélange NO/Ar.

Pour un mélange donné, l'utilisation de ces abaques nous évite de lancer la simulation à chaque fois.

2.5. Conclusions

Pour pouvoir quantifier les mesures d'absorption, deux solutions se présentent : un étalonnage expérimental (mesure de la section efficace d'absorption en fonction de la pression, la température et la concentration) correspondant aux conditions rencontrées pendant un cycle moteur ou bien un calcul théorique couvrant ces mêmes conditions. Vu l'étendue des variables qui influencent les spectres d'absorption, la première solution s'avère très ardue. Pour cette raison, le choix s'est porté sur la deuxième alternative, même si les paramètres et les hypothèses utilisés pour ce calcul ne couvrent pas une très large gamme de pressions ou de températures.

Après un bref rappel des principes physiques et quantiques de l'absorption, ce chapitre présente la méthodologie suivie pour simuler les spectres d'absorption de NO dans les deux bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. La structure d'absorption (sections efficaces d'absorption infinies, correspondant à chaque raie d'absorption) a d'abord été calculée. En pratique, le spectre d'absorption n'est jamais constitué de raies de largeurs infinies, à cause des élargissements naturels, par pression et par température. Les effets de ces élargissements ont alors été détaillés. Au contraire des élargissements naturel et par effet de température (effet Doppler), dont la détermination est relativement simple, celui dû à la pression ne peut être déterminé qu'empiriquement, car il dépend de la pression, de la température et de la nature des molécules qui entrent en collision avec la molécule concernée par l'absorption. Les résultats trouvés dans la littérature ont été présentés. Ils couvrent une large gamme de température et concernent la majorité des espèces se trouvant dans les gaz brûlés (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O et CO , qui rentrent donc en collision avec le monoxyde d'azote). Cependant, ces valeurs n'ont pu être mesurées que pour des pressions très faibles, ce qui pourrait provoquer des erreurs non négligeables (comme on va le voir dans le chapitre suivant).

Ce spectre interagit par la suite avec la fonction d'appareil du spectromètre lorsque le faisceau de lumière traverse la fente d'entrée. Une fonction de fente expérimentale a été utilisée pour calculer cette interaction.

La simulation ainsi réalisée, reste basée sur plusieurs hypothèses. L'une des plus importantes concerne les cas de Hund (présentés à l'annexe 2.1.), qui expriment les différents cas de couplage entre les différents moments angulaires selon les interactions ayant lieu dans la molécule. L'énergie rotationnelle de cette dernière est alors calculée selon le cas de Hund qui correspond à son organisation. A nos jours, la validité du cas de Hund utilisé dans ce travail ($X^2\Pi$: intermédiaire entre (a) et (b) ; $A^2\Sigma^+$: cas (b)) a été prouvée que pour des températures relativement faibles, ce qui peut (comme dans le cas des coefficients d'élargissement par pression) engendrer des erreurs non négligeable lors des calculs à très hautes températures. Le cas (a) de Hund est, en effet, valable pour les faibles niveaux rotationnels de l'état fondamental $X^2\Pi$ (nombres quantiques J'' faibles) [42, 43]. Or plus la température est élevée, plus les niveaux rotationnels élevés de l'état fondamental $X^2\Pi$ sont peuplés (figure 2.7.).

Nous avons, finalement, utilisé ce calcul de spectres pour étendre le domaine d'application de la correction de la loi de Beer-Lambert, proposée par différents auteurs dans la littérature (§ 3.4. du chapitre 1.3.). Ces auteurs ont utilisé, en effet, un polynôme du 1^{er} ordre pour lier $\ln(\ln(I_0/I))$ à $\ln(CL)$. Sauf que cette relation n'est applicable que pour une gamme limitée correspondant à des faibles valeurs de la colonne totale (CL) [38]. Le tracé de $\ln(\ln(I_0/I))$ en fonction de $\ln(CL)$, en utilisant le modèle de simulation établi dans ce travail

(figure 2.21.), confirme la linéarité de la loi modifiée avec un polynôme du 1^{er} ordre jusqu'à une valeur de la colonne totale de $58 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ et montre, en outre, qu'à partir de cette valeur le comportement est plutôt décrit par un polynôme du 2nd ordre. Les trois coefficients de ce polynôme remplacent alors le coefficient d'absorption et le coefficient de correction (en puissance) dans la loi de Beer-Lambert modifiée.

Références

- [1] Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules. New York, Krieger publishing company, second edition, 1950.
- [2] Condon E. U., Shortley G. H. The theory of atomic spectra. London, Cambridge university press, 1935.
- [3] Rosen B. Spectroscopic data relative to diatomic molecules. International tables of selected constants, 17, 211, New York, Pergamon Press, 1970.
- [4] Dodge L. G., Colket M. B., Zabielski M. F., Dusek M. J., Seery D. J. Nitric oxide measurement study : optical calibration. DOT-FAA Report FA77WA-4081, United Technologies Research Center, East Hartford, CT, 1979.
- [5] Reisel J. R., Carter C. D., Laurendeau N. M. Einstein coefficients for rotational lines of the (0,0) band of the NO $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ system. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 47, 43 – 54, 1992.
- [6] Nicholls R. W. Electronic Spectra of Diatomic Molecules. London, Academic Press, 1969.
- [7] Dorn H. P., Neuroth R., Hofzumahaus A. Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the $A^2\Sigma^+$, $v'=0 \leftarrow X^2\Pi$, $v''=0$ band under atmospheric conditions: Implications for tropospheric long-path absorption measurements. J. Geoph. Res., 100, 7397 – 7409, 1995.
- [8] Farmer A. J. D., Hasson V., Nicholls R. W. Absolute oscillator strength measurements of the ($v'' = 0$, $v' = 0-3$) bands of the ($A^2\Sigma - X^2\Pi$) γ -system of nitric oxide. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 12, 627 – 633, 1972.
- [9] Bethke G. W. Oscillator strengths in the far ultraviolet. I. Nitric Oxide. J. Chem. Phys., 31, 662 – 668, 1959.
- [10] Pery-Thorne A., Banfield F. P. J. Absolute Oscillator strength of the (0,0) band of the gamma system of nitric oxide by the hook method. Phys. B. : Atom. Molec. Phys. 3, 1011 – 1019, 1970.
- [11] Weber D., Penner S.S. Absolute intensities for the ultraviolet γ bands of NO. J. Chem. Phys. 26, 860 – 861, 1957.
- [12] Luque J., Crosley D. R. LIFBASE : Database and spectral simulation Program (Version 1.5), SRI International Report MP 99-009, 1999.
- [13] Kovacs I. Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. London : Hilger, 129 – 131, 1969.
- [14] Earls L. T. Intensities in $2\Pi - 2\Sigma$ transitions in diatomic molecules. Phys. Rev. 48, 423 – 424, 1935.
- [15] Schadee A. Unique definitions for the band strength and the electronic-vibrational dipole moment of diatomic molecular radiative transitions. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 19, 451 – 453, 1978.

- [16] Brown J. M., Colbourn E. A., Watson J. K. G., Wayne F. D. An effective hamiltonian for diatomic molecules. *J. Mol. Spectroscopy* 74, 294 – 318, 1979.
- [17] Almy G. M., Horsfall R. B. Jr. The spectra of neutral and ioized boron hydride. *Phys. Rev.* 51, 491 – 500, 1937.
- [18] Hill E. L., Van Vleck J. H. On the quantum mechanics of the rotational distortion of multiplets in molecular spectra. *Physic. Rev.* 32, 250 – 272, 1923.
- [19] Johns J. W. C., Reid J., Lepard D. W. The vibration-rotation fundamental of NO. *J. Molec. Spec.* 65, 155 – 162, 1977.
- [20] Gillette R. H., Eyster E. H. The fundamental rotation-vibration band of nitric oxide. *Phys. Rev.* 56, 1113 – 1119, 1939.
- [21] Mizushima M., Evenson K. M., Wells J. S., Laser magnetic resonance of the NO molecule using 78-, 79-, and 119- μm H₂O laser lines. *Phys. Rev. A* 5, 2276 – 2287, 1972.
- [22] Meinel H. Detection of nitric oxide by the resonance absorption technique. *Z. Naturforsch* 30a, 323 – 328, 1975.
- [23] Trouillet P. Spectroscopie d'absorption appliquée à l'étude de la formation des oxydes d'azote dans une chambre de combustion à volume constant. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2000.
- [24] Tatum J. B. The interpretation of intensities in diatomic molecular spectra. *Astrophys. Suppl. Ser.*, 14, 21 – 55, 1967.
- [25] Okabe H. Photochemistry of small molecules. New York, Wiley & sons, 1978.
- [26] Hanson R. K., Monat J. P., Kruger C. H. Absorption of CO laser radiation by NO. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 16, 705 – 713, 1976.
- [27] Mitchell A. C. G., Zemansky M. W., Resonance radiation and excited atoms. Cambridge Univ. Press, London, 1961.
- [28] Breene R. G. The shift and shape of spectral lines. Oxford : Pergamon Press, 1961.
- [29] Sobelman I. I., Vainshtein L. A., Yukov E. A. Excitation of atoms and broadening of spectral lines. Berlin, Springer, 1981.
- [30] Chang A. Y., Di Rosa M. D., Hanson R. K. Temperature dependence of collision broadening and shift in the NO A \leftarrow X (0,0) band in the presence of Argon and Nitrogen. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 47, 375 – 390, 1992.
- [31] Rea E. C. Jr., Chang A. Y., Hanson R. K., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 37, 117 – 127, 1987.
- [32] Di Rosa M. D., Hanson R. K. Collision-broadening and shift of NO γ (0,0) absorption lines by H₂O, O₂, and NO at 295 K. *J. Mol. Spec.*, 164, 97 – 117, 1994.
- [33] Di Rosa M. D., Klavuhn K. G., Hanson R. K. LIF spectroscopy of NO and O₂ in high-pressure flames. *Comb. Sci. and Tech.*, 118, 257 – 283, 1996.
- [34] Armstrong B. H. Spectrum line profiles : The Voigt function. *J. Quant. Spectrosc. Radiat.*

- Transfer, 7, 61 – 88, 1967.
- [35] Humlicek J. An efficient method for evaluation of the complex probability function : The Voigt function and its derivatives. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 21, 309 – 313, 1979.
- [36] Whitting E. E. An empirical approximation to the Voigt profile. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 8, 1379 - 1384, 1968.
- [37] Dorn H. P., Neuroth R., Hofzumahaus A. Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the $A^2\Sigma^+, v'=0 \leftarrow X^2\Pi, v''=0$ band under atmospheric conditions: Implications for tropospheric long-path absorption measurements. *J. Geophys. Res.*, 100, 7397 – 7409, 1995.
- [38] Dutuit O. Etude en absorption de la désexcitation des états Ar (3P2, 3P1 et 1P1) dans l'argon pur ou en présence d'additifs. Thèse de doctorat, Université Paris XI - Orsay, 1974.
- [39] Anderson R. J., Griffiths P. R. Errors in absorbance measurements in infrared Fourier transform spectrometry because of limited instrument resolution. *Analyt. Chem.*, 47, 2339 – 2347, 1975.
- [40] Mellqvist J., Rosén A. DOAS for flue gas monitoring – II. Deviations from the Beer-Lambert law for the UV/Visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 56, 209 – 224, 1996.
- [41] Donovan R. J., Hussain D., Kirsch L. J. Reactions of atomic oxygen. Part 1. – The rate of the reaction $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (M= He, Ar and Kr). *Trans. Faraday Soc.*, 66, 2551 – 2559, 1970.
- [42] Mellqvist J., Rosén A. DOAS for flue gas monitoring – I. Temperature effects in the UV/Visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 56, 187 – 208, 1996.
- [43] Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules. New York, Krieger publishing company, second edition, 1950.

Validation des calculs des spectres des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO.

La simulation des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$, discutée dans le chapitre précédent, a été réalisée avec plusieurs hypothèses qui ne peuvent être justifiées que par des mesures expérimentales dans les conditions de température et de pression qui nous intéressent (i. e. mélange dans la chambre de combustion avant, pendant et après la phase de combustion).

Des mesures expérimentales ont ainsi été réalisées dans un tube à choc afin de valider le modèle de simulation pour des conditions de hautes températures et dans une enceinte pressurisable pour des conditions de hautes pressions. Cette enceinte a servi aussi à valider les calculs pour les conditions ambiantes et pour des pressions relativement faibles.

Les spectres d'absorption de NO mesurés expérimentalement ont été comparés à ceux prédits par le modèle de simulation. Ces essais de validation nous permettront d'évaluer les erreurs et les incertitudes sur les spectres simulés ainsi que les limites d'application du modèle réalisé.

*Si les faits ne correspondent pas à la théorie, changez les faits.
Albert Einstein, prix Nobel de Physique 1921 (1879 – 1955).*

Sommaire

| | |
|--|-----|
| 3.1. Validation à hautes pressions | 121 |
| 3.1.1. Dispositif expérimental | 121 |
| 3.1.2. Le mélange | 123 |
| 3.1.3. Comparaison des spectres calculés avec les spectres expérimentaux | 133 |
| 3.2. Validation à hautes températures | 141 |
| 3.2.1. Dispositif expérimental | 141 |
| 3.2.2. Procédure de mélange | 143 |
| 3.2.3. Dissociation de NO | 143 |
| 3.2.4. Procédure de mesure | 144 |
| 3.2.5. Comparaison des spectres calculés avec ceux expérimentaux | 145 |
| 3.3. Détermination de la concentration de NO | 148 |
| 3.4. Détermination de la température | 152 |
| 3.4.1. Principe de la détermination de la température | 153 |
| 3.4.2. Etude des bornes d'intégration | 154 |
| 3.5. Conclusions | 159 |

3.1. Validation à hautes pressions

Une recherche bibliographique montre que les données expérimentales concernant les spectres d'absorption de NO à hautes pressions ($P > 2$ bars) se trouvent être très rares et incomplètes. Une seule référence [1] a été trouvée, mais ne présente aucune donnée explicite ni sur le comportement des spectres d'absorption de NO ni sur sa section efficace d'absorption à hautes pressions. Des mesures expérimentales s'imposent alors afin de valider les hypothèses utilisées dans le modèle de simulation des spectres d'absorption du monoxyde d'azote, présenté dans le chapitre précédent. Ce travail concerne essentiellement les hypothèses, sur lesquelles sont basées les expressions utilisées des élargissements des raies par pression, mais aussi l'hypothèse du cas de Hund intermédiaire. Dans ce travail, les expériences ont été réalisées pour des pressions de 1, 5, 10, 20 et 30 bars avec comme gaz compressés soit l'argon soit l'azote.

3.1.1. Dispositif expérimental

3.1.1.1. Mise en place du dispositif

La figure 3.1. présente la mise en place de la cellule de mesure, la source de lumière et le système de détection (voir § 1.1. du chapitre 2.1.).

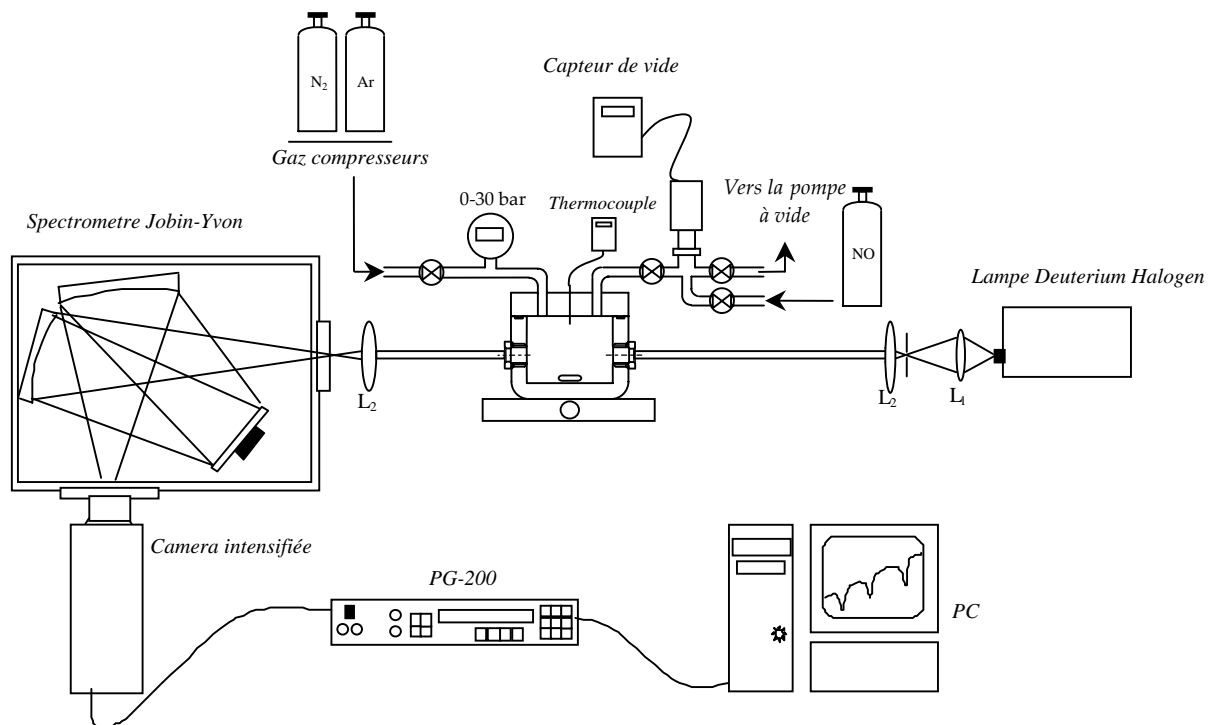


Figure 3.1. Dispositif expérimental utilisé pour les expériences à hautes pressions.

3.1.1.2. L'enceinte

L'enceinte utilisée pour ces expériences est composée de deux pièces, dont l'assemblage donne lieu à un volume constant de 60 cm³. Elle est faite en acier inoxydable. L'étanchéité entre les deux parties de l'enceinte est réalisée à l'aide d'un joint torique en Téflon couvert d'une fine couche de graisse de vide dans le but d'optimiser le vide. Elle est munie de deux hublots en quartz suprasil (10 mm de diamètre, 10 mm d'épaisseur et de rendement de transmission de 95 % chacun dans la région 200 – 230 nm) permettant au faisceau de lumière de traverser le volume de mesure. L'étanchéité de ces hublots est également obtenue grâce à des joints toriques.

Cette enceinte est placée sur une table à aimant rotatif à vitesse réglable, permettant de faire tourner un barreau aimanté, placé à l'intérieur de la bombe dans le but de brasser le mélange et l'homogénéiser. La vitesse de rotation du barreau a été fixée à 800 tr/mn (moitié de la vitesse maximale) afin d'éviter le décollage de ce dernier.

L'objectif de ces essais étant de réaliser des acquisitions de spectres d'absorption et des mesures de concentration de NO lorsque les molécules de monoxyde d'azote se trouvent en présence d'un gaz étranger à haute pression. Pour éviter la saturation des raies d'absorption, des concentrations relativement modérées (~ 0.1 mol/m³) doivent être considérées. Des pressions très faibles de NO sont alors requises ($1.5 \leq P_{NO} \leq 3$ mbars). Ainsi, l'enceinte doit être adaptée pour supporter en même temps le vide critique et les hautes pressions. Les joints toriques interposés entre les différentes pièces de l'enceinte permettent d'assurer l'étanchéité au vide ainsi que pour des hautes pressions. Cependant, il est aussi nécessaire d'obtenir une étanchéité satisfaisante entre les tubes qui servent à amener le gaz vers l'enceinte.

Afin d'assurer une bonne étanchéité sous vide et sous pression, les têtes mâles des raccords *Sagana* (Rotarex), utilisées pour connecter les différents tubes (6 mm de diamètre) qui ramènent les gaz vers le volume de l'enceinte, ont été couvertes d'une couche de teflon liquide. Cette opération nous permet de réaliser un vide jusqu'à 0.1 millibar.

La pression du vide ainsi que les très faibles pressions (quelques millibars) sont mesurées à l'aide d'un capteur de pression de type *Pfeiffer*, ayant une précision mobile de 0.2% de la valeur mesurée et pouvant mesurer jusqu'à une pression de 110 mbars. La haute pression est, quant à elle, mesurée en utilisant un capteur de type *Keller* dont la précision est fixe (0.1% de la pleine échelle, i. e. 33 mbars) et pouvant être utilisé pour des pressions allant jusqu'à 33 bars.

L'enceinte est aussi munie d'un thermocouple de 1 mm de diamètre permettant d'évaluer la température du gaz ou du mélange qu'elle contient avec une précision de 0.1 degré.

3.1.1.3. Les gaz utilisés

Deux gaz compresseurs purs (Argon et Azote) ont été utilisés pour étudier les spectres du monoxyde d'azote à hautes pressions. Leur pureté, ainsi que celle du monoxyde d'azote, est d'une importance majeure. En effet, les impuretés (O₂, N₂O et NO₂) peuvent conduire à la formation de molécules (N₂O ou NO₂) absorbant la lumière UV à la température ambiante, comme il est montré sur les figures 3.2. [2] et 3.3. [3]. Les sections efficaces d'absorption de ces deux espèces étant du même ordre de grandeur que celle du monoxyde d'azote, l'influence de leur absorption sur les spectres d'absorption de NO peut alors s'avérer importante. Néanmoins, contrairement à l'oxyde azoteux (N₂O) qui absorbe l'UV à partir de

215 nm (bande $\gamma(1,0)$ de NO), voir 210 nm et jusqu'à l'UV lointain (figure 3.2.), l'absorption de la lumière UV par le dioxyde d'azote (NO_2), commence à être non négligeable plus loin, à partir de 240 nm, affectant considérablement les deux bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO. Ainsi, seul l'effet de l'absorption par NO_2 sera discuté dans le reste de ce travail.

L'azote et l'argon utilisés dans cette étude sont d'une pureté supérieure à 99.9999 % avec des impuretés d'oxygène inférieures à 0.5 ppm. Le monoxyde d'azote utilisé (fourni par Messer France) est, par contre, moins pur que les gaz compresseurs, avec 0.5% d'impuretés (0.25% NO_2 et 0.25% N_2O selon le fabricant). Seulement, durant le temps de stockage dans des conditions de hautes pressions, le gaz est encore plus contaminé par NO_2 et N_2O formés via les processus instables suivants [4] (voir Annexe 3.5.) :



et



A température ambiante, ces deux molécules (NO_2 et N_2O) provoquent une absorption continue et diffuse très intense pouvant fausser les mesures.

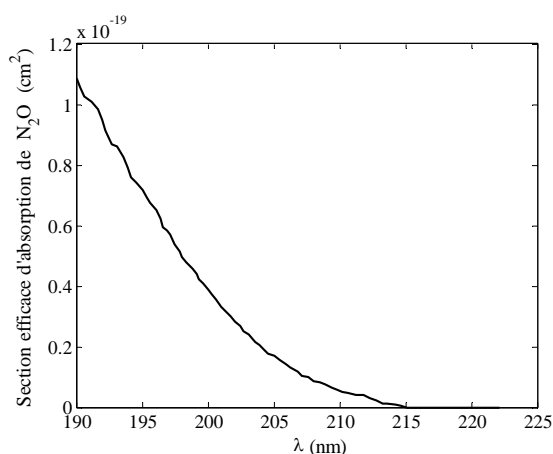


Figure 3.2. Section efficace d'absorption de l'oxyde azoteux (N_2O) dans l'ultraviolet. Yoshida et al. [2].
T = 294 K, P = quelques millibars.

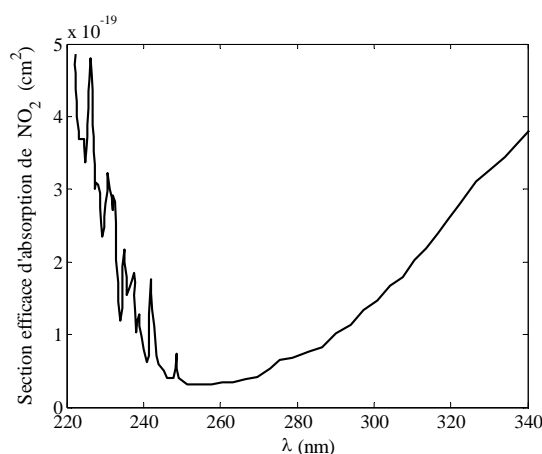


Figure 3.3. Section efficace d'absorption du dioxyde d'azote (NO_2) dans le visible et ultraviolet. Schneider et al. [3].
T = 293 K, P = quelques millibars.

3.1.2. Le mélange

3.1.2.1. Procédure de mélange

Afin d'obtenir un vide stable et éviter la contamination de l'échantillon par le dégazage des particules de l'air, de la graisse et des joints toriques [5], l'enceinte est évacuée pendant une journée en utilisant une pompe à vide à palets (Alcatel, vide maximum de $5 \cdot 10^{-3}$ mbars) après chaque exposition à l'air atmosphérique.

Cette tâche est rendue plus efficace en remplissant le volume de l'enceinte avec le gaz

compresseur après quelques minutes d'évacuation, suivi d'une évacuation progressive de la haute pression. Le gaz compresseur entraîne ainsi avec lui une partie importante de ces particules. Des acquisitions de pression en fonction du temps montrent une stabilité du vide obtenu.

Avant chaque essai, l'enceinte est remplie de NO pur jusqu'à 20 mbars, qu'on laisse pendant 15 à 20 mn avant de l'évacuer, afin de remplir les interstices de monoxyde d'azote et diminuer l'erreur sur la détermination de la concentration en NO.

Une fois l'enceinte vidée, la procédure de mélange consiste à remplir d'abord le volume de l'enceinte avec du monoxyde d'azote jusqu'à une pression donnée. La concentration de NO est alors déterminée à partir de la méthode des pressions partielles :

$$[\text{NO}] = \frac{P_{\text{NO}} X_{\text{NO}}}{RT} \quad 3.1.$$

Où P_{NO} est la pression partielle de NO, X_{NO} la fraction molaire de NO dans la bouteille, R la constante des gaz parfaits (8.314472 mol/JK) et T la température du gaz dans l'enceinte.

L'erreur commise sur la détermination de la concentration est directement liée aux incertitudes sur la pression et sur la température. Elle avoisine les 3%.

Les conditions de hautes pressions sont obtenues en complétant très lentement le remplissage de l'enceinte par le gaz compresseur jusqu'à la pression totale voulue. Les acquisitions ne sont alors réalisées qu'à partir du moment où la température du mélange, et par conséquent sa pression, se stabilise (échange de chaleur avec l'extérieur ambiant).

3.1.2.2. Comportement du mélange

Des mesures préliminaires d'absorption de NO montrent que la densité optique, et par conséquent la concentration de NO (mesurée sur le chemin optique) ne demeure pas constante au cours du temps. Cette évolution a été constatée en mesurant la densité optique ($\ln(I_0/I)$) en fonction du temps.

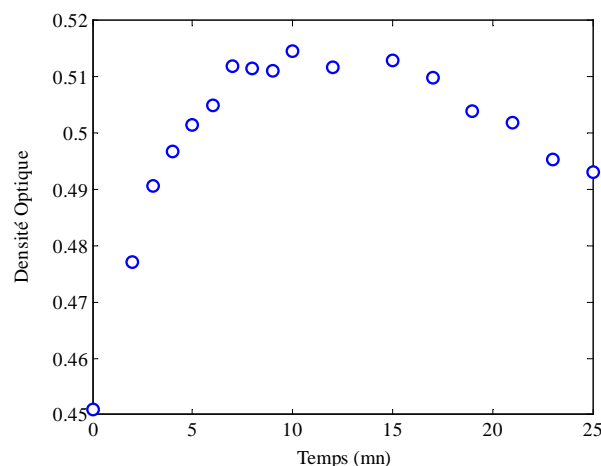


Figure 3.4. Evolution de la densité optique en fonction du temps. L'échantillon a été exposé à la lumière de la lampe DH pendant toute la durée de l'essai. $[\text{NO}]_{\text{in}} = 0.15 \text{ mol/m}^3$, $P = 1.03 \text{ bars}$, $T = 297 \text{ K}$. Gaz compresseur : N_2 .

On rappelle que $\ln(I_0/I)$ est proportionnel à la concentration moléculaire de l'espèce absorbante présente sur le chemin du faisceau lumineux.

Deux hypothèses peuvent alors être émises. L'évolution présentée sur la figure 3.4. peut, en effet, être due à un mélange incomplet qui s'homogénéise au cours du temps (grâce à la convection provoquée par le mouvement du barreau magnétique) et/ou à des réactions chimiques transformant le NO instable en NO₂ stable. Ces deux hypothèses ont été vérifiées et sont discutées ci-dessous.

3.1.2.2.1. Etat du mélange dans l'enceinte

L'augmentation de la densité optique, constatée sur la figure 3.4., témoigne de l'évolution de la concentration de NO sur le chemin optique dans l'enceinte. Ce phénomène a déjà été observé par Bethke [5] lors de ses mesures d'absorption de NO comprimé par addition d'argon. Avec un volume de mesure $4 \cdot 10^3$ fois moins grand que le volume utilisé dans cette étude, son mélange s'homogénéise au bout de 2 à 4 mn, par simple diffusion moléculaire. Dans le travail présent, le barreau aimanté, placé dans l'enceinte, permet d'éviter des temps de mélange trop importants, en créant ainsi une convection forcée.

D'après la figure 3.4., un temps de l'ordre de 5 à 8 mn est nécessaire à l'homogénéisation d'un mélange à 1 bar. Mais, pour des pressions plus élevées, ce temps s'avère beaucoup plus important. Les essais réalisés à 3 et à 5 bars montrent que le mélange s'homogénéise au bout de 10 et 15 mn respectivement.

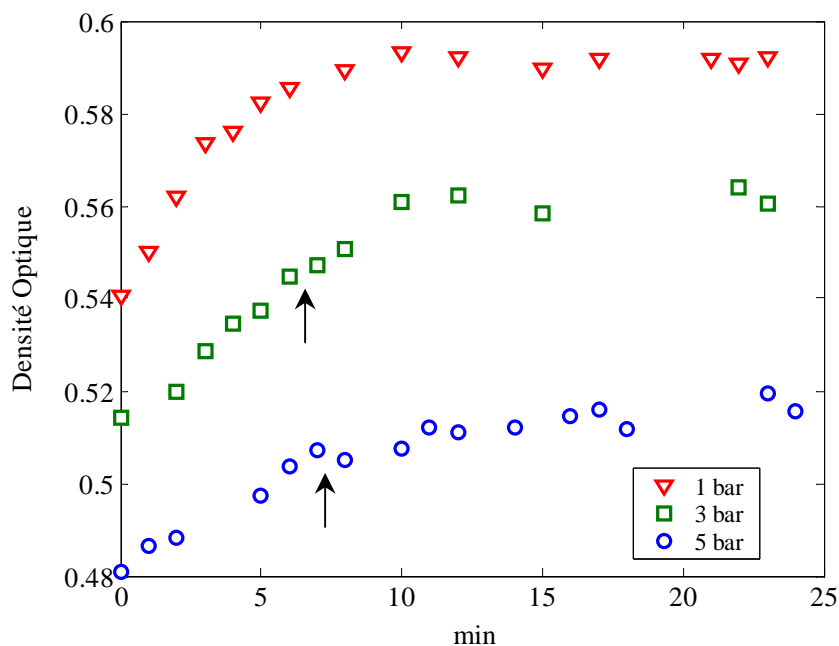


Figure 3.5. Evolution de la densité optique au cours du temps pour des pressions de 1, 3 et 5 bars.
Gaz compresseur : N₂, [NO] \approx 0.13 mol/m³, T = 300 K.

La figure 3.5. montre l'évolution de la densité optique en fonction du temps. Les courbes à 3 et 5 bars ont été traduites vers le haut selon l'axe des densités optiques, pour une question de lisibilité.

Lors de ces essais, le mélange n'était exposé à la lumière UV que pendant le temps de l'acquisition, soit quasiment 5 secondes par acquisition (ce qui n'est pas le cas pour l'essai de la figure 3.4.). La stabilité de la densité optique, obtenue après le temps de mélange peut ainsi s'expliquer par l'absence de dissociation de NO en l'absence de photolyse sous l'effet du rayonnement UV. Trouillet [6] a déjà rencontré ce phénomène de dissociation lors des ses travaux de thèse. La photolyse semble être la cause principale de la dérive constatée sur la figure 3.4. (pour les temps supérieurs à 15 mn). Enfin, il est à noter que cette dissociation ne prend de l'importance qu'à partir de 15 – 20 mn d'exposition du mélange au rayonnement UV.

Les essais réalisés à des pressions supérieures à 5 bars montrent qu'une dissociation plus intense de NO se produit. Cette dissociation commence dès que le mélange se trouve à très haute pression. Un exemple d'acquisitions à 10 bars, présenté sur la figure 3.6., montre une évolution quasi-linéaire de la dissociation de NO en fonction du temps (pente : $-2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Lors de ces expériences aucune homogénéisation n'est constatée.

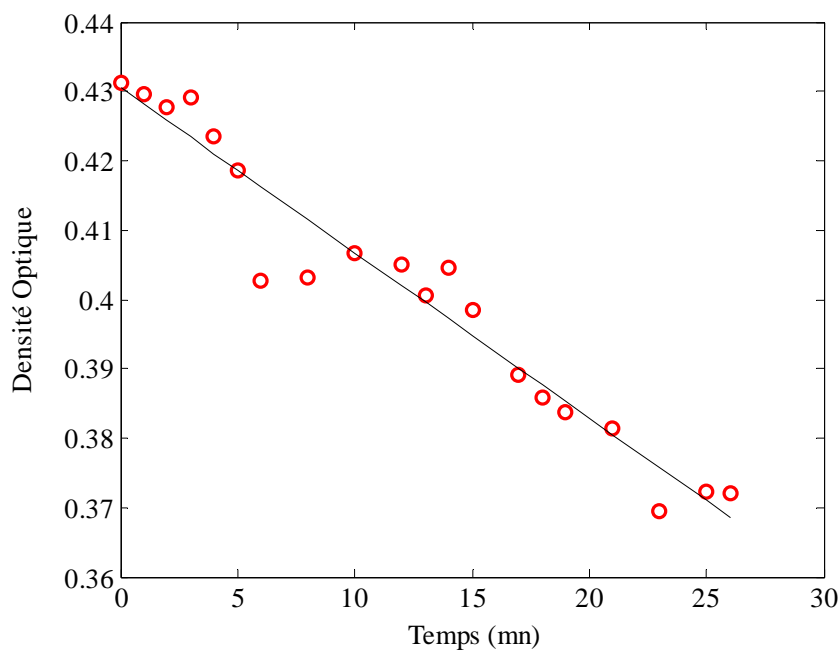


Figure 3.6. Evolution de la densité optique au cours du temps.
Gaz compresseur : N_2 , $P = 10.1 \text{ bars}$, $[\text{NO}] \approx 0.14 \text{ mol/m}^3$, $T = 300 \text{ K}$.

La décomposition de NO à hautes pressions ($P > 5 \text{ bars}$) s'explique peut être par une interaction de cette molécule avec les parois internes de l'enceinte, les joints toriques (polymères) ainsi qu'avec le barreau magnétique pour former du NO_2 .

Dans les mêmes conditions, le phénomène de photolyse de NO, quant à lui ne s'accélère pas avec la pression. En effet, des essais réalisés avec un mélange à 10 bars continûment exposé au rayonnement UV ou exposé au faisceau de lumière uniquement durant l'acquisition montrent un même taux de dissociation de NO en fonction du temps. Le phénomène de photolyse n'est donc pas, dans ce cas, prédominant.

Ce phénomène de dissociation entrave considérablement l'estimation de la concentration du monoxyde d'azote se trouvant sur le chemin optique dans l'enceinte. Afin de l'éviter, les

mélanges à 10, 20 et 30 bars ont été réalisés d'une manière légèrement différente de ceux à 1 et à 5 bars. Dans un premier temps, le mélange est réalisé jusqu'à 1 bar uniquement. Son évolution est ensuite suivie au cours du temps jusqu'à la stabilisation de la densité optique, affirmant l'homogénéisation du mélange. L'injection du gaz compresseur est par la suite poursuivie très lentement (100 – 200 mbars/s) après avoir doublé la vitesse de rotation de l'agitateur (vitesse maximale, soit 1500 tr/mn). Une comparaison entre les spectres obtenus à partir de cette méthodologie (2^{ème} procédure) et de celle consistant à injecter le gaz compresseur, en une seule fois, jusqu'à la pression voulue (1^{ère} procédure), montre l'importance de la procédure de mélange adoptée (figure 3.7.). Ainsi, avec la procédure choisie (n°2), nous estimons que le mélange s'effectue progressivement au cours du remplissage.

Afin de pouvoir comparer les spectres acquis avec ceux simulés, la contribution de l'absorption des molécules autres que NO, créées suite au processus de décomposition de ce dernier, doit également être déterminée. L'évaluation de cette absorption nous permet de déterminer l'absorption nette de NO.

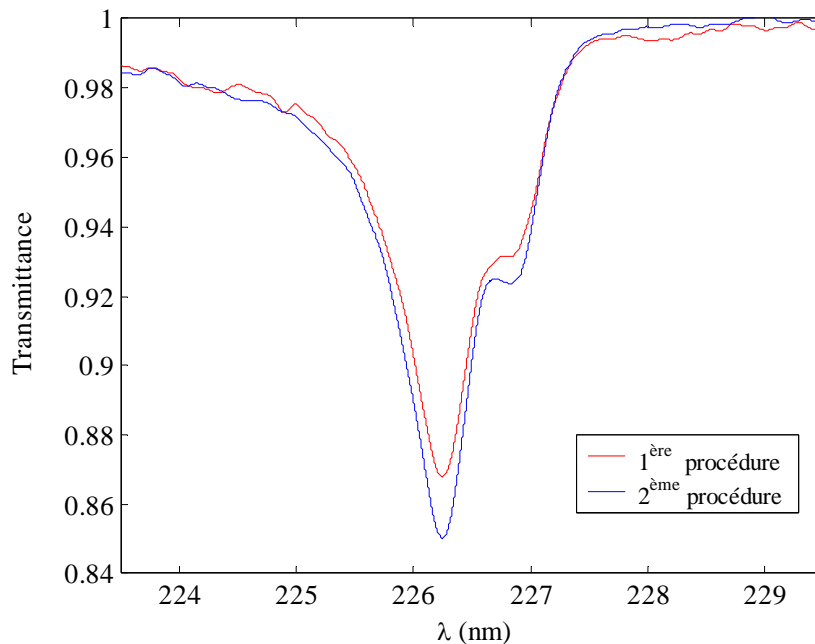


Figure 3.7. Spectres acquis avec les deux procédures citées ci-dessus, dans les mêmes conditions.
Gaz compresseur : N₂. [NO] \approx 0.06 mol/m³, T = 300 K,
P (1^{ère} procédure) = 30.6 bars, P (2^{ème} procédure) = 30 bars.

3.1.2.2.2. Absorption de l'UV par NO₂

La comparaison des régions du spectre transmis où NO n'absorbe pas la lumière avec les mêmes régions du spectre incident montre clairement qu'une ou plusieurs autres molécules absorbent simultanément la lumière UV avec NO (figure 3.8.).

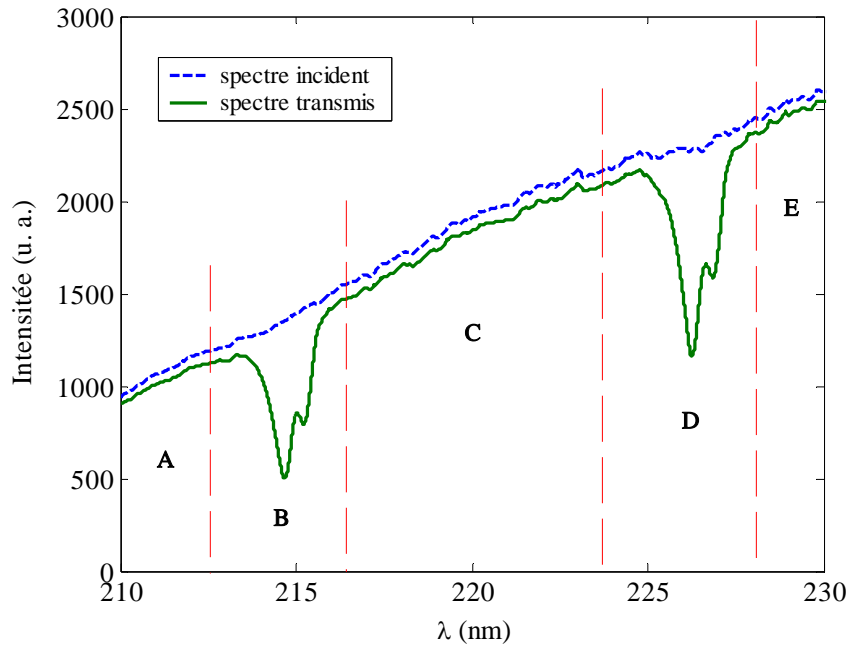


Figure 3.8. Spectres incident et transmis. Mélange : 0.52 % NO, 99.48 % N₂. L = 4 cm, P = 1.07 bars, T = 297 K.

Or les seules molécules, autres que NO, susceptibles d'absorber la lumière dans la région 210 – 230 nm, à la température ambiante, dans le mélange introduit dans l'enceinte ne peuvent être que le dioxyde d'azote (NO₂) et le protoxyde d'azote (N₂O). Seulement, d'une part ce dernier n'absorbe l'UV qu'en dessous de 215 nm (sa section efficace d'absorption est quasiment 10 fois moins élevée que celle de NO ainsi que celle de NO₂ vers 205 nm) comme on peut le voir clairement sur la figure 3.2. D'autre part, cette molécule est instable en présence excessive de NO [7] et se transforme alors en NO₂ et azote selon la réaction suivante [7] :



Le dioxyde d'azote semble alors être le seul absorbant, outre le monoxyde d'azote, entre 210 et 230 nm, sur le chemin du faisceau lumineux. Il est aussi important de noter que l'absorption de la lumière UV par l'oxygène à température ambiante, n'est importante qu'à partir de 190 nm.

Ainsi, afin de vérifier cette hypothèse, des spectres d'absorption de NO₂ ont été acquis pour des pressions allant de quelques millibars à 30 bars, en utilisant comme gaz compresseur de l'azote et de l'argon. Le dioxyde d'azote utilisé lors de ces essais est d'une pureté de 99.9999% (Air Liquide).

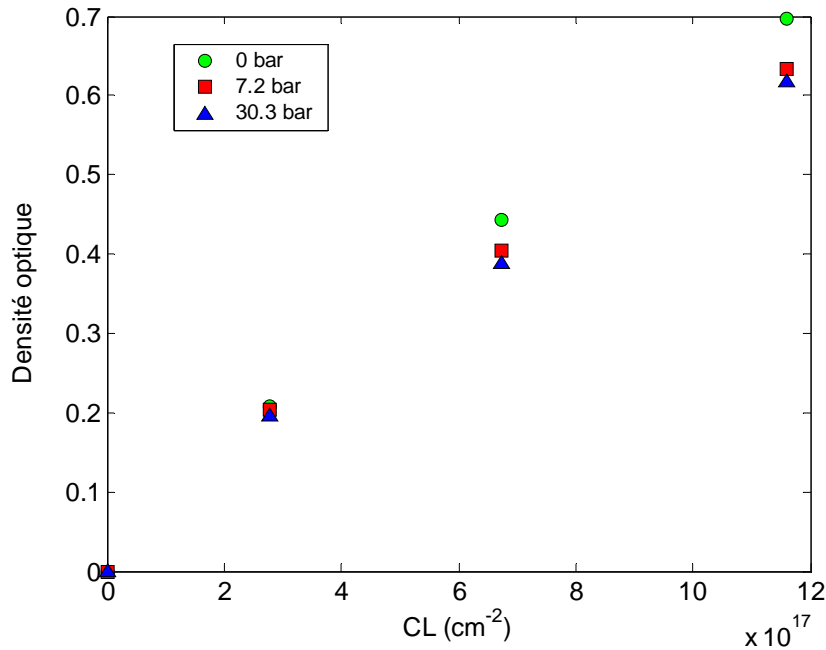


Figure 3.9. Evolution de la densité optique de NO₂ en fonction de la colonne totale (CL). L = 4 cm, P : de quelques millibars à 30.3 bars, T = 297 K. $\lambda = 226.3$ nm. Gaz compresseur : N₂.

Le spectre d'absorption de NO₂ présente, comme dans le cas de l'oxygène, une structure discrète qui se superpose à un continuum (figure 3.3.). Une déviation de la loi de Beer-Lambert est, par conséquent, à envisager pour la détermination de la section efficace d'absorption du dioxyde d'azote.

La figure 3.9. montre l'évolution de la densité optique de NO₂ en fonction du produit CL, pour des pressions totales allant de quelques millibars à 30 bars, avec l'azote comme gaz compresseur. Cette dépendance montre une non-linéarité due à l'insuffisance de résolution spectrale du spectromètre utilisé. Afin de corriger cette déviation, nous avons suivi la même méthodologie que [8, 9, 10] (voir § 3.4.1.2 du chapitre 1.3.). D'après ces auteurs, l'évolution de $\ln(\ln(I_0/I))$ en fonction de $\ln(CL)$ peut être approximée par une droite. Par conséquent, on peut écrire que :

$$\ln\left(\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)\right) = z_1 \ln(CL) + z_2 \quad 3.2.$$

La loi de Beer-Lambert modifiée, proposée par Donovan et al. [8] s'écrit :

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = (\sigma_{NO_2} CL)^\chi \quad 3.3.$$

Où σ_{NO_2} est la section efficace d'absorption de NO₂ et χ un paramètre qui dépend de la nature du gaz absorbant ainsi que des conditions thermodynamiques dans lesquelles il se trouve.

Les relations 3.2. et 3.3. permettent de déduire que :

$$\chi = z_1 \quad 3.4.$$

et

$$\sigma_{\text{NO}_2} = \exp(z_2 / z_1) \quad 3.5.$$

En lissant les points expérimentaux décrivant l'évolution du logarithme de la densité optique en fonction du logarithme du produit CL , nous avons obtenu des droites qui suivent de près cette évolution. Ce résultat concerne toutes les pressions totales traitées (figure 3.10.).

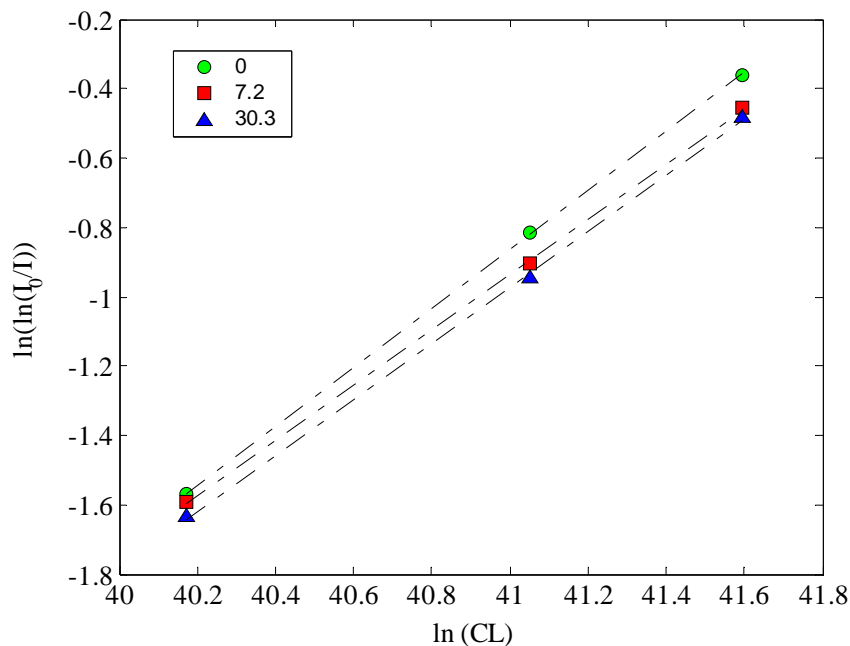


Figure 3.10. Evolution du logarithme de la densité optique de NO_2 en fonction du logarithme du produit CL .
 $L = 4$ cm, P : de quelques millibars à 30.3 bars, $T = 297$ K.
 $\lambda = 226.3$ nm. Gaz compresseur : N_2 .

A l'aide de la relation 3.5, la section efficace d'absorption de NO_2 a pu être déterminée pour des pressions totales de quelques millibars, 1, 7, 10, 20 et 30 bars. Les résultats présentés sur la figure 3.11. montrent l'évolution de la section efficace d'absorption de NO_2 en fonction des longueurs d'onde. Cette absorption devient de plus en plus importante pour les faibles longueurs d'onde et les faibles pressions. Les valeurs obtenues autour de 226 nm, à quelques millibars de pression totale, se trouvent en parfait accord avec les résultats trouvés dans la littérature [3] (figure 3.3.).

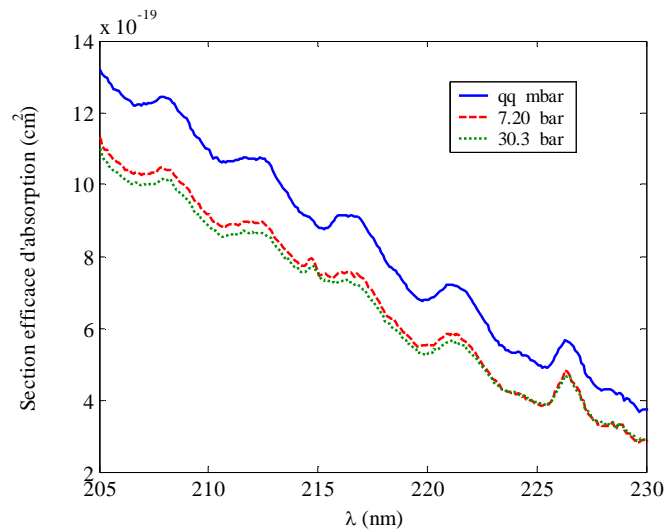


Figure 3.11. Section efficace d'absorption de NO₂ en fonction des longueurs d'onde, pour des pressions totales allant jusqu'à 30.3 bars. T = 297 K. Gaz compresseur : N₂.

L'évolution de la section efficace d'absorption de NO₂ en fonction de la pression montre une dépendance en $1/P$. La figure 3.12. présente cette dépendance à 226 nm, pour les deux gaz compresseurs utilisés (azote et argon). L'erreur commise sur les points mesurés est essentiellement due à l'instabilité du signal. Cette incertitude est estimée à $\pm 7.1\%$ sur la section efficace d'absorption.

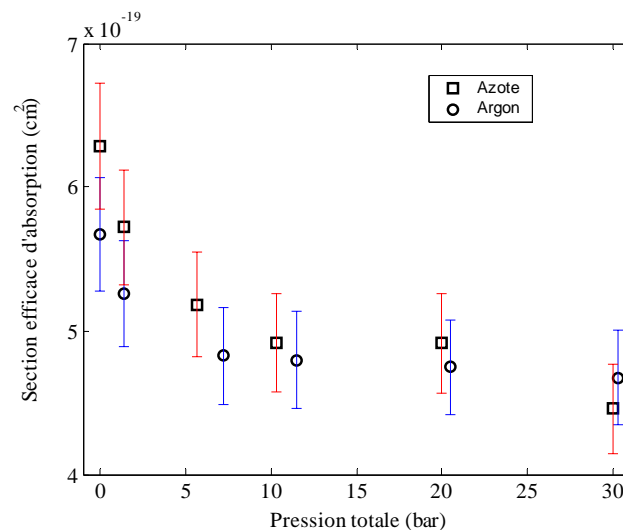


Figure 3.12. Section efficace d'absorption de NO₂ en fonction de la pression totale du mélange, à 226 nm. T = 297 K.

3.1.2.2.3. Correction de l'absorption de NO par rapport à celle de NO₂

La figure 3.11. montre bien l'importance de prendre en compte l'absorption engendrée par le dioxyde d'azote dans le traitement des spectres d'absorption de NO. En effet, cette absorption engendrerait des erreurs supplémentaires sur les transmittances mesurées de NO de l'ordre de 5 à 20% à 226.3 nm et de 8 à 30% à 214.9 nm dans la gamme de pressions totales

étudiée (0 – 30 bars). Les spectres d'absorption de NO acquis, affectés par l'absorption de NO_2 , ne peuvent ainsi être utilisables et comparables avec les spectres simulés que si la contribution du dioxyde d'azote dans l'absorption totale est éliminée.

La section efficace d'absorption de NO_2 étant déterminée, la concentration de chaque espèce présente dans le mélange doit, en outre, être connue. Afin de déterminer celle de NO_2 , les régions A, C et E (figure 3.8.) des spectres incident et transmis ont été utilisées. Dans ces zones, les relations 3.3., 3.4. et 3.5. permettent d'écrire :

$$[\text{NO}_2] = \frac{\left[\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \right]^{\chi}}{\sigma_{\text{NO}_2} L} \quad 3.6.$$

La concentration de NO_2 est la moyenne des concentrations déterminées en chaque point des régions A, C et E (écart-type relatif de l'ordre de 0.15). Cette concentration nous permet de déterminer la contribution de l'absorption de NO_2 sur tout le spectre (régions A, B, C, D et E). En effet, l'intensité de la lumière transmise due à l'absorption par NO_2 s'écrit :

$$I_{\text{NO}_2} = I_0 \frac{I_{\text{NO}_2}}{I_0} = I_0 \exp(\sigma_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] L)^{\chi} \quad 3.7.$$

Cette quantité nous permet de déduire, finalement, l'intensité de la lumière transmise due uniquement à l'absorption par NO :

$$I_{\text{NO}} = I + (I_0 - I_{\text{NO}_2}) \quad 3.8.$$

Un exemple de résultat de cette correction est présenté sur les figures 3.13. et 3.14.

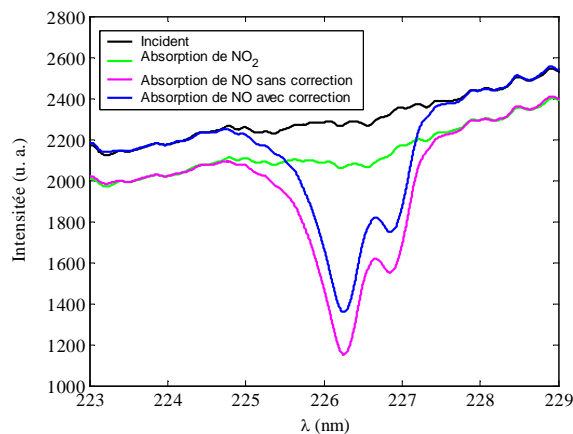


Figure 3.13. Spectres de la lumière incidente et transmise (absorption par NO_2 et par NO avant et après la correction). $[\text{NO}] = 0.19 \text{ mol/m}^3$, $[\text{NO}_2] = 0.03 \text{ mol/m}^3$, $P = 1.05 \text{ bars}$, $T = 298 \text{ K}$.

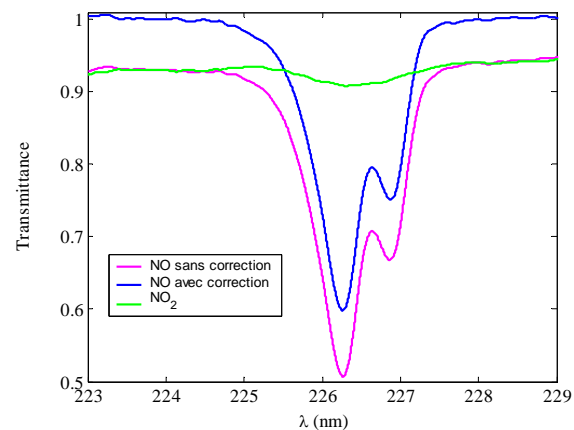


Figure 3.14. Transmittances de l'absorption par NO_2 et par NO avant et après la correction. $[\text{NO}] = 0.19 \text{ mol/m}^3$, $[\text{NO}_2] = 0.03 \text{ mol/m}^3$, $P = 1.05 \text{ bars}$, $T = 298 \text{ K}$.

Ces figures montrent essentiellement l'effet du continuum du NO₂ sur les spectres d'absorptions acquis. La partie diffuse du spectre de NO₂ ne présente pas, dans ce cas, d'effets sensibles.

3.1.3. Comparaison des spectres calculés avec les spectres expérimentaux

Les spectres d'absorption de NO sont comparés à ceux simulés à partir du modèle décrit dans le chapitre 2.2., pour des pressions de 1, 5, 10, 20 et 30 bars et à la température ambiante. Cette comparaison porte essentiellement sur la structure des spectres des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$.

3.1.3.1. Résultats

Les résultats sont présentés sur les figures 3.15. - 3.34.. Tous les spectres d'absorption sont acquis et calculés pour des concentrations de NO comprises entre 0.08 et 0.1 mol/m³. Ces figures présentent également les écarts relatifs des spectres mesurés par rapport aux spectres calculés.

Les spectres expérimentaux ont été recalés par rapport aux spectres simulés de telle manière que les pics les plus intenses des deux spectres correspondent au même emplacement. L'effet du décalage fréquentiel ne pouvant pas être décelé car la précision de l'emplacement des spectres acquis sur le CCD est de l'ordre de 0.1 nm alors que le décalage fréquentiel, prévu par les formules données par Chang et al. [11], est compris entre $-2.43 \cdot 10^{-2}$ et $-8.1 \cdot 10^{-4}$ nm pour des pressions allant de 1 à 30 bars (à 226.3 nm).

Il est aussi important de rappeler que les spectres de la bande $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ sont toujours acquis, simultanément, aux mêmes conditions de pression, température et concentrations. Chaque spectre est la moyenne sur 1000 spectres instantanés.

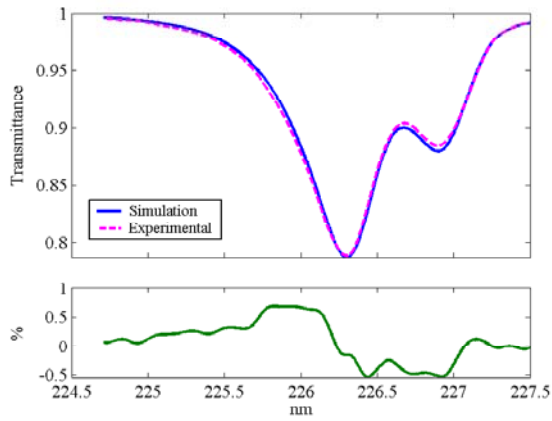


Figure 3.15. $P = 1.3$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 1154$ ppm, $X_{Ar} = 99.88$ %.

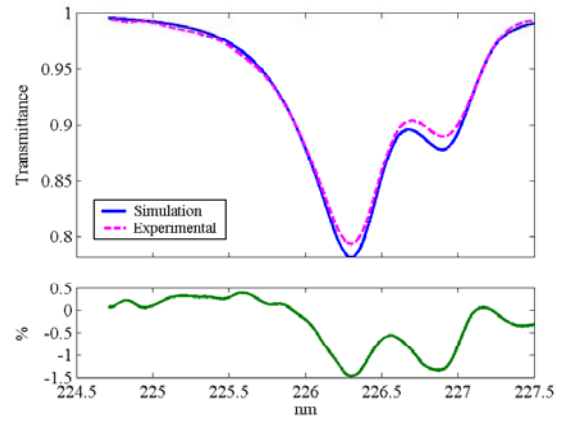


Figure 3.16. $P = 5$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 300$ ppm, $X_{Ar} = 99.97$ %.

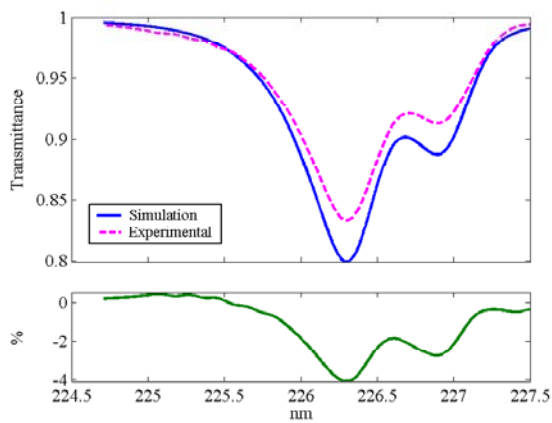


Figure 3.17. $P = 10.1$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 148.5$ ppm, $X_{Ar} = 99.99$ %.

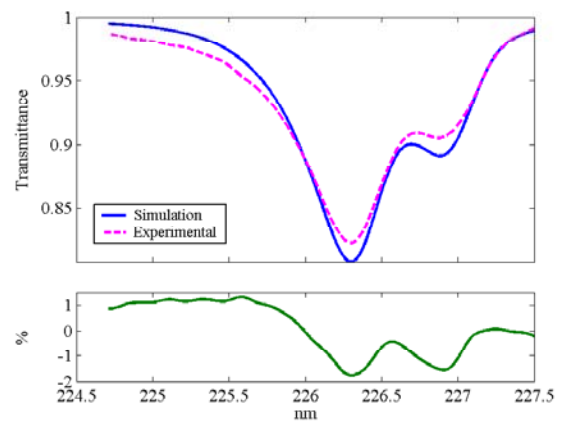


Figure 3.18. $P = 20.1$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 74.6$ ppm, $X_{Ar} = 99.99$ %.

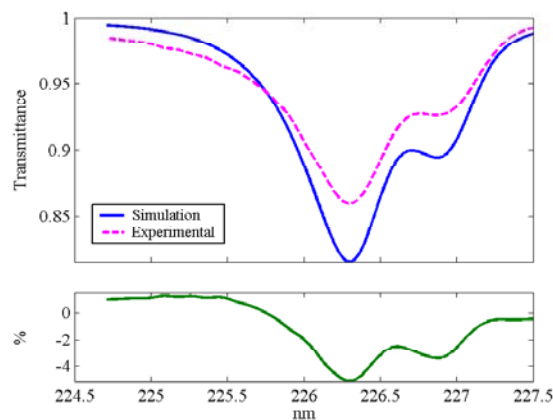


Figure 3.19. $P = 30.2$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 49.7$ ppm, $X_{Ar} = 99.99$ %.

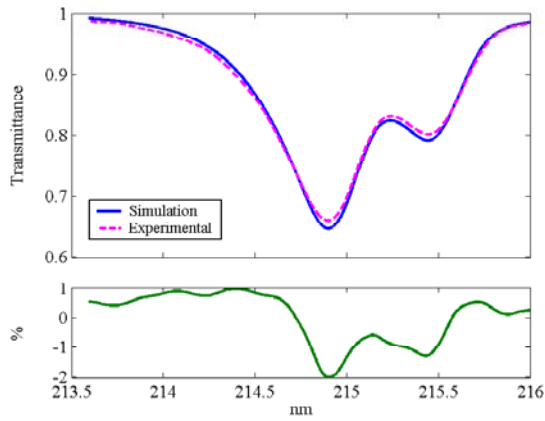


Figure 3.20. P = 1.3 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 1154$ ppm, $X_{Ar} = 99.88$ %.

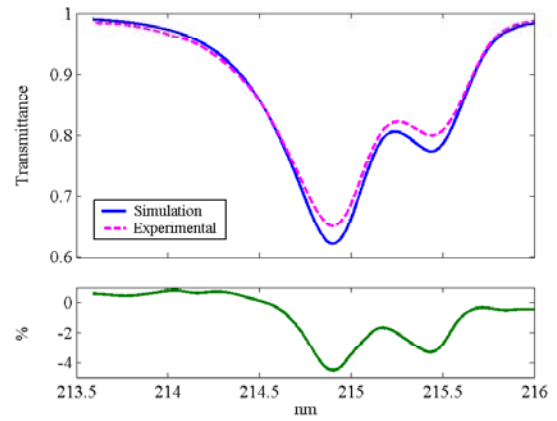


Figure 3.21. P = 5 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 300$ ppm, $X_{Ar} = 99.97$ %.

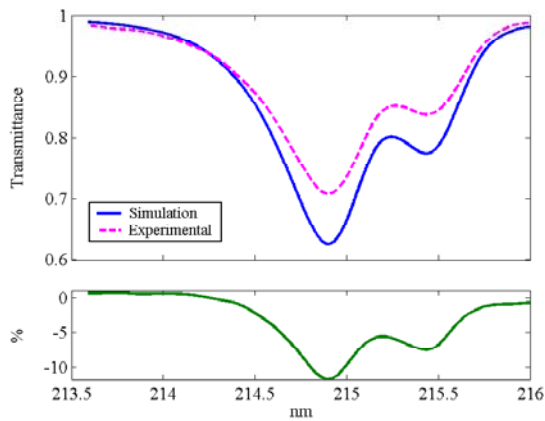


Figure 3.22. P = 10.1 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 148.5$ ppm, $X_{Ar} = 99.99$ %.

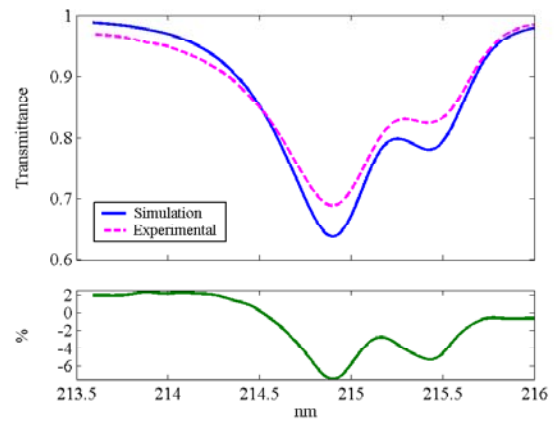


Figure 3.23. P = 20.1 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 74.6$ ppm, $X_{Ar} = 99.99$ %.

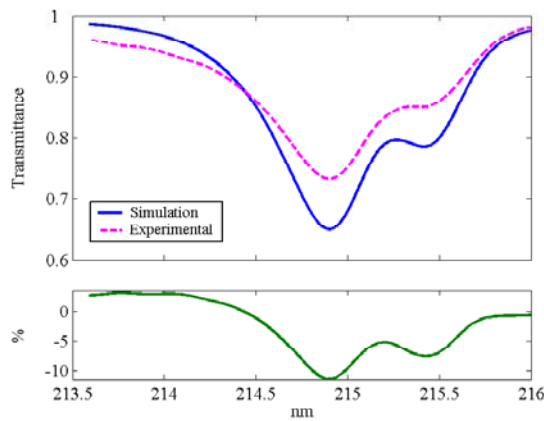


Figure 3.24. P = 30.2 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : **Argon**.
 $X_{NO} = 49.7$ ppm, $X_{Ar} = 99.99$ %.

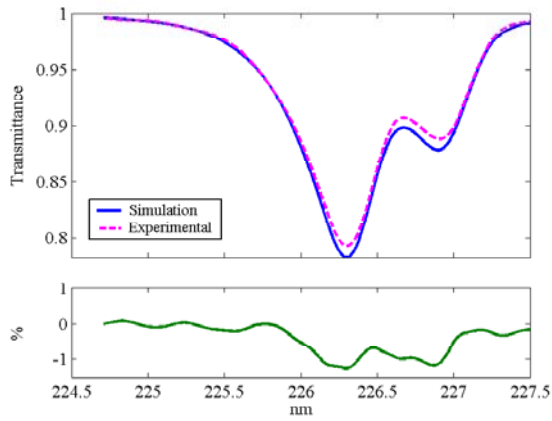


Figure 3.25. $P = 1.1$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 1364$ ppm, $X_{N_2} = 99.86$ %.

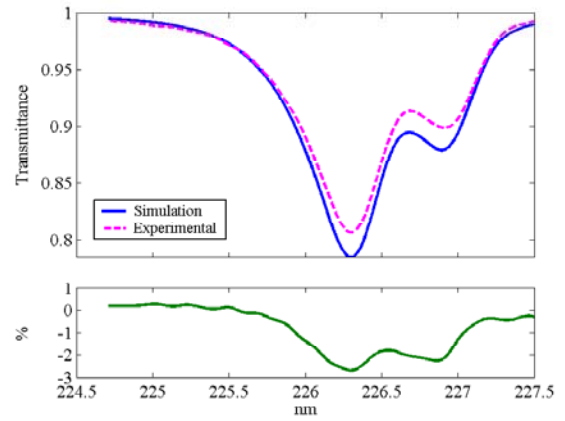


Figure 3.26. $P = 5$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 300$ ppm, $X_{N_2} = 99.97$ %.

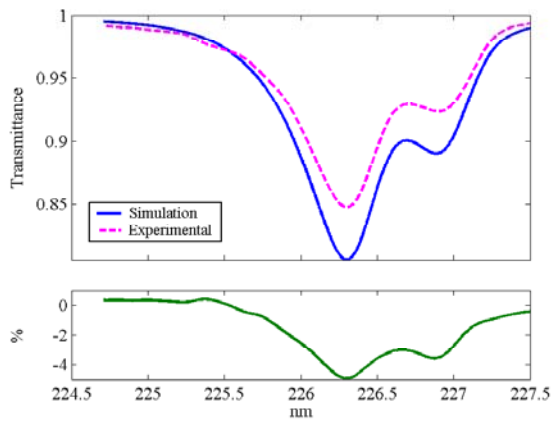


Figure 3.27. $P = 10$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 150$ ppm, $X_{N_2} = 99.99$ %.

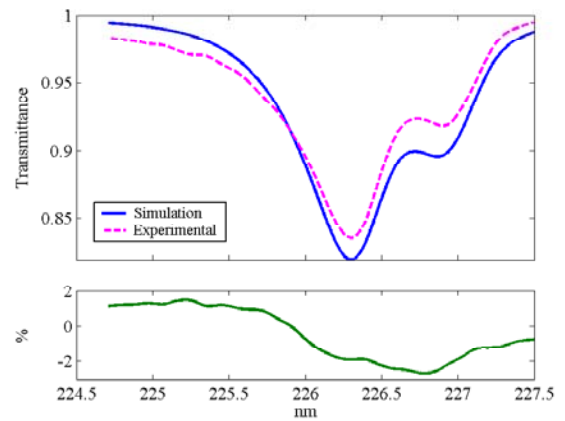


Figure 3.28. $P = 20.1$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 74.6$ ppm, $X_{N_2} = 99.99$ %.

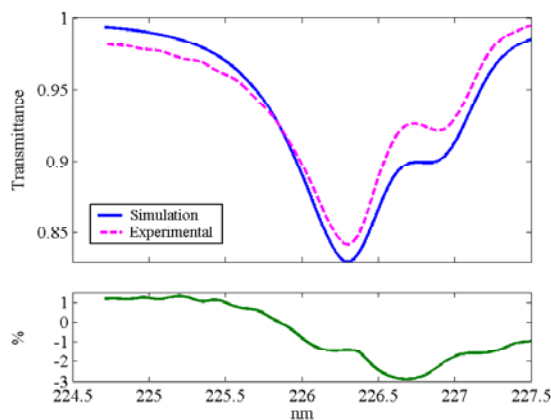


Figure 3.29. $P = 30$ bars, $T = 303$ K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 50$ ppm, $X_{N_2} = 99.99$ %.

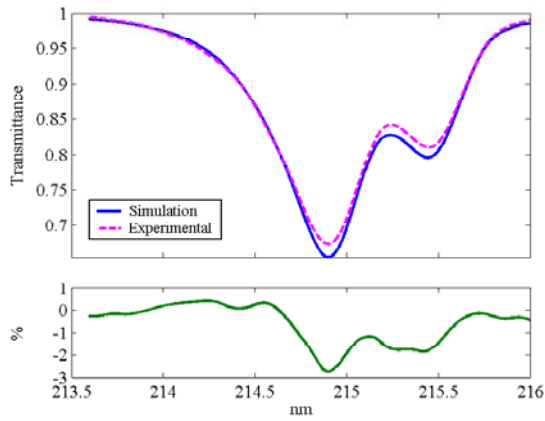


Figure 3.30. P = 1.1 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 1364$ ppm, $X_{N_2} = 99.86$ %.

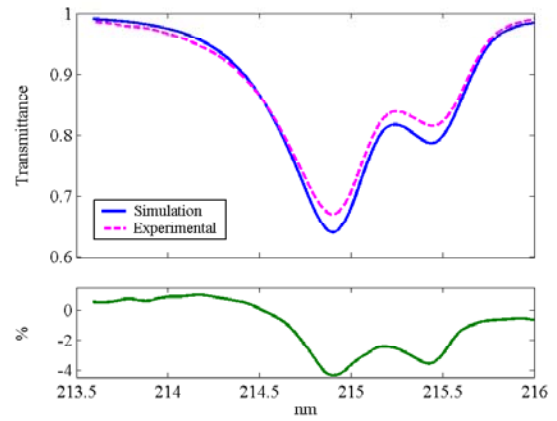


Figure 3.31. P = 5 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 300$ ppm, $X_{N_2} = 99.97$ %.

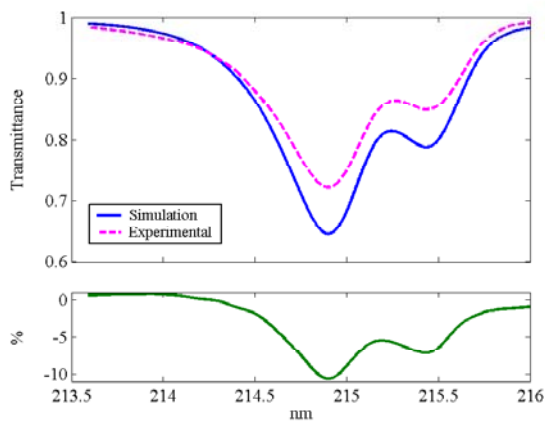


Figure 3.32. P = 10 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 150$ ppm, $X_{N_2} = 99.99$ %.

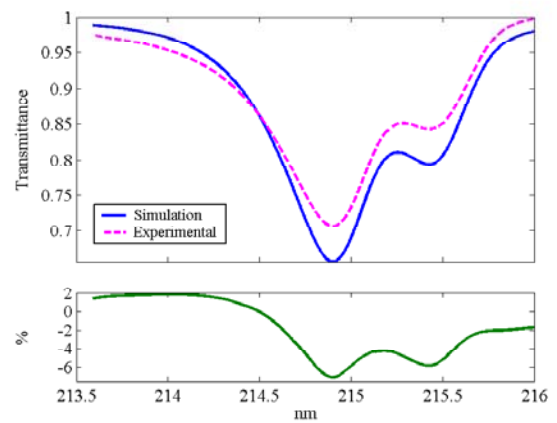


Figure 3.33. P = 20.1 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 74.6$ ppm, $X_{N_2} = 99.99$ %.

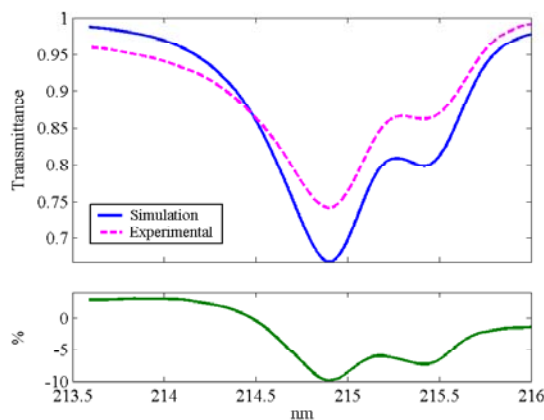


Figure 3.34. P = 30 bars, T = 303 K.
Gaz compresseur : Azote.
 $X_{NO} = 50$ ppm, $X_{N_2} = 99.99$ %.

3.1.3.2. Commentaires

Avant de conclure sur la corrélation simulation - mesure, il est important de chiffrer les erreurs commises sur les spectres expérimentaux ainsi que sur les paramètres mesurés ou déterminés expérimentalement.

La valeur de la transmittance découle d'une combinaison entre l'intensité des raies, le produit CL , les élargissements par pression et température et la résolution du système spectromètre-caméra. Or :

- L'erreur estimée sur la concentration de NO dans l'enceinte (utilisée pour calculer le spectre simulé) s'établit à $\pm 0.2\%$ en moyenne. Celle sur la longueur d'absorption est de l'ordre de $\pm 1.3\%$. L'erreur sur le produit CL est ainsi de $\pm 1.5\%$.
- En observant un spectre calculé et un autre expérimental, on voit clairement que la résolution induite par la fonction de fente utilisée pour les calculs de spectres représente bien la résolution réelle de l'ensemble Spectromètre-Caméra. Ceci est d'autant plus attendu que cette fonction a été acquise dans les conditions de mesure et non pas calculée. Il est alors légitime de penser que cette fonction d'appareil ne contribue pas significativement à l'écart observé entre les spectres calculés et mesurés.
- Par ailleurs, l'erreur sur la transmittance mesurée est de l'ordre de $\pm 1.5\%$. Elle est due à l'instabilité du signal, qui errone le calcul de la transmittance à partir de l'acquisition de l'intensité du faisceau incident (I_0) et de celui transmis (I).

Les différents essais réalisés (une dizaine pour chaque cas) montrent une très bonne répétabilité, sauf pour quelques cas où, on suppose que le mélange n'était pas bien homogène ou que le taux de décomposition de NO était suffisamment élevé pour provoquer des erreurs considérables sur la concentration estimée.

A partir de ces comparaisons, présentées ci-dessus, différentes constatations et conclusions, concernant le modèle de simulation peuvent être tirées :

Pour des pressions allant jusqu'à 5 bars, les spectres expérimentaux montrent une très bonne concordance avec ceux simulés. L'aile gauche du spectre (225 – 226.3 nm pour la bande $\gamma(0,0)$ et 213.5 – 214.9 nm pour la bande $\gamma(1,0)$), formée essentiellement des raies issues des transitions de l'état $\Pi_{1/2}$ (sous-branches Q_{11} , Q_{21} , P_{11} , P_{21} , R_{11} et R_{21}), et l'aile droite (226.3 – 227.5 nm pour la bande $\gamma(0,0)$ et 214.9 – 216.5 nm pour la bande $\gamma(1,0)$), composée principalement des raies issues des transitions de l'état $\Pi_{3/2}$ (sous-branches Q_{22} , Q_{12} , P_{22} , P_{12} , R_{22} et R_{12}), montrent une très bonne coïncidence entre l'expérience et le calcul, aussi bien qualitativement (forme des spectres) que quantitativement (erreur comprise entre -4% et 1%). Ce résultat est valable que le gaz compresseur utilisé soit de l'argon ou de l'azote.

A partir de 10 bars, un écart notable entre la simulation et l'expérience est constaté, aussi bien dans le cas d'une compression par l'argon que par l'azote et ce pour les deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$:

- Sur l'extrémité de l'aile gauche du spectre : la simulation sous-évalue l'expérience. Cet écart est de plus en plus important vers les faibles longueurs d'onde et de plus en plus marqué avec l'augmentation de la pression.

- Sur le reste du spectre : le spectre simulé surévalue l'expérience. Cette surévaluation en terme d'absorption est très probablement due à une sous-évaluation de l'élargissement des raies par le modèle. Cet effet d'élargissement peut clairement être remarqué sur le second pic d'absorption (226.87 nm pour la bande $\gamma(0,0)$ et 215.43 nm pour la bande $\gamma(1,0)$).

Les spectres calculés de la bande $\gamma(1,0)$ montrent, en outre, un élargissement moins important que celui des spectres expérimentaux à 10, 20 et 30 bars, se manifestant également aux deux pics d'absorption (têtes de bande à 214.87 nm et 215.43 nm) par une transmittance plus importante.

Pour une pression de 30 bars, le spectre simulé surévalue celui expérimental entre 225.8 et 227.5 nm dans la bande $\gamma(0,0)$ et entre 214.5 et 216.5 nm dans la bande $\gamma(1,0)$, alors qu'il le sous-évalue toujours pour $\lambda < 225.8$ nm et $\lambda < 214.5$ nm, respectivement dans les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$.

3.1.3.3. Conclusions

A l'issu de ces observations, cinq conclusions importantes apparaissent :

- Les hypothèses utilisées pour élaborer le modèle de simulation restent valables, avec une erreur qui reste très acceptable (entre -1 et 4%), pour des pressions allant jusqu'à 5 bars.
- Les coefficients d'élargissement employés pour le calcul de la bande $\gamma(0,0)$ ne peuvent plus être appliqués, avec une grande précision, à partir d'une pression de 10 bars. Les valeurs utilisées pour ces coefficients semblent être faibles par rapport à la réalité. La dépendance de ces coefficients en fonction de la pression, considérée linéaire comme le montrent les résultats expérimentaux de Chang et al. [11] et Di Rosa et al. [12] (obtenues pour des conditions de pression inférieures à l'atmosphère), semblent dévier de la linéarité à très hautes pressions.

Le résultat obtenu par [11] et [12], montrant que les coefficients d'élargissement des spectres d'absorption de NO dans la bande $\gamma(0,0)$ ne dépendent pas du nombre quantique J'' (i. e. de la raie considérée) apparaît ne plus être valable pour des pressions élevées. En effet, la totalité des spectres acquis sous des conditions de haute pression montre une adhérence bien meilleure sur l'aile gauche que sur l'aile droite du spectre. Rappelons, à ce propos, que les conditions de pression utilisées par ces auteurs lors de leurs essais ne dépassaient pas les quelques millibars. Cette conclusion ne peut, néanmoins, être vérifiée car les raies se recouvrent déjà complètement à partir de 3 bars (figure 3.35.).

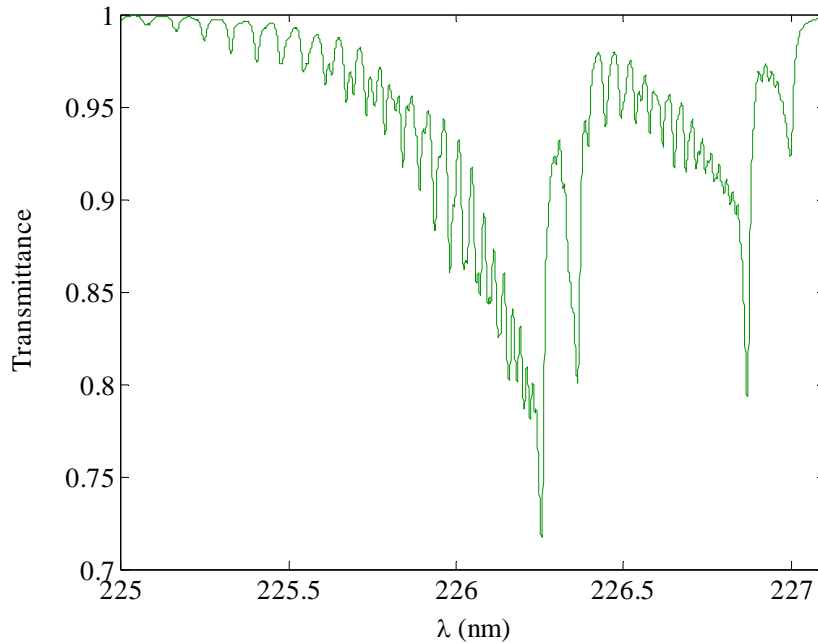


Figure 3.35. Spectre d'absorption calculé de NO dans la bande $\gamma(0,0)$.
 $P = 3$ bars, $T = 300$ K, $[\text{NO}] = 0.0598$ mol/m³, $X_{\text{NO}} = 500$ ppm.

- Le modèle élaboré dans ce travail ne tient pas compte du décalage fréquentiel des raies sous l'effet de la pression. Or, comme dans le cas précédent, l'indépendance des coefficients de décalage fréquentiels publiée par Chang et al. [11] et Di Rosa et al. [12] ne semble plus être valable à très hautes pressions. Ainsi, ce décalage n'aurait plus comme effet une simple translation du spectre mais une complète déformation de ce dernier, comme on peut clairement le voir sur les résultats expérimentaux obtenus à 30 bars.
- A partir de la comparaison des spectres acquis à 226 nm et ceux acquis à 215 nm, il apparaît très clair que les coefficients d'élargissement de la bande $\gamma(0,0)$ (utilisés pour le calcul de la bande $\gamma(1,0)$) sont inférieurs à ceux de la bande $\gamma(1,0)$. En effet, les spectres calculés de la bande $\gamma(1,0)$ sont moins élargis que ceux acquis, alors qu'on constate le comportement inverse dans le cas de la bande $\gamma(0,0)$. Il est à noter que les deux spectres expérimentaux des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ sont acquis dans les mêmes conditions et avec les mêmes erreurs expérimentales.

Enfin, en comparant les niveaux des écarts relatifs avec les erreurs expérimentales, présentées au début de ce paragraphe, on peut conclure que pour des pressions comprises entre 1 et 5 bars, l'écart observé est complètement noyé dans les incertitudes de l'expérience. Pour des pressions supérieures, les erreurs commises par le modèle de simulation sont largement à l'origine de l'écart entre l'expérience et le calcul.

3.2. Validation à hautes températures

Comme dans le cas des hautes pressions, les données concernant les spectres d'absorption de NO dans la région 200 – 230 nm de l'UV à hautes températures, publiées à ce jour [6, 13], sont rares et peu complètes. La validation du modèle de simulation des spectres d'absorption de NO à hautes températures a donc été réalisée sur tube à choc, en collaboration avec le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR) du CNRS d'Orléans.

Ce travail concerne essentiellement la validation de l'approximation du cas de Hund utilisée pour la simulation ($X^2\Pi$: intermédiaire entre (a) et (b) ; $A^2\Sigma^+$: cas (b)). Cette hypothèse peut devenir invalide à très hautes températures. En effet, le cas (a) de Hund est valable pour les faibles niveaux rotationnels de l'état fondamental $X^2\Pi$ (nombres quantiques J'' faibles) [13, 14, 15]. Or plus la température est élevée, plus les niveaux rotationnels élevés de l'état fondamental $X^2\Pi$ sont peuplés (figure 2.7. du chapitre 2.2.).

L'avantage de réaliser ces essais sur un tube à choc réside principalement dans le fait que l'on peut générer une large gamme de conditions de température à une concentration donnée de NO. Dans ce cas, la température n'est pas mesurée mais plutôt calculée à partir des conditions en aval et en amont du front de l'onde de choc, ce qui évite les importantes erreurs dues au rayonnement des parois chaudes (de l'enceinte) dans le cas de la mesure à l'aide d'un thermocouple.

3.2.1. Dispositif expérimental

3.2.1.1. Mise en place du dispositif

Le dispositif expérimental utilisé pour ces mesures est décrit dans le chapitre 1 de cette même partie. Le volume de mesure dans le cas de ces essais étant un volume du tube à choc traversé par le faisceau de lumière. La mise en place de ce dispositif est présentée sur la figure 3.36. :

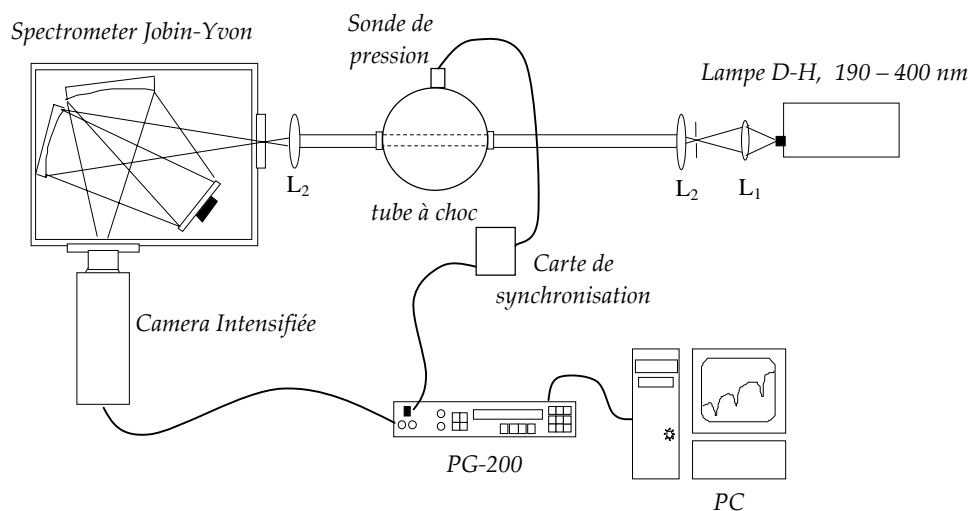


Figure 3.36. Dispositif expérimental utilisé pour les essais à hautes températures sur le tube à choc.

3.2.1.2. Le tube à choc

Le tube à choc utilisé pour ces essais est un tube en acier inoxydable. Sa section transversale est circulaire, de 38.4 mm de diamètre (qui représente aussi la longueur du chemin d'absorption). Ce tube a été couramment utilisé pour des mesures de vitesses de réactions chimiques à très haute température au LCSR [16, 17, 18, 19].

Il est composé de deux parties : une partie dite haute pression de 1.12 m de longueur et une autre dite basse pression longue de 2.90 m. Ces deux parties sont séparées de deux membranes faites en terphane et d'épaisseur 18 μm . Le faible volume compris entre ces deux membranes permet, par dépressurisation, la création de l'onde de choc. La figure 3.37. montre le schéma de principe du tube à choc utilisé.

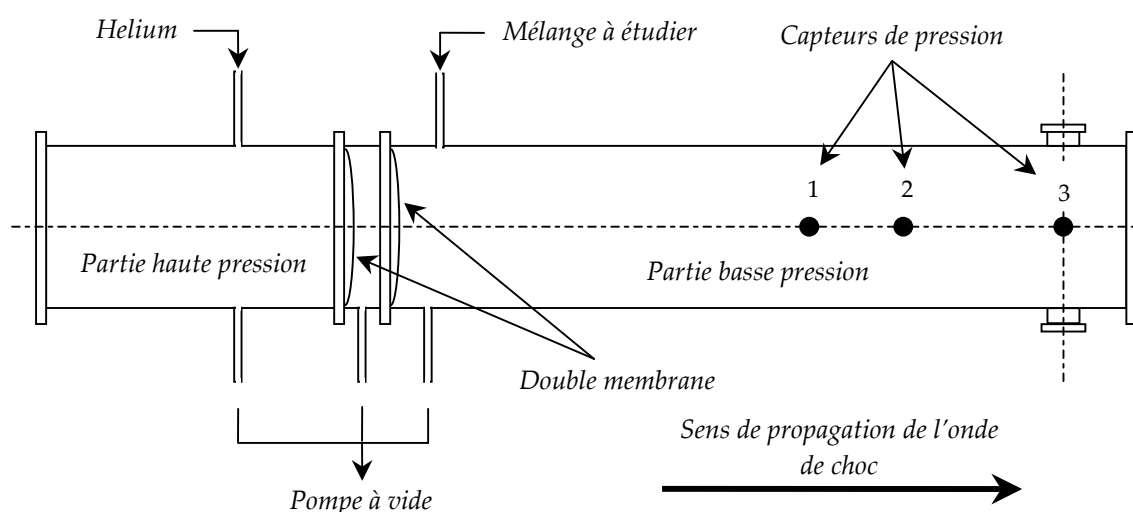


Figure 3.37. Schéma de principe du tube à choc utilisé pour les mesures d'absorption de NO à hautes températures.

La partie basse pression du tube est équipée de trois capteurs de pression piézo-électriques (Chimie Métal A25 L05 B), de surface sensible très réduite (0.8 mm de diamètre), disposés dans la partie terminale du tube. Ces capteurs permettant de détecter le passage de l'onde de choc réfléchi et incidente et de déterminer la vitesse de cette dernière, sont séparés de 200 mm (entre le 1^{er} et 2^{ème}) et de 417 mm (entre le 2^{ème} et 3^{ème}). Ils sont montés de telle manière que leur partie sensible vienne affleurer la paroi interne du tube.

Avant chaque tir, les deux parties haute et basse pression sont vidées jusqu'à 10^{-3} Torr. Le gaz moteur (Helium) est ensuite introduit dans la partie haute pression jusqu'à une pression supérieure à 1 bar, le mélange à étudier est ensuite introduit dans la partie basse pression.

Afin que le faisceau de lumière puisse traverser le mélange, le tube à choc utilisé est muni de deux hublots en quartz suprasil (de même type que ceux installés sur l'enceinte à haute pression) placés en vis à vis de telle manière que l'axe passant par leurs centres soit perpendiculaire au sens de l'écoulement, mais aussi perpendiculaire à l'axe du capteur de pression n°3 (détectant le passage de l'onde de choc incidente et celle réfléchi).

3.2.2. Procédure de mélange

Deux concentrations volumiques de NO (1% et 0.3%) ont été utilisées, diluées avec de l'argon pur. Les deux gaz utilisés lors de ces expériences (oxyde d'azote et argon) sont de même qualité que ceux utilisés pour les essais à haute pression. Ceci permet d'éviter la recombinaison de NO en présence des impuretés pouvant provenir des deux bouteilles.

La précision de la composition du mélange se répercute sur la température déterminée de l'onde de choc réfléchi. Ainsi, une attention particulière y a été portée afin de mener au mieux cette opération.

Le mélange réalisé dans un ballon transparent (en verre) est effectué juste avant les essais, afin d'éviter la recombinaison de NO par photolyse sous l'effet de la lumière du jour.

Un schéma représentatif de l'installation utilisée pour préparer les mélanges est présenté sur la figure 3.38. Un pompage primaire, jusqu'à 10^{-2} Torr, est nécessaire pour évacuer tous les gaz dans les tubes en verre et le ballon. Le gaz à plus faible pression partielle (NO) est introduit en premier dans le ballon. Sa pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure, dont la précision est de 0.01 Torr (mm Hg). Le ballon est ensuite isolé afin de pouvoir évacuer le monoxyde d'azote des tuyaux de l'installation. Cette opération est suivie d'un balayage des volumes des tubes par l'argon. En éliminant la pompe à vide, la canalisation est ensuite gonflée jusqu'à 750 Torr avec de l'argon, avant d'ouvrir le ballon dans le but de diluer le monoxyde d'azote qu'il contient. La pression finale s'établit alors à 670 Torr, mesurée à l'aide d'un capteur capacitif (MKS, 0 – 1 bar).

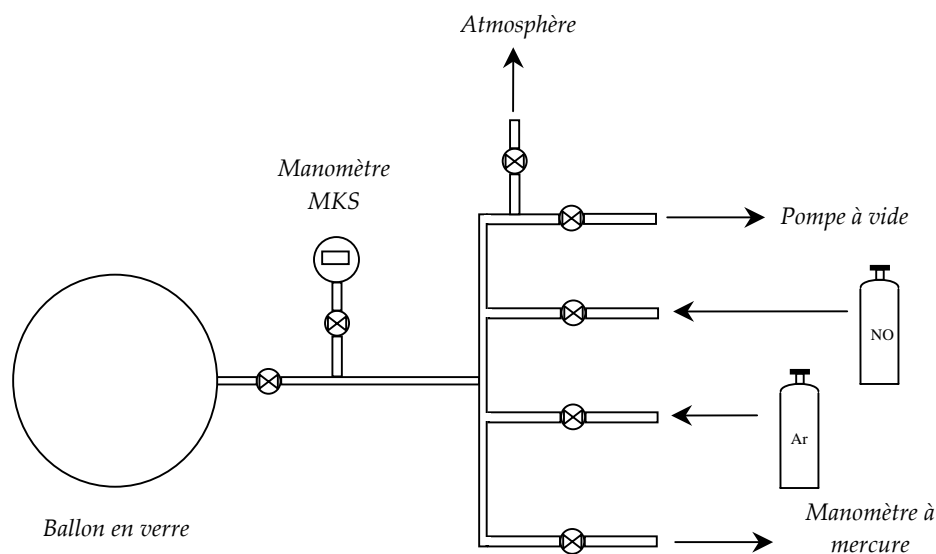


Figure 3.38. Schéma simplifié de l'installation utilisée pour la préparation des mélanges.

3.2.3. Dissociation de NO

En absence d'oxygène et d'azote, la décomposition de la molécule de NO à hautes températures est très lente [7, 20, 21, 22]. Le mélange NO/Ar utilisé peut être considéré

comme du NO pur, puisque l'argon reste neutre. D'après les travaux de Kaufman et Kelso [7], le taux de décomposition du monoxyde d'azote pur varie entre 2.14 et 419.4 cm³/mol·s lorsqu'il se trouve à une température comprise entre 1123 et 1424 K. D'après ces auteurs [7], les données expérimentales obtenues sont très bien représentées par l'équation de décroissance de NO suivante :

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k_r [NO]^2 \quad 3.9.$$

En utilisant l'équation 3.9., il apparaît clairement que la décomposition de NO est très négligeable pendant la durée d'un essai, compte tenu des temps de parcours des ondes de choc incidente (1 ms) et réfléchie (400 μ s), durées pendant lesquelles l'acquisition est effectuée. Les calculs du pourcentage de NO décomposé pendant cet intervalle de temps sont présentés sur le tableau 3.1.

| Température (K) | [NO] _{initiale} (mol/cm ³) | Taux de décomposition de NO (%) |
|-----------------|---|---------------------------------|
| 734 | 0.51·10 ⁻⁶ | < 3.8·10 ⁻⁸ |
| 986 | 0.42·10 ⁻⁶ | < 3.1·10 ⁻⁸ |
| 1350 | 0.29·10 ⁻⁶ | 8·10 ⁻⁷ |
| 1484 | 0.25·10 ⁻⁶ | 3.7·10 ⁻⁶ |
| 1712 | 0.06·10 ⁻⁶ | < 5.3·10 ⁻⁶ |

Tableau 3.1. Taux de décomposition de NO pendant la durée d'un essai dans le tube à choc.

Outre ces calculs simples, des calculs utilisant SENKIN, utilisant la base de données CHEMKIN, ne prévoient aucun phénomène de dissociation dans le domaine des températures étudiées et de composition des mélanges utilisés.

Ainsi, les spectres acquis seraient représentatifs des concentrations de NO déterminées initialement, avant le passage de l'onde de choc.

3.2.4. Procédure de mesure

Lors de ces essais, les pressions initiales ont été entre 69 et 469 mbars (partie basse pression du tube) donnant lieu à des pressions finales (partie haute pression du tube) comprises entre 2.8 et 6.8 bars et des températures, derrière l'onde de choc réfléchie, entre 700 et 1700 K.

Les mesures d'absorption réalisées dans ce travail ont été effectuées derrière l'onde de choc réfléchie. Cette opération a été motivée par le fait que derrière l'onde de choc incidente le mélange est en mouvement, ce qui induit des erreurs au niveau de la concentration de l'espèce absorbante au moment de l'acquisition. Par contre, derrière l'onde de choc réfléchie, le mélange est macroscopiquement stagnant.

Afin que l'acquisition des spectres d'absorption puisse être effectuée en même temps que le passage du front de l'onde de choc réfléchie devant le faisceau de lumière, l'enregistrement du spectre doit être synchronisé avec le signal du capteur de pression n°3. Ce capteur de pression fournit, cependant, deux sauts successifs : le premier indiquant le

passage de l'onde de choc incidente (échelon entre 0 et 50 mV), le deuxième signal traduisant le passage de l'onde de choc réfléchi (échelon entre 50 et 100 mV), comme le montre la figure 3.39.

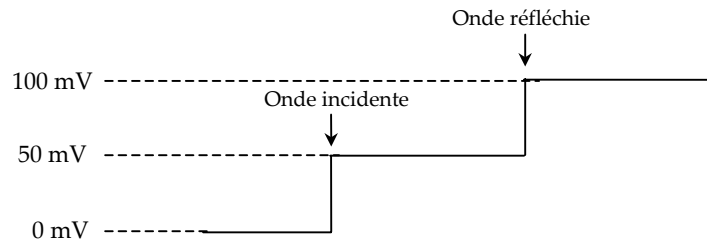


Figure 3.39. Schéma du signal fourni par le capteur de pression n° 3. Le 1^{er} échelon correspond à l'onde de choc incidente et le 2^{ème} à l'onde de choc réfléchi.

L'ouverture de l'intensificateur de la caméra doit, ainsi, être déclenchée sur le deuxième échelon correspondant à l'onde de choc réfléchi. Pour ce faire une carte électronique a été réalisée afin d'amplifier puis de comparer le signal fourni par le capteur de pression n°3 avec une valeur prédéfinie. Les détails sur cette carte sont présentés dans l'annexe 2.3.

Le temps d'ouverture de l'intensificateur a été fixé à 350 μ s afin d'avoir un rapport signal/bruit suffisant. Or la durée maximale pendant laquelle des mesures peuvent être réalisées sans perdre de la précision sur la température déterminée est de 400 μ s. Ainsi, pour chaque tir (essai), un seul spectre a été enregistré et aucune moyenne n'a pu être réalisée.

3.2.5. Comparaison des spectres calculés avec ceux expérimentaux

3.2.5.1. Résultats

Les figures 3.40. – 3.49. présentent les spectres d'absorption, acquis et simulés, de NO dans les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$, à 734, 986, 1350, 1484 et 1712 K pour des mélanges de 0.3 et 1% de NO dilué dans l'Argon.

Rappelons que les spectres de la bande d'absorption $\gamma(1,0)$ ont été acquis simultanément avec ceux de la bande $\gamma(0,0)$, dans les mêmes conditions et avec les mêmes erreurs de mesure

Compte tenu des incertitudes sur le nombre de Mach et sur le mélange ($\pm 3 \cdot 10^{-3}\%$ sur X_{NO}), les températures cités ci-dessus ont été déterminées avec une incertitude de $\pm 1\%$. Les détails sur le calcul de la température des gaz dans le tube à choc sont présentés dans l'annexe 2.4.

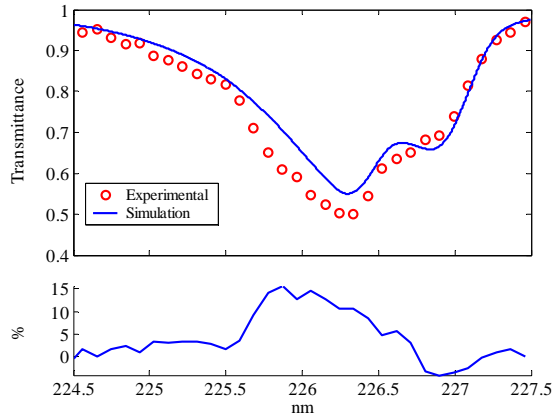


Figure 3.40. $T = 734 \pm 7$ K, $P = 3$ bars
 $X_{NO} = 1\%$, $X_{Ar} = 99\%$
 $[NO] = 0.50$ mol/m³

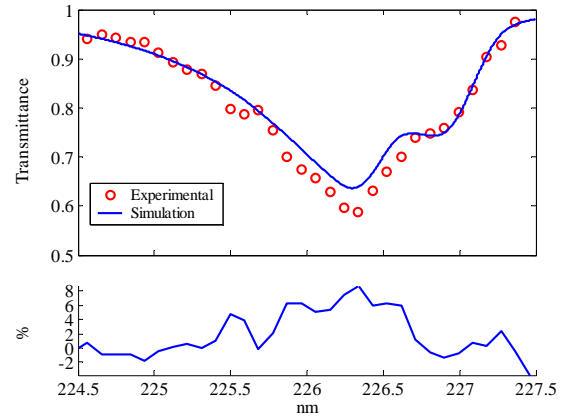


Figure 3.41. $T = 986 \pm 10$ K, $P = 3.5$ bars
 $X_{NO} = 1\%$, $X_{Ar} = 99\%$
 $[NO] = 0.42$ mol/m³

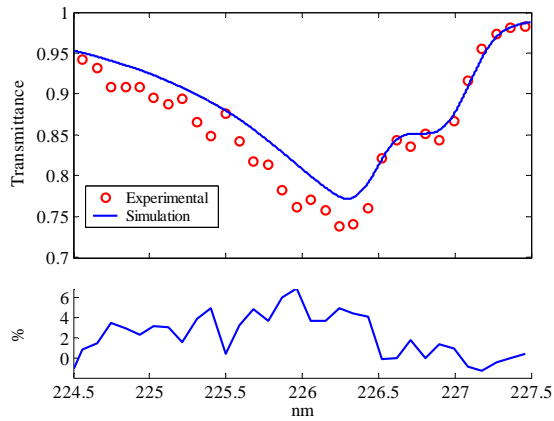


Figure 3.42. $T = 1350 \pm 14$ K, $P = 3.3$ bars
 $X_{NO} = 1\%$, $X_{Ar} = 99\%$
 $[NO] = 0.29$ mol/m³

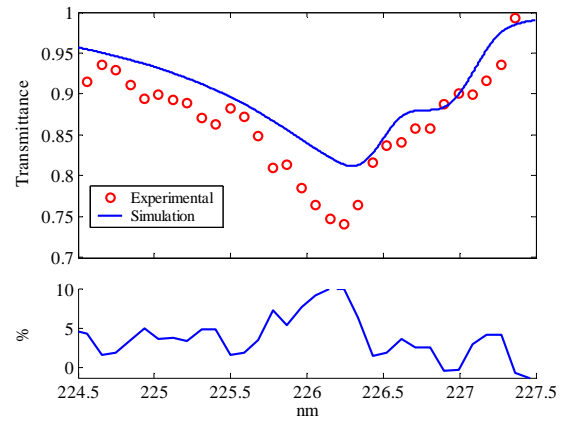


Figure 3.43. $T = 1484 \pm 15$ K, $P = 3.1$ bars
 $X_{NO} = 1\%$, $X_{Ar} = 99\%$
 $[NO] = 0.25$ mol/m³

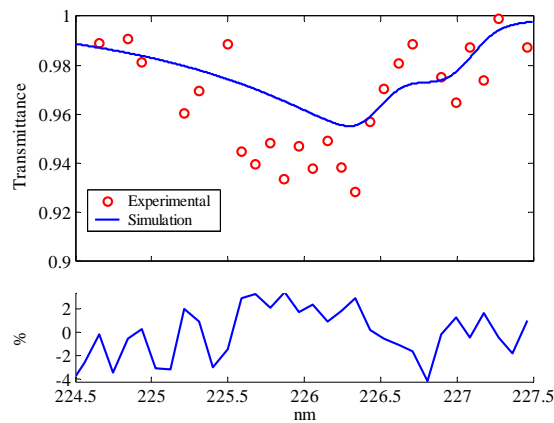


Figure 3.44. $T = 1712 \pm 17$ K, $P = 2.8$ bars
 $X_{NO} = 0.3\%$, $X_{Ar} = 99.7\%$
 $[NO] = 0.06$ mol/m³

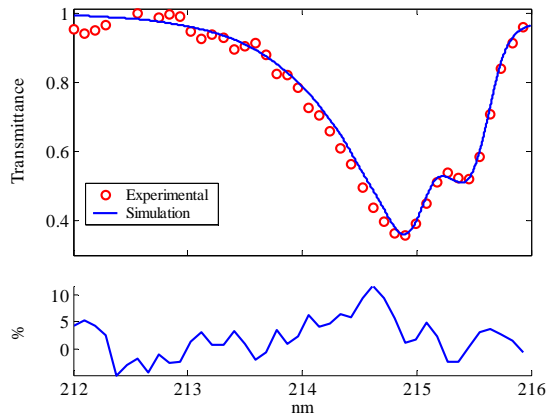


Figure 3.45. $T = 734 \pm 7$ K, $P = 3$ bars
 $X_{NO} = 1\%$, $X_{Ar} = 99\%$
 $[NO] = 0.50$ mol/m³

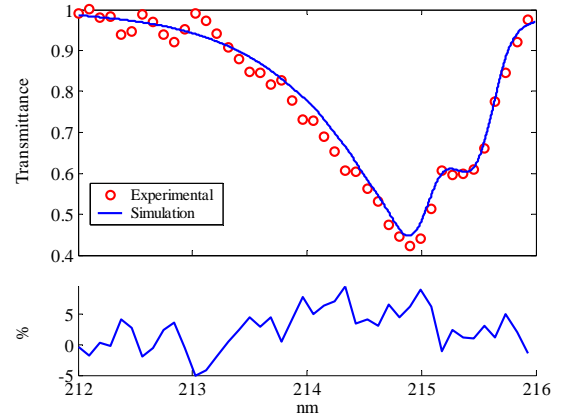


Figure 3.46. $T = 986 \pm 10$ K, $P = 3.5$ bars
 $X_{NO} = 1\%$, $X_{Ar} = 99\%$
 $[NO] = 0.42$ mol/m³

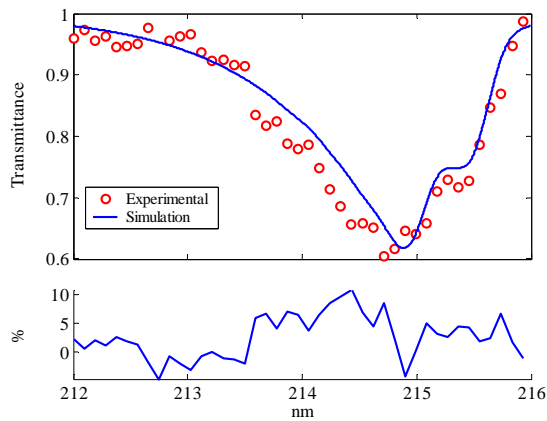


Figure 3.47. $T = 1350 \pm 14$ K, $P = 3.3$ bars
 $X_{NO} = 1\%$, $X_{Ar} = 99\%$
 $[NO] = 0.29$ mol/m³

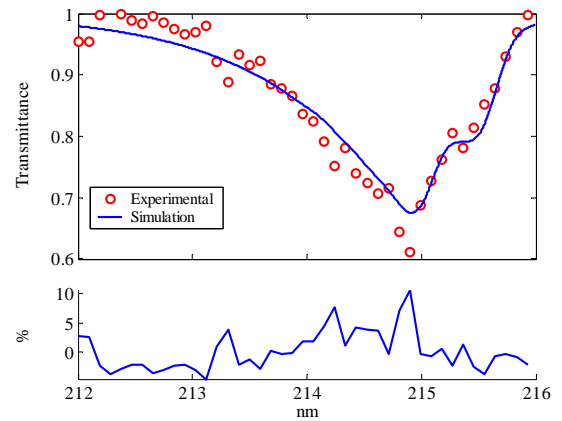


Figure 3.48. $T = 1484 \pm 15$ K, $P = 3.1$ bars
 $X_{NO} = 1\%$, $X_{Ar} = 99\%$
 $[NO] = 0.25$ mol/m³

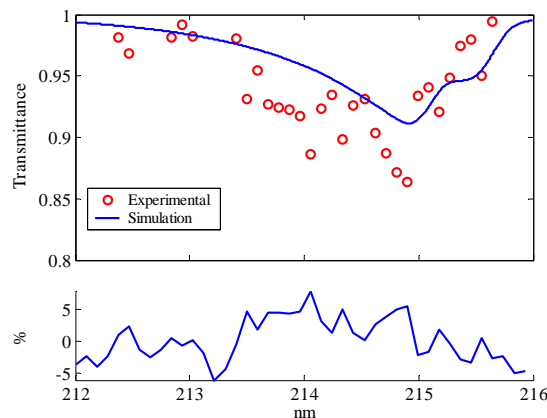


Figure 3.49. $T = 1712 \pm 17$ K, $P = 2.8$ bars
 $X_{NO} = 0.3\%$, $X_{Ar} = 99.7\%$
 $[NO] = 0.06$ mol/m³

3.2.5.2. Commentaires et conclusions

Une bonne concordance a été trouvée entre l'expérience et les calculs, avec des différences relatives inférieures à 10%. Cet écart est essentiellement dû au bruit du système d'acquisition. Rappelons que les spectres présentés ici ne sont pas moyennés. Le spectre obtenu pour la température la plus élevée (1712 K) est aussi en bon accord avec la simulation en terme de niveau de transmittance, malgré un rapport signal/bruit très médiocre dans ce cas où la concentration de NO est très faible (0.06 mol/m³).

L'utilisation de l'approximation d'un comportement du cas intermédiaire (entre (a) et (b)) de Hund pour l'état fondamental $X^2\Pi$ pour le calcul des spectres d'absorption de NO peut, ainsi, être justifiée pour des températures allant jusqu'à 1700 K. Néanmoins, cette conclusion est proposée sous réserve, puisqu'elle ne concerne pas des raies séparées mais plutôt un spectre recouvert et très élargi du fait de la faible résolution du spectromètre utilisé. Rappelons que le cas (a) de Hund est valable pour les faibles niveaux rotationnels de l'état fondamental $X^2\Pi$ (nombres quantiques J'' faibles) [13, 14, 23]. Or plus la température est élevée, plus les niveaux rotationnels élevés de l'état fondamental $X^2\Pi$ sont peuplés (figure 2.7. du chapitre précédent) et par conséquent interviennent considérablement dans la structure du spectre d'absorption de NO à hautes températures.

La simulation de la bande $\gamma(1,0)$ a été réalisée en utilisant les mêmes paramètres d'élargissement par pression que ceux qui ont servi à la simulation de la bande $\gamma(0,0)$ [24]. Les comparaisons présentées ci-dessus montrent que cette hypothèse reste acceptable jusqu'à 1700K. Les résultats des figures 3.45. - 3.49. montrent une légère surévaluation de l'absorption par la simulation au pic d'absorption (5 à 10%), alors que sur les ailes des spectres, les mesures et les calculs coïncident bien (différence relative inférieure à 5%).

3.3. Détermination de la concentration de NO

L'utilisation du modèle de simulation des spectres d'absorption de NO montre ainsi ses limitations à très hautes pressions (essentiellement à partir de 10 bars). Néanmoins, son application pour la détermination de la concentration de NO sous des conditions de hautes pressions et/ou de hautes températures reste valable.

Afin d'évaluer l'aptitude du modèle de simulation à retrouver la concentration de NO à partir de la transmittance mesurée et connaissant la température et la pression du mélange, l'équation 2.32. (chapitre 2.2.) a été résolue pour les longueurs d'onde correspondant aux pics des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3.2. et 3.3.

| P (bar) | N ₂ | | | | | Ar | | | | |
|---------|----------------------------|---------|-------|----------|-------|----------------------------|----------|------|----------|-------|
| | X _{NO} imposée | 226.3nm | | 214.9 nm | | X _{NO} imposée | 226.3 nm | | 214.9 nm | |
| | | (ppm) | (%) | (ppm) | (%) | | (ppm) | (%) | (ppm) | (%) |
| 1 | 1364 | 1293 | -5.2 | 1263 | -7.4 | 1154 | 1136 | -1.6 | 1121 | -2.9 |
| 5 | 300 | 264 | -12.1 | 258 | -13.9 | 300 | 281 | -6.4 | 281 | -6.4 |
| 10 | 150 | 113 | -24.6 | 112 | -25.4 | 148.5 | 119 | -20 | 105 | -29 |
| 20 | 74.6 | 67 | -10.3 | 63 | -15 | 74.6 | 68 | -8.8 | 60 | -19.6 |
| 30 | 50 | 45 | -10 | 36 | -28.5 | 49.7 | 36 | -28 | 34 | -31 |

Tableau 3.2. Mesures à hautes pressions dans les deux cas de gaz compresseurs, Ar et N₂ : fractions molaires de NO, déterminées par spectroscopie d'absorption aux pics d'absorption des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Erreurs de ces fractions par rapport à la fraction molaire imposée (déterminée à partir de la pression).

| T (K) | Ar | | | | |
|-------|----------------------------|---------|------|----------|-------|
| | X _{NO} imposée | 226.3nm | | 214.9 nm | |
| | | (ppm) | (%) | (ppm) | (%) |
| 734 | 10000 | 9573 | -4.3 | 8654 | -13.5 |
| 986 | 10000 | 9893 | -1.1 | 9402 | -6 |
| 1350 | 10000 | 9348 | -6.5 | 9008 | -9.9 |
| 1484 | 10000 | 11517 | 15.2 | 10914 | 9.1 |

Tableau 3.3. Mesures à hautes températures : fractions molaires de NO, déterminées par spectroscopie d'absorption aux pics d'absorption des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Erreurs de ces fractions par rapport à la fraction molaire imposée (1%).

Ces deux tableaux montrent des erreurs importantes engendrées sur la concentration de NO lorsque la détermination de celle-ci est effectuée au pic d'absorption (une seule longueur d'onde). Or, en observant les figures 3.15. - 3.34., on peut remarquer que le spectre calculé surévalue celui acquis pour certaines longueurs d'onde et le sous-évalue pour d'autres. Une intégration sur un intervalle de longueurs d'onde couvrant ces deux régions est alors susceptible de compenser l'écart entre la mesure et le calcul.

Malgré les erreurs locales importantes que présente le calcul par rapport à la mesure (tableaux 3.2. et 3.3.), la concentration de NO pourrait alors être déterminée avec une meilleure précision si les paramètres de calcul (a_1 , a_2 et a_3) et de mesure (transmittance) du spectre d'absorption sont intégrés sur un intervalle de longueurs d'onde.

Pour chaque cas expérimental étudié, trois intervalles de longueurs d'onde ont été testés. Le premier concerne l'aile gauche du spectre, le deuxième l'aile droite et le troisième la quasi totalité du spectre. Les deux ailes (gauche et droite) sont séparées par le pic d'absorption.

La figure 3.50., présentant l'évolution de l'erreur engendrée sur la concentration de NO en fonction de la limite de l'aile gauche, montre bien l'effet de la compensation : l'écart entre la mesure et le calcul passe par zéro pour une valeur donnée de la limite d'intégration sur cette aile. Ainsi, la limite d'intégration sur l'aile gauche du spectre a été déterminée de telle façon que l'erreur entre le spectre calculé et celui mesuré soit minimale (~ 0). Celle sur l'aile droite a , quant à elle, été fixée à la longueur d'onde pour laquelle la valeur de la transmittance a atteint 99%.

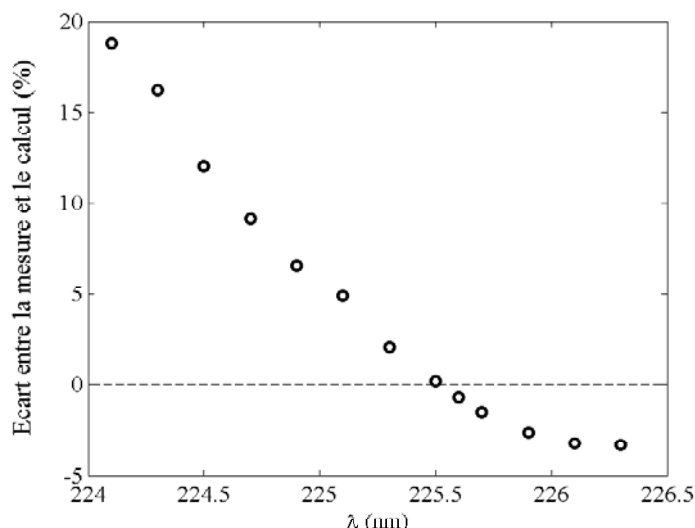


Figure 3.50. Evolution de l'écart entre la concentration mesurée et celle déterminée par spectroscopie d'absorption en fonction de la limite de l'aile gauche du spectre. Essais à hautes pressions, $P = 5$ bars, Gaz compresseur : Ar.

Les tableaux 3.4. (cas des hautes températures) et 3.5. (cas des hautes pressions) récapitulent les comparaisons entre les concentrations de NO mesurées et celles déterminées par intégration sur un intervalle de longueurs d'onde. Les résultats pour les mesures à hautes températures sont présentés à titre uniquement indicatif car la contribution du bruit de mesure aux écarts entre le calcul et la mesure est non négligeable.

| T (K) | $\gamma(0,0)$ | | | | | |
|-------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|
| | 224.6 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 224.6 – 227.4 nm | |
| 734 | 10721 ppm | 7.2% | 9501 ppm | -5% | 10221 ppm | 2.2% |
| 986 | 224.3 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 224.3 – 227.4 nm | |
| | 8806 ppm | -12% | 10325 ppm | 3.3% | 9288 ppm | -7.1% |
| 1350 | 224.3 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 224.3 – 227.4 nm | |
| | 9985 ppm | -0.2% | 9577 ppm | -4.23% | 9851 ppm | -1.5% |
| 1484 | 224.3 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 224.3 – 227.4 nm | |
| | 10263 ppm | 2.6% | 11063 ppm | 10.6% | 10497 ppm | 5% |
| T (K) | $\gamma(1,0)$ | | | | | |
| 734 | 213.1 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 213.1 – 216 nm | |
| | 10420 ppm | 4.2% | 12329 ppm | 23.3% | 11260 ppm | 12.6% |
| 986 | 212.9 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 212.9 – 216 nm | |
| | 10243 ppm | 2.4% | 11429 ppm | 14.9% | 10570 ppm | 5.7% |
| 1350 | 212.6 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 212.6 – 216 nm | |
| | 9404 ppm | -6% | 14004 ppm | 40% | 10972 ppm | 9.7% |
| 1484 | 212.6 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 212.6 – 216 nm | |
| | 8580 ppm | -14.5% | 9894 ppm | -1.1% | 8856 ppm | -11.4% |

Tableau 3.4. Comparaisons entre la concentration de NO mesurée et celle déterminée par spectroscopie d'absorption dans le cas des conditions à hautes températures. Les valeurs de longueur d'onde indiquées en gras représentent les bornes d'intégration. X_{NO} mesurée = 10000 ppm.

| P (bar) | X_{NO} Mesurée (ppm) | $\gamma(0,0), N_2$ | | | | | |
|---------|---------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|
| | | 1 | 1364 | 224.9 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | |
| | | 1395 ppm | 2.3% | 1312 ppm | -3.8% | 1359 ppm | -0.39% |
| 5 | 300 | 224.9 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 224.9 – 227.4 nm | |
| | | 325 ppm | 8.3% | 265 ppm | -11.6% | 297 ppm | -0.9% |
| 10 | 150 | 224.5 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 224.5 – 227.4 nm | |
| | | 183 ppm | 22.1% | 110 ppm | -26.7% | 151 ppm | 0.55% |
| 20 | 74.6 | 225.1 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 225.1 – 227.4 nm | |
| | | 58 ppm | 30.1% | 97 ppm | -22% | 76 ppm | 1.83% |
| 30 | 50 | 224 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 224 – 227.4 nm | |
| | | 67 ppm | 34.6% | 28 ppm | -44.8% | 50 ppm | 0.56% |
| P (bar) | X_{NO} mesurée (ppm) | $\gamma(1,0), N_2$ | | | | | |
| | | 1 | 1364 | 213.5 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | |
| | | 1398 ppm | 2.5% | 1309 ppm | -4% | 1361 ppm | -0.24% |
| 5 | 300 | 213.9 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 213.9 – 216 nm | |
| | | 341 ppm | 13.8% | 260 ppm | -13.3% | 297 ppm | -0.99% |
| 10 | 150 | 214.1 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 214.1 – 216 nm | |
| | | 170 ppm | 13.4% | 135 ppm | -10.3% | 148 ppm | -1.16% |
| 20 | 74.6 | 214.2 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 214.2 – 216 nm | |
| | | 92 ppm | 23.5% | 64 ppm | -14.8% | 74 ppm | -1.4% |
| 30 | 50 | 214.1 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 214.1 – 216 nm | |
| | | 65 ppm | 29.9% | 43 ppm | -14.9% | 51 ppm | 1.8% |
| P (bar) | X_{NO} mesurée (ppm) | $\gamma(0,0), Ar$ | | | | | |
| | | 1 | 1154 | 225.3 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | |
| | | 1216 ppm | 5.4% | 1097 ppm | -4.9% | 1153 ppm | -0.06% |
| 5 | 300 | 225.5 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 225.5 – 227.4 nm | |
| | | 315 ppm | 5.08% | 290 ppm | -3.3% | 301 ppm | 0.19% |
| 10 | 148.5 | 224.8 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 224.8 – 227.4 nm | |
| | | 168 ppm | 12.9% | 123 ppm | -16.9% | 147 ppm | -0.85% |
| 20 | 74.6 | 224.5 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 224.5 – 227.4 nm | |
| | | 91 ppm | 22.4% | 54 ppm | -27.2% | 75 ppm | 0.36% |
| 30 | 49.7 | 223.9 – 226.3 nm | | 226.3 – 227.4 nm | | 223.9 – 227.4 nm | |
| | | 65 ppm | 29.9% | 28 ppm | -43% | 50 ppm | -0.07% |
| P (bar) | X_{NO} mesurée (ppm) | $\gamma(1,0), Ar$ | | | | | |
| | | 1 | 1154 | - | | - | |
| | | ppm | % | ppm | % | ppm | % |
| 5 | 300 | 213.9 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 213.9 – 216 nm | |
| | | 329 ppm | 9.6% | 274 ppm | -8.8% | 302 ppm | 0.64% |
| 10 | 148.5 | 213.5 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 213.5 – 216 nm | |
| | | 182 ppm | 22.3% | 117 ppm | -21.4% | 150 ppm | 0.79% |
| 20 | 74.6 | 213.9 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 213.9 – 216 nm | |
| | | 93 ppm | 24.2% | 62 ppm | -17.1% | 75 ppm | 0.72% |
| 30 | 49.7 | 213.9 – 214.9 nm | | 214.9 – 216 nm | | 213.9 – 216 nm | |
| | | 63 ppm | 26.3% | 41 ppm | -18% | 50 ppm | 0.75% |

Tableau 3.5. Comparaisons entre la concentration de NO mesurée et celle déterminée par spectroscopie d'absorption dans le cas des conditions à hautes pressions. Les valeurs de longueur d'onde indiquées en gras représentent les bornes d'intégration. Le gaz compresseur est indiqué à coté de la bande d'absorption.

L'analyse du tableau 3.5. montre, enfin, que :

- Pour les cas à 1 et 5 bars, les erreurs au niveau de l'aile gauche et de l'aile droite (séparément), observées sur la bande $\gamma(1,0)$ sont toujours supérieures à celles obtenues sur la bande $\gamma(0,0)$. Cette tendance s'inverse pour les pressions supérieures ou égales à 10 bars.
- La limite d'intégration sur l'aile gauche a tendance à être plus basse lorsque la pression augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus la pression est élevée, plus les erreurs commises sur les coefficients d'élargissement (en fonction des longueurs d'onde ou en fonction de la pression) ainsi que sur l'intensité des raies sont perceptibles, aussi bien sur l'aile gauche que sur l'aile droite du spectre. Par conséquent, la compensation de l'erreur commise sur l'aile droite nécessite un domaine d'intégration plus grand sur l'aile gauche.
- Remarque : dans le cas 1 bar, Ar, $\gamma(1,0)$ aucune valeur n'a été notée car l'erreur minimale trouvée avoisine les 20%. Ceci est simplement due au fait que le spectre simulé surestime le spectre expérimental sur une partie de l'aile droite (alors que dans tous les autres cas il le sous-estime). Par conséquent la compensation d'erreur ne peut avoir lieu que sur l'aile droite. Ce cas est très probablement provoqué par une erreur expérimentale supérieure aux cas précédents.

3.4. Détermination de la température

La détermination de la concentration de NO à partir du modèle de simulation des spectres d'absorption nécessite la connaissance de deux paramètres de mesure (paramètres d'entrée du programme de calcul) : la pression totale et la température.

Bien que la pression soit aisément mesurable (même dans des conditions thermodynamiques très sévères), il n'en est pas de même pour la température. De nos jours, aucun moyen mécanique n'est capable de mesurer la température des gaz dans la chambre de combustion d'un moteur à combustion interne. La seule alternative reste la mesure par des diagnostics optiques.

Les tentatives de mesure de la température dans la chambre de combustion d'un moteur à combustion interne, trouvées dans la littérature (thermométrie Rayleigh [25, 26, 27], Spectroscopie d'émission [28], CARS (*Coherent Anti Stokes Raman Spectroscopy*) [29] et PLIF Acétone 2 bandes [30, 31]) montrent à chaque fois beaucoup de limitations, liées aux phénomènes compliqués ayant lieu dans le cylindre (diffusion de Mie, réflexions aux parois, niveaux de températures élevés, etc...) et aux difficultés techniques dues essentiellement à la complexité des techniques. Dans le cadre de ce travail, nous avons alors décidé d'utiliser la technique d'absorption pour tenter de déterminer une température moyenne (spatiale) dans la chambre de combustion, simultanément avec la concentration de NO. Cette technique a déjà été utilisée par Trouillet [6] dans le même but, dans le cas d'une chambre de combustion à volume constant. Ses mesures concernaient la bande $\gamma(0,0)$ de NO et celle de Shumann-Runge de O₂. A l'aide de la mesure et du calcul de ces deux bandes il a montré que la température ne peut être déterminée en utilisant seule la bande $\gamma(0,0)$ de NO (par la méthode des moindres carrés appliquée aux deux paramètres X_{NO} et T). Le seul moyen d'accéder à la mesure de la température, dans son cas, était d'exploiter les caractéristiques du spectre

d'absorption de l'oxygène à hautes températures puisque le coefficient d'absorption de O_2 dépend fortement de la température à partir de 1500 K. Ainsi, cette méthode n'est valable que pour les hautes températures ($T > 1500$ K, pour que le coefficient d'absorption de l'oxygène ne soit pas négligeable) et pour des mélanges contenant une quantité suffisante de O_2 (donc non applicable dans le cas d'un mélange stœchiométrique).

3.4.1. Principe de la détermination de la température

Dans le cas de la présente étude, nous avons pensé que l'acquisition simultanée de deux bandes d'absorption de NO (au lieu d'une seule) pourrait nous permettre de déterminer la concentration et la température simultanément, quelle que soit la température des gaz et indépendamment de la présence d'oxygène dans le mélange. Ceci peut être possible en exploitant les différences des caractéristiques de ces deux bandes ($\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$). Ces différences peuvent être perçues sur la dépendance des coefficients a_1 , a_2 et a_3 de la température (figures 2.22. et 2.23. du chapitre 2.2.).

Le principe de cette méthode repose alors sur la résolution de deux équations (loi de Beer-Lambert modifiée, appliquée aux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$) à deux inconnues, X_{NO} et T :

$$\int_{\lambda_1^{00}}^{\lambda_2^{00}} \ln \left(\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \right)_{00} d\lambda = \int_{\lambda_1^{00}}^{\lambda_2^{00}} a_1^{00}(\lambda, T) d\lambda [\ln(X_{NO} LP)]^2 + \int_{\lambda_1^{00}}^{\lambda_2^{00}} a_2^{00}(\lambda, T) d\lambda \ln(X_{NO} LP) + \int_{\lambda_1^{00}}^{\lambda_2^{00}} a_3^{00}(\lambda, T) d\lambda \quad 3.10.$$

$$\int_{\lambda_1^{10}}^{\lambda_2^{10}} \ln \left(\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \right)_{10} d\lambda = \int_{\lambda_1^{10}}^{\lambda_2^{10}} a_1^{10}(\lambda, T) d\lambda [\ln(X_{NO} LP)]^2 + \int_{\lambda_1^{10}}^{\lambda_2^{10}} a_2^{10}(\lambda, T) d\lambda \ln(X_{NO} LP) + \int_{\lambda_1^{10}}^{\lambda_2^{10}} a_3^{10}(\lambda, T) d\lambda \quad 3.11.$$

Les indices et exposants 00 et 10 dénotent, respectivement, les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$.

Le choix des bornes des intégrales dans les équations 3.10. et 3.11. peut s'avérer important, comme dans le cas de la détermination de la concentration de NO (§ 3.3.). Pour cette raison, l'influence de la température sur le spectre d'absorption de NO a été étudiée. Les figures 3.51. et 3.52. présentent l'absorbance de NO, respectivement normalisée et non normalisée, calculée pour des températures allant de 300 à 2000 K. Les absorbances ont été normalisées afin d'éliminer l'effet des élargissements par température sur la profondeur du spectre.

Ces calculs montrent que l'influence de la température se manifeste clairement sur l'aile gauche du spectre d'absorption par un étalement de cette aile vers les faibles longueurs d'onde, combinant un élargissement plus important et un nombre de raies d'absorption plus grand. L'aile droite, par contre, est beaucoup moins sensible à la température. L'influence de cette dernière se limite à un élargissement au niveau du 2^{ème} pic d'absorption (226.87 nm pour $\gamma(0,0)$ et 215.43 nm pour $\gamma(1,0)$). Ce résultat est attendu puisque l'augmentation de la température induit de nouvelles transitions de l'état fondamental vers l'état excité, qui se manifestent par l'apparition de nouvelles raies d'absorption vers les faibles longueurs d'onde (figure 2.7. et § 2.3.1. du chapitre 2.2.).

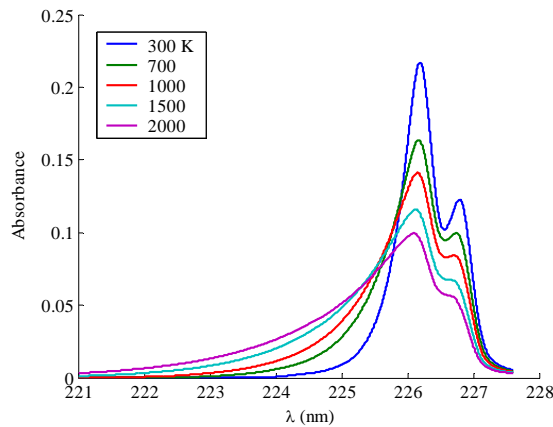


Figure 3.51. Absorbance de NO sur la bande $\gamma(0,0)$, calculée pour différentes températures (300 – 2000 K). $X_{\text{NO}}=1154$ ppm, $P=1.3$ bars.

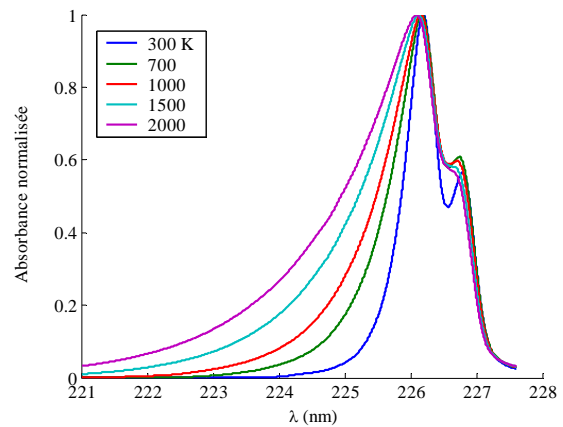


Figure 3.52. Absorbances de NO, calculées pour les mêmes conditions que celles de la figure 3.51., et normalisées par homothétie par rapport au maximum d'absorption (pic de la bande).

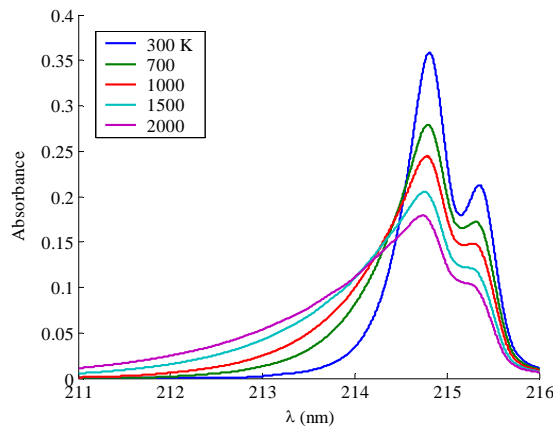


Figure 3.53. Absorbance de NO sur la bande $\gamma(1,0)$, calculée pour différentes températures (300 – 2000 K). $X_{\text{NO}}=1154$ ppm, $P=1.3$ bars.

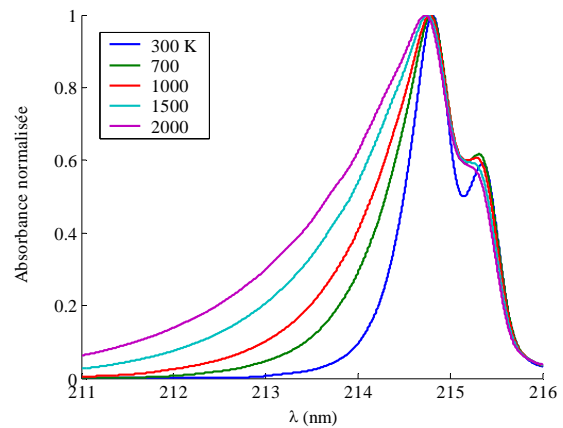


Figure 3.54. Absorbances de NO, calculées pour les mêmes conditions que celles de la figure 3.53., et normalisées par homothétie par rapport au maximum d'absorption (pic de la bande).

3.4.2. Etude des bornes d'intégration

Afin d'évaluer l'influence des bornes des intégrales sur la détermination de la température, la résolution des équations 3.10. et 3.11. a d'abord été testée sur les spectres acquis à hautes températures dans le tube à choc.

Pour une température donnée, la résolution de chacune des équations 3.10. et 3.11. permet d'avoir deux valeurs de X_{NO} , dont une est logique (la deuxième solution n'est pas logique car elle s'éloigne de la réalité, i. e. 10^6 ppm). Ainsi, cette résolution se matérialise sur le graphe de la température en fonction de la concentration de NO par l'intersection, en un point, de deux courbes représentant l'ensemble des couples possibles (T, X_{NO}) . Le point d'intersection correspond alors à la solution du problème (figure 3.55.).

Les conclusions sur la comparaison des spectres expérimentaux et calculés à hautes pressions, laissent prévoir qu'une intégration sur la totalité des deux bandes donnerait une meilleure précision sur la concentration. Cependant, l'influence de la température, qui se

manifeste essentiellement au niveau de l'aile gauche du spectre, sera négligée dans ce cas.

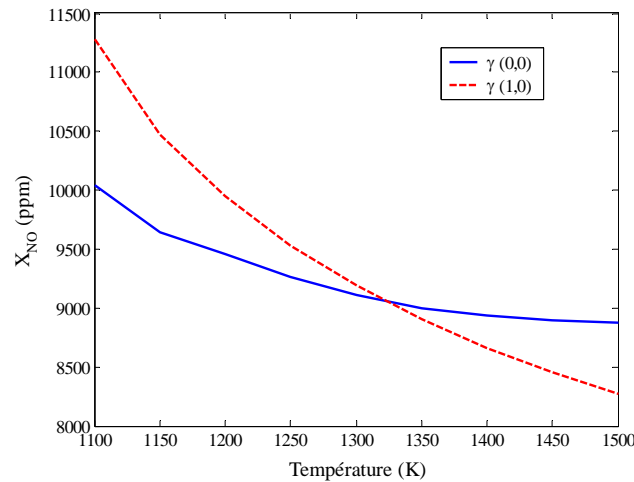


Figure 3.55. Résolution des équations 3.10. et 3.11. dans le cas de l'essai tube à choc à 1350 K. Intégration sur l'aile gauche de la bande $\gamma(1,0)$ et sur la totalité de la bande $\gamma(0,0)$.

Pour cette raison nous avons essayé une combinaison de l'intégration sur l'aile gauche uniquement (favorisant l'effet de la température), de l'une des deux bandes, et une intégration sur la totalité de l'autre bande permettant de prendre en compte toute l'information apportée par le spectre d'absorption (température et concentration).

| Température expérimentale | Descriptions | Bornes sur $\gamma(0,0)$ | Bornes sur $\gamma(1,0)$ | T | | X_{NO} | |
|---------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|------|----------|------|
| | | | | (K) | (%) | (ppm) | (%) |
| 734 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 214 | 753.4 | 2.7 | 8905 | -11 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 223.5 – 226.0 | 212 - 216 | - | - | - | - |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 216 | 874 | 19.1 | 9340 | -4.7 |
| 986 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 214 | 907.2 | -8 | 7948 | -21 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 223.5 – 226.0 | 212 - 216 | - | - | - | - |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 216 | 1083 | 9.9 | 8504 | -15 |
| 1350 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221.5 – 227.4 | 211 - 214 | 1322.4 | -2 | 9062 | -9.4 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221.5 – 226.0 | 211 - 216 | 1241 | -8.1 | 10045 | 0.5 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221.5 – 227.4 | 211 - 216 | - | - | - | - |
| 1484 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221 - 227.4 | 211 - 214 | 1602 | 8 | 10403 | 4 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221 - 226.0 | 211 - 216 | 1641 | 10.6 | 10332 | 3.3 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221 - 227.4 | 211 - 216 | - | - | - | - |
| 1712 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221 - 227.4 | 211 - 214 | - | - | - | - |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221 - 226.0 | 211 - 216 | - | - | - | - |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221 - 227.4 | 211 - 216 | - | - | - | - |

Tableau 3.6. Température et concentration de NO, déterminées par résolution des équations 3.10. et 3.11. dans les cinq cas d'essais sur tube à choc. X_{NO} mesurée = 10000 ppm. Les valeurs indiquées sur la 3^{ème} et 4^{ème} colonnes correspondent respectivement aux bornes d'intégration $\lambda_1^{00} - \lambda_2^{00}$ et $\lambda_1^{10} - \lambda_2^{10}$ en nm.

Malgré la piètre qualité des spectres expérimentaux (figures 3.40. - 3.44.), quelques conclusions ont pu être tirées à partir du tableau 3.6.

- Une intégration complète (sur tout le spectre) pour les deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ permet d'avoir une meilleure précision sur la concentration en NO, mais une mauvaise incertitude sur la température, pour les deux températures inférieures à 1000 K. Pour les températures supérieures, aucune intersection (donc aucune solution) n'a été trouvée (exemple de résolution présenté sur la figure 3.56.).
- Une intégration sur l'aile gauche de la bande $\gamma(1,0)$ et une autre sur la totalité de la bande $\gamma(0,0)$ permet d'avoir une solution dans tous les cas traités, une précision acceptable pour la température et une incertitude assez mauvaise sur la concentration.
- Une intégration sur l'aile gauche de la bande $\gamma(0,0)$ et une autre sur la totalité de la bande $\gamma(0,0)$ ne donne pas de solution pour les températures inférieures à 1000 K. Par contre, pour des valeurs plus élevées de la température, ces deux intégrations permettent d'avoir une solution avec une précision acceptable.
- Le cas de l'essai à 1712 K n'a pu donner aucune solution, en aucun cas d'intégration, très probablement à cause de la qualité très médiocre du spectre expérimental.

A partir de ces résultats, il est possible de conclure que la meilleure combinaison d'intégrations (parmi celles testées) des deux équations 3.10. et 3.11. est entre l'aile gauche de la bande $\gamma(1,0)$ et la totalité de la bande $\gamma(0,0)$. Cette dernière donne une solution dans tous les cas (de températures étudiées) avec une bonne précision par rapport à l'expérience. Une optimisation plus rigoureuse aurait pu être réalisée si plus de spectres (pour différentes températures) auraient pu être acquis.

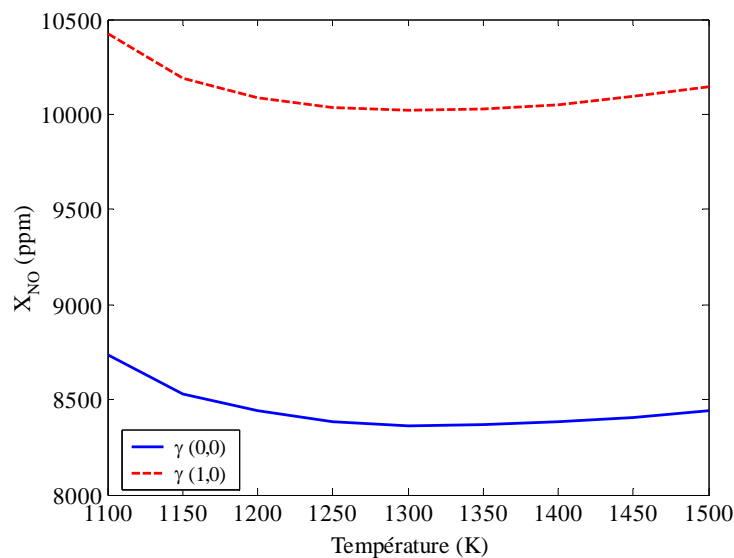


Figure 3.56. Résolution des équations 3.10. et 3.11. dans le cas de l'essai tube à choc à 1350 K. Intégration sur la totalité des deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$.

Pour essayer de comprendre l'absence de solution dans certains cas des résultats du tableau 3.6., les spectres expérimentaux ont été remplacés par des spectres simulés (aux mêmes conditions de température, pression et concentrations). Les points formant les spectres simulés, séparés par un pas de 0.01 nm, ont ensuite été interpolés aux longueurs d'ondes correspondant à la mesure (avec un pas de 0.0935 nm).

La résolution des équations 3.10. et 3.11. en utilisant ces spectres montrent qu'également certains cas ne présentent pas de solution. Ils ne correspondent pas aux mêmes cas du tableau 3.6. Dans l'un des cas de non solution, l'observation de la position du spectre simulé (représentant la mesure) par rapport à ceux calculés à différentes températures, montre que l'un est décalé par rapport à l'autre d'un pas de longueur d'onde (soit de 0.0935 nm). Rappelons qu'avant chaque comparaison, les spectres expérimentaux ont toujours été recalés par rapport aux spectres calculés, au niveau du pic d'absorption (226.3 nm pour $\gamma(0,0)$ et 214.9 nm pour $\gamma(1,0)$), à cause de la mauvaise précision du système de mesure.

Maintenant, en faisant une interpolation 10 fois plus fine sur le spectre simulé représentant la mesure (avec un pas de 0.00935 nm), la résolution des équations donne dès lors une solution. Il apparaît, ainsi, que la qualité des spectres expérimentaux joue un rôle primordial dans la solution trouvée, puisqu'elle détermine la précision du recalage par rapport aux spectres calculés.

Si la qualité du spectre expérimental n'est pas suffisamment bonne (exemple : spectre instantané), une interpolation avec une *spline* cubique (§ 1.3.3. du chapitre 2.1.) n'est pas possible et le recalage ne peut être effectué qu'avec des points séparés de quasiment 0.1 nm (cas des mesures à hautes températures).

Le tableau 3.7., présentant les résultats de cette procédure, montre effectivement que, dès lors que le recalage est bien réalisé, une solution peut être trouvée dans tous les cas d'intégration.

| Température expérimentale | Descriptions | Bornes sur $\gamma(0,0)$ | Bornes sur $\gamma(1,0)$ | T | | X_{NO} | |
|---------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|------|----------|------|
| | | | | (K) | (%) | (ppm) | (%) |
| 734 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 214 | 732.2 | -0.2 | 9922 | -0.8 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 223.5 – 226.0 | 212 - 216 | 717 | -2.3 | 9970 | -0.3 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 216 | 731.5 | -0.3 | 9920 | -0.8 |
| 986 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 – 214 | 985.8 | 0 | 9857 | -1.4 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 223.5 – 226.0 | 212 - 216 | 1019 | 3.4 | 9868 | -1.3 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 216 | 942 | -4.4 | 9843 | -1.6 |
| 1350 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221.5 – 227.4 | 211 – 214 | 1355 | 0.4 | 9674 | -3.3 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221.5 – 226.0 | 211 – 216 | 1339 | -0.8 | 9713 | -2.9 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221.5 – 227.4 | 211 – 216 | 1330 | -1.5 | 9704 | -3 |
| 1484 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 214 | 1497 | 0.9 | 9636 | -3.6 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221 – 226.0 | 211 – 216 | 1458 | -1.7 | 9661 | -3.4 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 216 | 1441 | -2.9 | 9638 | -3.6 |
| 1712 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 214 | 1726 | 0.8 | 9627 | -3.7 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221 – 226.0 | 211 – 216 | 1679 | -1.9 | 9592 | -4.1 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 216 | 1669 | -2.5 | 9567 | -4.3 |

Tableau 3.7. Température et concentration de NO, déterminées par résolution des équations 3.10. et 3.11. en utilisant des spectres simulés à la place des spectres expérimentaux. $X_{NO} = 10000$ ppm, $P = 3$ bars. Températures correspondant aux essais tube à choc.

Afin de vérifier la conclusion concernant la meilleure combinaison d'intégrales, nous avons suivi la même procédure que celle du tableau 3.7. pour différentes températures entre 600 et 2000K. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.8.

| Température expérimentale | Descriptions | Bornes sur $\gamma(0,0)$ | Bornes sur $\gamma(1,0)$ | T | | X_{NO} | |
|---------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|------|----------|------|
| | | | | (K) | (%) | (ppm) | (%) |
| 600 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 214 | 597 | -0.5 | 10020 | 0.2 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 223.5 – 226.0 | 212 - 216 | 647 | 7.8 | 9588 | -4.1 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 216 | 593 | -1.2 | 10035 | 0.4 |
| 800 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 – 214 | 800.5 | 0.1 | 9913 | -0.9 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 223.5 – 226.0 | 212 - 216 | 805 | 0.6 | 9885 | -1.2 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 223.5 – 227.4 | 212 - 216 | 797 | -0.4 | 9905 | -1 |
| 1000 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221.5 – 227.4 | 211 – 214 | 1000 | 0 | 9760 | -2.4 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221.5 – 226.0 | 211 – 216 | 998.5 | -0.2 | 9800 | -2 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221.5 – 227.4 | 211 – 216 | 995 | -0.5 | 9830 | -1.7 |
| 1200 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 214 | 1231 | 2.3 | 9578 | -4.2 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221 – 226.0 | 211 – 216 | 1190 | -0.8 | 9765 | -2.4 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 216 | 1182 | -1.5 | 9782 | -2.2 |
| 1400 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 214 | 1416 | 1.1 | 9645 | -3.6 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221 – 226.0 | 211 – 216 | 1384 | -1.1 | 9695 | -3.1 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 216 | 1377 | -1.6 | 9688 | -3.1 |
| 1600 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 214 | 1609 | 0.6 | 9634 | -3.7 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221 – 226.0 | 211 – 216 | 1585 | -0.9 | 9650 | -3.5 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 216 | 1568 | -2 | 9616 | -3.8 |
| 1800 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 214 | 1828 | 1.6 | 9649 | -3.5 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221 – 226.0 | 211 – 216 | 1780 | -1.1 | 9600 | -4 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 216 | 1763 | -2.1 | 9558 | -4.4 |
| 2000 K | aile gauche (1,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 214 | 1996 | -0.2 | 9594 | -4.1 |
| | aile gauche (0,0) ; totale (1,0) | 221 – 226.0 | 211 – 216 | 1970 | -1.5 | 9555 | -4.5 |
| | totale (0,0) ; totale (0,0) | 221 – 227.4 | 211 – 216 | 1950 | -2.5 | 9520 | -4.6 |

Tableau 3.8. Température et concentration de NO, déterminées par résolution des équations 3.10. et 3.11. en utilisant des spectres simulés à la place des spectres expérimentaux. $X_{NO} = 10000$ ppm, $P = 3$ bars. Températures entre 600 K et 2000 K.

Ces résultats montrent que dans 75% des cas (pour des températures entre 600 et 2000 K), la meilleure combinaison d'intégration pour déterminer la température est celle entre l'aile gauche de la bande $\gamma(1,0)$ et la totalité de la bande $\gamma(0,0)$. Néanmoins, les erreurs présentées dans les tableaux 3.7. et 3.8. ne peuvent en aucun cas représenter la réalité.

3.5. Conclusions

Dans le but d'évaluer les limites et atouts du modèle de simulation élaboré dans le chapitre 2.2., des spectres expérimentaux ont été acquis dans des conditions thermodynamiques sévères (hautes pressions et hautes températures). Ces spectres ont alors été confrontés à ceux calculés.

Les essais à hautes pressions dans l'enceinte ont mis en évidence différents phénomènes ayant lieu dans l'enceinte, dont la dissociation de NO en NO₂ (par photolyse ou suite à son interaction avec les parois internes de l'enceinte ou les joints toriques) ou aussi le temps de mélange de NO avec le gaz compresseur (N₂ ou Ar). L'apparition (parfois abondante) de la molécule de NO₂ engendre des erreurs non négligeables sur la détermination de la transmittance de NO, de part l'interférence de son spectre avec celui de NO. La section efficace d'absorption de NO₂ a alors été mesurée à la température ambiante (après correction de la loi de Beer-Lambert), pour des pressions allant de 0 à 30 bars.

Après correction des spectres d'absorption de NO à hautes pressions par rapport à celle de NO₂, ces spectres ont été comparés à ceux simulés. Cette confrontation a fait apparaître un certain nombre de conclusions vis à vis du modèle de simulation. D'une part, les hypothèses utilisées pour élaborer le modèle de simulation restent valables, avec une erreur qui reste très acceptable (entre -1 et 4%), pour des pressions allant jusqu'à 5 bars. D'autre part, les coefficients d'élargissement utilisés pour le calcul de la bande $\gamma(0,0)$ ne peuvent plus être appliqués, avec une grande précision, à partir d'une pression de 10 bars. Les valeurs utilisées pour ces coefficients semblent être faibles par rapport à la réalité. Par ailleurs, les comparaisons des spectres expérimentaux à ceux simulés montre que l'hypothèse d'indépendance des coefficients d'élargissement par pression du nombre quantique J'' devient inappropriée pour les conditions de hautes pressions. De même, l'hypothèse d'indépendance des coefficients du décalage fréquentiel des raies d'absorption devient invalide dans ces conditions. Enfin, cette comparaison montre clairement que les coefficients d'élargissement de la bande $\gamma(0,0)$ (utilisés pour le calcul de la bande $\gamma(1,0)$) sont inférieurs à ceux de la bande $\gamma(1,0)$.

L'acquisition des spectres d'absorption à hautes températures, dans un tube à choc a, ensuite, été détaillée. Les problèmes rencontrés avec les mélanges à hautes pressions n'apparaissent pas dans le cas des hautes températures grâce aux faibles pressions employés pour préparer les mélanges. Lors de ces essais un seul spectre par tir a été acquis à cause de la faible fréquence de la caméra et l'instabilité des caractéristiques du mélange derrière l'onde de choc. La confrontation des spectres ainsi acquis avec ceux simulés a pu confirmer certaines hypothèses utilisées dans le modèle de simulation. Ainsi, l'utilisation de l'approximation d'un comportement du cas intermédiaire (entre (a) et (b)) de Hund pour l'état fondamental $X^2\Pi$ pour le calcul des spectres d'absorption de NO peut être justifiée pour des températures allant jusqu'à 1700 K. Néanmoins, cette conclusion est proposée sous réserve, puisqu'elle ne concerne pas des raies séparées mais plutôt un spectre recouvert et très élargi du fait de la faible résolution du spectromètre utilisé. Les bons résultats de cette comparaison appuient également l'hypothèse d'utilisation des paramètres d'élargissement par pression de la bande $\gamma(0,0)$ pour simuler la bande $\gamma(1,0)$ de NO jusqu'à 1700K.

Compte tenu des résultats de cette validation, l'utilisation du modèle de simulation pour retrouver la concentration de NO a été adaptée, afin de minimiser l'erreur sur la concentration déterminée. Cette tâche consiste à intégrer les paramètres de la simulation (a_1 ,

a_2 et a_3) et de l'expérience (transmittance) sur un intervalle de longueurs d'onde au lieu de considérer une valeur unique de longueur d'onde. Une étude des bornes d'intégration a donc été menée, en considérant, en premier lieu que seule la concentration de NO est inconnue, et en second lieu qu'en outre la température est inconnue.

Dans le premier cas, il apparaît qu'une intégration sur la totalité du spectre permet de compenser complètement l'écart entre la simulation et l'expérience. En effet, cet écart passe par zéro pour une valeur donnée de la borne d'intégration sur l'aile gauche du spectre, puisque le calcul surévalue l'expérience à gauche du spectre et le sous-évalue à droite.

Dans le deuxième cas, la température a été considérée comme inconnue, et par conséquent l'utilisation d'une seule bande d'absorption ne suffit plus pour déterminer simultanément la température et la concentration en NO, d'après le travail de Trouillet [6]. Nous avons alors appliqué la loi de Beer-Lambert modifiée aux deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Ceci donne lieu à un système de deux équations à deux inconnues : la température et la concentration de NO. Comme dans le premier cas, la forme intégrale a été adoptée pour résoudre ces deux équations (3.10. et 3.11.). L'étude de l'influence des bornes des intégrales montre que la meilleure combinaison d'intégration est celle sur l'aile gauche de la bande $\gamma(1,0)$ et sur la totalité de la bande $\gamma(0,0)$. Néanmoins, certains cas de cette étude ne présentent aucune solution et il est montré que cela est dû à la qualité du spectre expérimental qui peut empêcher un bon recalage du spectre calculé par rapport à celui-ci, engendrant des erreurs importantes lors de la résolution des équations 3.10. et 3.11.

Pour cette raison, seules les mesures d'absorption moyennes effectuées dans la chambre de combustion du moteur seront utilisées pour la quantification des résultats (chapitre 3.2.) dans ce travail.

Références

- [1] Liscinsky D. S., Knight B. A., Shirley J. A., Zabielski M. F. Development of UV optical measurements of nitric oxide and hydroxyl radical at the exit of high pressure gas turbine combustors. Final report. NASA Contract NAS3-27593. 1998.
- [2] Yoshida N. et al. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratio of dissolved N_2O in the eastern tropical Pacific Ocean, *Nature*, 307, 442 – 444, 1984.
- [3] Cf. Burrows J. P., Dehn A., Deters B., Himmelmann S., Richter A., Voigt S., Orphal J. Atmospheric remote-sensing reference data from GOME : Part 1. Temperature-dependent absorption cross-sections of NO_2 in the 231 – 794 nm range. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60, 1025 – 1031, 1998.
- [4] Encyclopédie des gaz - Air Liquide. Amsterdam, Elsevier, 1950.
- [5] Bethke G. W. Oscillator strengths in the far ultraviolet. I. Nitric Oxide. *J. Chem. Phys.*, 31, 662 – 668, 1959.
- [6] Trouillet P. Spectroscopie d'absorption appliquée à l'étude de la formation des oxydes d'azote dans une chambre de combustion à volume constant. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2000.
- [7] Kaufman F., Kelso J. R. Thermal decomposition of nitric oxide. *J. Chem. Phys.* 23, 1702 – 1707, 1955.
- [8] Donovan R. J., Hussain D., Kirsch L.J. Reactions of atomic oxygen. Part 1. – The rate of the reaction $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ ($\text{M} = \text{He}, \text{Ar}$ and Kr). *Trans. Faraday Soc.*, 66, 2551 – 2559, 1970.
- [9] Dutuit O. Etude en absorption de la désexcitation des états Ar (3P_2 , 3P_1 et 1P_1) dans l'argon pur ou en présence d'additifs. Thèse de doctorat, Université Paris XI - Orsay, 1974.
- [10] Rozoy M. Etude d'une décharge photo-déclenchée dans l'air. Application au traitement des effluents gazeux. Thèse de doctorat, Université Paris XI - Orsay, 1997.
- [11] Chang A. Y., Di Rosa M. D., Hanson R. K. Temperature dependence of collision broadening and shift in the $\text{NO } A \leftarrow X (0,0)$ band in the presence of Argon and Nitrogen. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 47, 375 – 390, 1992.
- [12] Di Rosa M. D., Hanson R. K. Collision-broadening and shift of $\text{NO } \gamma(0,0)$ absorption lines by H_2O , O_2 , and NO at 295 K. *J. Mol. Spec.*, 164, 97 – 117, 1994.
- [13] Mellqvist J., Rosén A. DOAS for flue gas monitoring – I. Temperature effects in the UV/Visible absorption spectra of NO , NO_2 , SO_2 and NH_3 . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 56, 187 – 208, 1996.
- [14] Hund F. *Zeits Phys.* 36, 657, 1926.
- [15] Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules.* New York, Krieger publishing company, second edition, 1950.

- [16] Chaumeix-Djebaili N., Abid S., Paillard C. E. Shock tube study of the nitromethane decomposition and Oxidation. 21st International Symposium on Shock Waves, Great Keppel Island, Australia, paper 1810, 1997.
- [17] Douce F., Djebaili-Chaumeix N., Paillard C. E., Clinard C., Rouzaud J. N. Soot formation from heavy hydrocarbons behind reflected shock waves. Proc. Combust. Instit., 28, 2523 – 2529, 2000.
- [18] Abid S. Relation entre cinétique chimique et structure d'une détonation. Application aux systèmes : dimethylhydrazine asymétrique/oxygène/argon. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 1991.
- [19] Catoire L. Mécanismes de la décomposition thermique de l'oxydation explosive de la monomethylhydrazine (MMH) en phase gazeuse. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 1995.
- [20] Wise H., Frech M.F. Kinetics of decomposition of nitric oxide at elevated temperatures. I. Rate measurements in a quartz vessel. J. Chem. Phys. 20, 22 – 24, 1952.
- [21] Wise H., Frech M. F. Kinetics of decomposition of nitric oxide at elevated temperatures. II. The effect of reaction products and the mechanism of decomposition. J. Chem. Phys. 20, 1724 – 1727, 1952.
- [22] Wray K. L., Tear J. D. Shock-tube study of the kinetics of nitric oxide at high temperatures. J. Chem. Phys. 36, 2582 – 2596, 1962.
- [23] Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules. New York, Krieger publishing company, second edition, 1950.
- [24] Di Rosa M. D., Hanson R. K. Collision-broadening and shift of NO $\gamma(0,0)$ absorption lines by H₂O, O₂, and NO at 295 K. J. Mol. Spec., 164, 97 – 117, 1994.
- [25] Schulz C., Sick V., Wolfrum J., Drewes V., Zahn M., Maly R. Quantitative 2D single-shot imaging of NO concentrations and temperatures in a transparent SI engine. Proc. Combust. Inst., 26, 2597 – 2604, 1996.
- [26] Braümer A., Sick V., Wolfrum J., Drewes V., Zahn M., Maly R. Quantitative two-dimensional measurements of nitric oxide and temperature distributions in a transparent square piston SI engine. Papier SAE, 952462, 1995.
- [27] Orth A., Sick V., Wolfrum J., Maly R., Zahn M. Simultaneous 2D-Single shot imaging of OH concentrations and temperature fields in a SI engine simulator. Proc. Combust. Inst., 25, 143 – 150, 1994.
- [28] Bach M., Reissing J., Spicher U. Temperature measurement and NO determination in SI engines using optical fiber sensors. Papier SAE 961922, 1996.
- [29] Furuno S., Akihama K., Hanabusa M., Iguchi S., Inoue T. Nitrogen CARS thermometry for a study of temperature profiles through flame fronts. Comb. & Flame, 54, 149 – 154, 1983.
- [30] Thurber M. C., Grisch F., Kirby B. J., Votsmeier M., Hanson R. K. Measurements and modeling of acetone laser induced fluorescence with implications for temperature-

imaging diagnostics. *App. Opt.*, 37, 4963 – 4978, 1998.

- [31] Thurber M. C., Hanson R. K. Simultaneous imaging of temperature and mole fraction using acetone planar laser-induced fluorescence. *Experiments in fluids*, 30, 93 – 101, 2001.

PARTIE 3

Applications Moteur





Nomenclature

Lettres et symboles

| | |
|----------|---|
| n | Nombre de cycles moteur |
| N_i | Nombre de moles de l'espèce i |
| X | Fraction molaire |
| X^0 | Fraction molaire de NO dans la bouteille |
| m_i | Masse de l'espèce i |
| M_i | Masse molaire de l'espèce i |
| γ | Bande d'absorption de NO |
| ϕ | richesse |
| I | Intensité de la lumière transmise |
| I_0 | Intensité de la lumière incidente |
| T | Température |
| P | Pression |
| C_p | Capacité calorifique à pression constante |
| x_r | Fraction des gaz résiduels |
| N | Régime du moteur |

Abréviations

| | |
|-------|------------------------------|
| PIV | Particle imaging velocimetry |
| tr/mn | Tour par minute |
| ppm | Partie par million |
| PMH | Point mort haut |
| PMB | Point mort bas |
| vb | Vilebrequin |
| moy | moyenne |

Détection de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé

Après avoir étalonné la technique de spectroscopie d'absorption et déterminé ses limites (du point de vue physique, mais aussi technique) et avant d'aborder les mesures quantitatives dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé, il était nécessaire de connaître les conditions dans lesquelles le monoxyde d'azote pourrait être détecté dans le cylindre pendant la combustion. Des mesures spectroscopiques quantitatives peuvent devenir réalisables seulement si l'absorption de NO peut être distinguée et sa transmittance déterminée.

Dans le travail que présente ce chapitre, la technique de spectroscopie UV a été appliquée pour détecter les molécules de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé alimenté par du méthane. Trois modes de fonctionnement ont été utilisés afin d'évaluer les limites de cette technique, en terme de détection de NO, dans des conditions thermodynamiques sévères.

L'illusion est le pire ennemi de l'Homme en quête de vérité

Sommaire

| | |
|--|-----|
| 1.1. Dispositif expérimental | 171 |
| 1.1.1. Le moteur J4S | 171 |
| 1.1.2. Synchronisation des acquisitions | 173 |
| 1.2. Détection de NO dans la chambre de combustion | 173 |
| 1.2.1. Mesures d'absorption sans addition de NO | 174 |
| 1.2.2. Mesures d'absorption avec addition de NO | 178 |
| 1.2.3. Essais avec allumage d'un cycle sur n | 180 |
| 1.3. Conclusions | 184 |

1.1. Dispositif expérimental

Le système composé de la source de lumière, du spectromètre et de la caméra a été installé autour d'un moteur à allumage commandé, équipé de deux accès optiques latéraux permettant le passage du faisceau de lumière. La mise en place de ce dispositif est présentée sur la figure 1.1.

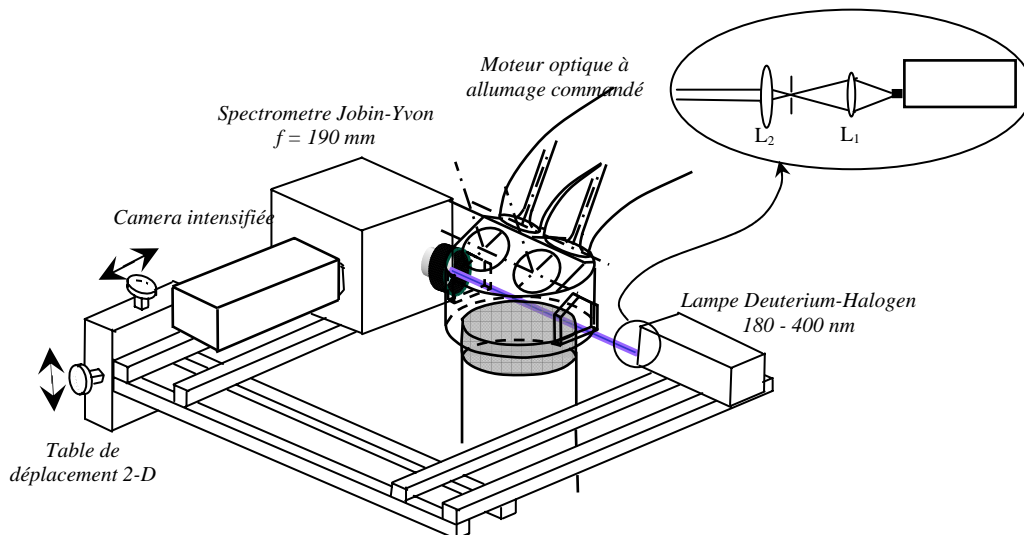


Figure 1.1. Mise en place du dispositif expérimental autour du moteur à allumage commandé à accès optiques.

1.1.1. Le moteur J4S

Le moteur de recherche utilisé dans cette étude (figure 1.2.) est un monocylindre à allumage commandé de type J4S Renault. Pour des questions d'équilibrage dynamique, ce moteur utilise une base de quatre cylindres. L'unique piston actif est muni d'une rehausse permettant un accès optique à la chambre de combustion par l'intermédiaire de sa tête plate en quartz (herasil) de 66 mm de diamètre et 30 mm d'épaisseur et un miroir (45° d'inclinaison) placé à la base de la rehausse. Ce piston transparent permet l'accès à 56 % de la surface de la chambre de combustion [1].

L'huile de lubrification du piston, pouvant s'infiltrer dans la chambre, peut remonter au niveau des hublots, ce qui engendrerait une perte non négligeable de leur rendement de transmission. Ainsi, le moteur a été conçu pour fonctionner sans lubrification grâce à une segmentation en graphite et un cylindre chromé.

La culasse est munie de deux hublots (en forme de toit, 40 mm de largeur, 26 mm de hauteur maximale) placés en vis à vis. Ces hublots sont en quartz suprasil, permettant la transmission de la lumière UV jusqu'à 200 nm avec un rendement de 90% chacun.

Avec cette configuration, la pression maximale dans la chambre peut atteindre 35 bars en combustion. Néanmoins, la représentativité de ce moteur par rapport à un moteur de série

est limitée par les pertes aux parois, accentuées par la présence d'accès optiques, mais surtout par la rehausse qui engendre un refroidissement considérable de la tête du piston, en contact direct avec l'air ambiant.

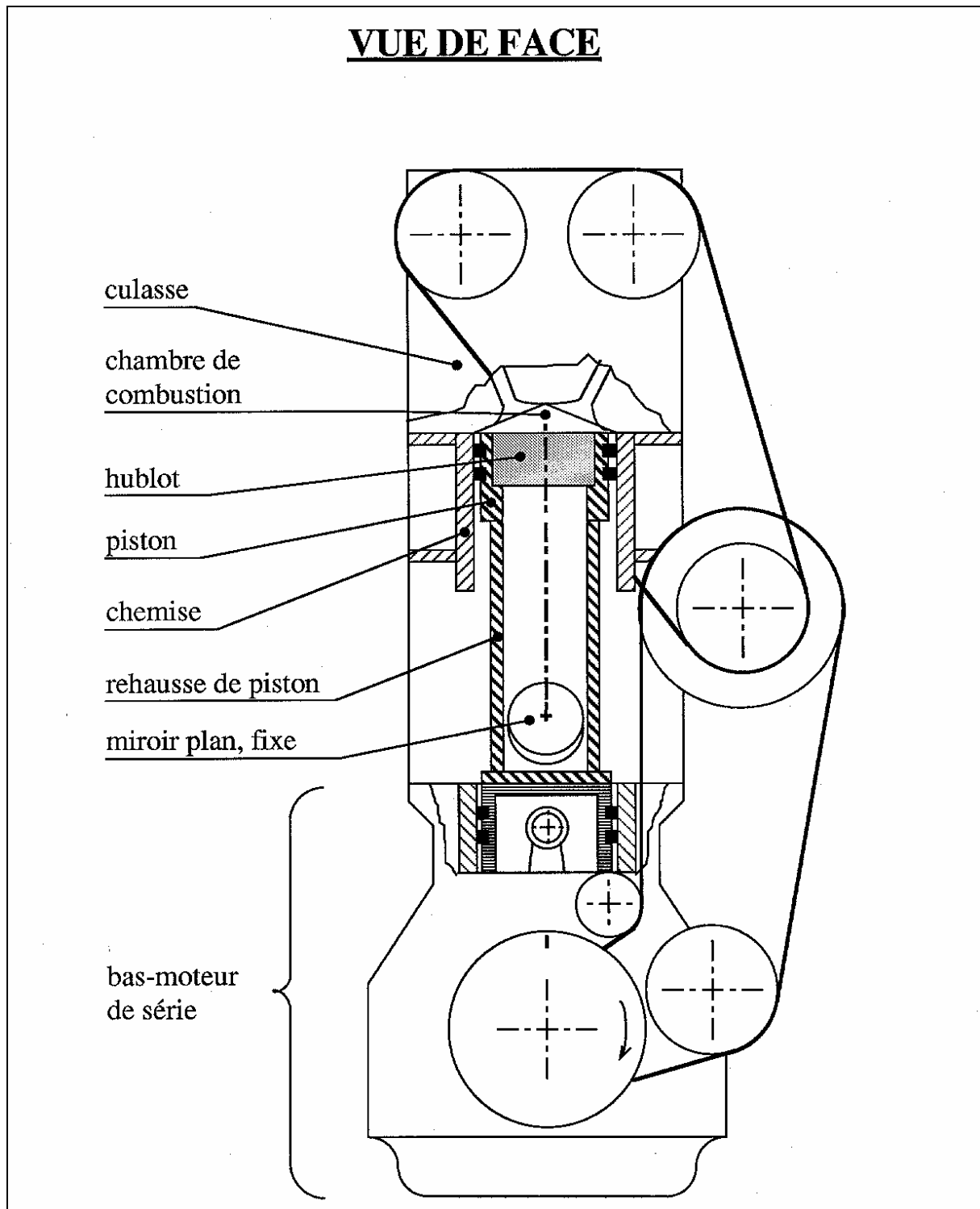


Figure 1.2. Vue de face schématique du moteur transparent utilisé dans ce travail [1]

Ce moteur peut être entraîné électriquement grâce à un moteur à courant continu d'une puissance de 32.4 kW. Lorsque le moteur optique tourne en combustion, dans des conditions de faible charge, le travail fourni par le piston ne suffit pas à vaincre les frottements de la segmentation en graphite et des trois autres pistons. Ainsi le moteur thermique reste aussi entraîné en rotation, même en combustion [1].

Dans le but d'avoir une combustion propre et éviter l'encrassement des hublots, nous avons opté pour le méthane (CH₄) comme carburant.

Ce moteur a été utilisé dans de multiples études concernant le processus de la combustion ainsi que les effets aérodynamiques dans la chambre de combustion. Différents diagnostics optiques ont été mis en place pour la réalisation de ces travaux. Par exemple, la tomographie par diffusion de Mie défocalisée a été développée pour étudier la tailles des gouttelettes [2], alors que la vélocimétrie par imagerie de particule (PIV) a été exploitée pour caractériser les effets de l'aérodynamique interne sur la structure de flamme [3, 4]. La technique de tomographie Laser et la visualisation directe de la chimiluminescence de la combustion ont été appliquées aussi sur ce moteur [1] afin de mieux cerner certains aspects de la combustion dans les moteurs.

Les caractéristiques spécifiques à ce moteur sont listées dans le tableau 1.1. Plus de détails peuvent être trouvés dans le travail de Pajot [1].

| | |
|---------------------|---------------------|
| Nombre de cylindres | 1 |
| Course | 85 mm |
| Alésage | 88 mm |
| Cylindrée | 500 cm ³ |
| Taux de compression | 9.5 |
| Régime | 1000 tr/mn |
| Nombre de soupapes | 4 |
| Avance à l'allumage | 20° avant PMH |
| Carburant | Méthane |

Tableau 1.1. Spécifications du moteur à accès optiques

1.1.2. Synchronisation des acquisitions

La synchronisation de la pression cylindre et de la caméra, a été accomplie à l'aide d'un système à base de carte compteur sur PC [1]. Cette synchronisation est effectuée à partir du codeur optique, ayant une résolution de 0.1 degrés vilebrequin.

Les acquisitions des spectres d'absorption ont été synchronisées avec celles de la pression cylindre. Cette tâche est dévouée à une carte électronique dont la réalisation et les caractéristiques sont détaillées dans l'Annexe 3.1. Elle permet l'acquisition du cycle de pression correspondant à chaque spectre acquis.

1.2. Détection de NO dans la chambre de combustion

Les conditions thermodynamiques très difficiles (température et pression), ainsi que les inhomogénéités du mélange dans la chambre de combustion, ont toujours limité l'application des mesures optiques in-situ sur les moteurs à combustion interne. La

spectroscopie d'absorption UV est, elle aussi, affectée par ces limitations. La principale difficulté lorsqu'une telle technique est utilisée repose sur le fait que l'absorption continue de la lumière par les molécules de CO₂ et de H₂O chaudes, qui se trouvent abondantes dans les gaz brûlés, interfèrent avec les bandes d'absorption γ de NO dans la région 210 – 230 nm (§ 3.3. du chapitre 1.3.). Cette absorption continue est tellement intense qu'elle peut masquer la totalité de l'absorption de NO. Par conséquent, deux questions pertinentes s'imposent : sous quelles conditions les bandes γ de NO peuvent être détectées et est-ce que ces bandes sont détectables durant la combustion ?

Une seconde difficulté d'une importance non moindre, liée à la quantification des mesures d'absorption, est due à la dépendance temporelle de la longueur du chemin optique (à cause de la propagation du front de flamme), aux inhomogénéités dans le mélange et la température des gaz.

Afin d'étudier la capacité de la technique d'absorption à déceler les molécules de monoxyde d'azote sous les conditions d'une chambre de combustion, deux modes de fonctionnement du moteur ont été expérimentés :

- Le mode de fonctionnement classique : l'allumage est réalisé tous les cycles, à la stoechiométrie et à faible charge afin d'évaluer l'aptitude de la technique à détecter NO sous des conditions usuelles. Les niveaux d'émission de NO par ce genre de moteurs et sous ces conditions sont, en effet, très faibles à cause des températures très basses des gaz brûlés. Ces essais ont été réalisés avec et sans addition de NO à l'admission.
- Le mode de fonctionnement dit 1/n : il consiste à allumer uniquement un seul cycle sur n dans l'objectif d'évacuer les gaz brûlés pendant les cycles non allumés, ce qui permet aux gaz frais d'être beaucoup moins dilués, impliquant une température de combustion beaucoup plus élevée. Ce mode permettra de déterminer la quantité minimale de NO (produite par la combustion) indispensable pour être détectée en présence de molécules absorbant la lumière en large bandes (i. e. CO₂, H₂O et O₂).

Tous les essais ont été réalisés avec des mélanges stoechiométriques et un régime de 1000 tr/mn. Les données présentées dans ce chapitre sont moyennées sur 100 cycles pour les essais avec allumage continu et sur 10 cycles pour les essais avec le mode d'allumage 1/n.

1.2.1. Mesures d'absorption sans addition de NO

Comme le montre la figure 1.3., les résultats du premier mode (allumage 1/1), sans addition de NO, sont complètement dominés par une absorption continue. La lumière de la lampe à Deutérium est absorbée sur l'intégralité de l'intervalle 200 – 230 nm. Aucune absorption par NO n'est détectée pour des positions d'angle vilebrequin comprises entre 30° avant PMH (point mort haut) et 110° après PMH, i. e. durant la combustion, à cause du faible niveau de production de NO par la combustion. La fraction molaire moyenne de monoxyde d'azote mesurée à l'échappement, en utilisant l'analyseur par chimiluminescence, avoisine, en effet, les 300 ppm.

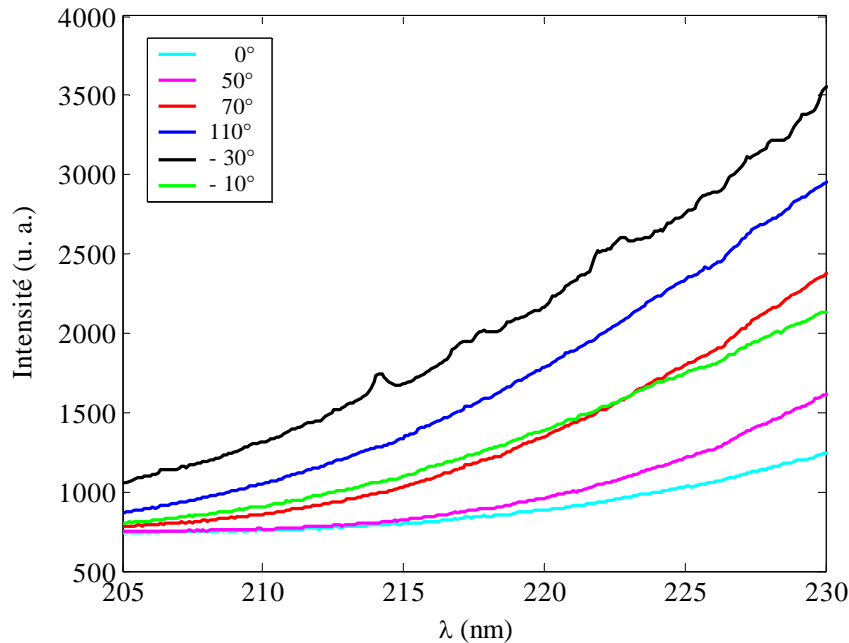


Figure 1.3. Evolution de l'intensité de la lumière transmise en fonction des longueurs d'onde, à différents degrés vilebrequin. Chaque signal est la moyenne 100 signaux instantanés consécutifs. Aucune addition de NO.

La forte absorption continue est générée par quelques molécules se trouvant en plus forte densité que NO dans les produits de la combustion. Selon les travaux trouvés dans la littérature, cette absorption est attribuée au dioxyde de carbone, à la vapeur d'eau et à l'oxygène. En effet, dans des conditions de hautes températures (typiquement supérieures à 1500 K), les sections efficaces d'absorption de ces trois espèces augmentent fortement à partir de 250 nm (vers les faibles longueurs d'ondes) [5, 6, 7, 8, 9, 10]. Hildenbrand et Schulz [11] ont mesuré la section efficace d'absorption des gaz brûlés d'un moteur optique et ont confirmé, par comparaison entre les transmittances calculée et mesurée, que le CO₂ chaud est la molécule absorbante principale (l'absorption par H₂O et O₂ apparaissent négligeables).

Dans le travail présent, l'absorption continue due à O₂ n'est pas prise en compte car la combustion se déroule sous des conditions stœchiométriques (d'où de très faibles concentrations d'oxygène dans les gaz brûlés). C'est aussi le cas de la molécule de H₂O, puisque ses sections efficaces d'absorption sont 5 à 200 fois plus faibles que celles de CO₂ (figures 3.12 et 3.13 du chapitre 1.3.) dans les domaines de température et de longueurs d'onde qui nous intéressent (1500K – 2000 K ; 210 nm – 230 nm). De plus, la contribution du front de flamme dans une telle absorption, à travers les hydrocarbures aromatiques polycycliques, apparaît très négligeable comme l'ont démontré Hildenbrand et al. [11].

Afin de valider l'hypothèse de l'absorption continue par CO₂ dans le cas présent, une estimation de la température moyenne des gaz brûlés a été réalisée à l'aide du modèle de température de flamme adiabatique [12]. Ce calcul nécessite la connaissance du taux des gaz résiduels correspondant aux caractéristiques du moteur utilisé et ses conditions de fonctionnement. Une estimation de ce taux a pu être calculée à partir des données présentées dans une étude récente réalisée par Giansetti et al. [13], (obtenues pour un moteur de mêmes caractéristiques). Le résultat donne une valeur avoisinant les 30% (en masse) de résiduels.

Ainsi, une valeur autour de 1700 K a été trouvée comme température moyenne maximale dans le cylindre. Cette valeur relativement basse peut être expliquée par l'échange de chaleur excessif à travers les parois du moteur, mais principalement à travers la rehausse du piston (permettant un échange direct de la chaleur des gaz se trouvant à l'intérieur du cylindre avec l'air ambiant).

Afin d'étudier le comportement de l'absorption continue avec l'évolution du cycle moteur, le signal transmis à 226,3 nm (pic d'absorption sur la bande $\gamma(0,0)$), obtenu à partir des résultats de la figure 1.3., est représenté sur la figure 1.4. Quelques commentaires sont proposés, par la suite, pour mieux comprendre les mesures réalisées.

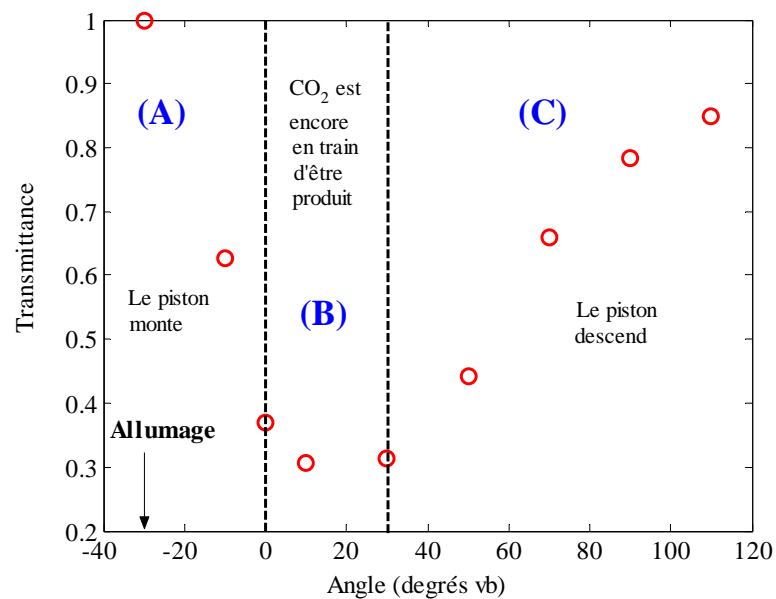


Figure 1.4. Transmittance moyenne à 226.3 nm en fonction de l'angle vilebrequin. Les données de cette figure sont prises à partir de celles de la figure 1.3. Chaque point est la moyenne sur 100 points instantanés et consécutifs. Aucune addition de NO.

A partir de la figure 1.4. on peut distinguer trois zones. Sur la première (A), la transmittance décroît car la concentration de CO_2 augmente pendant que le front de flamme progresse dans le cylindre et que le volume de ce dernier devient plus petit. Entre le point mort haut et 30° après PMH (région B), l'absorption continue à augmenter car le CO_2 continue à être produit par la combustion et la longueur du chemin optique d'absorption continue à augmenter (le diamètre de la flamme augmente). Ces deux phénomènes compensent l'expansion du volume du cylindre, qui conduit à une baisse de la concentration du CO_2 . Ainsi, un minimum de transmittance (correspondant à un maximum d'absorption) est observé autour de 20° après PMH. Dans la phase finale (région C), l'absorption décroît en même temps que la concentration en CO_2 décroît (le piston descend et le volume du cylindre est en expansion).

Pour vérifier ce qui vient d'être avancé, des visualisations directes de flamme ont été réalisées. La même caméra intensifiée ayant servi à l'acquisition des spectres, a été utilisée pour ces essais, avec un temps d'ouverture de l'intensificateur de $100 \mu\text{s}$ (0.6° vb). Les images ont été enregistrées à travers la tête du piston en quartz et le miroir incliné de 45° . Cinq

images instantanées de flamme, enregistrées de 25° avant PMH à 70° après PMH sont présentées sur la figure 1.5.

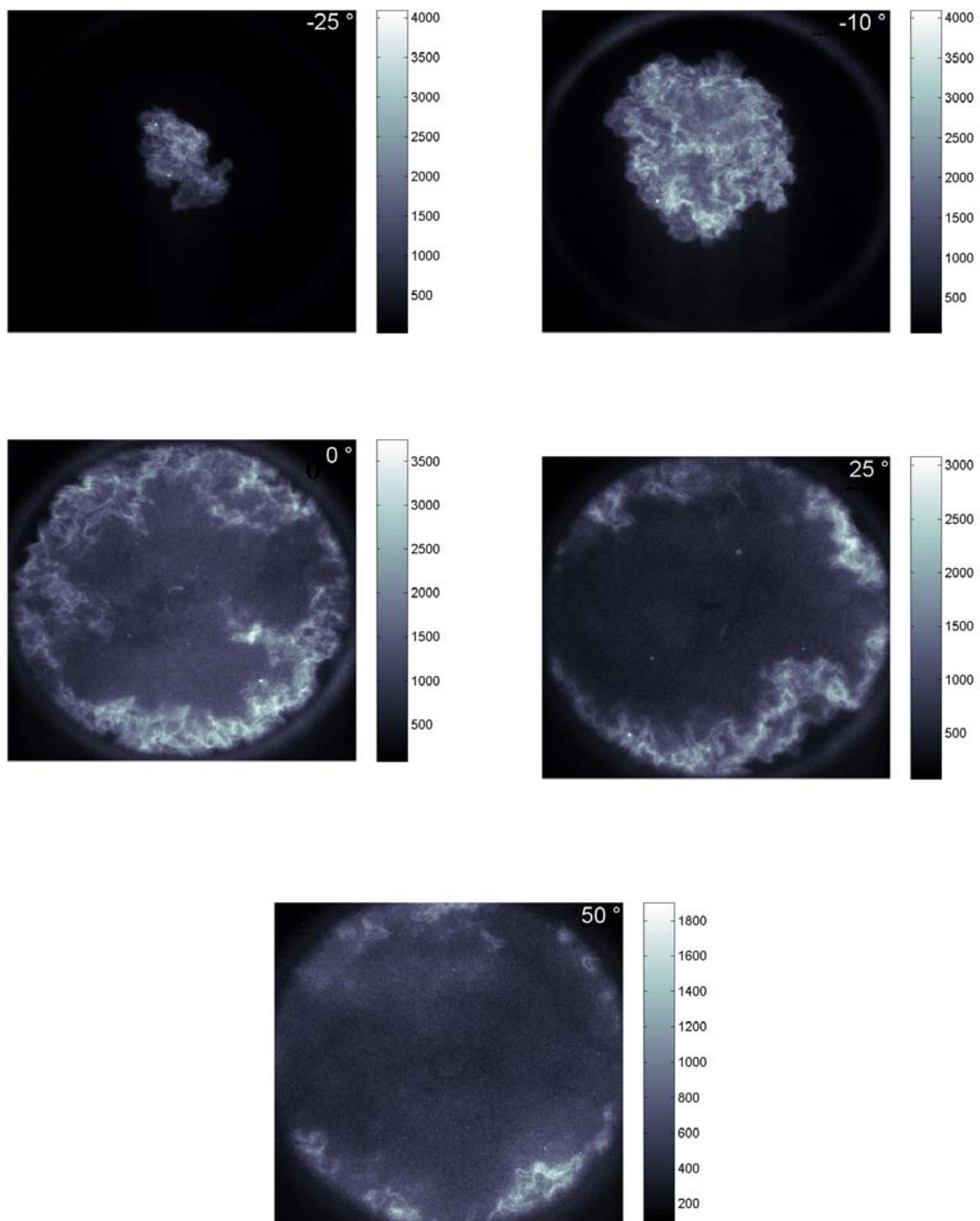


Figure 1.5. Visualisations directes de flamme, pour des positions de l'angle vilebrequin entre 25° avant PMH et 50° après PMH. Temps d'ouverture de l'intensificateur : 100 μ s, mélange méthane/air à la stœchiométrie, régime : 1000 tr/mn, allumage : 30° avant PMH.

Ces images montrent clairement que le chemin optique d'absorption est bien en progression et que la combustion n'est pas encore terminée entre le point mort haut et 20°

après PMH, résultant en une période supplémentaire d'absorption continue. Un calcul moyen, basé sur ces images, montre une augmentation de 27% du chemin optique entre ces positions d'angle.

En conclusion, la technique d'absorption directe s'avère difficilement utilisable pour détecter l'absorption de la lumière par NO dans des conditions stœchiométriques et à faible charge d'un moteur optique allumé chaque cycle.

Afin de s'assurer que cela est bien dû à la quantité insuffisante de NO produite par la combustion, le mélange à l'admission a été dopé par du monoxyde d'azote pur.

1.2.2. Mesures d'absorption avec addition de NO

Lors de ces essais, des quantités connues de monoxyde d'azote (1000 ppm et 2000 ppm) ont été ajoutées au mélange frais, à la pipe d'admission. L'addition de NO à un mélange réactif pourrait nous aider à déterminer la limite du taux d'absorption décelable dans les conditions de la chambre de combustion.

1.2.2.1. Calcul de la masse de NO rajoutée dans la chambre de combustion

La masse de NO rajoutée à l'admission a été déterminée en connaissant la composition de la bouteille de NO utilisée, les débits massiques de l'air et du carburant, ainsi que le taux des résiduels. En effet, si la bouteille utilisée est composée de NO et de N₂ et si on note par X la fraction molaire de NO voulue dans la chambre, on peut écrire :

$$X = \frac{n_{NO}}{n_{NO} + n_{air} + n_c + n_r + n_{N_2}} \quad 1.1.$$

Où n_{NO} , n_{air} , n_c , n_r et n_{N_2} représentent respectivement les nombres de moles de NO (provenant de la bouteille), de l'air, du carburant, des résiduels et de N₂ (provenant de la bouteille).

Sachant que la fraction molaire de NO dans la bouteille est X^0 , on a :

$$n_{N_2} = \frac{1 - X^0}{X^0} n_{NO} \quad 1.2.$$

Les deux équations 1.1. et 1.2. permettent de déduire le débit massique nécessaire de NO pour avoir une fraction molaire X dans la chambre de combustion :

$$m_{NO} = \frac{X}{1 - \frac{X}{X^0}} M_{NO} \left(\frac{m_{air}}{M_{air}} + \frac{m_c}{M_c} + \frac{m_r}{M_r} \right) \quad 1.3.$$

Par ailleurs, la masse de N₂ rajoutée dans la chambre de combustion, simultanément avec le monoxyde d'azote, s'exprime quant à elle comme suit :

$$m_{N_2} = \frac{1 - X^0}{X^0} \frac{M_{N_2}}{M_{NO}} m_{NO} \quad 1.4.$$

Le débit massique de la bouteille ($\text{NO} + \text{N}_2$) est finalement la somme des deux débits de NO et de N_2 . Dans le cas où la bouteille est seulement constituée de NO pur ($X^0 = 1$), le débit totale de la bouteille correspond bien au débit seul de NO.

1.2.2.2. Comportement du NO rajouté pendant la combustion

Les précédents travaux [14, 15, 16, 17] ont montré que, malheureusement, l'ensemencement de NO peut perturber les caractéristiques de la flamme. En effet, l'interaction de cette molécule avec le processus de la combustion mène à une réduction de la concentration de NO comme conséquence des réactions de re-combustion de NO [18].

Afin d'évaluer l'importance de ce phénomène dans le cas de cette étude, les fractions molaires de NO ont été mesurées à l'échappement (à l'aide d'une baie d'analyse), dans les deux cas : moteur entraîné électriquement (pas de combustion) et moteur en combustion. Les résultats présentés sur la figure 1.6. montrent que plus le mélange réactif estensemencé avec du monoxyde d'azote, plus le taux de réduction de NO est important. Cette réduction atteint, respectivement, 5 et 15% lorsque 1000 et 2000 ppm de NO sont admis dans la chambre de combustion. Une baisse insignifiante ($\sim 1\%$) de la pression maximale moyenne a été observée pour ces deux cas par rapport à une combustion sans addition de NO (i. e. la combustion n'est pas considérablement altérée par l'addition de NO jusqu'à 2000 ppm). La valeur négative sur la figure 1.6. est simplement due au fait que la quantité de NO produite par la combustion en ce point (~ 40 ppm) est supérieure à la quantité réduite (27 ppm) par recombustion.

Ces résultats sont en accord avec la littérature : Schulz et al. [14] ont remarqué que 10% de réduction est obtenue lorsque 1500 ppm de NO est ajoutée dans la chambre de combustion d'un moteur optique alimentée avec du méthane et fonctionnant à mélange pauvre ($\phi = 0.9$).

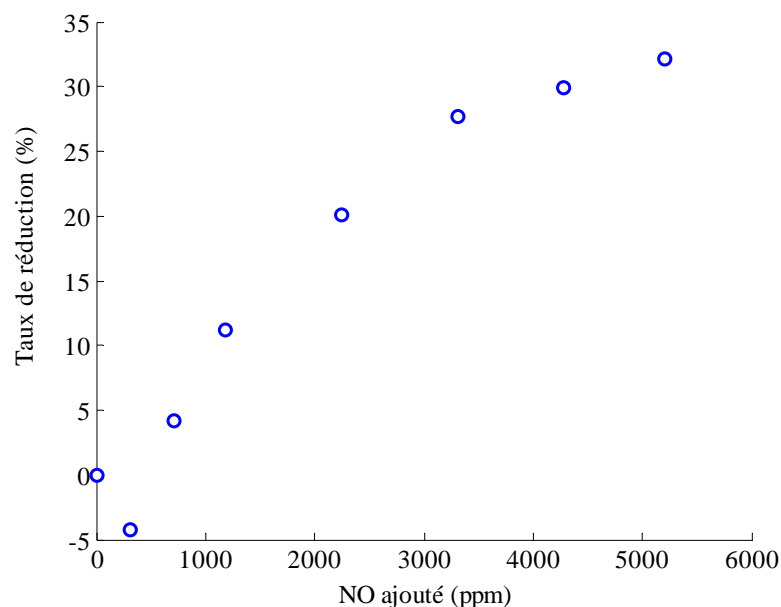


Figure 1.6. Taux de réduction de NO, mesuré à l'échappement (en utilisant un analyseur à chimiluminescence), en fonction de la quantité de monoxyde d'azote ajoutée.

Il est aussi important de noter que l'instabilité chimique NO/O₂ (qui forme NO₂ au détriment de NO via la réaction d'oxydation $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$) ne modifie pas considérablement la quantité de NO prévue à être admise dans de la chambre de combustion, grâce au faible temps de séjour de la charge admise dans la pipe d'admission (85 ms) [19]. En outre, Williams et Fleming [20] ont rapporté que le NO₂, ainsi formé, se retransforme instantanément en NO sous les conditions thermodynamiques de la combustion (pression et température).

1.2.2.3. Résultats et discussion

Les résultats des mesures par spectroscopie d'absorption, présentés sur la figure 1.7., montrent la transmittance relative (lumière transmise comparée au spectre continu) enregistrée au point mort haut, pour les essais moteur avec addition de NO, respectivement avec et sans combustion. En utilisant une simple extrapolation linéaire des données présentées sur la figure 1.7.(a), on peut conclure qu'une quantité de 500 ppm (10% d'absorption) serait nécessaire pour détecter l'absorption de NO en présence de spectres continus. Cette technique d'absorption serait, ainsi, capable de détecter le monoxyde d'azote, même si une forte absorption continue provoquée par le CO₂ chaud interfère avec le spectre d'absorption de NO.

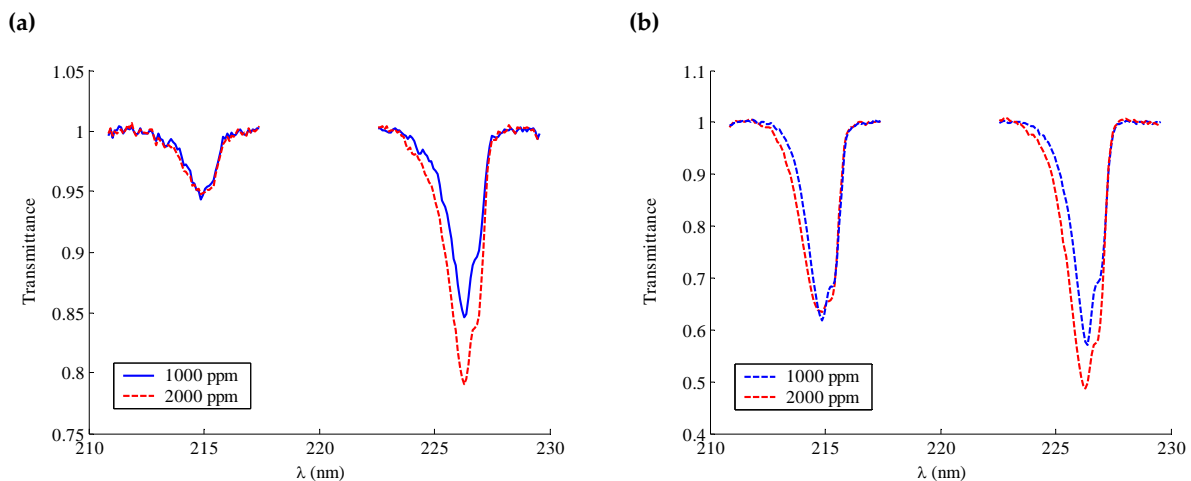


Figure 1.7. (a) : Transmittances moyennes (sur 100) sur les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO, acquis au point mort haut. Tous les cycles sont allumés (mode 1/1).
 (b) : Transmittances moyennes (sur 100) sur les bande $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO, acquis au point mort haut. Le moteur est entraîné (sans combustion).

Néanmoins, ces résultats mettent en avant un problème majeur provoqué par la variation de l'indice de réfraction dans le cylindre. En effet, malgré qu'une visualisation de l'image de la section du faisceau montre l'immobilité de ce dernier, la disproportion des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$, clairement vue sur la figure 1.7., ne peut être expliquée que par la déviation du faisceau, dont l'effet se voit plus sur la bande $\gamma(1,0)$ que sur $\gamma(0,0)$. Ce phénomène est aussi bien présent quand le moteur est en combustion que lorsqu'il est entraîné, ce qui exclut d'avancer la conséquence d'une absorption en large bande.

1.2.3. Essais avec allumage d'un cycle sur n

Beaucoup plus de NO naturel peut être produit par la combustion avec un mode d'allumage en $1/n$. Cette opération consiste à allumer seulement un cycle sur n . Ainsi, les cycles non-allumés permettent aux gaz résiduels d'être complètement évacués du cylindre. Par conséquent, la température des gaz brûlés du cycle avec combustion suivant le dernier cycle sans combustion, devient élevée (absence d'effet de dilution), ce qui favorise la formation du monoxyde d'azote.

Les spectres d'absorption de NO, enregistrés pendant les cycles non-allumés ont été utilisés pour déterminer le nombre nécessaire de cycles sans combustion permettant d'évacuer la totalité des gaz résiduels. Les résultats présentés sur la figure 1.8. montrent que 93% des molécules de NO sont évacués à la fin du sixième cycle après l'allumage, et complètement évacués à la fin du 9^{ème}.

Pour étendre cette conclusion aux résiduels, cela suppose que les gaz résiduels sont uniformément distribués dans la chambre de combustion. Le paramètre n a ainsi été fixé à 10. Ce résultat est en accord avec celui trouvé dans le travail de Baritaud [21].

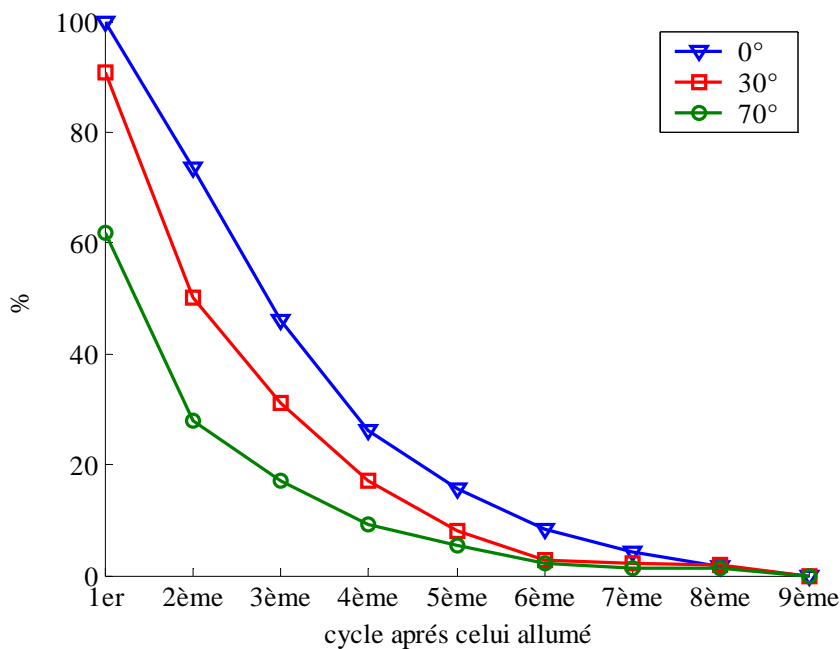


Figure 1.8. Evolution du pourcentage de NO résiduel dans la chambre de combustion en fonction du nombre de cycles non-allumés. Ces valeurs sont calculées par rapport à la quantité s'y trouvant au 1^{er} cycle après combustion, au PMH. Elles sont moyennées sur 100 cycles. Le moteur est allumé 1 cycle sur 10. $\phi = 1$, $N = 1000$ tr/mn, allumage : 30° avant PMH.

Durant ces essais, on n'a pas ajouté de NO à la pipe d'admission, puisque ces molécules sont produites en quantité suffisante par la combustion pour fournir des bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ distinctes durant les cycles non-allumés et même pendant les cycles allumés.

Comme on peut clairement le voir sur la figure 1.9., l'absorption continue prédomine les mesures effectuées sur les cycles allumés, comme dans le cas des essais à allumage continu. Malgré ça, les bandes d'absorption de NO apparaissent à partir de 50° après PMH, tandis que l'absorption continue devient moins importante. Un changement dans le comportement

du spectre est alors observé. Considérant que le processus de la combustion prend fin à partir de 10° après PMH, ce changement peut seulement être attribué à la baisse de la section efficace d'absorption de CO_2 lorsque la température des gaz dans le cylindre chute.

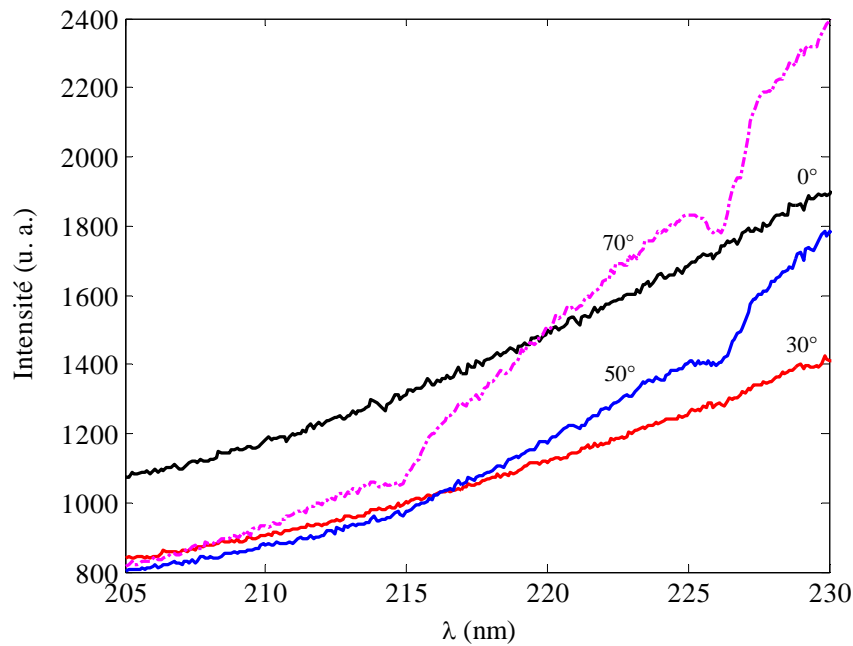


Figure 1.9. Intensités moyennes, acquises à différentes positions d'angle vilebrequin pendant les cycles allumés du mode 1/n. $\Phi = 1$, régime = 1000 tr/mn, allumage : 30° avant PMH.

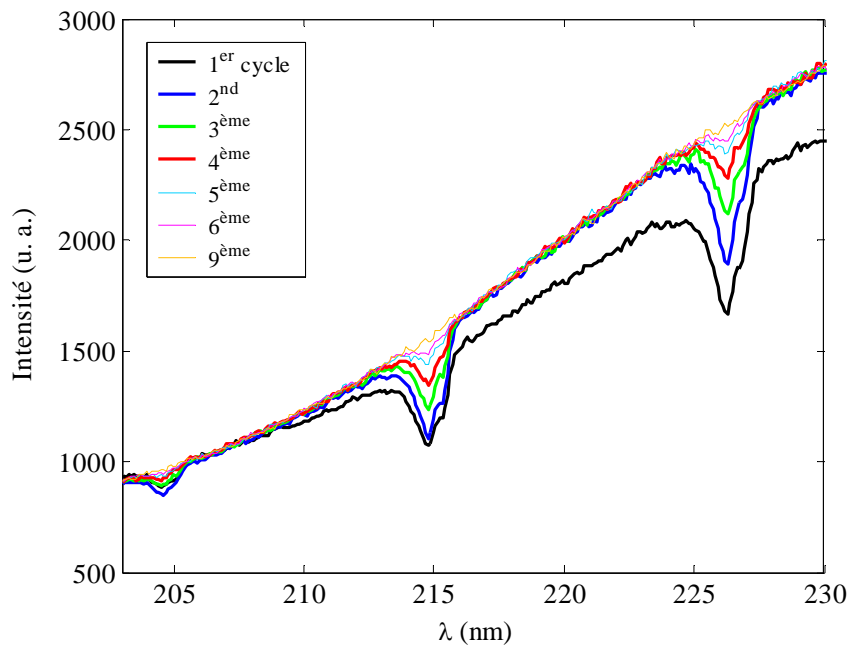


Figure 1.10. Intensités moyennes, acquises au PMH pendant les cycles non-allumés du mode 1/n. $\phi = 1$, régime = 1000 tr/mn, allumage : 30° avant PMH.

Les bandes d'absorption γ de NO deviennent plus visibles lorsque les acquisitions sont réalisées sur les cycles non-allumés. Le front de flamme est absent et la température des produits de la combustion est plus faible. Cependant, comme le montre la figure 1.10., un continuum d'absorption persiste durant le premier cycle non-allumé, mais disparaît à partir du second. On peut expliquer cette observation par la très haute température des gaz brûlés issus de la combustion des gaz frais du cycle allumé, à partir d'un taux de résiduels à quasiment 0%. Cette température reste suffisamment élevée pendant le cycle non-allumé suivant, malgré l'important taux d'échange de chaleur obtenu avec un tel moteur optique.

En assumant un mélange homogène des gaz brûlés, la disparition de l'absorption continue est plutôt due à une chute dans la température des produits de la combustion (inférieure à 1500 K, qui est la limite pour l'absorption de la lumière par le CO₂, comme l'ont démontré Joutsenoja et al. [6] et Generalov et al. [9]), qu'à une baisse de la concentration de CO₂.

1.3. Conclusions

Dans ce chapitre, l'application de la technique de spectroscopie d'absorption directe UV pour détecter les molécules de monoxyde d'azote à l'intérieur de la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé, à accès optiques, a été mise à épreuve.

L'étude, ainsi menée, montre que, sous certaines conditions de fonctionnement du moteur, la technique d'absorption en question est capable de détecter les molécules de NO dans un environnement de température et pression très difficile. Les modes d'allumage continu et en 1/n ont été testés afin d'étudier les limites de cette technique.

Dans des conditions de faible charge, avec un mélange stoechiométrique, les bandes d'absorption de NO ($\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$) ne peuvent pas être détectées durant la phase de combustion à cause du très faible niveau de NO émis par la combustion. Ainsi, doper les gaz frais avec des quantités connues de NO pur a été un moyen intéressant pour déterminer les limites de détection de cette technique. Malgré l'absorption continue, essentiellement due au CO₂ et au H₂O chauds, les bandes d'absorption γ de NO apparaissent clairement avec 1000 ppm et 2000 ppm de NO ajoutés, donnant lieu à 15% et 21% d'absorption, respectivement. L'addition de ces quantités de NO dans le cylindre, ne perturbe pas trop la combustion (via les réactions de re-combustion de NO et ses effets de dilution). Ces réactions de re-combustion entraînent une réduction de la quantité admise de NO, qui a pu être quantifiée grâce aux mesures à la baie d'analyses des gaz d'échappement pour un fonctionnement avec et sans addition de NO (5 et 15% pour, respectivement, 1000 et 2000 ppm de NO admises). Cette opération peut, évidemment, être évitée si la combustion fournit une quantité suffisante en NO.

Une série d'essais avec le mode 1/n a été réalisée, dans le but d'avoir une température de flamme plus élevée, et par conséquent plus d'émission de NO par la combustion. Malgré l'absorption continue, observée durant les cycles allumés, les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ apparaissent à partir de 50° après PMH. Pendant le premier cycle non-allumé, l'absorption continue persiste (au PMH) mais disparaît au deuxième cycle sans combustion.

En conclusion, cette technique ne peut être exploitée pour des mesures quantitatives dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé que si une quantité minimale de 500 ppm de NO est produite par la combustion et que certaines approximations, concernant le mélange et l'évolution temporelle du chemin optique d'absorption, sont adoptées.

Dans le chapitre suivant, le moteur fonctionnera dans des conditions plus difficiles (forte charge) afin de garantir une bonne détection de NO dans la chambre de combustion et permettre une tentative de quantification de la production de cette molécule pendant le cycle moteur.

Références

- [1] Pajot O. Etude expérimentale de l'influence de l'aérodynamique sur le comportement et la structure du front de flamme dans les conditions d'un moteur à allumage commandé. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2000.
- [2] Mounaïm-Rousselle C., Pajot O. Droplet Sizing by Mie Scattering Interferometry in S.I engine. *Particle and Particle Systems Characterization*, 16, 160 – 168, 1999.
- [3] Pajot O., Mounaïm-Rousselle C. Instantaneous flow field effects on the flame kernel in S.I. engine by simultaneous optical diagnostics. SAE papier n° 2000-01-1796, 2000.
- [4] Pajot O., Queiros-Conde D., Mounaïm-Rousselle C. New data on flame behaviour in lean burn S.I. Engine. SAE papier n° 2001-01-1956, 2001.
- [5] Jensen R. J., Guettler R. D., Lyman J. L. The ultraviolet absorption spectrum of hot carbon dioxide. *Chem. Phys. Lett.*, 277, 356 – 360, 1997.
- [6] Joutsenoja T., D'Anna A., D'Alessio A., Nazzaro M. I. Ultraviolet absorption spectra of carbon dioxide and oxygen at elevated temperatures. *Appl. Spect.*, 55, 130 – 135, 2000.
- [7] Schulz C., Jeffries J. B., Davidson D. F., Koch J. D., Wolfrum J., Hanson R. K. Impact of UV absorption by CO₂ and H₂O on NO LIF in high-pressure combustion applications. *Proc. Combust. Instit.* 29, 2735 – 2742, 2002.
- [8] Davidson DF, Chang AY, Kohse-Höinghaus K, Hanson RK. High temperature absorption coefficients of O₂, NH₃, and H₂O for broadband ArF Excimer laser radiation. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 42, 267 – 278, 1989.
- [9] Generalov N. A., Losev S. A., Maksimenko V. A. Absorption of ultraviolet radiation by strongly heated carbon dioxide gas. *Opt. Spectrosc.*, 15, 12 – 14, 1963.
- [10] Hartinger K. T., Nord S., Monkhouse P. B. Temperature and pressure dependent absorption coefficients for CO₂ and O₂ at 193 nm. *App. Phys. B*, 70, 133 – 137, 2000.
- [11] Hildenbrand F, Schulz C. Measurements and simulation of in-cylinder UV-absorption in spark ignition and diesel engines. *Appl. Phys. B* 2001;73:173 - 180.
- [12] Heywood J. B., *Internal combustion engine fundamentals*. Singapore, MacGraw Hill, 1988.
- [13] Giansetti P., Perrier C., Chamailard Y., Charlet A., Higelin P., Couet S. A Model for Residual Gas Fraction Prediction in Spark Ignition Engines. *Journal of Engines*, 111, 2272 – 2283, 2003.
- [14] Schulz C., Sick V., Meier U. E., Heinze J., Striker W. Quantification of NO A-X (0,2) laser-induced fluorescence: investigation of calibration and collisional influences in high-pressure flames. *App. Opt.*, 38, 1434 – 1443, 1999.
- [15] Cattolica R. J., Cavalowsky J. A., Mataga T. G. Laser fluorescence measurements of nitric oxide in low pressure H₂/O₂/NO flames. *Proc. Combust. Inst.*, 22, 1165 – 1173, 1988.
- [16] Reisel J. R., Laurendeau N. M. Quantitative LIF measurement and modeling of nitric

- oxide in high-pressure $C_2H_4/O_2/N_2$ flames. *Comb. Flame*, 101, 141 – 152, 1995.
- [17] Hildenbrand F., Schulz C., Sick V., Josefsson G., Magnusson I., Andersson Ö., Alden M. Laser spectroscopic investigation of flow fields and NO-formation in a realistic SI engine. SAE papier n° 980148, 1998.
- [18] Warnatz J., Maas U., Dibble R. *Combustion*. Berlin, Springer, 1997.
- [19] Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson, R. F. Jr., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, 1 – 56, 2001.
- [20] Williams B. A., Fleming J. W. Comparative species concentrations in $CH_4/O_2/Ar$ flames doped with N_2O , NO and NO_2 . *Comb. and Flame*, 98, 93 – 106, 1994.
- [21] Baritaud T. Joint Meeting of the French and Italian Sections of the Combustion Institute, Naples, 1987.

Mesures quantitatives de la concentration de NO et de la température dans la chambre de combustion

La quantification des résultats lorsqu'on utilise une technique de mesure par absorption n'est pas évidente à réaliser, à cause de deux problèmes majeurs : dépendance temporelle de la longueur du chemin optique d'absorption et inhomogénéités dans le volume de mesure.

Le premier écueil a pu être résolu grâce à une série de visualisations directes de flamme (Annexe 3.2.), nous permettant d'estimer l'évolution de la longueur du chemin optique d'absorption (pendant la phase de combustion).

Les effets des inhomogénéités de la température et des concentrations d'espèces dans la chambre de combustion ne se limitent pas aux erreurs dues à l'intégration de l'absorption le long du chemin optique (qui suppose un mélange homogène sur ce chemin), mais provoquent aussi la déviation du faisceau par rapport à sa trajectoire initiale (effet strioscopique). Par conséquent, une variation importante de l'intensité de la lumière incidente (acquises pendant des cycles sans combustion et prévue constante) est observée au cours d'un cycle moteur. Ce phénomène rend impossible la détermination expérimentale de la transmittance.

Par ailleurs, pendant la phase de combustion, un troisième phénomène empêche la détermination de la concentration de NO : l'absorption de la lumière en large bande par CO₂, H₂O et O₂, qui masque partiellement ou complètement les bandes d'absorption de NO.

Ce chapitre montre les limites de l'application de cette technique d'absorption dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé et présente les possibilités de détermination de la concentration de NO simultanément avec la température dans ce genre d'environnement.

*Toute connaissance est une réponse à une question.
Gaston Bachelard (1884 – 1962)*

S o m m a i r e

| | |
|---|-----|
| 2.1. Dispositif expérimental | 189 |
| 2.2. Intensité de la lumière acquise | 192 |
| 2.2.1. Intensité de la lumière incidente | 192 |
| 2.2.2. Intensité de la lumière transmise | 194 |
| 2.3. Etude des mesures quantitatives par absorption | 197 |
| 2.3.1. Mesures pendant la phase de compression | 197 |
| 2.3.2. Mesures pendant la phase de combustion | 205 |
| 2.3.3. Mesures après la fin de la combustion | 210 |
| 2.4. Conclusions | 212 |

2.1. Dispositif expérimental

Les expériences faisant l'objet de ce chapitre ont été réalisées en utilisant le même dispositif expérimental présenté dans le chapitre 1 de cette partie. Le moteur fonctionne à 1000 tr/mn et est alimenté par du méthane (CH_4). Les acquisitions des spectres d'absorption de NO et des pressions ont été réalisées pour trois richesses : 0.8, 0.9 et 1.0.

Comme discuté au chapitre précédent, la détection de NO dans la chambre de combustion à l'aide de cette technique d'absorption ne peut être possible que si une quantité suffisante de NO est présente dans la chambre de combustion (500 ppm au minimum). Ainsi, le moteur a été utilisé pour des conditions de forte charge (la pression d'admission a été fixée à 950 mbars et l'avance à l'allumage à 35 degrés vilebrequin), afin de produire une quantité de NO décelable. Dans un souci de qualité du signal, du monoxyde d'azote pur a été ajouté à l'admission (entre 800 et 1000 ppm), par l'intermédiaire d'un débitmètre volumique, comme dans le cas du paragraphe 1.2.2. du chapitre précédent.

Sous ces conditions, la température des gaz dans le cylindre peut atteindre des valeurs très élevée ($\sim 2000 - 3000 \text{ K}$), ainsi que la pression (35 – 40 bars). Or, le hublot du piston n'a pas été conçu pour supporter de telles contraintes. Pour cette raison, ce piston a été remplacé par un autre opaque (du même type que le transparent) [1], pouvant mieux résister à des conditions thermodynamiques aussi rudes.

Comme dans le cas des essais du chapitre précédent, l'acquisition des spectres d'absorption a été synchronisée avec celle de la pression cylindre. Or, l'objectif de cette étude est de réaliser des mesures d'absorption en fonction du temps pendant un cycle moteur, soit d'acquérir plusieurs spectres pendant un même cycle moteur. En réglant les paramètres d'acquisition de la caméra, il est possible de réaliser des acquisitions de spectres à 250 Hz, avec un temps d'ouverture maximal de l'intensificateur de 250 μs . Avec cette configuration, 30 acquisitions sont réalisées par cycle, à 1000 tr/mn, séparées de 24 μs et intégrées sur 1.5 μs chacune.

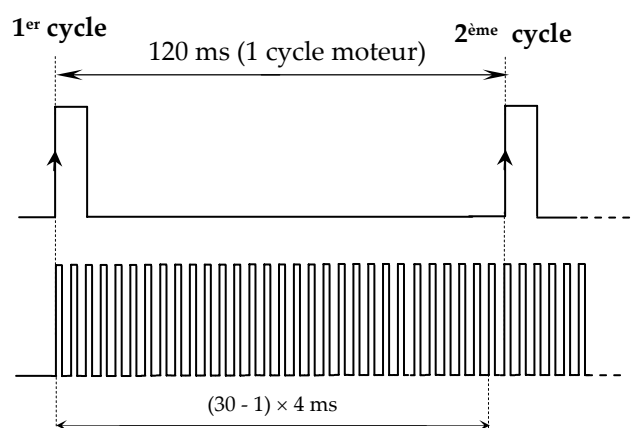


Figure 2.1. Schéma des créneaux de déclenchement de la caméra.

Cette opération a été rendue possible grâce à un générateur de fonctions programmable, permettant d'envoyer des salves (trains de pulses ou *burst*) déclenchées. Ce générateur reçoit un créneau (de début d'acquisition), correspondant à un angle vilebrequin donné, et renvoie

un train de créneaux à une fréquence de 250 Hz. Le temps d'ouverture de l'intensificateur a été fixé à 250 μ s (1.5 dv à 1000 tr/mn) permettant un niveau suffisant de l'intensité détectée par la caméra (2600 au maximum). La figure 2.1. présente le schéma des créneaux de déclenchement de la caméra.

La combustion durant 70 degrés vb environ, dans ces conditions d'expérience, il serait donc possible d'acquérir au moins trois points pendant l'évolution du front de flamme. De plus, en faisant varier l'angle du déclenchement des acquisitions il est possible d'avoir plus de points pendant la phase de combustion, mais dans ce cas, tous les points n'appartiendront plus au même cycle moteur.

Enfin, l'enregistrement des spectres d'absorption de NO a été réalisé pour trois différentes positions du faisceau à travers la chambre de combustion. Dans les trois cas d'emplacements horizontaux, présentés sur la figure 2.2., la position verticale est la même (à 5 mm de l'électrode de masse de la bougie). La 1^{ère} position correspond au centre de la chambre, la 2^{ème} est décalée du côté de l'échappement (à 13 mm de la 1^{ère}) alors que la 3^{ème} position se situe du côté des soupapes d'admission. Ces positions ont été numérotées de 1 à 3 (figure 2.2.).

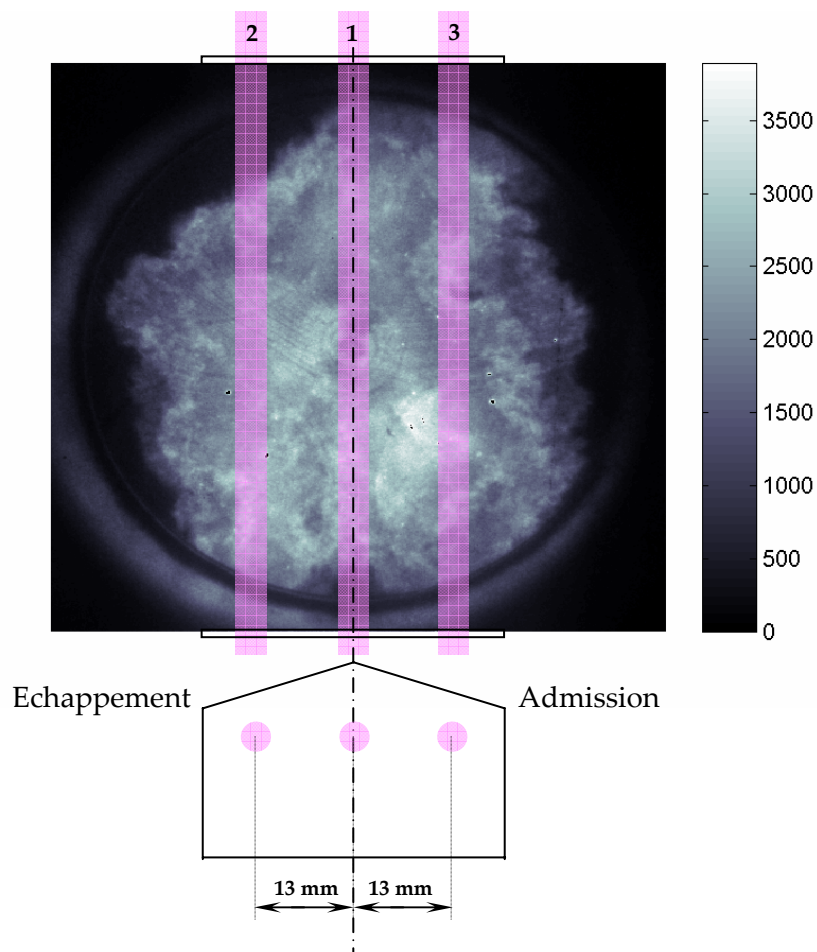


Figure 2.2. Représentation schématique des trois positions étudiées du faisceau optique. Echelle 1 : 1.

La position verticale du faisceau a été fixée lorsque le moteur est au repos, de sorte que le faisceau passe dans l'espace séparant l'électrode basse de la bougie et la tête du piston (lorsque celui-ci se trouve au PMH). Cette position permet d'acquérir un signal d'absorption pendant toute la période de la combustion. En contre-partie, elle laisse prévoir que le faisceau sera obturé (en partie du moins) par les soupapes d'admission et d'échappement. Une représentation schématique des positions théoriques du faisceau par rapport aux soupapes d'admission (figure 2.3.) et d'échappement (figure 2.4.) et par rapport à la tête du piston (figure 2.3.) le confirme.

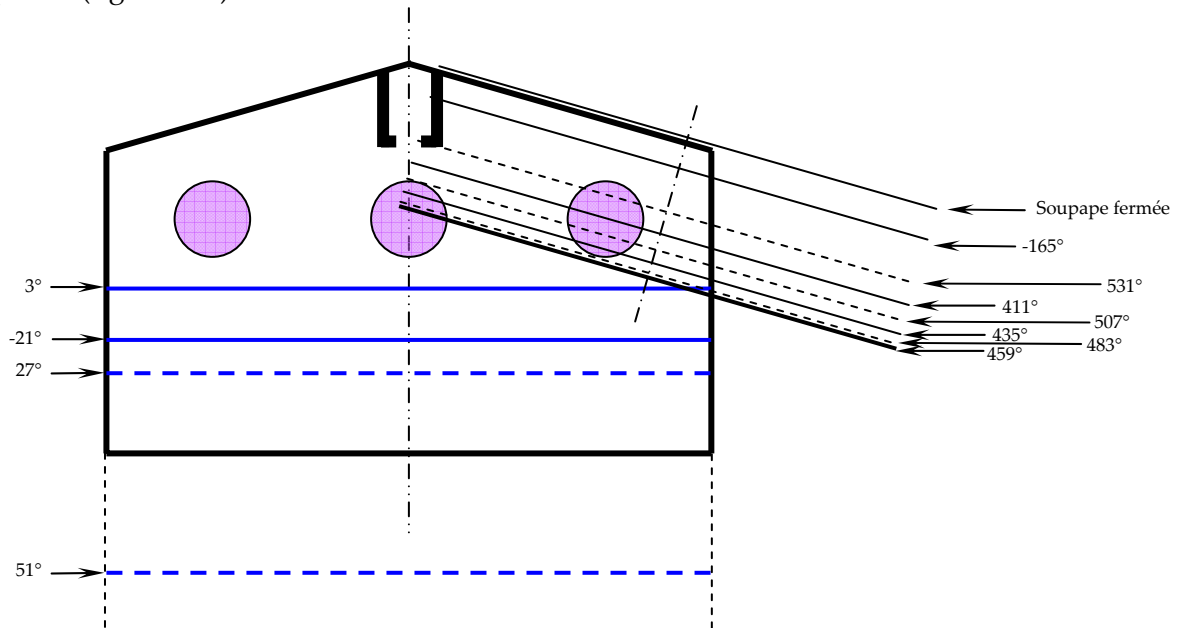


Figure 2.3. Représentation schématique des positions théoriques du faisceau optique par rapport aux soupapes d'admission et au piston aux angles vilebrequin étudiés. Vue à travers un hublot latéral. Echelle 2 : 1.

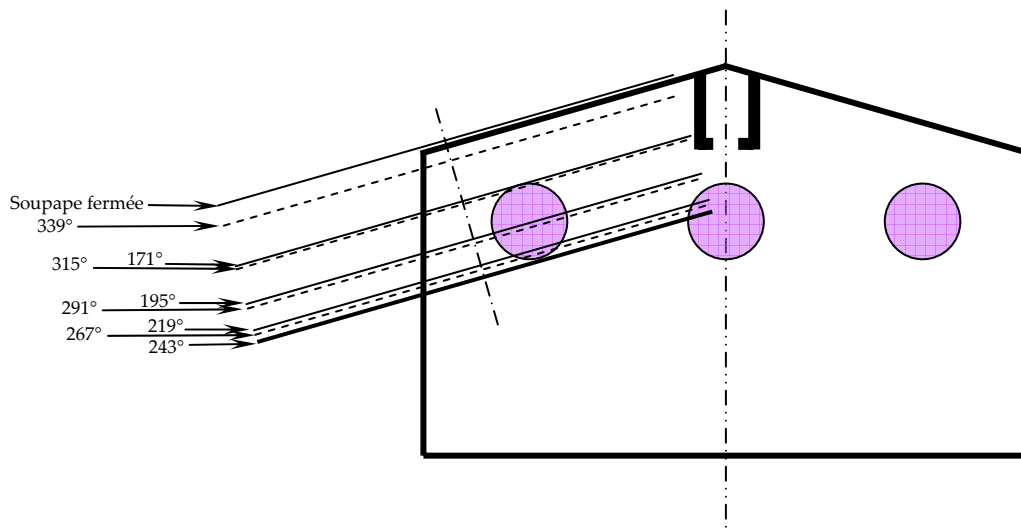


Figure 2.4. Représentation schématique des positions théoriques du faisceau optique par rapport aux soupapes d'échappement aux angles vilebrequin étudiés. Vue à travers un hublot latéral. Echelle 2 : 1.

2.2. Intensité de la lumière acquise

Avant d'aborder la quantification des mesures par absorption, le comportement de l'intensité de la lumière incidente et transmise à travers un cycle moteur a été étudié. Cette étude est d'une importance majeure car la quantification repose primordialement sur la connaissance de la transmittance mesurée. Tous les spectres et transmittances présentés dans les paragraphes qui suivent sont moyennés.

2.2.1. Intensité de la lumière incidente

L'intensité de la lumière incidente I_0 (obtenue en fonctionnant sans combustion) a été acquise, avant chaque série d'essais (une série d'essais correspond à une position donnée du faisceau), aux différents angles prévus pour les acquisitions des spectres avec combustion. Ces spectres sont présentés sur la figure 2.5. pour les trois positions du faisceau.

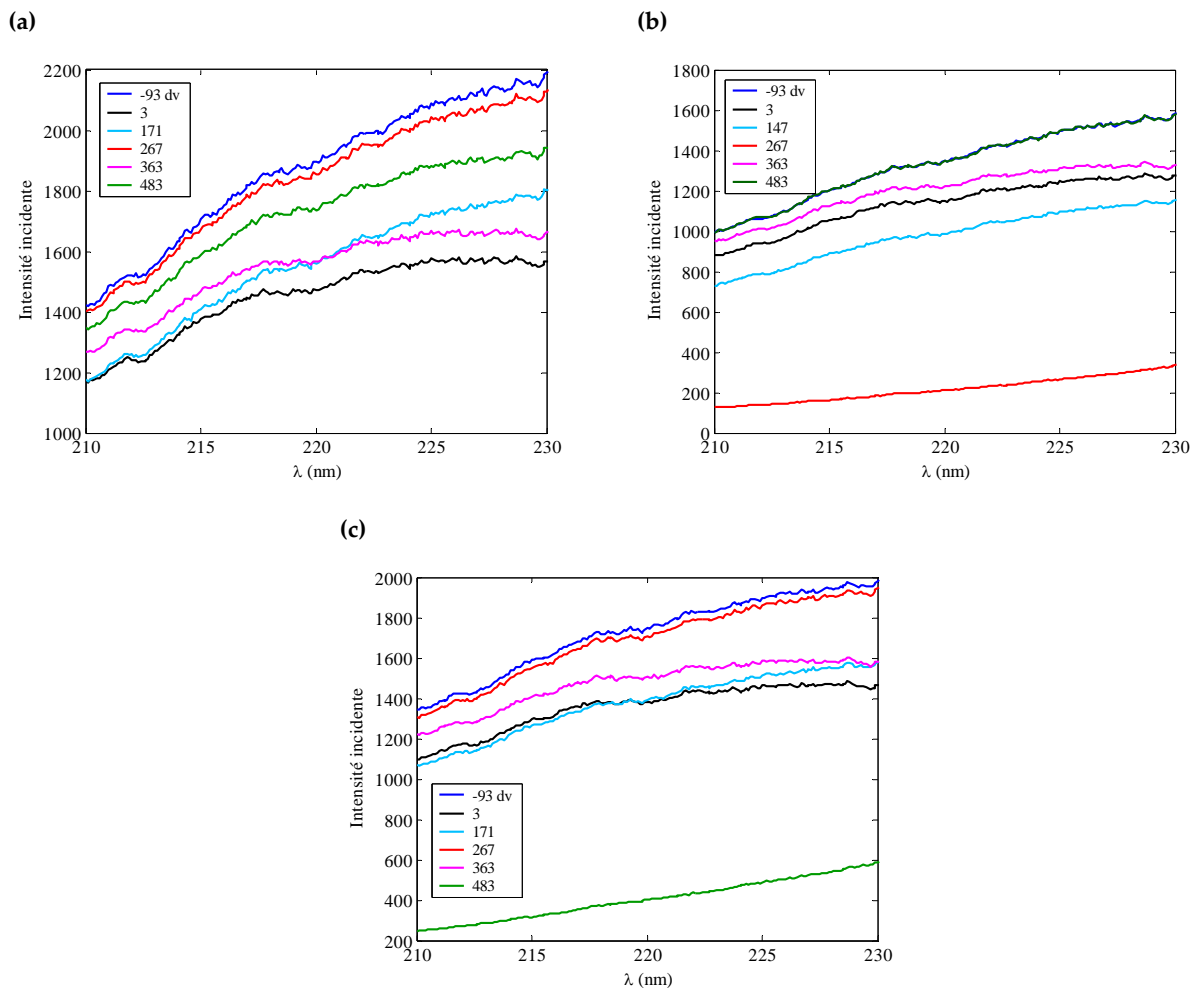


Figure 2.5. Intensité de la lumière incidente en fonction des longueurs d'onde pour différents angles vilebrequin.
 (a) : Position 1 (centrale)
 (b) : Position 2 (Echappement)
 (c) : Position 3 (Admission)

A partir de ces données, l'intensité I_0 à une longueur d'onde donnée (219.5 nm) a été étudiée en fonction de l'angle vilebrequin. La synthèse de cette évolution, présentée sur la figure 1.3., montre clairement l'effet des obstacles rencontrés par le faisceau sur son chemin. Cette figure présente, pour les trois positions d'emplacement du faisceau, cinq régions où son intensité moyenne subit des variations importantes.

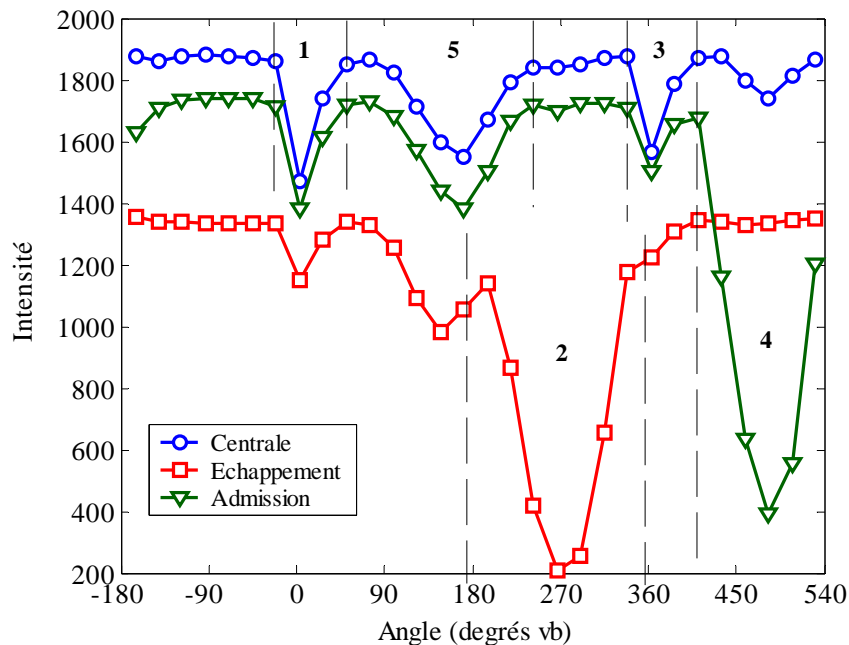


Figure 2.6. Evolution de l'intensité de la lumière incidente en fonction de l'angle vilebrequin. Chaque point est la moyenne sur 200 cycles, acquis à $\lambda = 219.5$ nm.

Quatre de ces régions sont dues à des obstacles physiques (piston et soupapes), alors que la cinquième a lieu lorsque le faisceau est en dehors de toute interaction avec des éléments mécaniques du moteur. Celle-ci ne peut être expliquée que par la déviation du faisceau, due à un effet strioscopique (*beam steering*).

2.2.1.1. Obturation par la tête du piston

Bien que le faisceau ait été positionné de telle sorte qu'il ne touche pas la tête du piston pour aucun angle vilebrequin, les vibrations du moteurs ont fait que le trajet optique soit coupé par la tête du piston lorsque le moteur est en marche. Cette obturation est constatée au PMH combustion (autour de 0° vb, entre -21° et 27°) ainsi qu'au PMH admission (autour 360° vb, entre 339° et 387°).

2.2.1.2. Obturation par les soupapes

L'emplacement du faisceau au plus haut de la chambre présente l'inconvénient d'être très voisin de la trajectoire des soupapes d'admission et d'échappement. Comme le montrent les figures 2.3. et 2.4. , les quatre soupapes coupent le trajet du faisceau optique, par le biais de leurs têtes, mais aussi de leurs tiges. Elles contribuent ainsi aux variations de l'intensité de la lumière incidente au cours du cycle moteur (entre 195° et 339° pour les soupapes

d'échappement et entre 411° et -165° pour les soupapes d'admission).

L'effet d'obturation par les soupapes devient d'autant plus important que le faisceau est placé du côté de l'admission ou de l'échappement. Dans ces cas, la perte de signal peut atteindre 85% (côté échappement) et 76% (côté admission).

2.2.1.3. Effet strioscopique

Outre la tête du piston et les soupapes, aucun autre obstacle physique ne peut se trouver sur le trajet du faisceau optique pendant un cycle moteur. Les variations observées sur l'intensité I_0 entre 75° et 243° après PMH, ne peuvent alors être expliquées que par un effet strioscopique déviant le faisceau de lumière par rapport à sa trajectoire initiale. Cet effet, provoqué par la présence de gradients de densité sur le chemin du faisceau, est d'autant plus marqué que les inhomogénéités du milieu (température et pression) traversé sont plus importantes.

Sur la figure 2.6. on peut remarquer que la variation de l'intensité due à cet effet suit le mouvement du piston. Le mouvement de ce dernier, allant du PMH vers le PMB, entraîne un accroissement du volume de la chambre, et par conséquent une intensification des inhomogénéités dans le volume de mesure. L'intensité de cet effet est, par ailleurs, accentuée avec l'ouverture des soupapes d'échappement (vers 120°) qui provoque un mouvement tourbillonnaire des gaz dans la chambre de combustion, accentuant ainsi l'inhomogénéité de la densité (due surtout à la pression dans ce cas).

Ce phénomène est aussi constaté à la fin des deux phases de compression (entre 27° et 51° et entre 387° et 411°), mais il est moins marqué que dans le cas précédent.

Il est à constater, néanmoins, que cet effet strioscopique n'apparaît qu'une seule fois par cycle (pendant la phase de détente – échappement). Son absence de la phase d'admission – compression ne peut être expliquée que par le fait que les gradients de densité sont beaucoup plus faibles.

2.2.2. Intensité de la lumière transmise

Un exemple de l'intensité de la lumière transmise est présenté sur la figure 2.7. pour les essais réalisés à la stoechiométrie, pour les trois positions du faisceau lumineux. Cette figure montre bien que les deux bandes d'absorption de NO ($\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$) restent discernables pendant la quasi-totalité du cycle moteur. L'absorption de la lumière par NO disparaît complètement uniquement pour deux angles d'acquisition (27° et 51°), lorsque le faisceau se trouve à la position centrale ou côté admission, ou pour trois angles (27° , 51° et 75°) lorsqu'il se trouve côté échappement, angles correspondant à la phase de combustion. Seulement, la disparition des bandes d'absorption de NO n'est pas nécessairement due à une température très élevée (ce qui implique une absorption en large bande par CO_2 ou H_2O très importante) car il reste possible que l'effet strioscopique soit à l'origine de ce phénomène (ce qui implique un taux d'inhomogénéité très important). Cette hypothèse sera discutée dans le paragraphe 2.3.2.

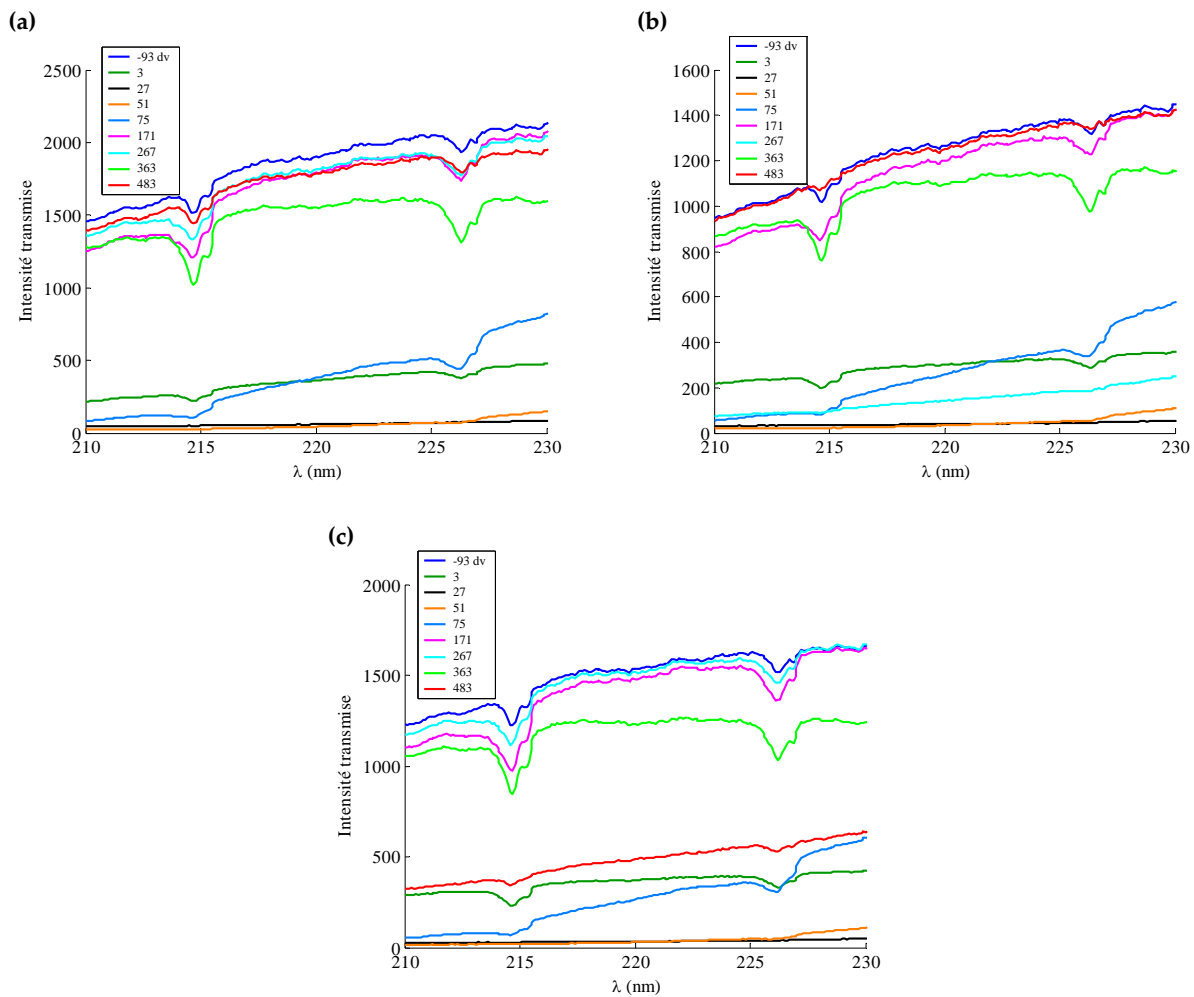


Figure 2.7. Intensité de la lumière transmise en fonction des longueurs d'onde pour différents angles vilebrequin. $\Phi = 1$. Moyenne sur 200 cycles.
 (a) : Position 1 (centrale)
 (b) : Position 2 (Echappement)
 (c) : Position 3 (Admission)

A partir des données de la figure 2.7., l'intensité transmise (acquise durant des cycles avec combustion) à la longueur d'onde 219.5 nm a été tracée sur la figure 2.8. avec l'intensité incidente (acquise durant des cycles sans combustion) à la même longueur d'onde.

Il apparaît clairement sur cette figure que, comme dans le cas sans combustion, le faisceau de lumière est contraint aux mêmes obstacles pendant les cycles moteur avec combustion. Un fonctionnement avec combustion ne change quasiment pas l'effet des obstacles mécaniques (piston et soupapes) sur l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente. Cette figure montre également, l'effet strioscopique sur l'intensité de la lumière transmise, qui est beaucoup moins marqué pendant la fin de la phase de détente – échappement (cercle 1 sur la figure 2.8.a) que dans le cas du fonctionnement sans combustion. L'intensité I_0 y est nettement inférieure à I . Ceci peut dire que les inhomogénéités sont moins importantes pendant cette partie du cycle moteur lorsqu'il y a combustion. Par contre, durant le début de cette phase (cercle 2 sur la figure 2.8.a), il est probable que l'effet strioscopique soit plus marqué, mais il se trouve masqué par l'absorption engendrée par les molécules de CO_2 , H_2O et O_2 , comme il a été noté ci-dessus.

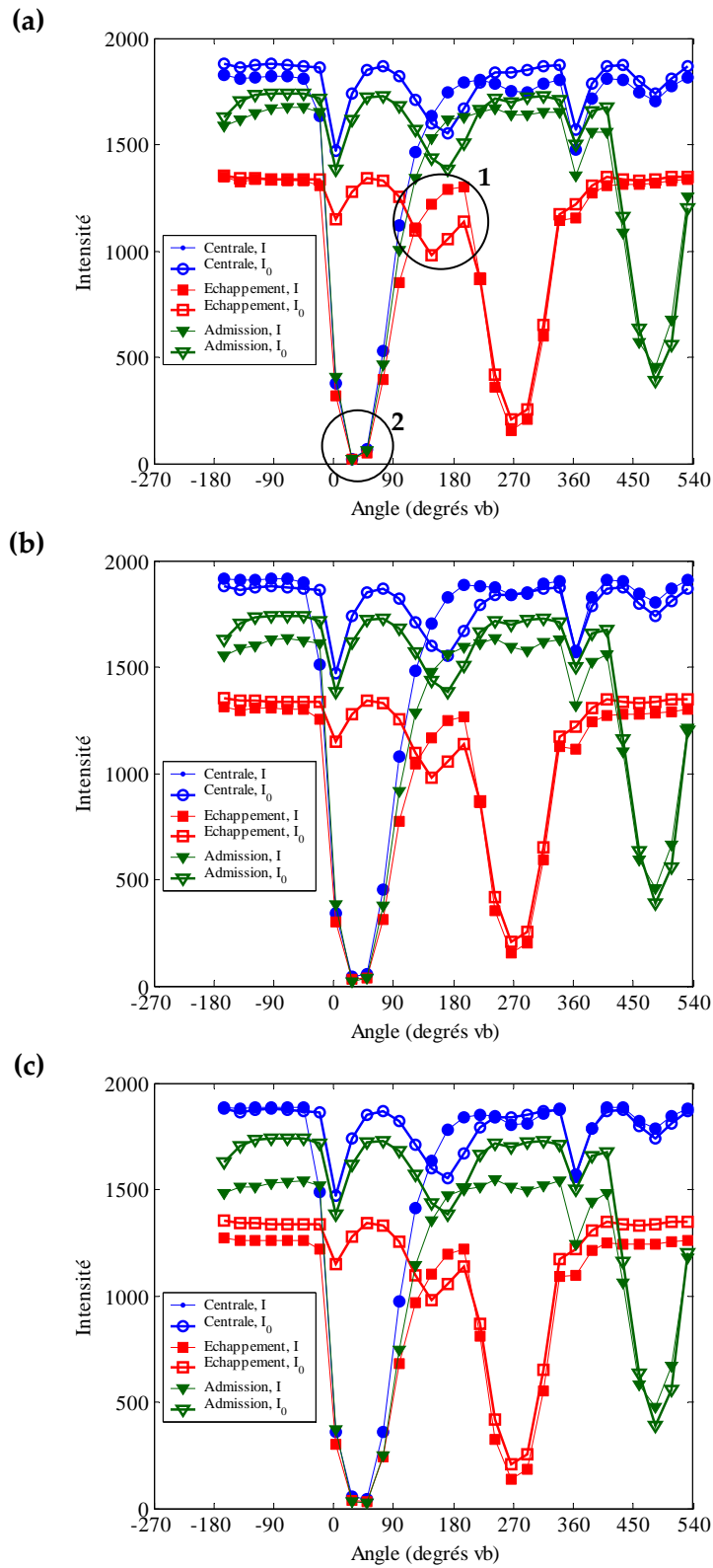


Figure 2.8. Evolution de l'intensité de la lumière incidente et transmise en fonction de l'angle vilebrequin. Acquisition à $\lambda = 219.5$ nm. Moyenne sur 200 cycles.

(a) : $\phi = 0.8$

(b) : $\phi = 0.9$

(c) : $\phi = 1.0$

2.3. Etude des mesures quantitatives par absorption

Vu les difficultés présentées par l'acquisition des intensités de la lumière incidente et transmise, l'aptitude de la technique à quantifier les mesures de transmittances a d'abord été étudiée en utilisant les spectres moyennés. A l'issue de cette étude, la possibilité d'utiliser les spectres instantanés pour le suivi temporel sera discutée.

Pour cette partie de l'étude, le cycle moteur a été divisé en trois parties : phase de compression, de combustion et reste du cycle moteur (détente – échappement – admission).

2.3.1. Mesures pendant la phase de compression

Durant cette phase (de 180° avant PMH jusqu'à 35° avant PMH, date de l'allumage), le volume de la chambre de combustion est occupé par un mélange de gaz résiduels (principalement CO₂, CO, H₂O, NO, O₂, N₂ et CH₄, provenant des cycles précédents) et de gaz frais (O₂, N₂, CH₄ et éventuellement NO). La température moyenne (spatiale) de ce mélange avoisine les 400 K en début de compression et ne dépasse pas les 900 K au moment de l'allumage. Cette température a été calculée à l'aide de la loi des gaz parfaits pour un système fermé en utilisant la pression cylindre acquise (figure 2.9.) [2]. La température en début de compression a été vérifiée en utilisant la loi des mélanges, connaissant la température des gaz frais admis et de leur composition, et des gaz à l'échappement et de leur composition (mesurée à l'aide d'une baie d'analyse) :

$$T_{moy} = \frac{\sum_i C_{p_i} T_i}{\sum_i C_{p_i}} \quad 2.1.$$

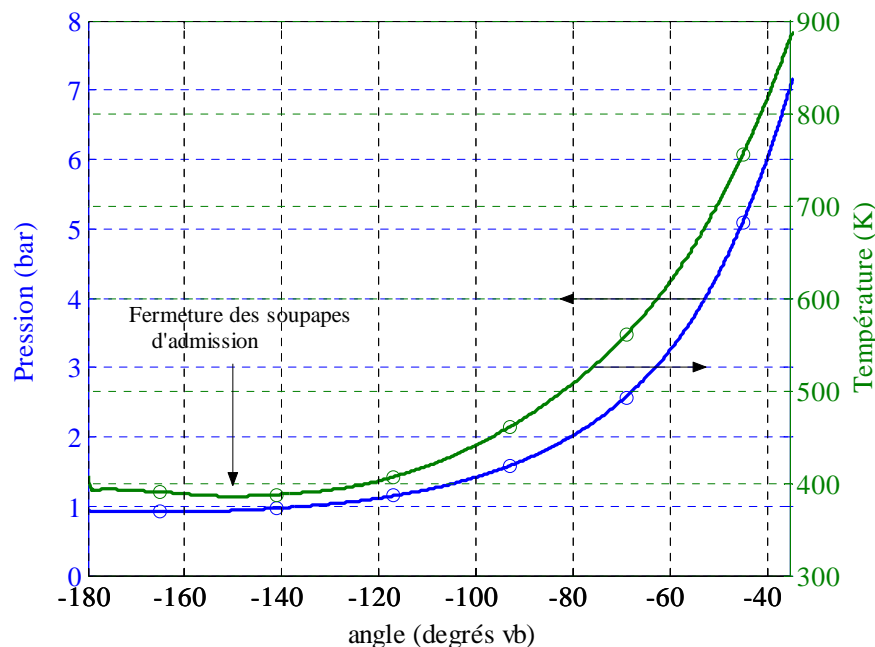


Figure 2.9. Température et pression des gaz dans le cylindre pendant la phase de compression. La température a été calculée à partir de la loi des gaz parfaits. Les points circulaires représentent les positions d'acquisition des spectres d'absorption. $x_r = 15\%$, $\phi = 1$.

Il faut noter, en outre, qu'entre 180° et 150° avant PMH, les soupapes d'admission sont

légèrement ouvertes (levée < 3 mm), on a supposé alors que l'échange de matière entre la chambre et l'extérieur durant ces 30 degrés vb est négligeable.

Le niveau de cette température (largement inférieur à 1500 K) implique qu'aucune absorption en large bande significative n'a lieu pendant la phase de compression.

Durant cette phase du cycle moteur, aucun phénomène de *beam steering* n'a été observé (figure 2.8. entre -165° et -45°). Néanmoins, dans certains cas, les intensités de la lumière incidente (I_0) et transmise (I) à des longueurs d'onde où aucune absorption n'a lieu (exemple : 219.5 nm) ne se trouvent pas superposées (figure 2.8.). Ceci est dû aux fluctuations du signal mais aussi à l'encrassement des hublots au cours des essais. Pour cette raison I_0 a été construite à partir du spectre transmis (§ 1.3.2. du chapitre 2.1.) afin de remonter à la transmittance. A partir de ces transmittances on pourrait remonter à la fraction molaire de NO et à la température moyenne (sur le chemin optique) dans le cylindre par la résolution des deux équations 3.10. et 3.11. du chapitre 2.3.

Les premiers essais sans addition de NO montrent un faible taux d'absorption par le monoxyde d'azote dans les trois cas de richesse. Un exemple de transmittances est présenté sur les figures 2.10. et 2.11., correspondant respectivement aux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$, pour la position coté admission du faisceau et les richesses 0.8, 0.9 et 1.

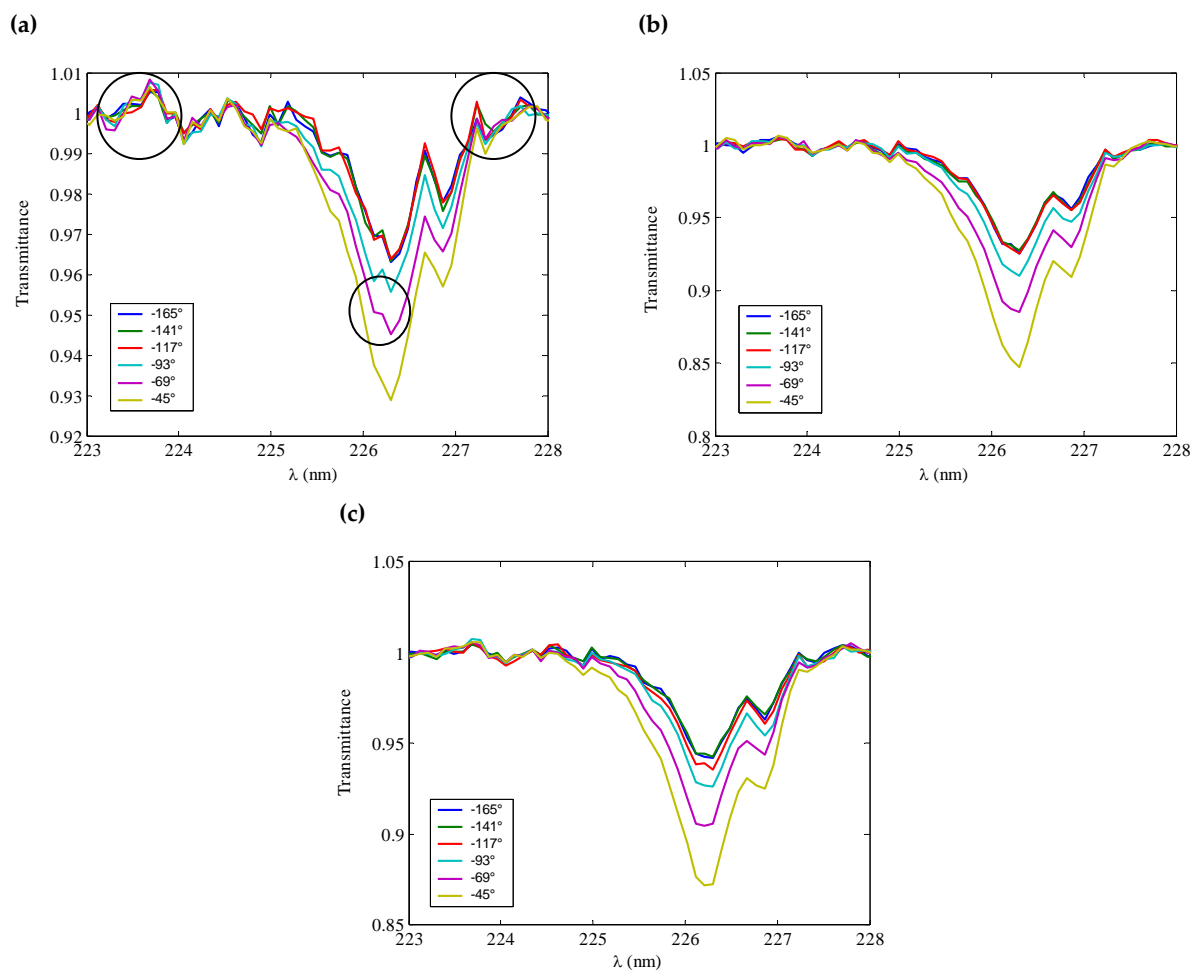


Figure 2.10. Transmittances de NO sur la bande $\gamma(0,0)$, pendant la phase de compression à la position coté admission du faisceau. Le cercle noté sur la 1^{ère} figure indique que le bruit (1%) est de l'ordre du taux d'absorption maximal (4 – 7%). $X_{\text{NO}} \text{ ajouté} = 0$ ppm. (a) : $\Phi = 0.8$, (b) : $\Phi = 0.9$, (c) : $\Phi = 1.0$.

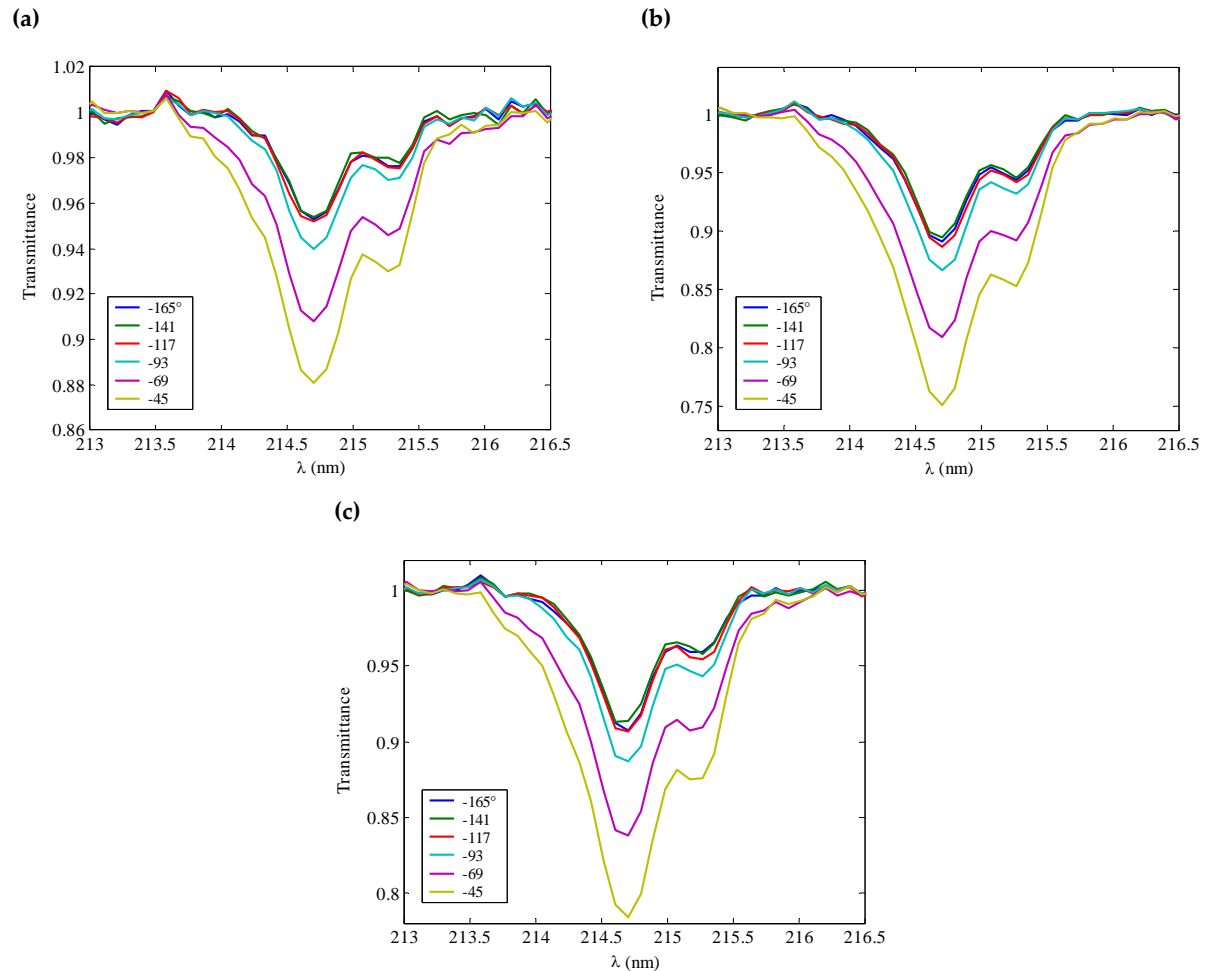


Figure 2.11. Transmittances de NO sur la bande $\gamma(1,0)$ pendant la phase de compression à la position coté admission du faisceau. X_{NO} ajouté (mesuré) = 0 ppm. (a) : $\Phi = 0.8$, (b) : $\Phi = 0.9$, (c) : $\Phi = 1.0$.

Le taux d'absorption aux pics des deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ pour les essais de la figure 2.10. sont récapitulés dans le tableau 2.1. Ces figures montrent que le taux d'absorption augmente lorsque le piston monte (de -165° à -45°). Sachant que la fraction molaire de NO doit rester constante pendant la phase de compression (système fermé, pas de réactions chimiques), cette évolution peut s'expliquer par la concurrence entre l'effet de la température qui tend à diminuer le taux d'absorption (figure 3.51. du chapitre 2.3.) et celui de la pression qui tend à la faire augmenter (chapitre 2.3.).

| Angle | $\phi = 0.8$ | | $\phi = 0.9$ | | $\phi = 1.0$ | |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | $\gamma(0,0)$ | $\gamma(1,0)$ | $\gamma(0,0)$ | $\gamma(1,0)$ | $\gamma(0,0)$ | $\gamma(1,0)$ |
| -165° | 4% | 5% | 7% | 11% | 6% | 9% |
| -141° | 4% | 5% | 7% | 11% | 6% | 9% |
| -117° | 4% | 5% | 7% | 11% | 6% | 9% |
| -93° | 4% | 6% | 8% | 12% | 7% | 10% |
| -69° | 5% | 9% | 12% | 19% | 10% | 16% |
| -45° | 7% | 12% | 15% | 25% | 13% | 22% |

Tableau 2.1. Taux d'absorption aux pics des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ mesurées pendant la phase de compression, sans NO ajouté, pour la position admission du faisceau et les trois richesses 0.8, 0.9 et 1.

En utilisant ces transmittances, la résolution des équations 3.10. et 3.11. ne donne aucune

solution pour les points acquis pendant cette phase. Ces transmittances s'avèrent insuffisantes, car le bruit n'est pas négligeable (voir cercles sur la figure 2.10.a).

Il est à noter que l'intégration a été réalisée sur la totalité des deux bandes d'absorption pour les quatre premiers points d'angle vilebrequin (puisque la température est trop faible pour avoir un effet sensible sur l'aile gauche du spectre). Pour les angles -69° et -45° , ni l'intégration sur la totalité des deux bandes, ni celle sur l'aile gauche de $\gamma(1,0)$ et la totalité de $\gamma(0,0)$ n'a donné de solution. En s'appuyant sur le calcul de la température moyenne (figure 2.9.), l'intervalle de température utilisé pour cette résolution a été choisi entre 300 et 600 K pour les quatre premiers points et entre 300 et 1000 K pour les deux derniers. Un exemple de résultat de résolution est présenté sur les figures 2.12.a et b. Elles montrent l'évolution de la solution de chacune des deux équations 3.10. et 3.11. en fonction de la température considérée.

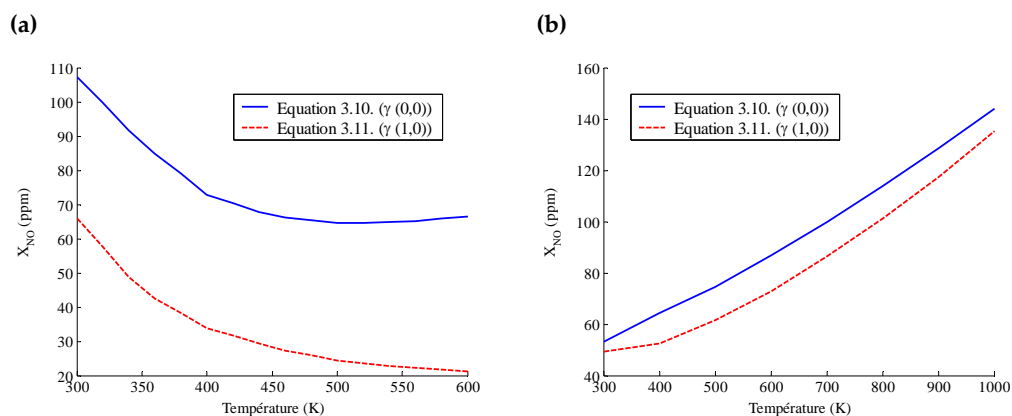


Figure 2.12. Evolution des solutions des équations 3.10. et 3.11. dans l'intervalle de températures considéré, pour les spectres acquis à -165° (a) et -45° (b), à $\phi = 1$. Le faisceau étant à la position admission.

Le seul résultat qu'on puisse tirer de ces traitements est un intervalle dans lequel est situé la concentration de NO. Les bornes de cet intervalle sont les limites des solutions de chacune des deux équations sur l'intervalle de température considéré. Comme aucune intersection n'a été possible, aucune information sur la température n'a pu être obtenue. Les résultats pour la position du faisceau côté admission sont présentés dans le tableau 2.2.

| Angle | $\phi = 0.8$ | $\phi = 0.9$ | $\phi = 1.0$ | T (K) |
|--------------|--------------|---------------|---------------|------------|
| -165° | 10 – 120 ppm | 150 – 300 ppm | 80 – 200 ppm | 300 – 600 |
| -141° | 10 – 90 ppm | 120 – 350 ppm | 60 – 200 ppm | 300 – 600 |
| -117° | 25 – 100 ppm | 130 – 280 ppm | 50 – 200 ppm | 300 – 600 |
| -93° | 40 – 120 ppm | 120 – 300 ppm | 80 – 180 ppm | 300 – 600 |
| -69° | 70 – 120 ppm | 150 – 300 ppm | 120 – 220 ppm | 300 – 1000 |
| -45° | 50 – 145 ppm | 100 – 200 ppm | 100 – 300 ppm | 300 – 1000 |

Tableau 2.2. Concentrations de NO trouvées avec la résolution des deux équations 3.10. et 3.11. pour les essais sans addition de NO pendant la phase de compression. Position du faisceau : coté admission.

Ces valeurs apparaissent très plausibles car, d'une part l'ordre de grandeur de la concentration de NO (autour de 200 ppm) représente bien la combinaison des mesures à l'échappement (à l'aide de la baie d'analyse ; 590 ppm à $\phi = 0.8$, 2420 ppm à $\phi = 0.9$ et 2030 ppm à $\phi = 1.0$) avec l'hypothèse de 15% de taux de résiduels (estimé à partir d'un modèle semi empirique [3]). D'autre part, la dépendance des émissions en NO à la richesse respecte

les mesures globales à l'échappement ($X_{NO}(\phi = 0.9) > X_{NO}(\phi = 1.0) > X_{NO}(\phi = 0.8)$) avec le méthane comme carburant.

Afin d'évaluer l'incertitude de la méthode de résolution sur la détermination de la concentration de NO, les valeurs de la température globale, calculées avec la loi des gaz parfaits pendant cette phase de compression, ont été utilisées pour résoudre les deux équations 3.10. et 3.11. Les résultats sont présentés sur la figure 2.13.

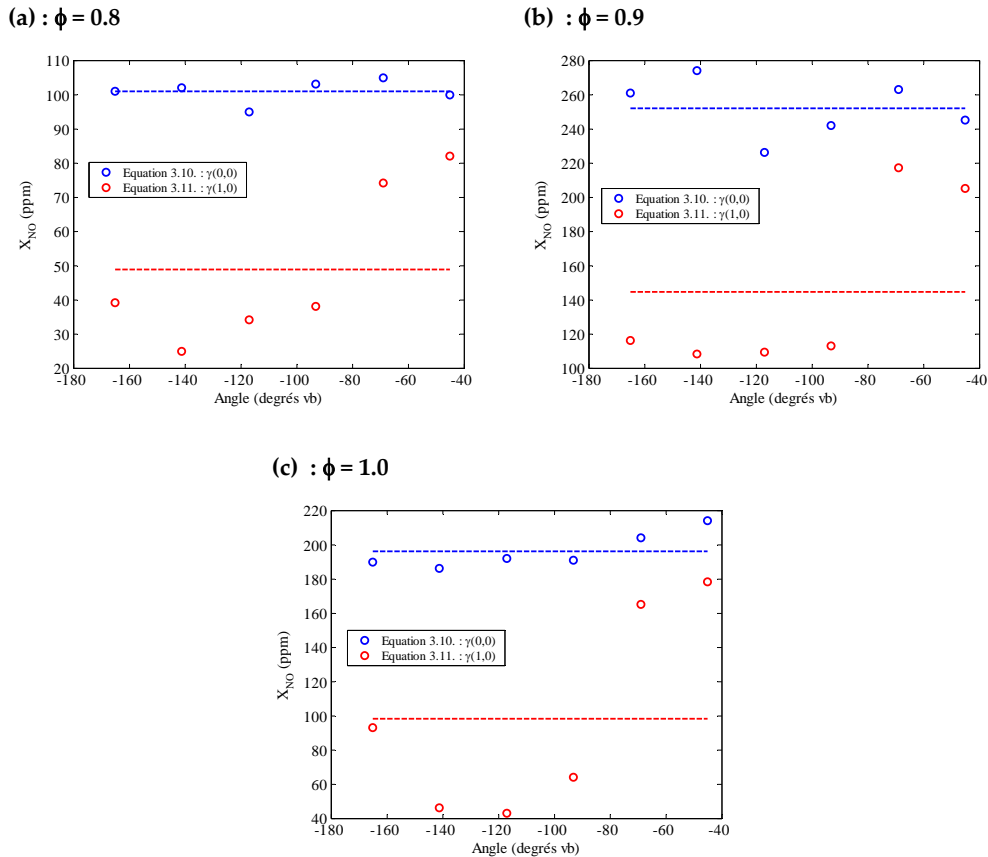


Figure 2.13. Evolutions de la fraction molaire de NO durant la phase de compression, obtenues à l'aide de la résolution des équations 3.10 et 3.11., en utilisant les températures globales calculées avec la loi des gaz parfaits. Les traits horizontaux indiquent les valeurs moyennes.

D'après cette figure, on peut remarquer que le résultat de l'équation 3.10. (bande $\gamma(0,0)$) oscille autour d'une valeur constant (la moyenne) pendant toute la phase de compression avec une erreur (par rapport à la moyenne) très acceptable (tableau 2.3.). Par contre, celui de l'équation 3.11. (bande $\gamma(1,0)$) varie beaucoup plus pendant les quatre premiers points d'angle et tend vers le résultat de l'équation 3.10. pour les deux derniers points (-69° et -45°).

| | $\phi = 0.8$ | | $\phi = 0.9$ | | $\phi = 1$ | |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | $\gamma(0,0)$ | $\gamma(1,0)$ | $\gamma(0,0)$ | $\gamma(1,0)$ | $\gamma(0,0)$ | $\gamma(1,0)$ |
| Moyenne | 101 ppm | 48.7 ppm | 251.8 ppm | 144.7 ppm | 196.2 ppm | 98.2 ppm |
| Ecart type | 3.4 ppm | 23.4 ppm | 17.4 ppm | 51.6 ppm | 10.6 ppm | 59.7 ppm |
| Erreurs | 3.4% | 48.1% | 6.9% | 35.7% | 5.4% | 60.8% |

Tableau 2.3. Moyennes des résultats des équations 3.10. et 3.11. lorsque les températures globales calculées sont utilisées. Les erreurs moyennes présentées ici sont calculées par rapport à la moyenne des concentrations de NO obtenues pendant la phase de compression.

Les résultats obtenus de l'équation de la bande $\gamma(1,0)$ pendant les deux derniers points de la phase de compression montrent que le bruit influence considérablement la résolution de l'équation 3.11. En effet, le taux d'absorption augmente remarquablement en ces deux points (tableau 2.1.), ce qui améliore le rapport signal/bruit par rapport aux quatre points précédents (de -165° à -93°). Ces constatations mettent en évidence un fait très important : en l'absence d'une qualité de signal suffisante ou d'un taux d'absorption suffisamment élevé, l'utilisation de la bande $\gamma(1,0)$ simulée produit des erreurs importantes par rapport à l'expérience lors de la résolution de l'équation 3.11.

La synthèse présentée ci-dessus laisse légitime de penser que les résultats de l'équation 3.10. sont plus fiables que ceux de l'équation 3.11. surtout que durant la phase de compression, la masse de gaz dans le cylindre est figée. Par conséquent, le nombre de moles total ainsi que celui de NO doivent rester constants si aucune réaction chimique n'a lieu au cours de ces 20 ms (entre -165° et -45°). Comme les mesures effectuées sont moyennement locales, les fluctuations observées sur la concentration de NO ne traduisent pas uniquement l'influence des erreurs de mesure mais aussi l'état d'inhomogénéité du mélange dans la chambre à combustion.

Dans l'espoir que la résolution des équations 3.10. et 3.11. donne un résultat unique en concentration et température, du monoxyde d'azote pur a été ajouté à l'admission du moteur avec les gaz frais. La quantité ajoutée a été vérifiée en réalisant des mesures à l'échappement avec et sans combustion. Les données de la baie d'analyse sont présentées dans le tableau 2.4. Il montre un taux de re-combustion du NO rajouté de l'ordre de 15% à 50%, selon la richesse.

| $\phi = 0.8$ | | | $\phi = 0.9$ | | | $\phi = 1.0$ | | |
|--------------|---------|----------|--------------|----------|----------|--------------|----------|----------|
| A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| 737 ppm | 590 ppm | 1616 ppm | 801 ppm | 2422 ppm | 3100 ppm | 862 ppm | 2030 ppm | 2410 ppm |

Tableau 2.4. Mesures de fraction molaire de NO réalisées avec la baie d'analyse des gaz à l'échappement du moteur optique, dans les deux cas : avec et sans combustion.

A : sans combustion, avec addition de NO, B : avec combustion, sans addition de NO, C : avec combustion, avec addition de NO

A l'aide de ces valeurs nous avons estimé la quantité de NO contenue dans le cylindre pendant la phase de compression, compte tenu du recyclage de 15% du monoxyde d'azote présent dans la chambre de combustion (15% du NO produit par la combustion + NO ajouté). Ces valeurs sont données dans le tableau 2.5.

D'après les diagrammes de la pression cylindre, l'addition de NO n'affecte pas significativement le déroulement de la combustion. Deux courbes de pressions moyennes (sur 100), acquises dans la chambre de combustion pour des cycles sans addition et d'autres avec addition de NO, sont présentées sur la figure 2.14. Une légère chute de la pression moyenne est constatée lorsqu'on ne rajoute pas du monoxyde d'azote à l'admission.

Les transmittances mesurées pendant les essais avec addition de NO montrent une absorption largement supérieure au bruit. Un exemple est présenté sur la figure 2.15. correspondant à la bande $\gamma(0,0)$ pour la position coté admission du faisceau et les trois richesses 0.8, 0.9 et 1.

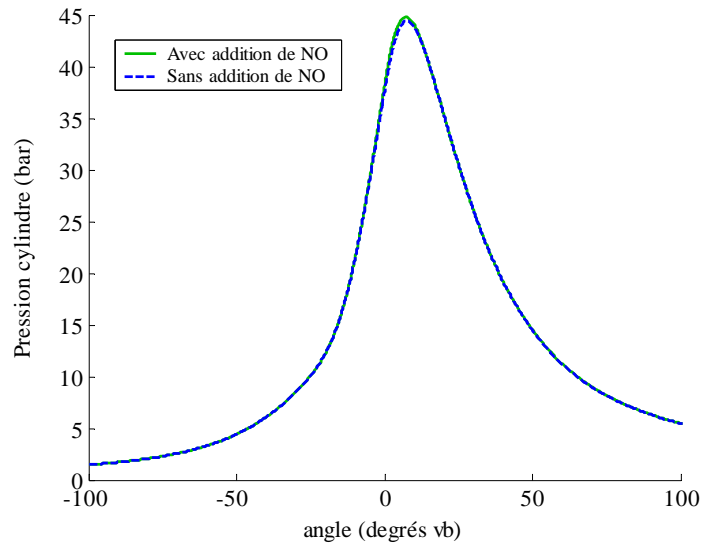


Figure 2.14. Pressions moyennes acquises dans la chambre de combustion pendant des cycles avec et sans addition de NO.
 $\phi = 1$, $N = 1000$ tr/mn, $P_{adm} = 950$ mbars, avance à l'allumage = -35° .

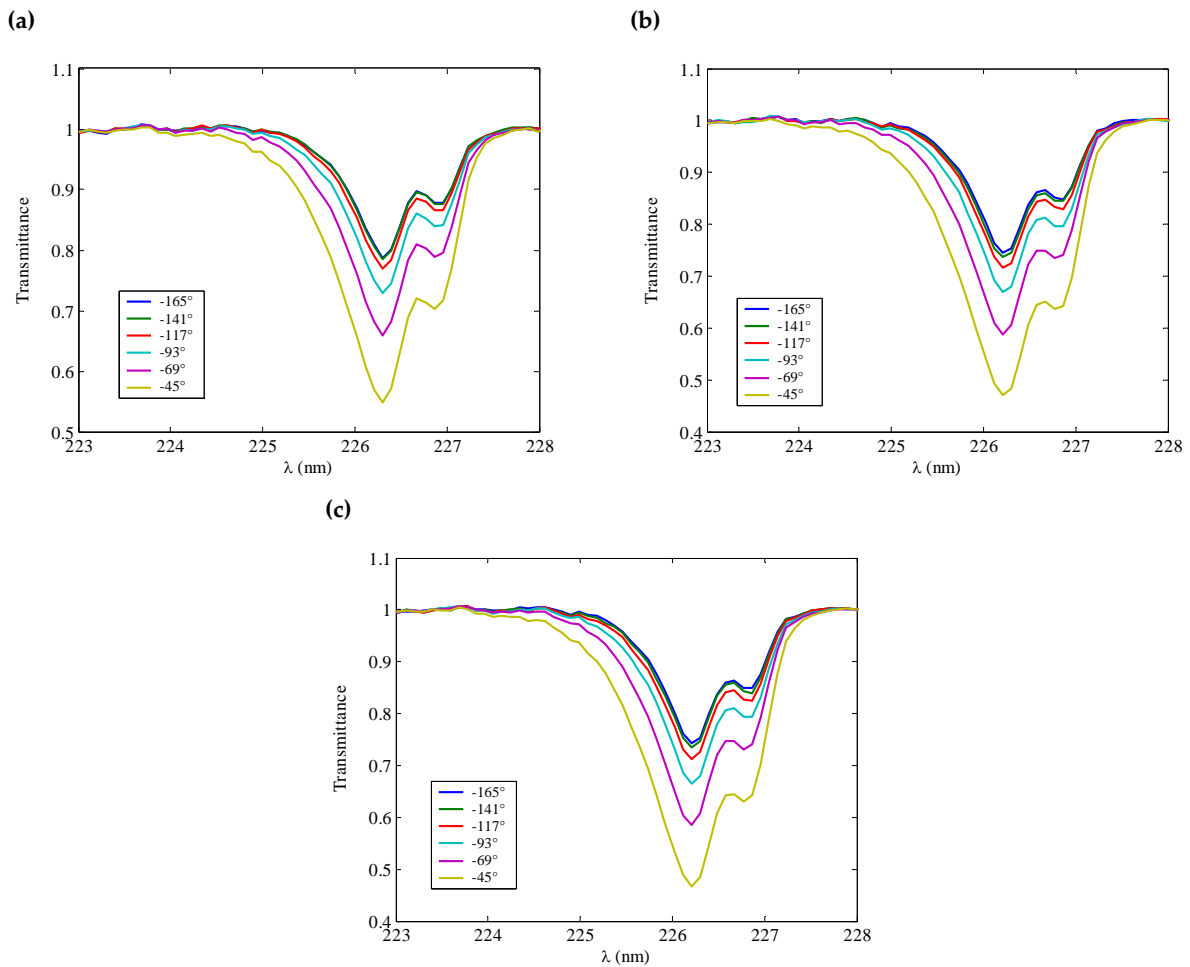


Figure 2.15. Transmittances de NO sur la bande $\gamma(0,0)$, pendant la phase de compression à la position coté admission du faisceau. **(a)** : $\Phi = 0.8$, X_{NO} ajouté (mesuré) = 740 ppm ; **(b)** : $\Phi = 0.9$, X_{NO} ajouté (mesuré) = 800 ppm ; **(c)** : $\Phi = 1.0$, X_{NO} ajouté (mesuré) = 860 ppm.

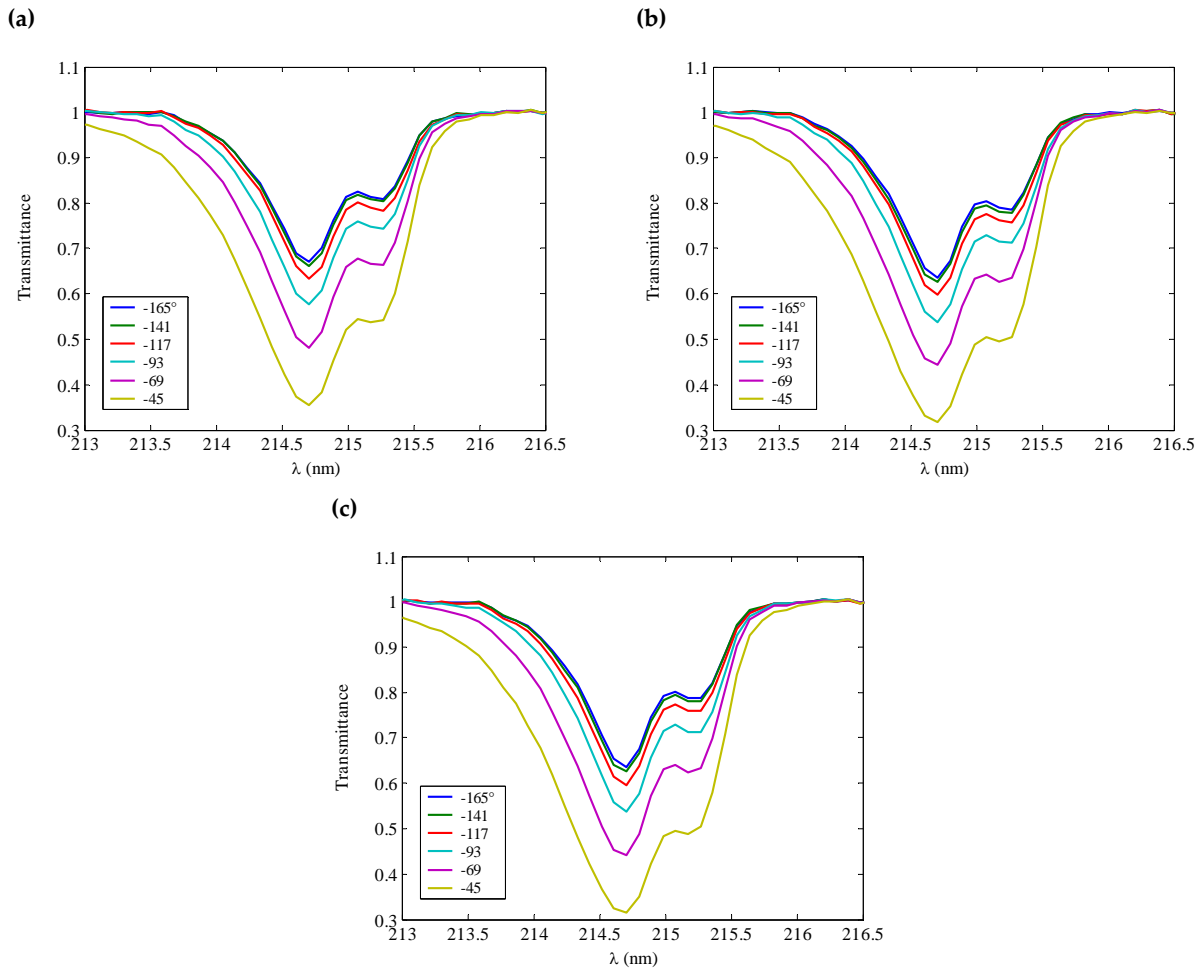


Figure 2.16. Transmittances de NO sur la bande $\gamma(1,0)$, pendant la phase de compression à la position coté admission du faisceau. **(a)** : $\Phi = 0.8$, X_{NO} ajouté (mesuré) = 740 ppm ; **(b)** : $\Phi = 0.9$, X_{NO} ajouté (mesuré) = 800 ppm ; **(c)** : $\Phi = 1.0$, X_{NO} ajouté (mesuré) = 860 ppm.

Contrairement au cas sans addition de NO, la résolution des équations 3.10. et 3.11. en utilisant ces transmittances donne une solution unique pour tous les points de la phase de compression. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.5.

| | $\phi = 0.8$ | | | $\phi = 0.9$ | | | $\phi = 1.0$ | | |
|----------------|--------------|----------------|------------------|--------------|----------------|------------------|--------------|----------------|------------------|
| $X_{NO}^{(1)}$ | 979.4 ppm | | | 1266 ppm | | | 1223.5 ppm | | |
| Angle | T (K) | X_{NO} (ppm) | % ⁽²⁾ | T (K) | X_{NO} (ppm) | % ⁽²⁾ | T (K) | X_{NO} (ppm) | % ⁽²⁾ |
| -165° | 430 | 1350 | 38 | 390 | 1350 | 6.6 | 372 | 1302 | 6.4 |
| -141° | 495 | 1570 | 60 | 440 | 1640 | 30 | 406 | 1504 | 23 |
| -117° | 445 | 1350 | 38 | 395 | 1300 | 2.7 | 428 | 1605 | 31 |
| -93° | 470 | 1320 | 35 | 410 | 1300 | 2.7 | 473 | 1700 | 39 |
| -69° | 650 | 1400 | 43 | 710 | 1840 | 45 | 720 | 1885 | 54 |
| -45° | 750 | 1150 | 17 | 815 | 1260 | 0.5 | 950 | 1280 | 4.6 |

Tableau 2.5. Températures et concentrations de NO trouvées avec la résolution des deux équations 3.10. et 3.11. pour les essais avec addition de NO, obtenus pendant la phase de compression.

(1) : X_{NO} estimé à partir du tableau 2.4. et de l'hypothèse de 15% de résiduels

(2) : Ecart relatif entre la mesure par absorption et l'estimation (1).

Dans la majorité des cas, les valeurs de concentration et de température obtenues à l'issue de ces essais sont en accord avec les estimations prévues. Il devient évident, alors, que le niveau d'absorption par rapport au bruit de la mesure est un critère primordial pour une résolution correcte des deux équations 3.10. et 3.11. De ce fait, l'utilisation de spectres instantanés pour la quantification des mesures par absorption n'est pas envisageable lors de la présente étude. En outre, des mesures quantitatives d'absorption par NO dans le cylindre, pendant la phase de compression, ne peuvent être réalisées avec une précision suffisante si les gaz frais ne sont pas dopés par du monoxyde d'azote, même en utilisant des spectres moyennés.

Malgré l'obtention d'une solution unique dans ce cas, il est important de noter que le niveau du bruit reste élevé au niveau du bout de l'aile gauche de la transmittance (qui tend lentement vers 1 dans cette région du spectre). Ainsi, une partie de l'aile n'a pas été prise en compte dans l'intégration, ce qui explique, peut être l'évolution spasmodique de la température. Celui de la concentration de NO est du, de plus, aux inhomogénéités de concentrations dans le cylindre.

Il est aussi intéressant de remarquer, d'une part, que les valeurs moyennes des concentrations de NO obtenues avec la mesure spectroscopique corroborent ceux obtenues à la baie d'analyse (tableau 2.5.). Avec l'hypothèse de 15% de résiduels, les écarts relatifs entre les mesures à l'échappement et ceux in-situ oscillent entre 15% et 39% en moyenne, pour les trois richesses étudiées. Il est à noter, en outre, que le point acquis à -45° (transmittance la plus intense) présente l'écart le moins élevé (dans les trois cas de richesse). Ceci dit, il ne faut pas oublier que les deux mesures (avec la baie à l'échappement et avec l'absorption dans la chambre) ne sont pas effectuées dans les mêmes conditions et par conséquent ne peuvent pas, entre autre, être comparées. D'autre part, si on arrive à obtenir une meilleure incertitude sur la concentration de NO, il serait peut être possible d'estimer correctement les résiduels en suivant le chemin inverse de la procédure employée dans ce paragraphe.

2.3.2. Mesures pendant la phase de combustion

A partir des figures 2.7. et 2.8. nous pouvons constater que pendant le déroulement de la combustion, deux phénomènes entravent la quantification des mesures par absorption : l'effet strioscopique et l'absorption en large bande.

2.3.2.1. Résolution des équations pour la détermination de la concentration

Comme durant la phase de compression, la déviation du faisceau de lumière à la traversée de la chambre de combustion empêche la détermination de la transmittance à partir des valeurs acquises de I et de I_0 . Mais, contrairement au cas précédent, la construction de I_0 ne serait pas correcte pendant cette phase à cause de l'absorption continue qui s'additionne à celle de NO. Cette absorption (due au CO_2 , H_2O et O_2) n'est pas constante sur la gamme de longueurs d'onde 210 – 230 nm. Néanmoins, si on suppose que sur les quelques nanomètres de chaque bande de NO (4 nm en moyenne) l'absorption en large bande est constante, la détermination de I_0 à partir de I avec une erreur acceptable, peut devenir possible, à condition que l'absorption par NO soit suffisamment lisible.

Aux cinq angles correspondant à la phase de combustion (de -21° à 75°), seulement deux ou trois (27° , 51° et 75°) ne permettent pas de voir les deux bandes d'absorption de NO. Comme le montre la figure 2.7., les deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ ne sont clairement lisibles et

exploitables qu'aux angles -21° et 3° (et 75° seulement pour les deux positions centrale et coté admission du faisceau). Les résultats de la résolution sont présentés dans le tableau 2.6.

| Angle | P (bars) | $\phi = 0.8$ | | $\phi = 0.9$ | | $\phi = 1.0$ | |
|-------------|----------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| | | T (K) | X_{NO} (ppm) | T (K) | X_{NO} (ppm) | T (K) | X_{NO} (ppm) |
| -21° | 11.4 | 1370 | 1190 | 1320 | 1470 | 1335 | 1360 |
| 3° | 30.1 | 1200 – 2000 | 640 – 1150 | 1200 – 2000 | 660 – 1120 | 1200 – 2000 | 500 – 950 |
| 75° | 7.5 | - | - | - | - | - | - |

Tableau 2.6. Concentrations de NO trouvées avec la résolution des deux équations 3.10. et 3.11. pour les essais avec addition de NO pendant la phase de combustion. Position du faisceau : coté admission.

Bien qu'en ces deux ou trois points le niveau du signal est largement supérieur au bruit, la résolution des équations 3.10. et 3.11. ne permette d'avoir une solution en concentration de NO et en température que pour le premier point d'acquisition de cette phase (21° avant PMH). Pour le point acquis à 3° après PMH, on se retrouve dans le cas de la phase de compression sans addition de NO, alors que pour les spectres acquis à 75° après PMH, une absorption supplémentaire apparaît sur l'aile gauche des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ comme le montre la figure 2.17. (exemple de spectres acquis à la stoechiométrie, à cet angle vilebrequin). D'après le spectre d'absorption de NO_2 dans la région 200 – 230 nm, présenté sur la figure 3.11. du chapitre 2.3., il est fort probable qu'il s'agisse du dioxyde d'azote. Néanmoins, l'absorption qui se superpose à celle de NO se trouve plus lisible sur la bande $\gamma(0,0)$ que sur $\gamma(1,0)$. Ceci peut être dû simplement à des erreurs dans la détermination de la transmittance autour de 215 nm.

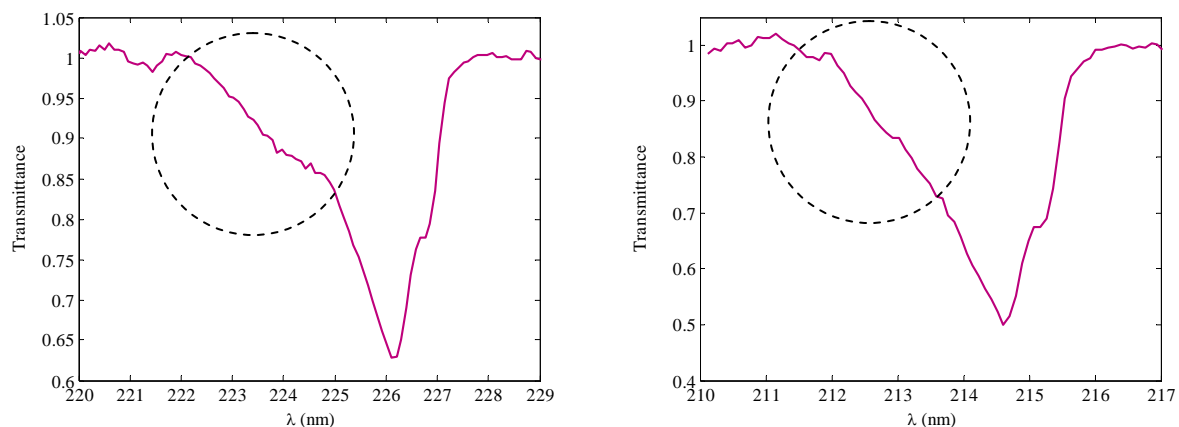


Figure 2.17. Transmittances acquises aux à l'angle 75° après PMH. $\Phi = 1$, Position du faisceau : coté admission. Cette figure montre l'absorption qui se superpose à celle de NO (région encerclée).

Pour commenter ces résultats, deux conclusions peuvent être tirées :

Tout d'abord, les résultats obtenus à 21° avant PMH, comparés aux valeurs du tableau 2.5., montrent que la production de monoxyde d'azote par la combustion est encore négligeable en ce point.

Ensuite, l'échec de la résolution pour le point à 3° ne peut être imputé à la qualité du signal ici, mais aux écarts que présente la simulation par rapport à l'expérience. En effet, pendant la phase de combustion la pression cylindre se trouve largement supérieure à la limite de validité du modèle de simulation (10 bars), comme l'indique le tableau 2.6. Les intervalles de concentrations obtenus au point acquis à 3° sont logiquement loin de la réalité. L'imperfection du modèle de simulation et les erreurs commises dans la détermination des transmittances jouent un rôle primordial dans cette sous-estimation.

Enfin, peut être que la meilleure solution pour améliorer la résolution des équations 3.10. et 3.11. serait de réaliser un étalonnage expérimental (détermination expérimentale des coefficients a_1 , a_2 et a_3).

Evidemment, la résolution des équations pour les spectres acquis au point d'angle 75° après PMH, ne peut être réalisée que si la concentration en NO_2 est connue, afin de déduire l'absorption due uniquement à NO.

2.3.2.2. Détermination de la température à partir de l'absorption continue

Pendant la quasi totalité de la phase de combustion, aucune information ne peut être tirée à partir des spectres d'absorption acquis, en utilisant la résolution des équations 3.10. et 3.11. La seule donnée disponible dans l'ensemble des spectres acquis durant cette partie du cycle moteur est l'absorption en large bande provoquée par le CO_2 , H_2O et O_2 . Cette absorption masque complètement celle due à NO pendant 24 à 48 degrés vilebrequin.

Nous avons, alors, tenté de déterminer la température moyenne des gaz en exploitant l'absorption engendrée par le CO_2 et H_2O dans les parties du spectre où le monoxyde d'azote n'absorbe pas (voir régions A, C et E de la figure 3.8. du chapitre 2.3.). L'absorption due à l'oxygène, n'a pas été prise en compte car la section efficace de cette molécule n'a pas pu être calculée dans ce travail. Afin d'accomplir cette tâche, nous avons besoin des fractions molaires de CO_2 et de H_2O , de leurs coefficients d'absorption (en fonction de la température et des longueurs d'onde), de la pression totale et de la longueur du chemin d'absorption.

Pour calculer les transmittances, nous avons considéré l'intensité de la lumière incidente mesurée. Cette procédure engendrerait sûrement des erreurs non négligeables, car l'effet strioscopique sur le faisceau de lumière pendant un cycle avec combustion est différent de celui durant un cycle sans combustion, mais aucune autre alternative ne se présente pour le moment. Trois régions du spectre ont été utilisées pour déterminer ces transmittances : avant, après et entre les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Ces intervalles, ne présentant aucune absorption par NO, ne fournissent que des informations sur l'absorption simultanée de la lumière par le CO_2 , H_2O et O_2 .

Les fractions molaires de CO_2 et de H_2O considérées sont celles mesurées à la baie d'analyse (tableau 2.7.). Ainsi, on considère que les fractions molaires des produits de combustion (derrière le front de flamme) restent constantes derrière le front de flamme, de plus les fractions molaires de ces espèces se trouvant devant le front de flamme sont négligées (car très diluées dans les gaz frais).

| | | $\phi = 0.8$ | $\phi = 0.9$ | $\phi = 1.0$ |
|--|------------------|--------------|--------------|--------------|
| $T_{\text{éch}}$ | | 680 – 695 K | 700 – 715 K | 720 – 735 K |
| X_{CO} | Avec addition NO | 656 ppm | 574 ppm | 3216 ppm |
| | Sans addition NO | 624 ppm | 563 ppm | 3545 ppm |
| X_{HC} | Avec addition NO | 3358 ppm | 2834 ppm | 4005 ppm |
| | Sans addition NO | 2735 ppm | 2707 ppm | 3769 ppm |
| X_{CO_2} | | 8.65 % | 9.67 % | 10.66 % |
| $X_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot X_{\text{CO}_2}$ | | 17.3 % | 19.24 % | 21.32 % |
| X_{O_2} | | 5.02 % | 3.13 % | 1.10 % |

Tableau 2.7. Fractions molaires des produits de la combustion (moyennes sur l'ensemble des essais réalisés) mesurées à l'aide de la baie d'analyse à l'échappement du moteur. $P_{\text{col}} = 950$ mbars, $T_{\text{adm}} \approx 310$ K, $P_{\text{éch}} = 1016$ mbars.

Au cours de la phase de combustion, la longueur du chemin optique d'absorption à travers la flamme évolue au fur et à mesure que le front de combustion avance. L'évolution de cette longueur en fonction de l'angle vilebrequin a pu être déterminée à partir des images de flamme instantanées acquises, quasiment dans les mêmes conditions que les mesures par absorption, à travers un piston muni d'un hublot en quartz. Les détails de cette détermination sont présentés en annexe 3.2. Toutefois, un exemple de résultat est présenté sur la figure 2.18.

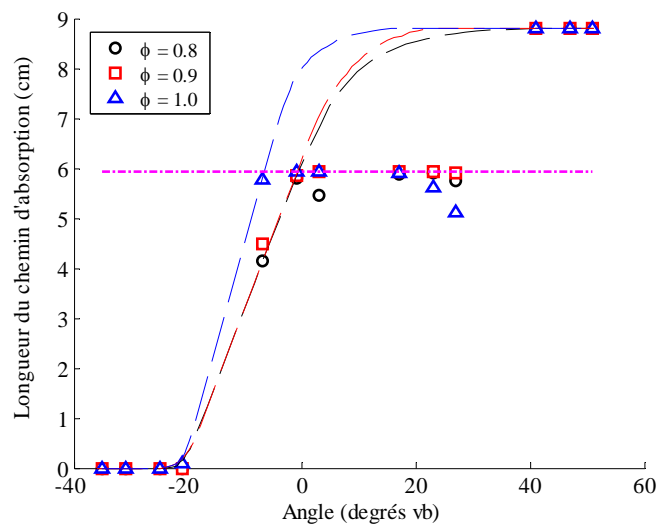


Figure 2.18. Evolution de la longueur d'absorption à travers la flamme en fonction de l'angle vilebrequin. $N = 1000$ tr/mn, avance à l'allumage = 35° avant PMH. Position du faisceau : coté admission.

A l'aide des transmittances acquises, des fractions molaires de CO_2 et de H_2O , des pressions cylindre mesurées et des longueurs d'absorption déterminées, les équations 3.20., 3.21. et 3.22. du chapitre 1.3. [4] ont été utilisées pour déterminer la température correspondante par dichotomie. La température a d'abord été déterminée en chaque longueur d'onde des trois intervalles considérés. Ensuite, les valeurs trouvées ont été

moyennées. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.19. pour les trois richesses étudiées et les trois positions du faisceau lumineux.

L'évolution de la température des gaz brûlés dans les 9 cas de la figure 2.19. met en évidence l'importance de l'erreur commise dans cette détermination. En effet, d'une part, dans tous les cas d'étude la température maximale se situe entre 27 et 51 degrés après PMH. Ce résultat est absurde puisque la pression maximale a lieu entre 7 et 12 degrés après PMH (figure 1.7.). D'autre part, pendant la phase montante de la température (entre 3 et 51 degrés après PMH), les gaz brûlés à richesse 0.8 se trouvent plus chauds que ceux brûlés à richesse 0.9 ou 1, ce qui n'est pas cohérent, surtout que l'évolution de la pression cylindre prouve l'inverse.

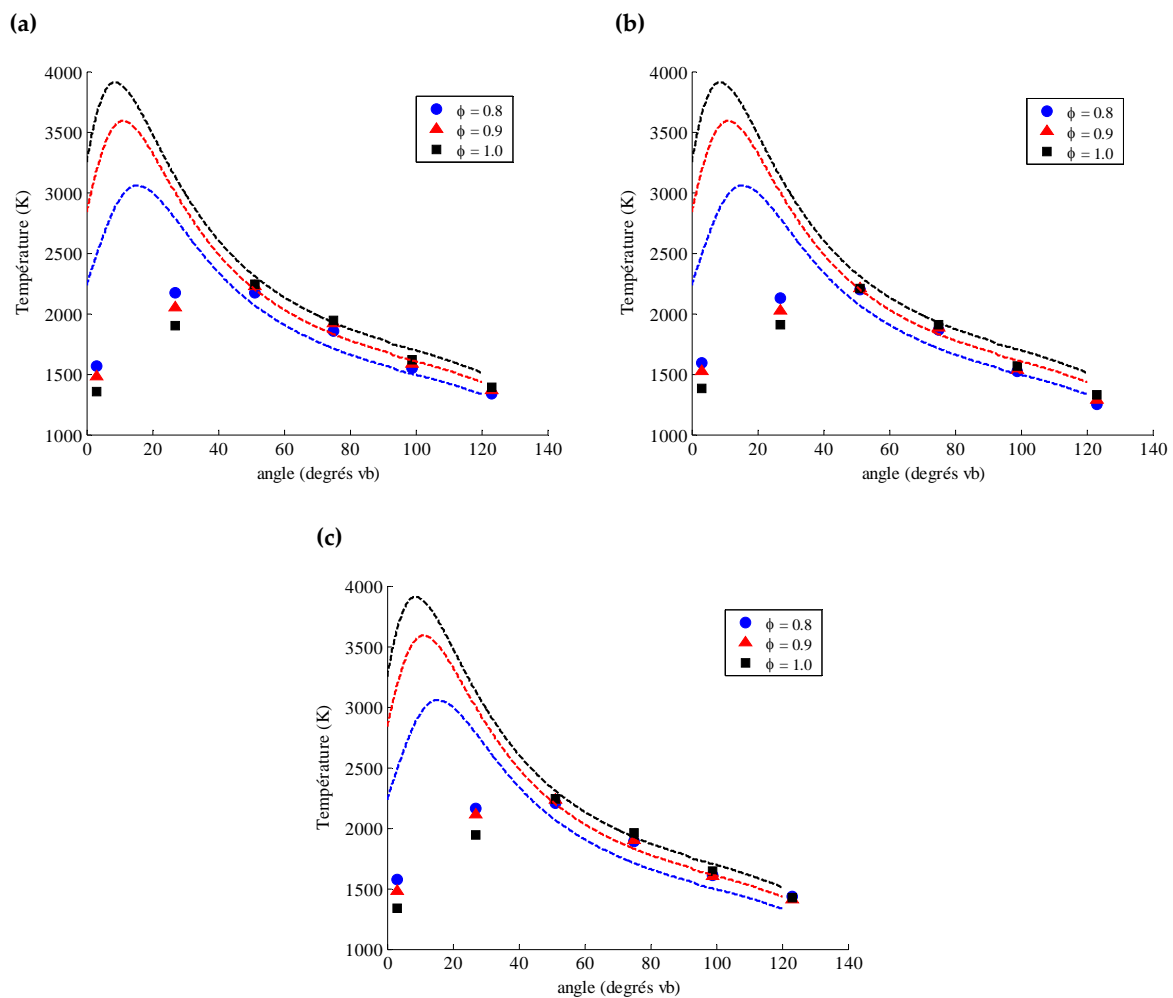


Figure 2.19. Températures moyennes sur le chemin du faisceau lumineux, déterminées par dichotomie en utilisant les formules semi empiriques de la section efficace d'absorption de CO_2 et H_2O proposées par Schulz et al. [4]. Les courbes en trait discontinu représentent la température calculée à l'aide de la loi des gaz parfaits [2].
 (a) : Position Centrale du faisceau
 (b) : Position coté échappement du faisceau
 (c) : Position coté admission du faisceau

Ces résultats semblent incohérents puisque la température maximale doit correspondre à la pression maximale (entre 7 et 12°). il devient alors évident de conclure que l'absence des bandes d'absorption de NO aux points d'angles 27 et 51° après PMH n'est due qu'à un effet

strioscopique très marqué, lié à un taux d'inhomogénéité très important (le faisceau est trop dévié, d'où une intensité transmise très faible).

Ceci dit, durant la phase descendante de la température (entre 51 et 123 degrés après PMH), la tendance suivie par celle-ci corrobore celle présentée par la pression cylindre, ce qui nous laisse présager que l'erreur commise pendant cette phase du cycle moteur est moins importante que celle commise aux angles 3, 27 et 51 degrés après PMH.

Dans le cas de la richesse 0.8, une part importante de cette erreur provient de la longueur du chemin d'absorption (annexe 3.2.) et du fait que l'absorption de O_2 ($X_{O_2} \approx 5\%$) n'a pas été prise en compte. Ceci n'est pas le cas pour les deux autres richesses (0.9 et 1) car l'erreur sur la longueur du chemin d'absorption est négligeable (devant celle à richesse 0.8) pour les deux angles 3° et 27° et la concentration en oxygène est plus faible ($X_{O_2} \approx 3\%$ et 1% respectivement).

Après cette étude, on peut conclure qu'on ne peut se fier à la détermination de la température des gaz brûlés pendant la phase de combustion en utilisant cette technique d'absorption tant que les problèmes dues aux effets strioscopiques (*beam steering*) ne sont pas résolus.

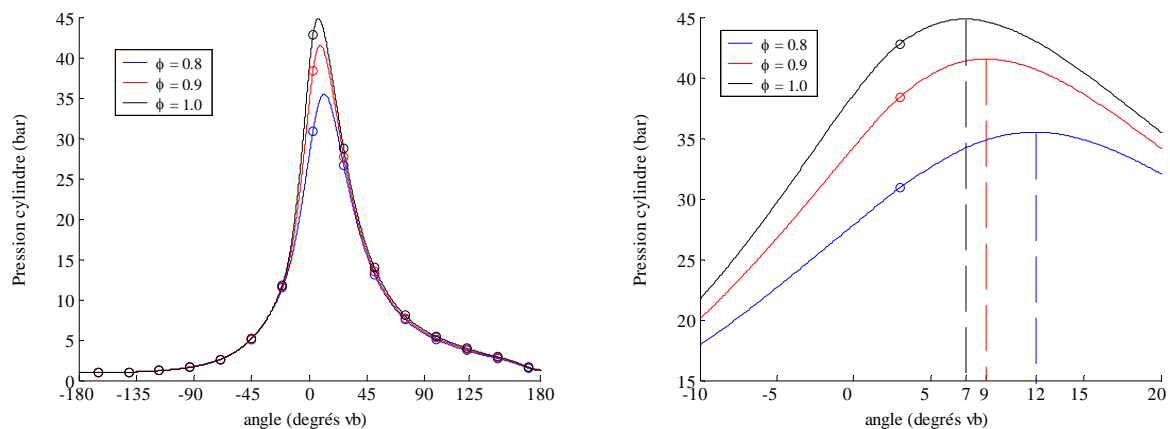


Figure 2.20. Pression cylindre moyenne acquise pour les trois richesses étudiées : 0.8, 0.9 et 1. Sur la figure à droite on montre les positions de la pression maximale pour chaque cas de richesse.

2.3.3. Mesures après la fin de la combustion

L'absorption supplémentaire, qui prend naissance 75° après PMH (figure 2.17.), ne disparaît que pendant la phase d'échappement (entre 180 et 360°). Pendant toute la phase détente – échappement, les spectres acquis ne peuvent être exploités sans la connaissance de la concentration en NO_2 dans le mélange (et qui apparaît non négligeable). Pour cette raison, nous n'allons pas traiter cette phase dans ce travail. La figure 2.21. présente les spectre acquis après la fin de la combustion jusqu'au PMH échappement.

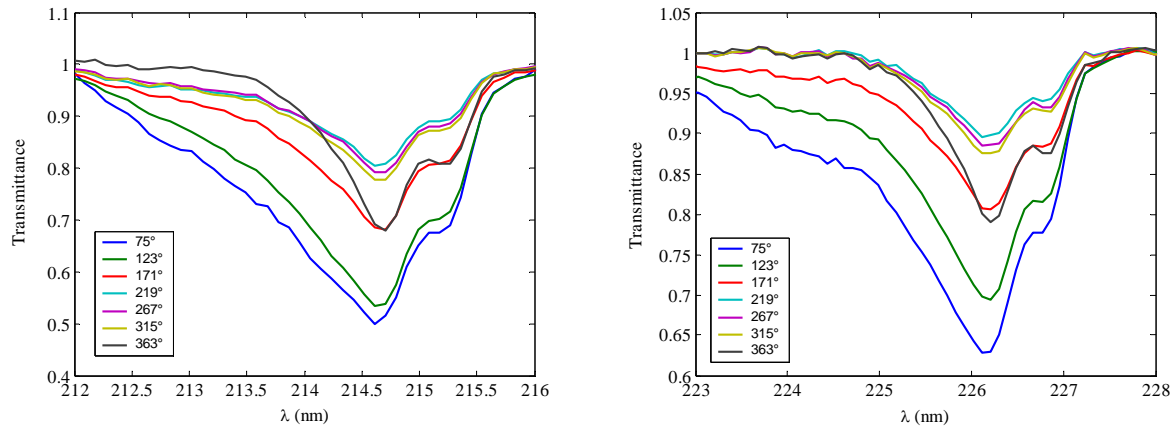


Figure 2.21. Transmittances acquises pendant la phase détente - échappement. $\Phi = 1$, Position du faisceau : coté admission. L'absorption supplémentaire qui apparaît sur l'aile gauche des spectres ne disparaît qu'à partir de 363° sur la bande $\gamma(1,0)$ et à partir de 219° sur la bande $\gamma(0,0)$.

Pendant le reste du cycle moteur (phase d'admission), les spectres d'absorption de NO acquis ne présentent aucune interférence avec d'autres spectres (figure 2.22.). Pour quantifier cette absorption, la connaissance de la composition du mélange (CO_2 , H_2O , CO , N_2 et O_2) dans le cylindre est nécessaire (pour le calcul des élargissements par pression dans la simulation des spectres). Or, à la fin de la phase d'échappement et avant l'ouverture des soupapes d'admission, la composition du mélange se trouvant dans le cylindre peut être assimilable à celle mesurée à la baie d'analyse. Après la dilution de ces gaz par les gaz frais, la composition du mélange peut alors être calculée connaissant la pression et le volume de la chambre à chaque angle vilebrequin des acquisitions des spectres. Malgré l'estimation assez approximative de cette composition, la quantification des mesures par absorption de NO pendant cette phase peut être réalisée. La procédure de détermination de la concentration de NO sera alors analogue à celle réalisée pendant la phase de compression et des résultats comparables peuvent être obtenus. Ils ne seront pas présentés ici.

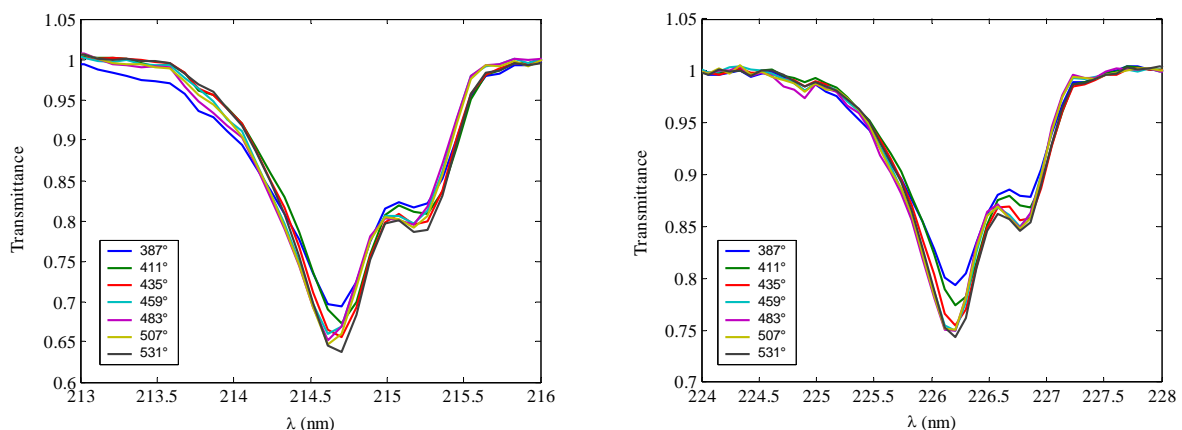


Figure 2.22. Transmittances acquises pendant la phase d'admission. $\Phi = 1$, Position du faisceau : coté admission. Aucune interférence n'apparaît avec les bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO.

2.4. Conclusions

Après avoir montré, dans le chapitre précédent, qu'il était possible d'obtenir une absorption de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé, à accès optiques, suffisamment lisible pour être exploitée, nous avons essayé, dans le présent chapitre, d'utiliser le modèle de simulation pour les deux bandes d'absorptions $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO afin de quantifier les mesures par absorption. Ce travail a ainsi permis de mettre en évidence les limites et les possibilités d'application de la mesure par absorption dans la chambre de combustion d'un moteur à essence.

Pour déterminer la concentration de NO à partir de la loi de Beer-Lambert, il est nécessaire de connaître la transmittance et donc l'intensité de la lumière incidente. Celle-ci a donc été enregistrée lorsque le moteur fonctionnait sans combustion. L'analyse de cette intensité au cours du cycle moteur a fait apparaître deux problèmes majeurs : l'interaction du faisceau avec les soupapes et le piston, et l'effet strioscopique dû aux inhomogénéités dans la chambre de combustion. Ces phénomènes rendent impossible l'utilisation du I_0 acquis. Ce dernier a dû être déterminé à partir de l'intensité transmise I . Cette méthodologie reste, cependant, inapplicable dans le cas où des spectres d'autres molécules interfèrent avec celui de NO. Pendant les cycles moteur avec combustion, le faisceau de lumière est contraint aux mêmes obstacles que celui incident. La synthèse de l'intensité de la lumière transmise, montre que l'absorption de NO reste discernable pendant la quasi-totalité du cycle, sans addition de monoxyde d'azote à l'admission. Cette absorption disparaît pendant une durée qui s'étale entre 24 et 48 degrés vilebrequin, correspondant à une partie de la phase de combustion (la fin).

A partir de ces constatations, le cycle moteur a été divisé en trois parties, pour étudier les possibilités de quantifier les mesures par absorption : phase de compression, de combustion et reste du cycle moteur (détente – échappement – admission).

Pendant la phase de compression (six angles vilebrequin), les gaz figés dans la chambre de combustion n'acquièrent pas une température provoquant une interférence d'une absorption en large bande avec celle de NO ($T \ll 1500$ K). La détermination de I_0 à partir de I devient alors permise. Cependant, les transmittances obtenues ne présentent pas un niveau suffisamment élevé par rapport au bruit pour que la résolution du système d'équations 3.10. et 3.11. (chapitre 2.3.) aboutisse à une solution unique. Cette résolution ne permet de fournir qu'un intervalle de concentrations correspondant à l'intervalle de température employé. L'utilisation d'une température estimée (à partir de la loi des gaz parfaits) a permis d'évaluer la crédibilité de chacune des deux équations. Les résultats obtenus montrent que l'équation de la bande $\gamma(0,0)$ est beaucoup plus fiable que celle de la bande $\gamma(1,0)$.

Après cette étude, l'addition de NO à l'admission s'avère indispensable pour que le bruit de la mesure devienne négligeable devant l'absorption enregistrée. La résolution du système d'équations en utilisant les spectres ainsi acquis, donne un résultat pour tous les points de la phase de compression. Ceci confirme l'importance de la qualité du signal pour la quantification des mesures par absorption in-situ dans ce cas d'étude. L'incertitude sur les valeurs obtenues pour la température et la concentration de NO ne peut pas être évaluée avec précision.

De cette conclusion, il apparaît évident que l'utilisation des spectres instantanés pour la quantification des mesures d'absorption n'est pas envisageable compte tenu du faible rapport signal / bruit.

Pendant la phase de combustion (mesure sur 5 angles vilebrequin), les spectres d'absorption de NO sont marqués par deux phénomènes : l'absorption en large bande (due à CO_2 , H_2O et O_2) et l'effet strioscopique (dû aux inhomogénéités dans le mélange). Sur les cinq points acquis, deux (à 27° et 51° après PMH) sont inexploitable car les deux bandes d'absorption de NO sont complètement illisibles. Pour exploiter les deux premiers points (21° avant PMH et 3° après PMH), il faudrait supposer que l'absorption continue qui se superpose à l'absorption de la lumière par NO soit constante sur les 4 nm de chacune des deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. La résolution des équations 3.10 et 3.11. a ainsi donné une solution unique pour le point à -21° et un intervalle de solutions pour celui à 3° (comme dans le cas de la phase de compression sans addition de NO). Le point à 75° (cinquième point de la phase de combustion) présente quant à lui une interférence qui se manifeste principalement sur l'aile gauche des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Cette absorption supplémentaire, probablement due à NO_2 , empêche l'utilisation des transmittances pour la résolution des deux équations. Seule la connaissance de la concentration en NO_2 pourrait permettre la détermination de la transmittance due uniquement à NO et les équations 3.10. et 3.11. pourraient alors être résolues. Aux deux points à 27° et 51° après PMH, les bandes d'absorption de NO sont complètement masquées. Ceci peut être dû à une absorption en large bande très élevée (à cause d'une température des gaz très élevée) ou à un effet strioscopique très marqué (si on suppose que la température maximale des gaz dans la chambre doit correspondre à la pression maximale).

L'étude de l'absorption en large bande pendant la phase de combustion a permis de conclure que l'absence des bandes d'absorption de NO entre le PMH et 51° vb plus tard n'est due qu'à un effet strioscopique très marqué (i. e. le faisceau est trop dévié, d'où une intensité transmise très faible). L'absorption engendrée par CO_2 , H_2O et O_2 n'est donc pas la principale cause.

Après la fin de la combustion, l'absorption supplémentaire qui apparaît à 75° se poursuit jusqu'à la fin de la phase de l'échappement. Cette interférence empêche la quantification des mesures tant que la concentration en NO_2 est inconnue. Pendant la phase d'admission, les spectres d'absorption de NO ne présentent aucune interférence avec les spectres d'autres molécules. La quantification des mesures par absorption est donc possible, mais ne présente pas d'intérêt majeur. Elle n'a donc pas été abordée dans ce travail.

Références

- [1] Dubreuil A. Etude expérimentale de l'interaction flamme-piston dans un moteur à allumage commandé à accès optiques. Rapport de stage de DEA, Polytech'Orléans, 2004.
- [2] Trad H., Mounaïm-Rousselle C. A fast and quantitative technique to measure NO in the cylinder of internal combustion engines by UV absorption spectroscopy. Proceedings of the 3rd mediterranean combustion symposium. Marrakech, 2003.
- [3] Giansetti P., Perrier C., Higelin P., Chamaillard Y., Charlet A., Couet S. A model for residual gaz fraction prediction in spark ignition engine. SAE paper 2002-01-1735.
- [4] Schulz C., Jeffries J. B., Davidson D. F., Koch J. D., Wolfrum J., Hanson R. K. Impact of UV absorption by CO₂ and H₂O on NO LIF in high-pressure combustion applications. Proc. Combust. Instit., 29, 2735 – 2742, 2002.

Conclusions & Perspectives

Nous nous sommes penché dans ce travail sur l'étude de l'application de la mesure par spectroscopie d'absorption UV (dans la région 200 – 230 nm) de la concentration de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé.

Avant d'aborder l'étude de la technique d'absorption, les principes théoriques de cette méthode de mesure ont été rappelés. Cette technique est basée sur la loi de Beer-Lambert, qui exprime la dépendance de l'absorption de la lumière par la ou les molécules concernées en fonction de leurs concentrations. Elle prévoit un comportement linéaire entre le logarithme de la transmittance et la concentration de l'espèce absorbante, dont la pente est appelée section efficace ou coefficient d'absorption. En pratique, deux problèmes majeurs peuvent se poser lors d'une mesure par spectroscopie d'absorption : l'utilisation de la loi de Beer-Lambert et l'interférence du spectre de la molécule concernée avec ceux des autres molécules présentes dans le mélange. Ces deux aspects ont alors été appréhendés en détails :

En pratique, la linéarité de la loi de Beer-Lambert ne peut être conservée que dans des conditions restreintes. S'appuyant sur une étude bibliographique assez exhaustive, on a montré que cette loi n'est applicable que si la colonne totale (CL) est très faible. Par contre, dans le cas où la largeur spectrale est très faible par rapport à la largeur des raies (résolution très élevée et pressions très faibles), cette loi reste valable quelle que soit la valeur de CL . Un raisonnement mathématique a confirmé ce qui était disponible dans la littérature, en montrant que la non linéarité de la loi de Beer-Lambert est provoquée par un terme qui se compose de la variance de la section efficace d'absorption et de la colonne totale. Vu les conditions expérimentales de ce travail (faible résolution instrumentale, pressions et températures élevées et une colonne totale importante), ne pas tenir compte de cette déviation provoquerait des erreurs supplémentaires non négligeables (pouvant atteindre 20%).

Afin de pouvoir exploiter l'absorption de la lumière par NO en vue de la quantification de sa concentration, les spectres d'absorption utilisés doivent être nets de toute interférence. Les précédentes études trouvées dans la littérature montrent que l'absorption de la lumière par le CO₂, H₂O et O₂ (éléments abondant dans les gaz brûlés) n'est pas négligeable dans le domaine spectral compris entre 200 et 230 nm, lorsque la température est supérieure à 1500 K. Les spectres de ces molécules interfèrent alors avec celui de NO pendant la phase de combustion, où la température est suffisamment élevée. Les corrélations semi empiriques liant les sections efficaces d'absorption de CO₂ et de H₂O à la température et aux longueurs d'onde ont été présentés. Elles nous ont permis de remonter à l'absorption nette de NO

pendant la phase de combustion. Les coefficients d'absorption de l'oxygène ont été donnés ici à titre d'information, car il ne s'agit pas seulement de continuum (comme dans le cas de CO₂ et H₂O) mais d'une superposition d'un spectre résolu et d'un continuum (Shumann-Runge). La simulation du spectre de O₂ est indispensable pour traiter son interférence avec celle de NO dans le cas où l'absorption par l'oxygène n'est pas négligeable (mélanges très pauvres).

Avant l'application de la technique d'absorption pour la détection de NO, le dispositif expérimental utilisé dans ce travail a été optimisé par rapport aux différents paramètres agissant sur l'acquisition (ouverture de fente, intensificateur de la caméra et résolution spectrale). Cette partie nous a permis d'identifier les limites et atouts de cette chaîne de mesure en termes de sensibilité et de qualité du signal. Cette dernière s'avère, en effet, d'une importance majeure pour la quantification des résultats (chapitre 3.2.). L'étude de la sensibilité de la technique montre que l'absorption de la lumière par NO peut être détectée et exploitée à partir d'une concentration de 0.04 mol/m³ pour la bande $\gamma(0,0)$ à 226 nm et de 0.10 mol/m³ pour la bande $\gamma(1,0)$ à 215 nm. Cette sensibilité suit une allure exponentielle en fonction de la concentration et atteint 100% (par unité de concentration) pour une concentration de 2 mol/m³. Malgré cette optimisation, le rapport signal/bruit reste insuffisant pour exploiter les mesures instantanées sur des longueurs d'onde séparées. Le traitement du bruit s'impose dans ce cas. Celui-ci peut être effectué par rapport au temps, sinon par rapport aux longueurs d'onde. Or, un traitement par rapport au temps nécessite l'acquisition de spectres successifs, cette tâche ne peut être réalisée que dans des conditions expérimentales stationnaires (essais sur table). Le traitement par rapport aux longueurs d'onde apparaît, donc, comme la solution unique dans le cas de cette étude, surtout que la fréquence d'acquisition de la caméra utilisée est faible (fréquence maximale de 250 Hz).

Pour pouvoir quantifier les mesures d'absorption, deux solutions se présentent : un étalonnage expérimental (mesure de la section efficace d'absorption en fonction de la pression, la température et la concentration) correspondant aux conditions rencontrées pendant un cycle moteur ou bien un calcul théorique couvrant ces mêmes conditions. Vu l'étendue des variables qui influencent les spectres d'absorption, la première solution s'avère très ardue. Pour cette raison, le choix s'est porté sur la deuxième alternative, même si les paramètres et les hypothèses utilisés pour ce calcul ne couvrent pas une très large gamme de pressions ou de températures.

Après un bref rappel des principes physiques et quantiques de l'absorption, on a présenté la méthodologie suivie pour simuler les spectres d'absorption de NO dans les deux bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. La simulation ainsi réalisée, reste basée sur plusieurs hypothèses. L'une des plus importantes concerne les cas de Hund (présentés à l'annexe 2.1.), qui expriment les différents cas de couplage entre les différents moments angulaires selon les interactions ayant lieu dans la molécule. L'énergie rotationnelle de cette dernière est alors calculée selon le cas de Hund qui correspond à son organisation. A ce jour, la validité du cas de Hund utilisé dans ce travail ($X^2\Pi$: intermédiaire entre (a) et (b) ; $A^2\Sigma^+$: cas (b)) a été prouvée que pour des températures relativement faibles, ce qui peut (comme dans le cas des coefficients d'élargissement par pression) engendrer des erreurs non négligeable lors des calculs à très hautes températures.

Nous avons, finalement, utilisé ce calcul de spectres pour étendre le domaine d'application de la correction de la loi de Beer-Lambert, proposée par différents auteurs dans la littérature, qui n'est applicable que pour une gamme limitée de colonne totale (CL). Le

tracé de $\ln(\ln(I_0/I))$ en fonction de $\ln(CL)$, en utilisant le modèle de simulation établi dans ce travail, confirme la validité de la correction trouvée dans la littérature jusqu'à une valeur de la colonne totale de $58 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ et montre, en outre, qu'à partir de cette valeur le comportement est plutôt décrit par la nouvelle formulation établie dans ce travail.

Le modèle de simulation élaboré s'appuyant sur une multitude d'hypothèses et approximations, l'évaluation de ses limites et atouts dans les conditions de hautes températures et hautes pressions s'avère nécessaire. Des spectres expérimentaux ont alors été acquis dans des conditions thermodynamiques sévères. Ils ont, ensuite, été confrontés à ceux calculés.

Les essais à hautes pressions dans l'enceinte ont mis en évidence différents phénomènes, dont la dissociation de NO en NO₂ (par photolyse ou suite à son interaction avec les parois internes de l'enceinte ou les joints toriques) mais aussi le temps de mélange de NO avec le gaz compresseur (N₂ ou Ar). L'apparition (parfois abondante) de la molécule de NO₂ engendre des erreurs non négligeables sur la détermination de la transmittance de NO, de part l'interférence de son spectre avec celui de NO. La section efficace d'absorption de NO₂ a alors été mesurée à la température ambiante (après correction de la loi de Beer-Lambert), pour des pressions allant de 0 à 30 bars. Après correction de l'absorption de NO à hautes pressions par rapport à celle de NO₂, ces spectres ont été comparés à ceux simulés. Cette confrontation a fait apparaître un certain nombre de conclusions vis à vis du modèle de simulation. D'une part, les hypothèses utilisées pour élaborer le modèle de simulation restent valables, avec une erreur qui reste très acceptable (entre -1 et 4%), pour des pressions allant jusqu'à 5 bars. D'autre part, les coefficients d'élargissement utilisés pour le calcul de la bande $\gamma(0,0)$ ne peuvent plus être appliqués, avec une grande précision, à partir d'une pression de 10 bars. Les valeurs utilisées pour ces coefficients semblent être faibles par rapport à la réalité. Par ailleurs, les comparaisons des spectres expérimentaux à ceux simulés montre que l'hypothèse d'indépendance des coefficients d'élargissement par pression du nombre quantique J'' devient inappropriée pour les conditions de hautes pressions. De même, l'hypothèse d'indépendance des coefficients du décalage fréquentiel des raies d'absorption devient invalide dans ces conditions. Enfin, cette comparaison montre clairement que les coefficients d'élargissement de la bande $\gamma(0,0)$ (utilisés pour le calcul de la bande $\gamma(1,0)$) sont inférieurs à ceux de la bande $\gamma(1,0)$.

Des spectres d'absorption de NO à hautes températures ont, ensuite, été acquis dans un tube à choc. Les problèmes rencontrés avec les mélanges à hautes pressions n'apparaissent pas dans le cas des hautes températures grâce aux faibles pressions employés pour préparer les mélanges. Lors de ces essais un seul spectre par tir a été acquis du fait de la faible fréquence d'acquisition de la caméra et l'instabilité des caractéristiques du mélange derrière l'onde de choc. La confrontation des spectres ainsi acquis avec ceux simulés a pu confirmer certaines hypothèses utilisées dans le modèle de simulation. Ainsi, l'utilisation de l'approximation d'un comportement du cas intermédiaire (entre (a) et (b)) de Hund pour l'état fondamental $X^2\Pi$ pour le calcul des spectres d'absorption de NO peut être justifiée pour des températures allant jusqu'à 1700 K. Néanmoins, cette conclusion est proposée sous réserve, puisqu'elle ne concerne pas des raies séparées mais plutôt un spectre recouvert et très élargi du fait de la faible résolution du spectromètre utilisé. Les bons résultats de cette comparaison appuient également l'hypothèse d'utilisation des paramètres d'élargissement par pression de la bande $\gamma(0,0)$ pour simuler la bande $\gamma(1,0)$ de NO jusqu'à 1700K.

Compte tenu des résultats de cette validation, l'utilisation du modèle de simulation pour

retrouver la concentration de NO a été adaptée, afin de minimiser l'erreur sur la concentration déterminée. Cette tâche consiste à intégrer les paramètres de la simulation (a_1 , a_2 et a_3) et de l'expérience (transmittance) sur un intervalle de longueurs d'onde au lieu de considérer une valeur unique de longueur d'onde. Une étude des bornes d'intégration a donc été menée, en considérant, en premier lieu que seule la concentration de NO est inconnue, et en second lieu que la température est inconnue. Dans le premier cas, il apparaît qu'une intégration sur la totalité du spectre permet de compenser complètement l'écart entre la simulation et l'expérience. En effet, cet écart passe par zéro pour une valeur donnée de la borne d'intégration sur l'aile gauche du spectre, puisque le calcul surévalue l'expérience à gauche du spectre et le sous-évalue à droite. Dans le deuxième cas, la température a été considérée comme inconnue, et par conséquent l'utilisation d'une seule bande d'absorption ne suffit plus pour déterminer simultanément la température et la concentration en NO, d'après la littérature. Nous avons alors appliqué la loi de Beer-Lambert modifiée aux deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Ceci donne lieu à un système de deux équations à deux inconnues : la température et la concentration de NO. Comme dans le premier cas, la forme intégrale a été adoptée pour résoudre ces deux équations. L'étude de l'influence des bornes des intégrales montre que la meilleure combinaison d'intégration est celle sur l'aile gauche de la bande $\gamma(1,0)$ et sur la totalité de la bande $\gamma(0,0)$. Néanmoins, certains cas de cette étude ne présentent aucune solution et on montre que ceci est dû à la qualité du spectre expérimental qui peut empêcher un bon recalage du spectre calculé par rapport à celui-ci, engendrant des erreurs importantes lors de la résolution des équations. Pour cette raison, seuls les mesures d'absorption moyennes effectuées dans la chambre de combustion du moteur ont été utilisées dans ce travail.

Tous les moyens pour quantifier les mesures d'absorption ayant été mis en place, les deux bandes d'absorptions $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO doivent être détectés dans la chambre de combustion. Ainsi, une étude de la détection de l'absorption de la lumière par le monoxyde d'azote a été réalisée dans le chapitre 3.1. de ce mémoire. L'étude menée montre que, sous certaines conditions de fonctionnement du moteur, la technique d'absorption en question est capable de détecter les molécules de NO dans un environnement de température et pression très difficile. Les modes d'allumage continu et en 1/n ont été testés afin d'étudier les limites de cette technique de mesure.

Dans des conditions de faible charge, avec un mélange stoechiométrique, les bandes d'absorption de NO ($\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$) ne peuvent pas être détectées durant la phase de combustion à cause du très faible niveau de NO émis par la combustion. Ainsi, doper les gaz frais avec des quantités connues de NO pur a été un moyen intéressant pour déterminer les limites de détection de cette technique. Malgré l'absorption continue, essentiellement due au CO₂ et au H₂O chauds, les bandes d'absorption γ de NO apparaissent clairement avec 1000 ppm et 2000 ppm de NO ajoutés, donnant lieu à 15% et 21% d'absorption, respectivement. L'addition de ces quantités de NO dans le cylindre, ne perturbe pas trop la combustion (via les réactions de re-combustion de NO et ses effets de dilution). Ces réactions de re-combustion entraînent une réduction de la quantité admise de NO, qui a pu être quantifiée grâce aux mesures à la baie d'analyses des gaz d'échappement pour un fonctionnement avec et sans addition de NO (5 et 15% pour, respectivement, 1000 et 2000 ppm de NO admises). Cette opération peut, évidemment, être évitée si la combustion fournit une quantité suffisante en NO. Une série d'essais avec le mode 1/n a été réalisée, dans le but d'avoir une température de flamme plus élevée, et par conséquent plus d'émission de NO par la

combustion. Malgré l'absorption continue, observée durant les cycles allumés, les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ apparaissent à partir de 50° après PMH. Pendant le premier cycle non-allumé, l'absorption continue persiste (au PMH) mais disparaît au deuxième cycle sans combustion.

En conclusion, il est possible de dire que cette technique ne peut être exploitée pour des mesures quantitatives dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé que si une quantité minimale de 500 ppm de NO est produite par la combustion et que certaines approximations, concernant le mélange et l'évolution temporelle du chemin optique d'absorption, sont adoptées.

Au final, nous avons essayé d'utiliser le modèle de simulation pour les deux bandes d'absorptions $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO afin de quantifier les mesures par absorption dans la chambre de combustion. Pour ces essais, le moteur fonctionnait dans des conditions plus difficiles (forte charge) afin de garantir une émission plus importante de NO, d'où une meilleure détection des bandes d'absorption. Ce travail a ainsi permis de mettre en évidence les limites et les possibilités d'application de la mesure par absorption dans la chambre de combustion d'un moteur à essence.

Pour déterminer la concentration de NO à partir de la loi de Beer-Lambert, il est nécessaire de connaître la transmittance et donc l'intensité de la lumière incidente. Celle-ci a donc été enregistrée lorsque le moteur fonctionnait sans combustion. L'analyse de cette intensité au cours du cycle moteur a fait apparaître deux inconvénients : l'interaction du faisceau avec les soupapes et le piston, et l'effet strioscopique dû aux inhomogénéités dans la chambre de combustion. Ces phénomènes rendent impossible l'utilisation du I_0 acquis. Ce dernier a dû être déterminé à partir de l'intensité transmise I . Cette manœuvre reste, cependant, inapplicable dans le cas où des spectres d'autres molécules interfèrent avec celui de NO. Pendant les cycles moteur avec combustion, le faisceau de lumière est contraint aux mêmes obstacles que celui incident. La synthèse de l'intensité de la lumière transmise, montre que l'absorption de NO reste discernable pendant la quasi-totalité du cycle, sans addition de monoxyde d'azote à l'admission. Cette absorption disparaît pendant une durée qui s'étale entre 24 et 48 degrés vilebrequin, correspondant à la fin de la phase de combustion.

A partir de ces constatations, le cycle moteur a été divisé en trois parties, pour étudier les possibilités de quantifier les mesures par absorption : phase de compression, de combustion et reste du cycle moteur (détente – échappement – admission).

Pendant la phase de compression (six angles vilebrequin), les gaz figés dans la chambre de combustion n'acquièrent pas une température provoquant une interférence d'une absorption en large bande avec celle de NO ($T \ll 1500$ K). La détermination de I_0 à partir de I devient alors permise. Cependant, les transmittances obtenues ne présentent pas un niveau suffisamment élevé par rapport au bruit pour que la résolution du système d'équations 3.10. et 3.11. (chapitre 2.3.) aboutisse à une solution unique. Cette résolution ne permet de fournir qu'un intervalle de concentrations correspondant à l'intervalle de température employé. L'utilisation d'une température estimée (à partir de la loi des gaz parfaits) a permis d'évaluer la crédibilité de chacune des deux équations. Les résultats obtenus montrent que l'équation de la bande $\gamma(0,0)$ est beaucoup plus fiable que celle de la bande $\gamma(1,0)$.

Après cette étude, l'addition de NO à l'admission s'est avérée indispensable pour que le bruit de la mesure devienne négligeable devant l'absorption enregistrée. La résolution du système d'équations en utilisant les spectres ainsi acquis, donne un résultat pour tous les points de la phase de compression. Ceci confirme l'importance de la qualité du signal pour la

quantification des mesures par absorption in-situ dans ce cas d'étude. L'incertitude sur les valeurs obtenues pour la température et la concentration de NO ne peut pas être évaluée avec précision.

A partir de cette conclusion, il apparaît évident que l'utilisation des spectres instantanés pour la quantification des mesures d'absorption n'est plus à l'ordre de cette étude. Il faudrait un signal plus propre.

Pendant la phase de combustion, les spectres d'absorption de NO sont marqués par deux phénomènes : l'absorption en large bande (due à CO_2 , H_2O et O_2) et l'effet strioscopique (dû aux inhomogénéités dans le mélange). Sur les cinq points acquis, deux (à 27° et 51° après PMH) sont inexploitable car les deux bandes d'absorption de NO sont complètement illisibles. Pour exploiter les deux premiers points (21° avant PMH et 3° après PMH), il a fallu supposer que l'absorption continue qui se superpose à l'absorption de la lumière par NO soit constante sur les 4 nm de chacune des deux bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. La résolution des équations 3.10 et 3.11. a ainsi donné une solution unique pour le point à -21° et un intervalle de solutions pour celui à 3° . Le point à 75° (cinquième point de la phase de combustion) présente quant à lui une interférence qui se manifeste principalement sur l'aile gauche des bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$. Cette absorption supplémentaire, probablement due à NO_2 , empêche l'utilisation des transmittances pour la résolution des deux équations. Seul la connaissance de la concentration en NO_2 pourrait permettre la détermination de la transmittance due uniquement à NO et les équations 3.10. et 3.11. pourraient alors être résolues.

L'étude de l'absorption en large bande pendant la phase de combustion a permis de conclure que l'absence des bandes d'absorption de NO entre le PMH et 51° plus tard n'est due qu'à un effet strioscopique très marqué (i. e. le faisceau est trop dévié, d'où une intensité transmise très faible). L'absorption engendrée par CO_2 , H_2O et O_2 n'y est donc pas la principale cause.

Après la fin de la combustion, l'absorption supplémentaire qui apparaît à 75° se poursuit jusqu'à la fin de la phase de l'échappement. Cette interférence empêche la quantification des mesures tant que la concentration en NO_2 est inconnue. Pendant la phase d'admission, les spectres d'absorption de NO ne présentent aucune interférence avec les spectres d'autres molécules. La quantification des mesures par absorption est donc possible, mais ne présente pas d'intérêt majeur. Elle n'a donc pas été abordée dans ce travail.

A l'issue de cette étude, il vient à l'évidence que, malgré la simplicité apparente qu'affiche cette technique de mesure, son application dans un environnement moteur pour la détection de NO ou la quantification de sa concentration reste très limitée par les conditions dans lesquelles se trouvent les gaz dans la chambre de combustion (inhomogénéités, hautes températures et hautes pressions). Ceci dit, des améliorations pourraient encore être apportées à cette technique.

Dans ce sens, l'amélioration de la procédure de quantification suivie dans ce travail (utilisation du système des deux équations 3.10. et 3.11. (chapitre 2.3.)) peut être envisagée. Les difficultés rencontrées ne sont pas dues uniquement à la mauvaise qualité du signal, mais aussi au modèle de simulation des spectres par l'intermédiaire des coefficients a_1 , a_2 et a_3 . Les déviations du modèle par rapport à l'expérience se répercutent, en fait, sur ces coefficients. Deux solutions peuvent alors être envisagées :

- Déterminer expérimentalement l'évolution de ces trois coefficients en fonction de la pression et de la température (tout en restant dans la gamme des conditions de la

chambre de combustion), malgré que cette tâche s'annonce très laborieuse.

- Améliorer le modèle de simulation des spectres d'absorption pour les conditions de hautes pressions et hautes températures en tenant compte du comportement des spectres expérimentaux. Cette tâche peut être réalisée en utilisant des formulations semi-empiriques pour les élargissements par collision, plus adaptés à ces conditions. Les élargissements de Lorentz ne pouvant pas être mesurés directement sur des raies d'absorption à hautes pressions, elles doivent être approximés par des formules semi empiriques qui permettent de bien fitter le spectre simulé au spectre expérimental élargis.

Concernant la principale limitation des mesures dans la chambre de combustion (la déviation du faisceau de lumière à sa traversée de la chambre de combustion sous un effet strioscopique, dû aux inhomogénéités dans le mélange figé dans le cylindre), une solution peut être envisagée en utilisant une lampe plus puissante. En effet, l'idée consiste à ne pas focaliser le faisceau de lumière sur la fente d'entrée du spectromètre (donc la tache du faisceau sur la fente est plus grande), ce qui permettrait d'éviter la perte d'intensité suite au déplacement horizontal du faisceau par rapport à la fente. La défocalisation du faisceau par rapport à la fente engendre bien évidemment une perte non négligeable d'intensité, c'est pour cette raison qu'une lampe beaucoup plus puissante est nécessaire.

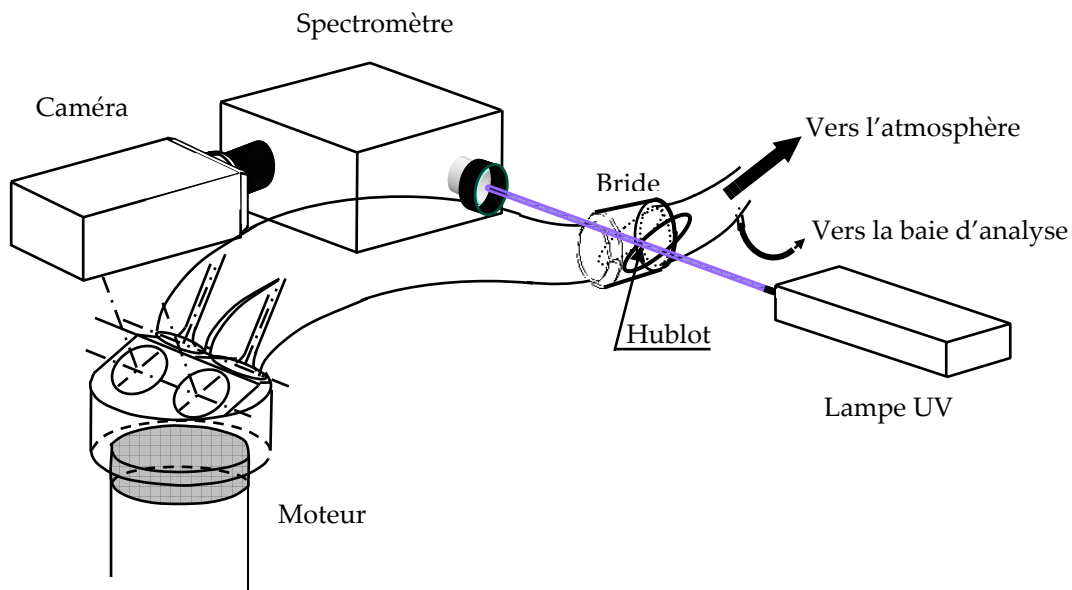


Figure C1. Schéma de l'installation du dispositif expérimental à l'échappement d'un monocylindre.

Malgré les difficultés affichées par l'application de cette technique dans la chambre de combustion, son application dans d'autres environnements reste possible. Ainsi, des mesures à l'échappement d'un monocylindre muni d'un accès optique transversale installé sur une bride ont été menées. Une représentation schématique de l'installation du dispositif expérimental est présentée sur la figure C1. La quantification de ces mesures n'a pas pu être

achevée dans ce travail. En revanche, des mesures à l'échappement avec cette technique peuvent être très utiles aux études liées aux catalyseurs DéNO_x. En effet, ces mesures peuvent être utilisées pour suivre la production des NO_x en temps réel et valider ou ajuster les modèles de chargement du catalyseur. Dans ce cas un échantillonnage tous les 5 ms (200 Hz) est suffisant. Ce genre d'études vise l'optimisation du fonctionnement des catalyseurs DéNO_x.

Annexes

Annexe 1.1.

Spectres d'absorption infra-rouge de CO₂, H₂O, CO et CH₄

Les spectres présentés dans cet annexe ont été prises de la base de données de NIST [1]. Les conditions de pression et de température n'y sont pas définies.

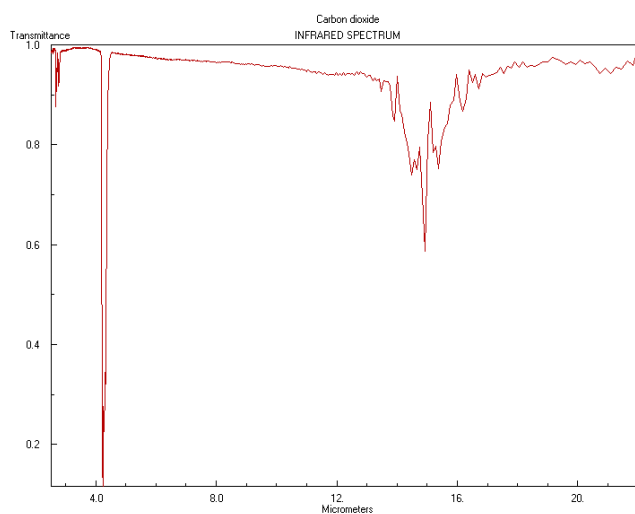


Figure A1.1. Spectre d'absorption de CO₂ dans l'infra-rouge [1].

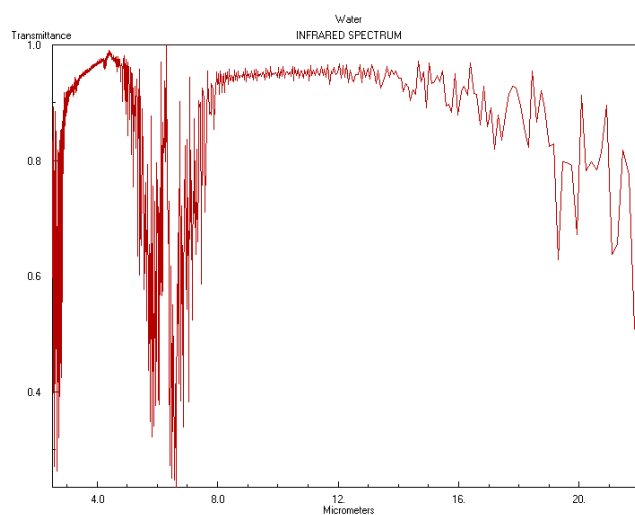


Figure A1.2. Spectre d'absorption de H₂O dans l'infra-rouge [1].

[1] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=NO&NoIon=on&Units=SI&cIR=on#IR-Spec>

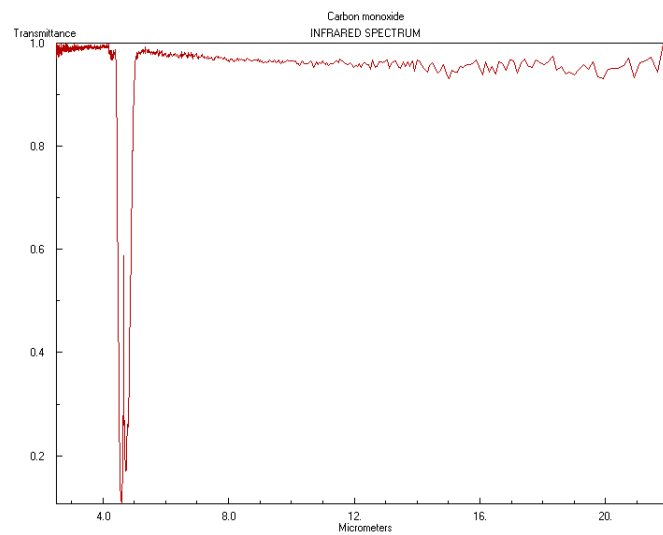


Figure A1.3. Spectre d'absorption de CO dans l'infra-rouge [1].

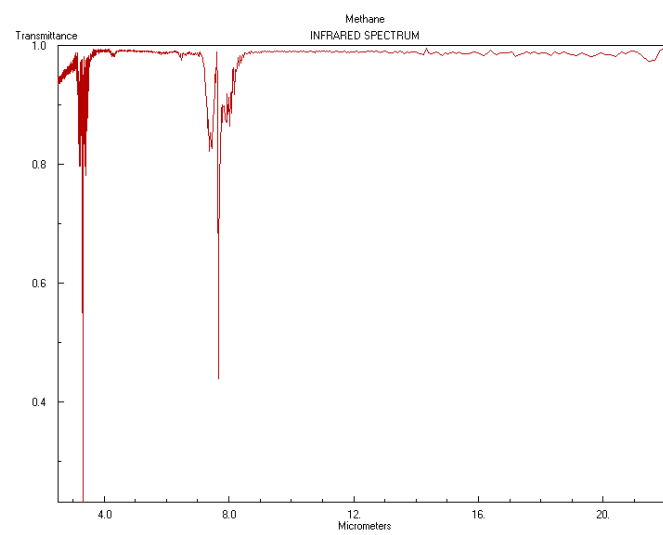


Figure A1.4. Spectre d'absorption de CH₄ dans l'infra-rouge [1].

Annexe 2.1.

États quantiques des molécules diatomiques

Chaque molécule possède un nombre déterminé d'états électroniques donnant lieu à un nombre défini de systèmes de bande. Ces états d'énergie stables sont spécifiques à chaque molécule et découlent de l'organisation interne des noyaux et des électrons qui la forment, ainsi que de l'agitation de ces éléments. Dans cette partie, on s'intéressera aux états énergétiques des molécules diatomiques, pour finalement pouvoir traiter le cas de la molécule de NO.

Ces états énergétiques sont décrits par la mécanique quantique (dés lors on parle d'états quantiques). Les états quantiques d'une molécule diatomique sont caractérisés par des nombres quantiques (entiers ou demi-entiers) qui sont la conséquence des différents mouvements réalisés par les éléments de la molécule. Ils sont nécessaires pour déterminer les différentes parties qui composent l'énergie de la molécule.

Les états quantiques d'une molécule diatomique sont classés suivant le niveau d'énergie de cette dernière. Ce niveau d'énergie ainsi que l'expression de l'énergie de la molécule dépendent, néanmoins, de la quantité ainsi que de la nature des mouvements entrepris au sein et par la molécule.

Il est à noter que les notations utilisées dans cette partie sont celles utilisées par Herzberg [1] selon celles adoptées internationalement.

A1.1. Les mouvements orbitaux et classification des états électroniques

On distingue trois types de mouvements de rotation au sein de la molécule : le mouvement de l'ensemble des électrons autour de l'axe internucléaire, le mouvement de chaque électron autour de ce même axe et la rotation de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à ce même axe. Ces différents mouvements donnent lieu à des moments angulaires liés à des nombres quantiques, qui sont explicités ci-dessous. Outre le calcul de l'énergie de la molécule, ces nombres servent à l'appellation et donc à la classification des différents états électroniques de la molécule et leurs composantes.

□ Le moment angulaire électronique \vec{L}

Le mouvement orbital de l'ensemble des électrons autour des deux noyaux de la molécule leur procure un moment appelé moment angulaire électronique, associée au nombre quantique L et dont la norme s'écrit [1] :

[1] Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules. New York, Krieger publishing company, second edition, 1950.

$$\|\vec{L}\| = \frac{Lh}{2\pi} \quad \text{A1.1.}$$

Du fait de la symétrie réduite (à une symétrie axiale autour de l'axe internucléaire) de la molécule diatomique, et sous l'effet du champ électrostatique des deux noyaux, le moment angulaire électronique peut se mettre en précession (figure A1.1.) autour de l'axe internucléaire.

Cependant, une précession très rapide lui ferait perdre sa signification de moment angulaire. La composante de ce moment sur l'axe internucléaire reste, par contre, bien définie. Cette composante est quantifiée (figure A1.1.) et elle est associée à un nombre quantique, noté Λ , qui ne peut prendre que des valeurs entières tel que $0 \leq \Lambda \leq L$, et a comme intensité [1] :

$$\|\vec{\Lambda}\| = \frac{\Lambda h}{2\pi} \quad \text{A1.2.}$$

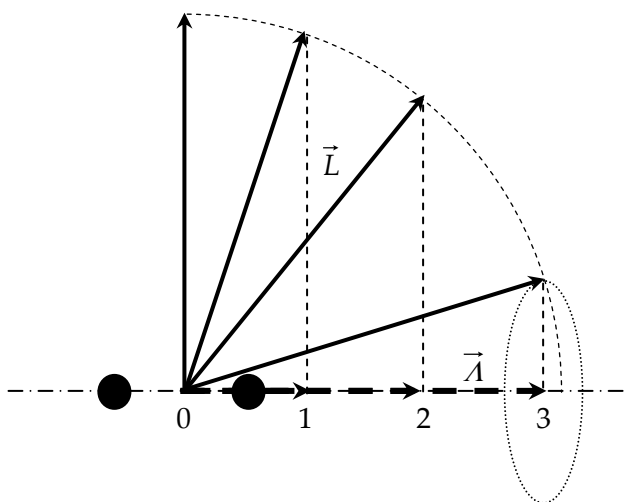


Figure A1.1. Représentation graphique de la précession du moment angulaire électronique \vec{L} et de sa composante $\vec{\Lambda}$ ainsi que de la quantification de $\vec{\Lambda}$ [1].

Selon le sens de rotation des électrons, la composante $\vec{\Lambda}$ de \vec{L} peut être orientée dans un sens comme dans l'autre (sens opposés). Deux cas de figure se posent alors : cas d'une molécule homonucléaire (deux atomes identiques) ou d'une molécule hétéronucléaire (deux atomes différents). Dans le premiers cas , l'énergie de la molécule est conservée quelque soit l'orientation de $\vec{\Lambda}$ et les deux niveaux énergétiques (correspondant à Λ et à $-\Lambda$) sont confondus. Alors que dans le deuxième cas, les deux orientations de $\vec{\Lambda}$ donnent lieu à des énergies légèrement différentes correspondant à deux niveaux d'énergie distincts et observables. On parle alors du doublet Λ .

Dans le cas particulier où $\Lambda = 0$, il n'existe qu'un seul niveau d'énergie. \vec{L} étant fixe dans l'espace (perpendiculaire à l'axe internucléaire).

Selon la valeur de Λ , les états électroniques des molécules diatomiques sont classifiés. Un exemple de l'appellation des états correspondant aux premières valeurs de Λ est présenté dans le tableau A1.1.

| Valeur de Λ | Etat électronique |
|---------------------|-------------------|
| 0 | Σ |
| 1 | Π |
| 2 | Δ |
| 3 | Φ |

Tableau A1.1. Appellation des états électroniques des molécules diatomiques selon la valeur du nombre quantique Λ .

Cette notation n'est cependant pas complète, car l'état électronique n'est pas complètement caractérisé. D'autres mouvements interviennent, en effet, dans la distribution énergétique de la molécule.

↳ Le moment angulaire de spin électronique \vec{S}

Comme dans le cas précédent, chaque électron acquiert un moment angulaire appelé spin électronique, dû à son mouvement orbital autour des deux noyaux. La résultante de tous les spins électroniques est quantifiée et elle est associée à un nombre quantique, S , qui peut être entier ou demi-entier suivant que le nombre d'électrons de la molécule est pair ou impair. Sa norme s'exprime par [1] :

$$\|\vec{S}\| = \frac{Sh}{2\pi} \quad \text{A1.3.}$$

Dans le cas où $\Lambda \neq 0$ et sous l'effet du champ magnétique (créé par le mouvement orbital des électrons), \vec{S} peut se mettre de sa part en précession autour de l'axe internucléaire (figure A1.2.). Sa composante suivant l'axe internucléaire (quantifiée elle aussi), notée $\vec{\Sigma}$, a pour norme [1] :

$$\|\vec{\Sigma}\| = \frac{\Sigma h}{2\pi} \quad \text{A1.4.}$$

Ce nombre Σ n'a pas à être confondu avec la notation Σ des états électroniques. Les valeurs autorisées pour Σ sont les nombres entiers ou demi-entiers tel que $-S \leq \Sigma \leq S$. Ainsi, chaque état électronique caractérisé par un nombre Λ non nul se subdivise en $2S+1$ sous-états électroniques (*multiplets*). Ce nombre $(2S+1)$ est appelé multiplicité de l'état électronique. Dans le cas où $\Lambda = 0$, le nombre Σ n'est, cependant, pas défini [1].

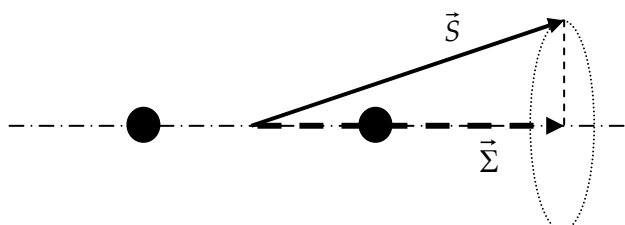


Figure A1.2. Représentation graphique de la précession du moment angulaire de spin électronique \vec{S} et de sa composante $\vec{\Sigma}$ [1]

Afin de distinguer les niveaux électroniques ayant le même nombre Λ mais de multiplicités différentes, la valeur de cette dernière vient alors compléter la notation de l'état électronique de la molécule. La multiplicité apparaît, en effet, en exposant à gauche du symbole désignant l'état électronique considéré. Ainsi, les notations ${}^2\Pi$ et ${}^3\Pi$ correspondent, par exemple, aux états électroniques de molécules ayant un nombre $\Lambda = 1$ et ayant respectivement des multiplicités de 2 ($S=1/2$) et de 3 ($S=1$).

Les deux nombres quantiques Λ et Σ permettent, enfin, d'exprimer l'énergie électronique de la molécule. Ainsi, un état électronique caractérisé par des nombres quantiques Λ et Σ donnés et ayant une multiplicité donnée, possède une énergie qui s'exprime par [1] :

$$E_e = E_0 + A\Lambda\Sigma \quad \text{A1.5.}$$

Où E_0 est l'énergie électronique lorsque le spin des électrons est négligé ($\Sigma = 0$) et A une constante liée à la multiplicité de cet état.

⚡ Le moment angulaire électronique total $\vec{\Omega}$

Ce moment est la résultante des composantes, sur l'axe internucléaire, du moment angulaire électronique et du moment angulaire de spin électronique. Il est associé au nombre quantique Ω tel que [1] :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad \text{A1.6.}$$

Le terme $\Lambda + \Sigma$ vient aussi compléter la notation de l'état électronique en se souscrivant en indice à droite. A titre d'exemple, pour $\Lambda = 1$ et $S = 1/2$ ($2S+1 = 2$) deux états électroniques sont possibles correspondant à $\Sigma = -1/2$ et $\Sigma = 1/2$: ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$, respectivement.

⚡ Le moment angulaire nucléaire \vec{R}

Oltre la rotation des électrons autour des deux noyaux, un autre mouvement de rotation est à tenir en compte. Il s'agit de la rotation de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à son axe internucléaire et passant par le centre de gravité des deux noyaux. La molécule acquiert alors un moment, appelé moment angulaire moléculaire associé au nombre quantique R , pouvant prendre des valeurs entières : $R = 0, 1, 2, \dots$

⚡ Le moment angulaire de rotation total \vec{J}

Les trois moments angulaires, explicités ci-dessus (moment angulaire électronique, de spin électronique et nucléaire), donnent lieu à un moment résultant appelé moment angulaire total, qui est quantifié et il est associé au nombre quantique J . Il permet d'exprimer l'énergie de rotation de la molécule.

Dans le cas où $\Lambda = S = 0$ (état ${}^1\Sigma$) on retombe sur le cas du simple rotor (voir chapitre 2.2., § 2.1.3.) puisque le moment angulaire total se confond avec celui de la molécule (moment angulaire nucléaire). Les autres cas nécessitent la distinction de différents cas de couplage entre les différents moments angulaires selon les interactions ayant lieu dans la molécule. Il s'agit des cas de Hund.

A1.2. Les cas de Hund

Les cas de Hund décrivent des cas limites de la combinaison des différents moments angulaires de la molécule (se trouvant dans un état électronique décrit par des nombres quantiques Λ et S non nuls), selon la nature des interactions électromagnétiques ayant lieu au sein de la molécule. Ces cas sont basés sur certaines hypothèses et sont au nombre de cinq (a, b, c, d et e). Néanmoins, seulement les deux premiers cas seront détaillés. En effet, l'état fondamental de la molécule NO appartient soit au premier cas, soit au deuxième, soit à un cas intermédiaire entre le cas (a) et le cas (b). L'état excité correspond, quant à lui, strictement au cas (b).

1 Le cas (a) de Hund

Dans le cas d'une molécule dont la distance internucléaire est faible, impliquant un fort couplage entre le mouvement des électrons et l'axe internucléaire (précession de \vec{L} et de \vec{S} autour de l'axe internucléaire), c'est le cas (a) de Hund qui s'applique. Ce cas assume également que l'interaction entre la rotation de la molécule et le mouvement des électrons est faible.

Le couplage s'effectue alors entre le vecteur \vec{R} du moment nucléaire et les composantes $\vec{\Lambda}$ et $\vec{\Sigma}$, comme on peut le voir sur la figure A1.3.

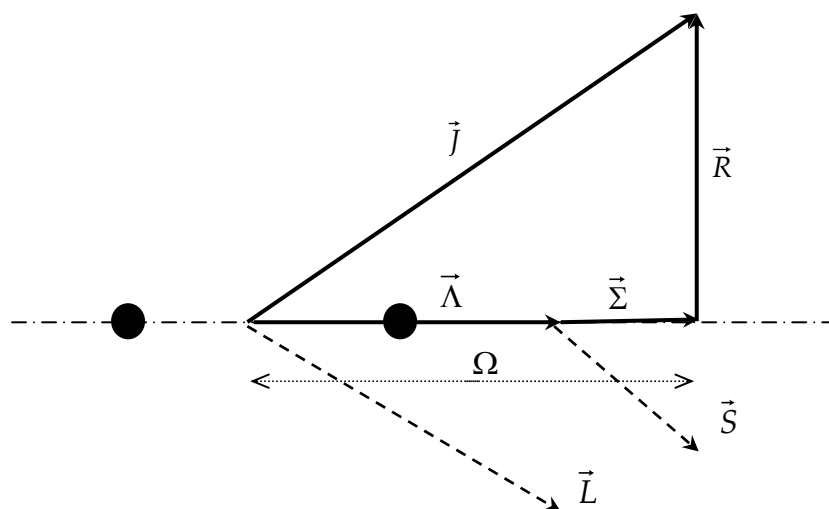


Figure A1.3. Diagramme vectoriel du cas (a) de Hund. Couplage du moment nucléaire avec les composantes des moments électronique et de spin électronique sur l'axe internucléaire [1]

Le moment angulaire totale \vec{J} a pour norme [1] :

$$\|\vec{J}\| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad \text{A1.7.}$$

Une condition s'impose : $J \geq \Omega$, puisque $\vec{\Omega}$ est une composante de \vec{J} . Ainsi, pour un état électronique donné (i. e. pour Λ , Σ et multiplicité donnés), J ne peut prendre que les valeurs $\Lambda + \Sigma$, $\Lambda + \Sigma + 1$, $\Lambda + \Sigma + 2$, ... Ainsi chaque état électronique est subdivisé en différents niveaux

appelés rotationnels. Certains premiers niveaux ne sont pas autorisés : il s'agit des niveaux pour lesquelles $J < \Omega$.

Dans le cas (a) de Hund, l'énergie rotationnelle s'écrit sous la forme [1] :

$$E_r = hcB[J(J+1) - \Omega^2] \text{ avec } B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \quad \text{A1.8.}$$

Où B est appelée constante rotationnelle et μr^2 correspond au moment d'inertie de la molécule.

↳ Le cas (b) de Hund

Ce cas s'applique aux molécules caractérisées par un faible couplage entre le moment de spin électronique \vec{S} et l'axe internucléaire (i. e. \vec{S} ne se trouve pas en précession autour de l'axe internucléaire et par conséquent Σ n'est pas défini). Il s'agit, dans ce cas, surtout des molécules légères. Ainsi, $\vec{\Lambda}$ et \vec{R} forment une résultante \vec{N} , comme l'illustre la figure A1.4.

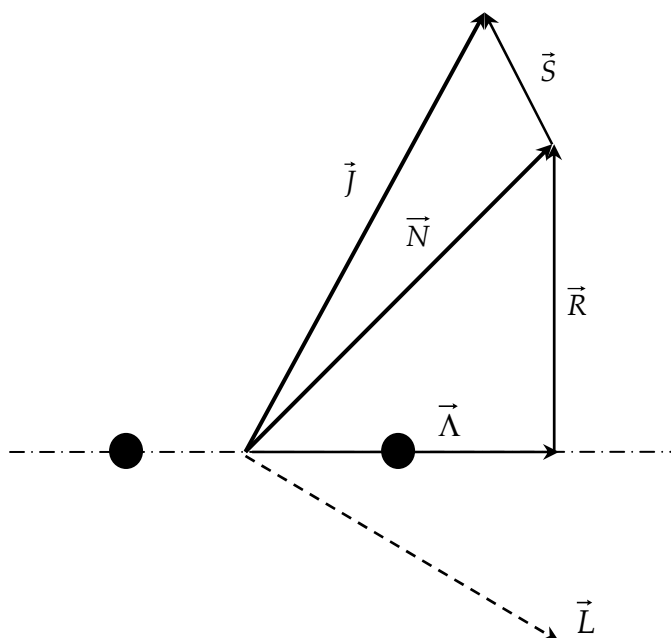


Figure A1.4. Diagramme vectoriel du cas (b) de Hund. Le moment angulaire total est la résultante du moment de spin électronique et de la résultante du moment angulaire nucléaire et du moment électronique [1].

Comme dans le cas précédent, N ne peut prendre que des valeurs entières telles que $N \geq \Lambda$ (puisque $\vec{\Lambda}$ est une composante de \vec{N}). Enfin, le moment angulaire total est la résultante de \vec{N} et de \vec{S} . Par conséquent, J ne peut prendre que les valeurs $|N - S|, |N - S| + 1, |N - S| + 2, \dots, N + S$. La norme de \vec{J} s'écrit, dans ce cas (b), sous la forme suivante :

$$\|\vec{J}\| = \frac{Jh}{2\pi} \quad \text{A1.9.}$$

Ainsi, pour un nombre N non nul donné, J peut prendre deux valeurs ou plus.

Chaque état électronique est, par conséquent, subdivisé en $2S+1$ sous-états (*multiplets*). Il y a autant d'expressions pour l'énergie rotationnelle que la valeur de la multiplicité. A titre d'exemple, pour l'état électronique $^2\Sigma$ ($S = \frac{1}{2}$ et $2S+1 = 2$), $J = N + \frac{1}{2}$ ou $J = N - \frac{1}{2}$ l'énergie rotationnelle s'écrit [1, 1] :

$$E_r^1 = hcB[N(N+1)] + \frac{1}{2}\gamma N \quad : \text{à l'état défini pour } J = N + \frac{1}{2} \quad \text{A1.10.}$$

$$E_r^1 = hcB[N(N+1)] - \frac{1}{2}\gamma(N+1) \quad : \text{à l'état défini pour } J = N - \frac{1}{2} \quad \text{A1.11.}$$

ت Les cas (c), (d) et (e) de Hund

Le cas (c) de Hund s'applique aux molécules lourdes, dans lesquelles le couplage entre \vec{L} et \vec{S} est plus fort que celui avec l'axe internucléaire (Λ et Σ ne sont pas définis dans ce cas). Le cas (d) correspond au cas de figure où le couplage de \vec{L} avec l'axe de rotation de la molécule (i. e. avec \vec{R}) est beaucoup plus fort que son couplage avec l'axe internucléaire. Dans ce cas $|R - L| \leq N \leq R + L$. Enfin, le cas (e) est similaire au cas (d) à la différence que \vec{L} et \vec{S} sont, en plus, fortement couplés.

A1.3. Le mouvement vibratoire des deux noyaux

Sous l'effet des forces de gravité (exercées par les deux noyaux) ainsi que du champ électromagnétique de la molécule (dû au mouvement des électrons), les deux noyaux qui la composent se mettent en vibration. Ce mouvement est, ainsi, dépendant de l'état électronique de molécule. Chaque état électronique est, par conséquent, subdivisé en niveaux appelés vibrationnels.

L'énergie nécessaire pour produire ce mouvement est liée à un nombre quantique, v , qui peut prendre une valeur entière égale ou supérieure à zéro. L'énergie vibrationnelle de la molécule, E_v , obéit à une loi (correspondant à un oscillateur anharmonique) de la forme [1] :

$$E_v = hc\omega_e(v + \frac{1}{2}) - hc\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + hc\omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad \text{A1.12.}$$

ω_e , x_e et y_e sont des coefficients spécifiques à l'état électronique considéré de la molécule, avec $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e \ll \omega_e$.

[1] Van Vleck J. H. On σ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules. Physic. Rev., 33, 467 - 506, 1929.

A1.4. Diagramme de l'énergie potentielle

La dépendance de l'énergie des électrons (cinétique + potentielle) de la distance internucléaire est différente selon les états électroniques [1]. En effet, en tenant compte du fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, le changement de position de ces derniers (i. e. la variation de la distance internucléaire) ne peut avoir lieu que si un travail est fourni à la fois pour vaincre l'énergie potentielle nucléaire, mais surtout pour ramener l'énergie électronique à une valeur correspondante à cette distance internucléaire. Par conséquent, la somme de l'énergie électronique et de l'énergie potentielle des noyaux agit comme une énergie potentielle unique (énergie potentielle effective de la molécule), sous l'influence de laquelle les noyaux réalisent leur mouvement vibratoire.

Un état électronique peut ainsi être schématisé sur le tracé de l'énergie potentielle effective de la molécule en fonction de la distance internucléaire. Ce tracé permet également de schématiser les niveaux d'énergie vibratoire correspondant à un état électronique donné.

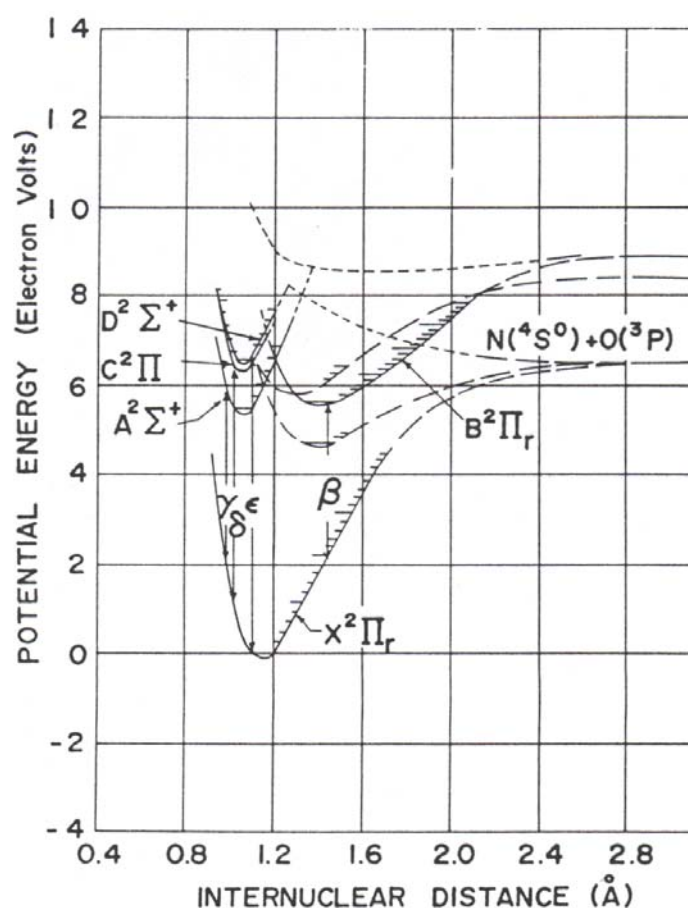


Figure A1.5. Courbes de l'énergie potentielle. Etats électroniques de la molécule du monoxyde d'azote (NO) [2].

Dans le cas où cette énergie potentielle présente un minimum dans sa dépendance de la distance internucléaire, l'état électronique correspondant est un état stable de la molécule. Dans le cas contraire, l'état électronique de la molécule est instable (i. e. les atomes formant la molécule se repoussent pour n'importe quelle valeur de la distance inter-nucléaire). Un exemple du diagramme de l'énergie potentielle effective en fonction du rayon internucléaire

est présenté sur la figure A1.5. [2]. Elle présente différents états électroniques de la molécule de monoxyde d'azote où chacun de ces états est caractérisé par une courbe de potentiel

[2] Farmer A. J. D., Hasson V., Nicholls R. W. Absolute oscillator strength measurements of the ($v'' = 0, v' = 0-3$) bands of the ($A^2\Sigma - X^2\Pi$) γ -system of nitric oxide. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 12, 627 – 633, 1972.

Annexe 2.2.

Expressions de Reisel et al. [1] pour le calcul des énergies rotationnelles de l'état fondamental de NO

| Etat électronique | $E_r''(J'')$ | |
|----------------------|---|-------|
| $X^2\Pi_{1/2}^{(1)}$ | $hc\{B_v''[(J''+0.5)^2 - 1] - D_v''[(J''+0.5)^4 - (J''+0.5)^2 + 1] - B_v''\sqrt{\alpha} - \Phi\}$ | A2.1. |
| $X^2\Pi_{1/2}^{(2)}$ | $hc\{B_v''[(J''+0.5)^2 - 1] - D_v''[(J''+0.5)^4 - (J''+0.5)^2 + 1] - B_v''\sqrt{\alpha} + \Phi\}$ | A2.2. |
| $X^2\Pi_{3/2}^{(1)}$ | $hc\{B_v''[(J''+0.5)^2 - 1] - D_v''[(J''+0.5)^4 - (J''+0.5)^2 + 1] + B_v''\sqrt{\alpha} - \Phi\}$ | A2.3. |
| $X^2\Pi_{3/2}^{(2)}$ | $hc\{B_v''[(J''+0.5)^2 - 1] - D_v''[(J''+0.5)^4 - (J''+0.5)^2 + 1] + B_v''\sqrt{\alpha} + \Phi\}$ | A2.4. |

Tableau A2.1. Expressions de l'énergie de rotation des quatre états formant l'état électronique fondamental $X^2\Pi$, selon Dodge et al. [2] et Almy et al. [3], corrigées par Reisel et al [1].

| Paramètres | Expression |
|------------|--|
| α | $\frac{(Y_v - 2)^2}{4} + (J''+0.5)^2 - 1 \left\{ 1 + 2\mu[2(J''+0.5)^2 - Y_v] + \mu^2 \left[(2(J''+0.5)^2 - 1)^2 - 1 \right] \right\}$ |
| Φ | $X^2\Pi_{1/2} :$ $0.5(J''+0.5) \left\{ \left[\frac{2 - Y_v}{2\sqrt{\alpha}} - 1 \right] \left[\frac{P}{2} + Q \right] + \frac{Q}{\sqrt{\alpha}} [(J''+0.5)^2 - 1] \right\}$ $X^2\Pi_{3/2} :$ $0.5(J''+0.5) \left\{ \left[\frac{2 - Y_v}{2\sqrt{\alpha}} + 1 \right] \left[\frac{P}{2} + Q \right] + \frac{Q}{\sqrt{\alpha}} [(J''+0.5)^2 - 1] \right\}$ |
| Y_v | $X^2\Pi_{1/2} :$ $\frac{A + C(J''-0.5)^2}{B_v''}$ $X^2\Pi_{1/2} :$ $\frac{A - C(J''-0.5)^2}{B_v''}$ |
| μ | $\frac{D_v''}{B_v''}$ |

Tableau A2.2. Expressions des paramètres α , Φ , Y_v , μ utilisés dans les équations du tableau A2.1.

- [1] Reisel J. R., Carter C. D., Laurendeau N. M. Einstein coefficients for rotational lines of the (0,0) band of the NO $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ system. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 47, 43 – 54, 1992.
- [2] Dodge L. G., Colket M. B., Zabielski M. F., Dusek M. J., Seery D. J. Nitric oxide measurement study : optical calibration. DOT-FAA Report FA77WA-4081, United Technologies Research Center, East Hartford, CT, 1979.
- [3] Almy G. M, Horsfall R. B. Jr. The spectra of neutral and ionized boron hydride. Phys. Rev. 51, 491 – 500, 1937.

| Constante | Valeur |
|-----------|-------------------------|
| $B_{v''}$ | 1.69611 |
| $D_{v''}$ | $5.34 \cdot 10^{-6}$ |
| A | 123.1393 |
| C | $-1.1871 \cdot 10^{-3}$ |
| P | $-1.1882 \cdot 10^{-2}$ |
| Q | $-5.43 \cdot 10^{-5}$ |
| γ | $-1.252 \cdot 10^{-2}$ |

Tableau A2.3. Valeurs des constantes utilisées dans les équations des tableau A2.1. et A2.2.

Annexe 2.3.

A propos du calcul de la structure d'absorption du spectre de NO

La structure d'absorption de NO (voir § 2.3.1. du chapitre 2.2.) a été d'abords calculée à l'aide d'une expression trouvée dans le travail de Dorn et al. [1] :

$$\sigma_{tot} = \int_{\text{line}} \sigma_{\nu} d\nu = \frac{1}{8\pi c \nu_0^2} \frac{2J' + 1}{2J'' + 1} A_{JJ''} N(J'') \quad \text{A3.1.}$$

Où ν_0 est le nombre d'onde correspondant à la transition (cm^{-1}), c la vitesse de la lumière (cm/s), J' le nombre quantique de rotation de l'état excité, J'' celui de l'état fondamental, $A_{JJ''}$ le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée (s^{-1}) et $N(J'')$ la population du niveau rotationnel correspondant à un nombre quantique J'' . Cette expression donne lieu à la structure représentée sur la figure A3.1.

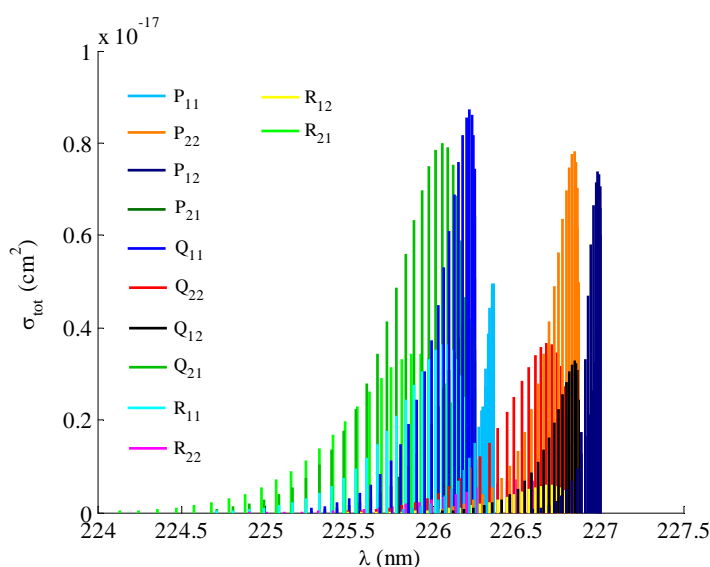


Figure A3.1. Structure d'absorption du spectre de NO dans la bande $\gamma(0,0)$, calculée à l'aide de l'expression utilisée par Dorn et al. [1]

- [1] Dorn H. P., Neuroth R., Hofzumahaus A. Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the $A2\Sigma^+$, $v'=0 \leftarrow X2\Pi$, $v''=0$ band under atmospheric conditions: Implications for tropospheric long-path absorption measurements. J. Geoph. Res., 100, 7397 – 7409, 1995.

L'utilisation de cette structure pour calculer la transmittance de NO observée (convolution de la transmittance réelle par la fonction de fente, voir § 2.3. du chapitre 2.2.) met en évidence une disproportion entre les intensités des deux pics d'absorption de la bande $\gamma(0,0)$ (à 226.3 nm et 226.9 nm) par rapport à l'expérience. Ceci est aussi vrai pour la bande $\gamma(1,0)$ (figure A3.2.). Cette constatation nous a poussé à chercher une autre expression pour calculer la structure d'absorption de NO.

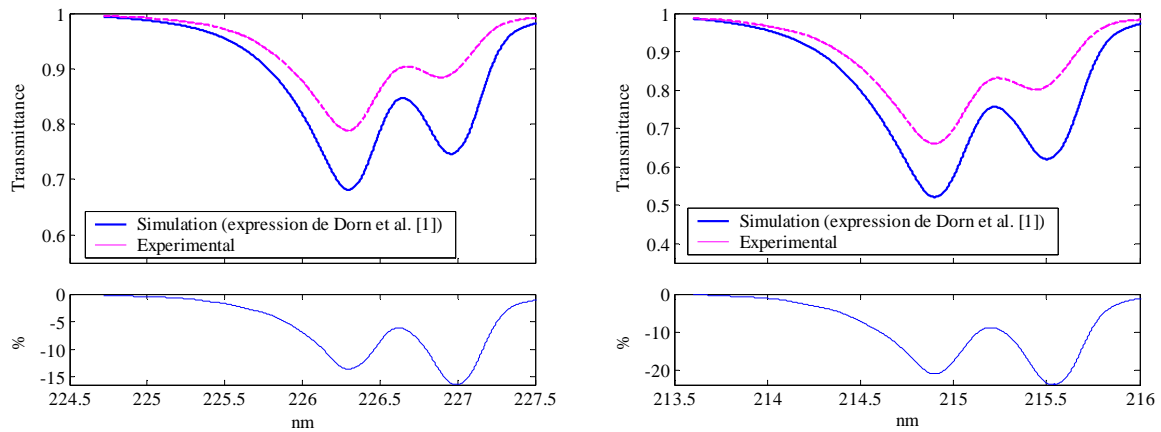


Figure A3.2. Comparaison entre un spectre simulé en utilisant l'expression donnée par Dorn et al. [1].
(a) : Bande $\gamma(0,0)$; (b) : Bande $\gamma(1,0)$.
NO/Ar, $P_{NO} = 1.5$ mbars, $P = 1.3$ bars, $T = 300$ K, $[NO] = 0.0598$ mol/m³, $L = 4$ cm.

Une nouvelle recherche bibliographique était alors nécessaire. Elle nous a conduit à trouver une autre expression utilisée par Cieslik et al. [1] et Meinel et al. [2] :

$$\sigma_{tot} = \int_{line} \sigma_v dv = \frac{\pi e^2}{mc^2} f_{v'v''} \frac{S_{J'J''}}{2J'' + 1} N(J'') \quad A3.2.$$

Cette expression donne la structure présentée sur la figure A3.3.

-
- [1] Cieslik S., Nicolet M. The aeronomic dissociation of nitric oxide. *Planetary and Space Science*, 21, 925 – 938, 1973.
[2] Meinel H. Detection of nitric oxide by the resonance absorption technique. *Z. Naturforsch* 30a, 323 – 328, 1975.

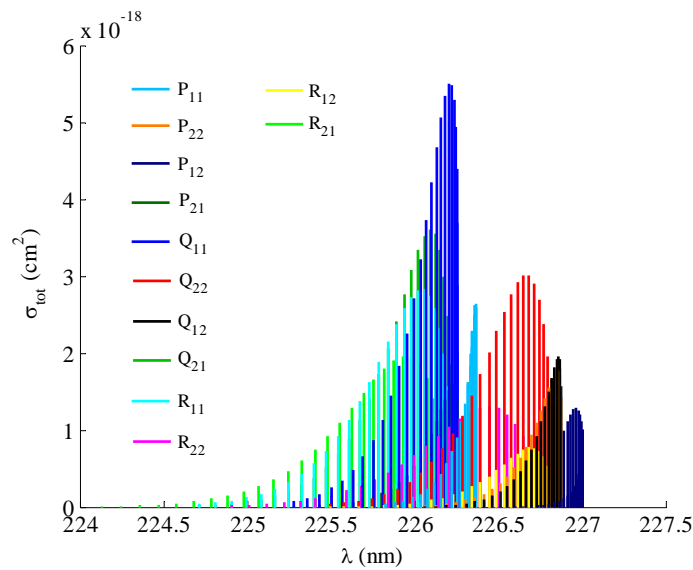


Figure A3.3. Structure d'absorption du spectre de NO dans la bande $\gamma(0,0)$, calculée à l'aide de l'expression utilisée par Dorn et al. [1]. $T = 300$ K.

En utilisant l'expression A3.2., le résultat de la simulation est nettement meilleur. Il est présenté sur la figure pour les bandes $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO.

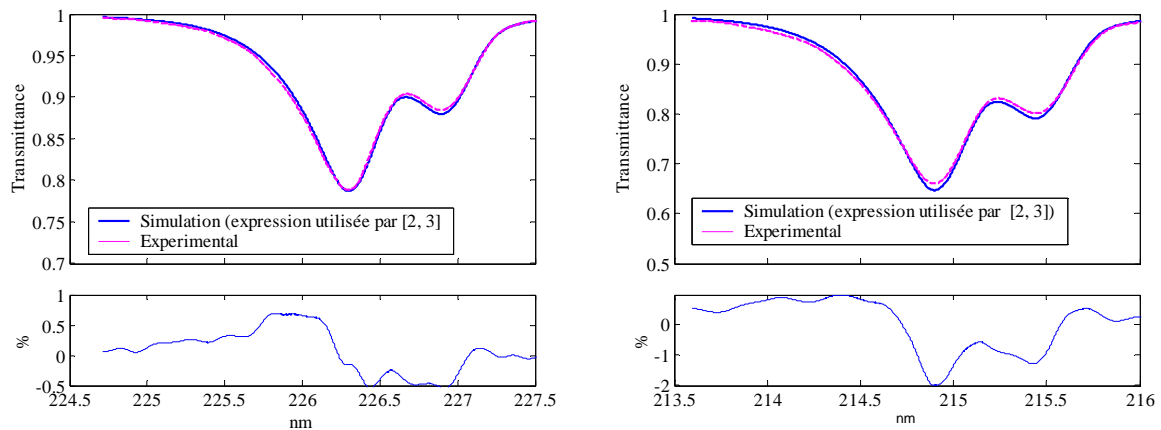


Figure A3.4. Comparaison entre un spectre simulé en utilisant l'expression utilisée par Cieslik et al. [1] et par Meinel et al. [2]. (a) : Bande $\gamma(0,0)$; (b) : Bande $\gamma(1,0)$.
NO/Ar, $P_{\text{NO}} = 1.5$ mbars, $P = 1.3$ bars, $T = 300$ K, $[\text{NO}] = 0.0598$ mol/m³, $L = 4$ cm.

Annexe 2.4.

Synchronisation des mesures sur le tube à choc à l'aide d'une carte ampli-comparatrice

Dans le but de synchroniser l'ouverture de l'intensificateur de la caméra (prise d'image) avec le passage du front de l'onde de choc réfléchie devant le faisceau de lumière (qui se trouve au même niveau que le capteur de pression) traversant le tube à choc, une carte électronique a été conçue.

Le capteur de pression délivre un signal en échelle, composé de deux échelons, comme le montre la figure A4.1.

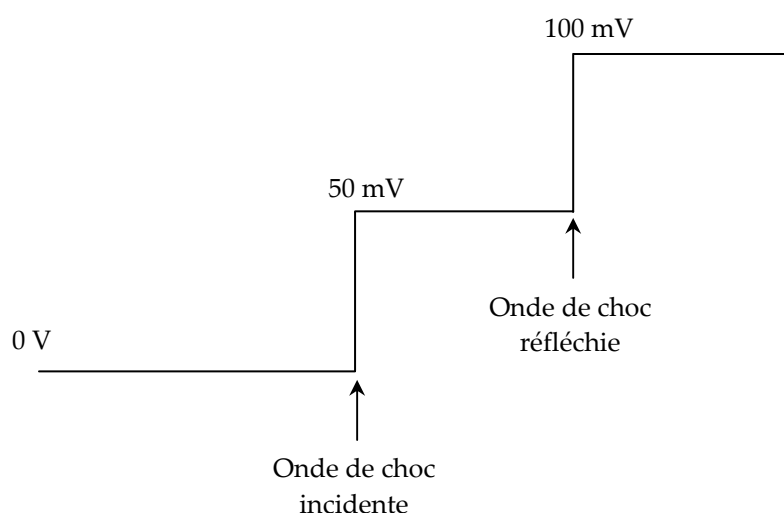


Figure A4.1. Signal délivré par le capteur de pression lors du passage de l'onde de choc.

Le premier échelon est le résultat du passage de l'onde de choc incidente, alors que le second est produit lors du passage de l'onde de choc réfléchie. Ainsi, afin d'ouvrir l'intensificateur (qui s'active sur un front montant) au moment du passage de l'onde de choc réfléchie, il fallait comparer le niveau du signal envoyé par le capteur de pression avec une valeur arbitraire (déterminée par l'intermédiaire d'un potentiomètre) se situant entre 50 et 100 mV. Si le signal d'entrée (capteur de pression) est inférieur à cette valeur, la sortie serait 0V. Dans le cas contraire, la sortie serait 100mV. Néanmoins cette dernière valeur est très faible pour pouvoir activer l'ouverture de l'intensificateur. Une amplification préalable du signal de pression était, donc, nécessaire. Le gain de cet amplificateur a été déterminé par le biais de deux résistances, R_1 et R_2 tel que :

$$G = 1 + \frac{R_1}{R_2} \quad \text{A4.1.}$$

Où G est le gain de l'amplificateur. $R_1 = 10 \Omega$ et $R_2 = 220 \Omega$, donnant lieu à un gain de 23.

Les niveaux des échelons du signal de pression s'établissent alors à 1.15 V (pour le premier) et 2.3 V (pour le second).

Un schéma simplifié de la carte est présenté sur la figure A4.2.

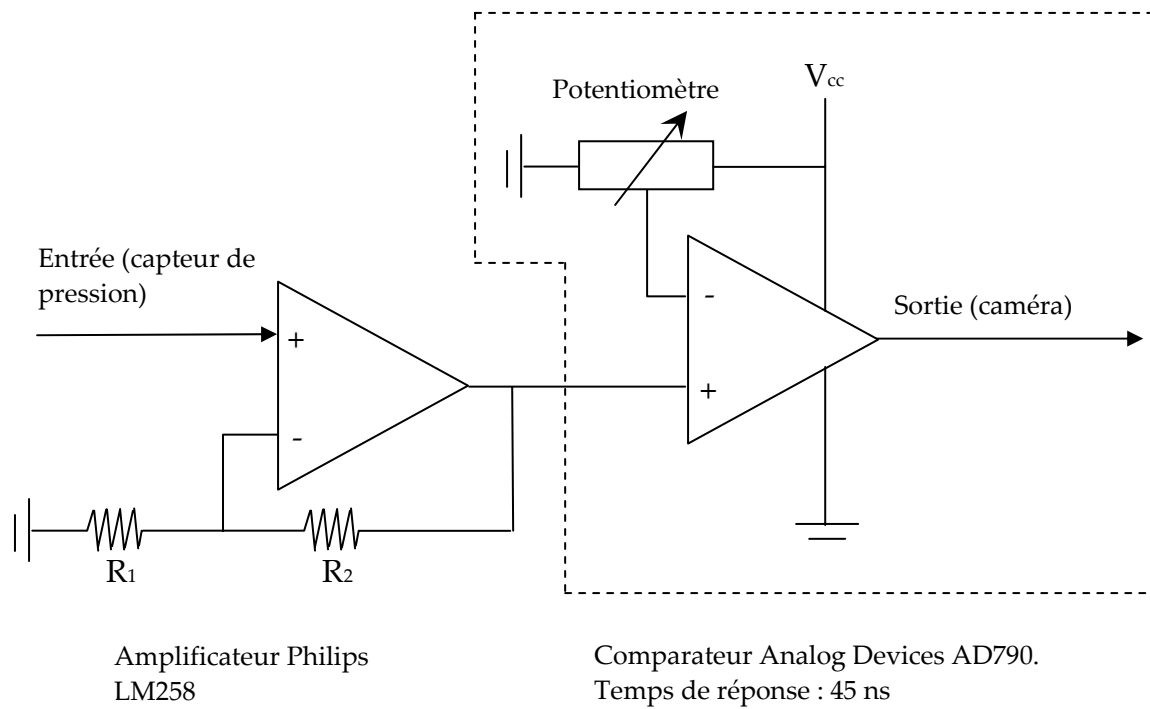


Figure A4.2. Schéma simplifié représentant les circuits électroniques de la carte ampli-comparatrice.

Annexe 2.5.

Généralités sur le tube à choc

A5.1. Principe du tube à choc

Le tube à choc est constitué de deux éléments d'un tube fermé à ses extrémités, de section constante ou non et séparés par une membrane. La première section s'appelle tube moteur (ou haute pression) alors que l'autre est appelée tube de travail (ou basse pression), comme s'est schématisé sur la figure 3.37. du chapitre 2.3.

Un gaz inerte, généralement de l'hélium, est introduit dans le tube moteur à pression relativement forte (P_4), tandis que le gaz à étudier est introduit dans le tube de travail à faible pression (P_1). Les températures T_1 et T_4 correspondantes, sont dans le cas présent égales à la température ambiante. Une rupture brutale de la membrane est ensuite provoquée. Le gaz à haute pression se détend brusquement vers la partie basse pression et joue le rôle d'un piston brutalement accéléré, ce qui a, pour conséquence, de porter les gaz frais à haute température et pression. Ces perturbations, apportées aux gaz frais, sont propagées ensuite par le jeu d'un train d'ondes soniques qui se suivent. Ces ondes successives se rejoignent pour former une surface de discontinuité, appelé onde de choc, dont la vitesse est constante.

La variation de la pression, à la suite de la rupture du diaphragme, doit être très rapide pour que ces ondes élémentaires aient l'occasion de se rattraper en un temps très court.

L'onde de choc formée, considérée comme plane et progressant à vitesse supersonique, est suivie, après un certain délai, d'une surface de contact séparant le gaz moteur (ou piston) du gaz à étudier.

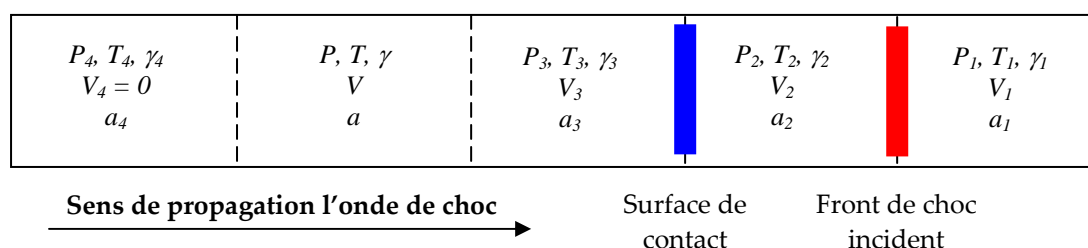


Figure A5.1. Etat des gaz dans le tube après la rupture de la membrane, dans un repère lié au tube à choc. $\gamma = C_p / C_v$, C_p et C_v les capacités calorifiques, respectivement à pression et à volume constants et a la célérité du son dans les gaz.

Le front de l'onde sépare les gaz frais en aval (état 1) des gaz choqués en amont (état 2). Au passage du front de l'onde de choc incidente, le gaz étudié, initialement à la pression P_1 et à la température T_1 , est porté quasi instantanément à la pression P_2 et à la température T_2 .

La figure A5.1. montre l'état des gaz le long du tube à choc à un instant t donné après la rupture de la membrane.

L'onde de choc incidente atteint l'extrémité aval du tube, s'y réfléchit et se propage en sens inverse dans les gaz déjà choqués, ce qui a pour effet de les porter à l'état (5), correspondant à une pression P_5 et à une température T_5 plus élevées. Après un certain temps, l'onde de choc rencontre la surface de contact qui continue sa progression à vitesse subsonique. La surface de contact est, par conséquent, brutalement ralentie et l'onde de choc repart en se réfléchissant, une seconde fois, vers l'extrémité aval du tube.

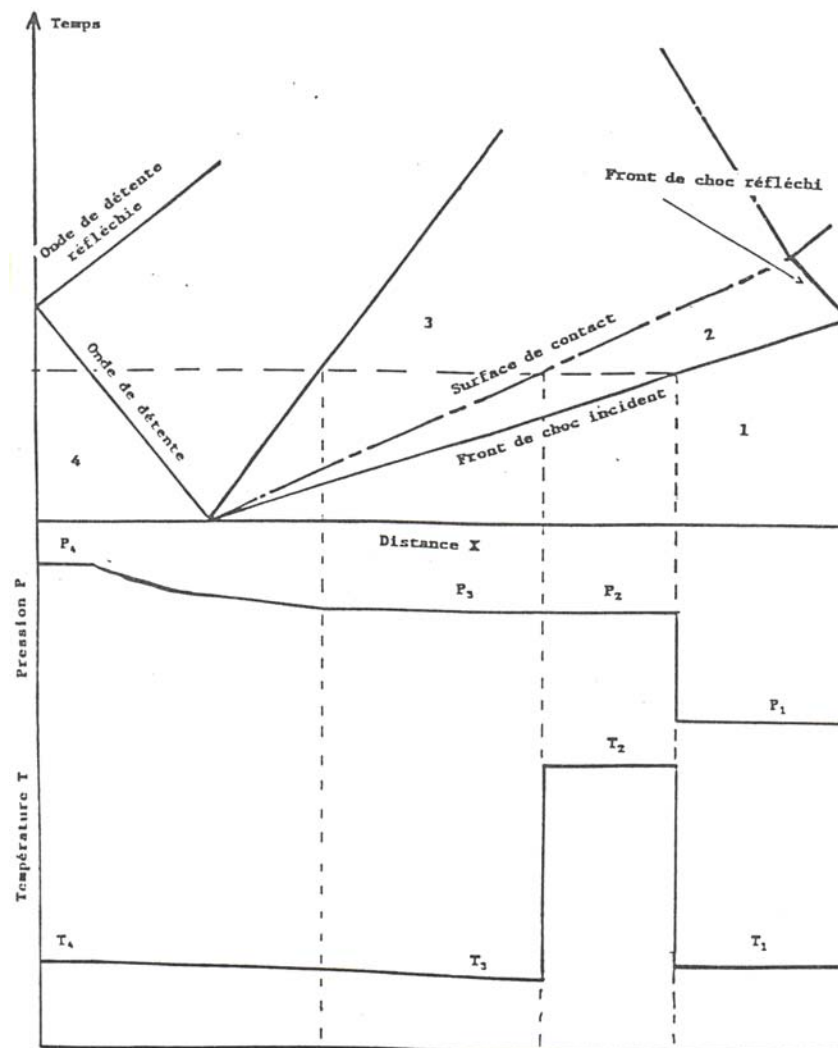


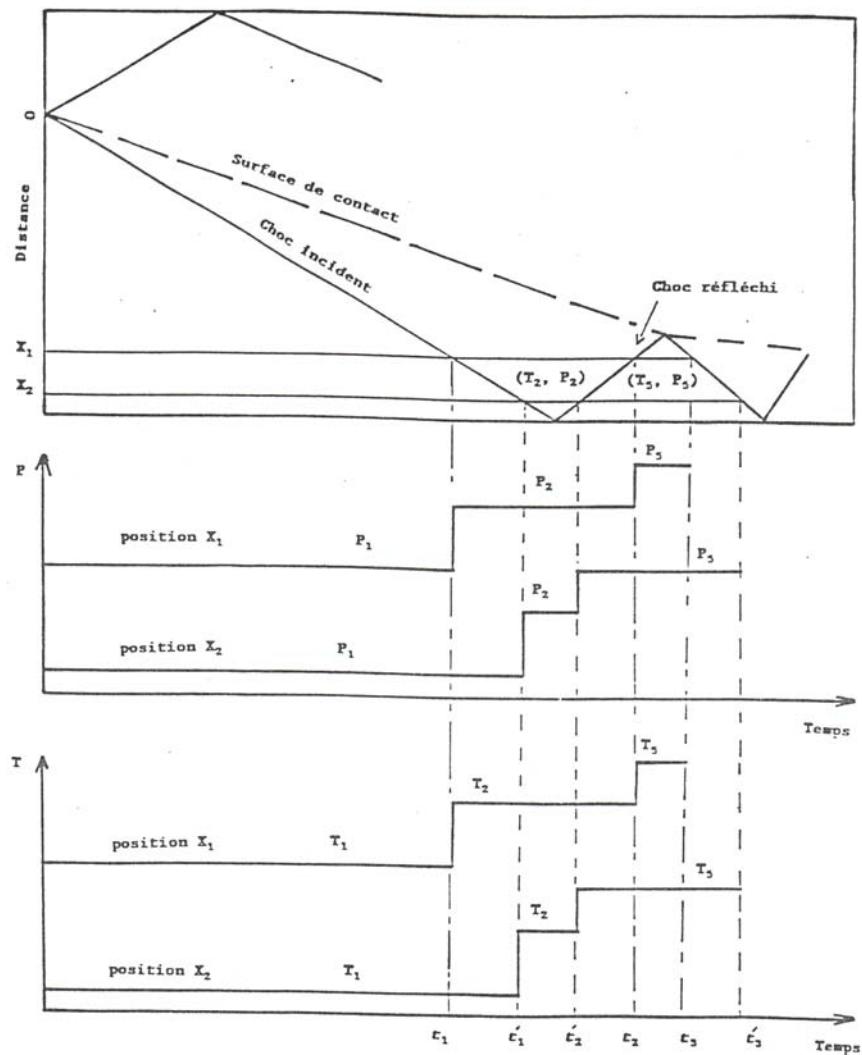
Figure A5.2. Evolution de la température et de la pression d'un gaz parfait dans le tube à choc, depuis la formation de l'onde de choc incidente jusqu'à sa réflexion à l'extrémité aval du tube [1].

Si l'on considère que la membrane s'ouvre instantanément et complètement, qu'il n'y a ni processus de transfert moléculaire ni de turbulence, le diagramme parcours (x) – temps (t) de la figure A5.2. représente le processus se produisant depuis l'éclatement de la membrane au

[1] Abid S. Relation entre cinétique chimique et structure d'une détonation. Application aux systèmes : dimethylhydrazine asymétrique/oxygène/argon. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 1991.

temps $t=0$ et (ou au point $x=0$) jusqu'au retour des ondes réfléchies.

Les ondes de détente font passer le gaz moteur de l'état (4) à l'état (3) en passant par une succession d'états intermédiaires. Le gaz de travail et le gaz piston se trouvent respectivement à l'état (2) et (3) de part et d'autre de la surface de contact. Ils ont la même pression $P_2 = P_3$ et la même vitesse d'écoulement $U_2 = U_3$. L'onde de choc est réfléchi frontalement à l'extrémité du tube. Le choc réfléchi fait passer le gaz de l'état (2) à l'état constant (5). Derrière l'onde de choc réfléchi, les gaz sont considérés au repos.



A5.3. Evolution du temps d'observation en fonction de la position X d'observation sur le tube à choc. Le temps d'observation derrière l'onde de choc incidente est $(t_2 - t_1)$ en X_1 et $(t'_2 - t'_1)$ en X_2 . Le temps d'observation derrière l'onde de choc réfléchi est $(t_3 - t_2)$ en X_1 et $(t'_3 - t'_2)$ en X_2 [1].

Si le tube moteur était assez long pour que les ondes de détente réfléchies n'apportent pas de perturbations, on peut observer l'état (2) entre le passage de l'onde de choc incidente et la surface de contact. Le diagramme A5.3. montre la variation du temps d'observation en fonction de la position d'observation. Le temps d'observation derrière l'onde de choc incidente $(t_2 - t_1)$ en X_1 est supérieur à $(t'_2 - t'_1)$ en X_2 , alors que le temps d'observation derrière l'onde de choc réfléchi $(t_3 - t_2)$ en X_1 est inférieur à $(t'_3 - t'_2)$ en X_2 .

A5.2. Calcul des paramètres de choc

Les conditions thermodynamiques au niveaux du front de l'onde de choc sont calculées à partir de la vitesse de l'onde de choc incidente, de la composition du mélange à étudier et des propriétés thermodynamiques des gaz utilisés, en se servant des équations connues de l'onde de choc pour les gaz parfaits. Ces équations sont, néanmoins basées sur deux hypothèses : les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits et les effets de paroi sont négligeables.

† Onde de choc incidente

Les équations utilisées pour les calculs sont celles de conservation de masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. En supposant γ constant et en combinant ces trois équations, on aboutit à la relation d'Hugoniot qui permet de déterminer les conditions de pression et température derrière le choc incident (P_2 , T_2 et ρ_2) à partir des conditions initiales (P_1 , T_1 et composition) et de la mesure de la célérité de l'onde incidente. Ainsi on a :

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 + \frac{2\gamma(M_1^2 - 1)}{\gamma + 1} \quad \text{A5.1.}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(\gamma M_1^2 - 0.5(\gamma - 1))(0.5(\gamma - 1)M_1^2 + 1)}{(0.5(\gamma + 1))^2 M_1^2} \quad \text{A5.2.}$$

Où M_1 le nombre de Mach de l'onde incidente (en fait celui de l'écoulement des gaz frais dans le repère lié à l'onde). En toute rigueur, ces relations ne sont valables que pour des chocs se propageant dans un gaz monoatomique, où γ est indépendante de la température. Le programme de calcul utilisé tient, néanmoins, compte de la variation de γ avec la température.

‡ Onde de choc réfléchie

Lorsque l'onde de choc atteint l'extrémité du tube, elle s'y réfléchit et se propage dans le gaz préalablement chauffé par l'onde de choc incidente. Pour un observateur situé en une position donnée du tube à choc, le premier saut de pression, de température ou de masse volumique dû au passage de l'onde incidente est suivi d'un second saut, dû à l'onde de choc réfléchie. Les états derrière l'onde de choc réfléchie sont notés avec un indice 5 et calculés à partir des états (1) et (2) :

$$\frac{P_5}{P_1} = \left[\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} - \frac{P_1}{P_2} + 2 \right] \left[\frac{1 + (\gamma + 1)P_1}{(\gamma + 1)P_2} \right] \quad \text{A5.3.}$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{P_5}{P_2} \left[\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} - \frac{P_5}{P_2} \right] \left[1 + \frac{(\gamma + 1)P_5}{(\gamma - 1)P_2} \right] \quad \text{A5.4.}$$

Comme dans le cas des équations A5.1. et A5.2., les formules A5.3. et A5.4. ne sont qu'approximatives car, dans le cas général, γ varie avec la température. Cette variation est, cependant, corrigée par le programme de calcul.

Annexe 2.6.

Les instabilités NO / NO₂

indice de réfraction [6]

(raie D du sodium)

$n = 1,000297$ pour le gaz à 0°C, 1 atm

refractive index [6]

(sodium D line)

$n = 1,000297$ for the gas at 0°C, 1 atm

solubilité [6]

solubility [6]

| Température (°C) | Coefficient de Bunsen |
|---------------------|-----------------------|
| Temperature | Bunsen Coefficient |
| 0 | 0,074 |
| 10 | 0,057 |
| 15 | 0,051 |
| 20 | 0,047 |
| 40 | 0,035 |
| 60 | 0,029 |
| 80 | 0,027 |
| 100 | 0,026 |

Le monoxyde d'azote forme avec l'eau un hydrate NO.6H₂O, dont la pression de dissociation est d'environ 10 bars à 0°C.

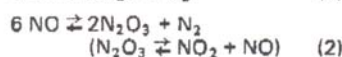
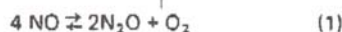
Nitric oxide reacts with water to form a hydrate NO. 6H₂O, which has a dissociation pressure of about 10 bars at 0°C.

stabilité [7]

Le monoxyde d'azote est thermodynamiquement hors équilibre à la température ordinaire. Il subit une dégradation lente suivant les deux processus:

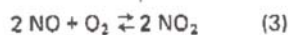
stability [7]

Nitric oxide is thermodynamically unstable at room temperature. Hence it undergoes slow degradation in accordance with two reactions:



D'après les lois classiques du déplacement des équilibres, il apparaît qu'une augmentation de pression favorise la décomposition du NO dans les deux cas (1) et (2). L'analyse des produits de la réaction ne révélant pas la présence d'oxygène, on peut ajouter l'équation:

In line with classic equilibrium displacement theory, it appears that an increase in pressure favors the decomposition of NO as shown in the above two equations. As the analysis of reaction products fails to reveal the presence of oxygen, a third equation can be added:



La stabilité est assurée lorsque le monoxyde d'azote est stocké à basse température sous une faible pression. Les bouteilles commerciales sont chargées sous une pression d'environ 50 bars.

Its stability is ensured when it is stored at low temperature. Commercial cylinders are pressurized to about 50 bars.

inflammabilité [12]

Le monoxyde d'azote est un gaz ininflammable dans l'air, mais comburant.

flammability [12]

Nitric oxide is a nonflammable gas in air but a comburent.

Annexe 2.7.

Traitement des spectres d'absorption instantanés par la transformée de Fourier rapide (FFT)

Pour pouvoir exploiter des spectres instantanés et en raison de la médiocrité du rapport signal/bruit, il est nécessaire d'effectuer un post-traitement sur les spectres acquis. Deux possibilités s'offrent alors pour lisser les signaux acquis : la moyenne glissante et le filtrage avec la transformée de Fourier rapide (FFT).

Or la première solution n'est autre qu'un cas particulier de la deuxième. Malgré sa simplicité, la moyenne glissante reste basée sur un critère aléatoire (le nombre de points à moyenner). Pour cette raison il a été préféré de procéder au filtrage des signaux par FFT.

Cependant, pour réaliser un filtrage avec la FFT nous avons besoin de la fréquence de coupure. En observant le diagramme de la densité spectrale de puissance (figure A7.1.), on remarque qu'aucune fréquence caractéristique du spectre d'absorption n'apparaît. Ceci veut dire que toutes les fréquences présentes dans ce diagramme correspondent aux fréquences du bruit de la mesure. Ainsi, toutes ces fréquences ont été coupées.

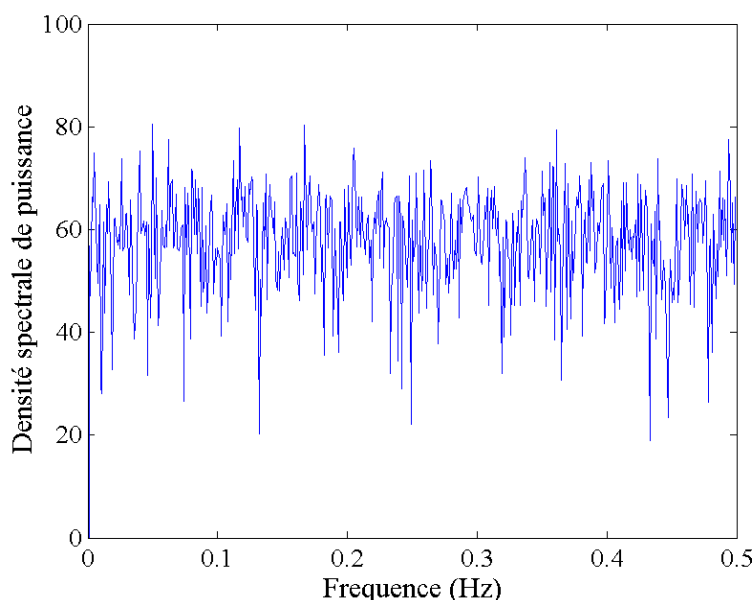


Figure A7.1. Densité spectrale de puissance d'une FFT appliquée à 1000 acquisitions de spectres d'absorption instantanés de NO à la longueur d'onde 226.3 nm.

Le résultat de ce filtrage est assez surprenant (figure A7.2.) car le spectre filtré garde quasiment toute l'information contenue dans l'absorption, avec 99% moins de bruit. Les figures A7.3. et A7.4. montrent respectivement l'écart-type calculé sur 1000 spectres d'absorption acquis successivement, avant et après filtrage et le gain en matière de bruit sur les mêmes spectres instantanés.

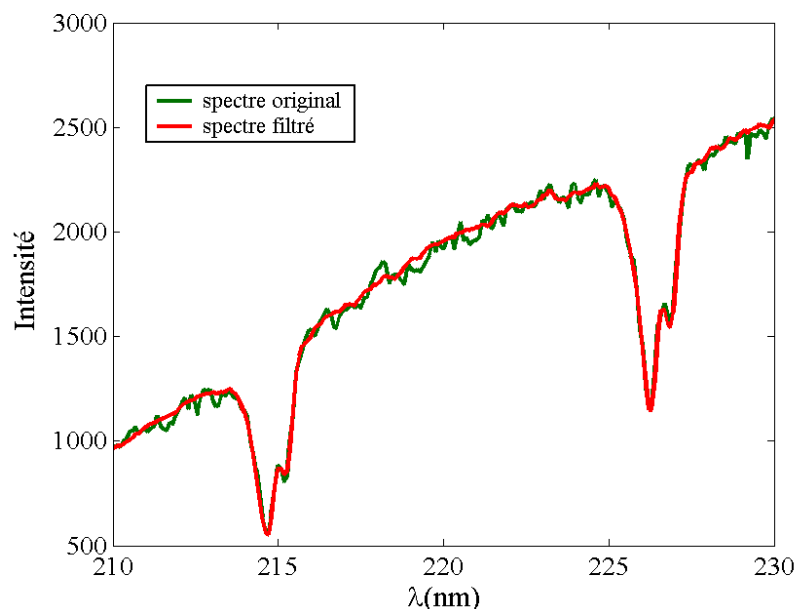


Figure A7.2. Spectre d'absorption instantané avant et après le filtrage par FFT. $[\text{NO}] = 0.24 \text{ mol/m}^3$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 300 \text{ K}$.

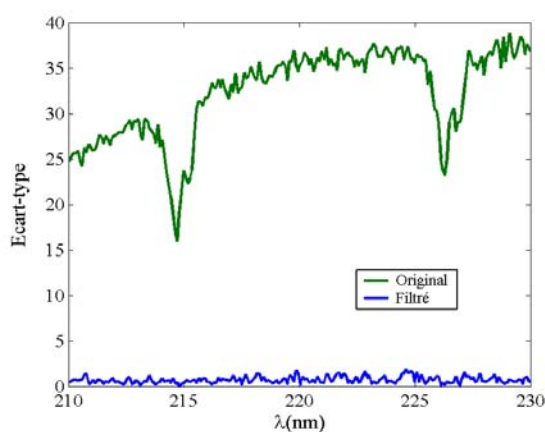


Figure A7.3. Ecart-type sur 1000 spectres d'absorption instantanés, avant et après le filtrage.

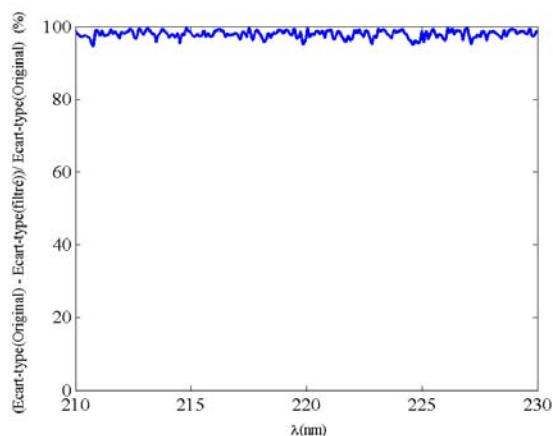


Figure A7.4. Gain en matière de bruit sur les spectres filtrés par rapport aux spectres non filtrés.

En comparant les spectres instantanés filtrés avec le spectre moyen, on remarque bien que les deux coïncident parfaitement. Cette comparaison est présentée sur la figure A7.5.

Cette procédure a été testée également sur le cas limite, i. e. des spectres de faibles absorbances (faible concentration en NO pour la même longueur d'absorption), tout en respectant la concentration minimale détectable ($\sim 0.06 \text{ mol/m}^3$). Dans ce cas il est très

difficile de distinguer l'absorption du bruit. Le résultat est aussi surprenant que le cas précédent puisque le spectre instantané filtré se superpose au spectre moyen. Les résultats sont présentés sur la figure A7.6.

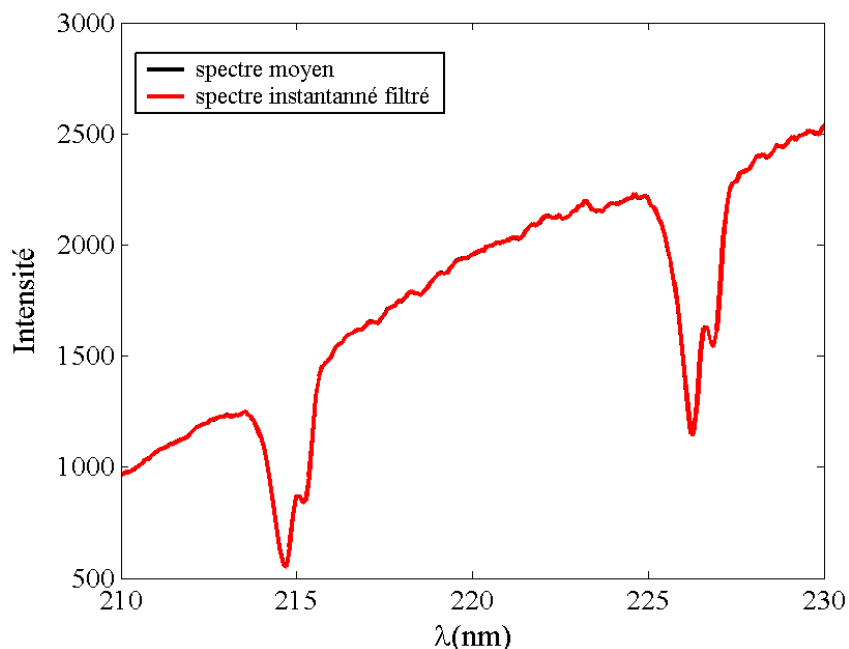


Figure A7.5. Comparaison entre un spectre instantané filtré et le spectre moyen calculé sur les 1000 acquisitions. $[\text{NO}] = 0.24 \text{ mol/m}^3$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 300 \text{ K}$.

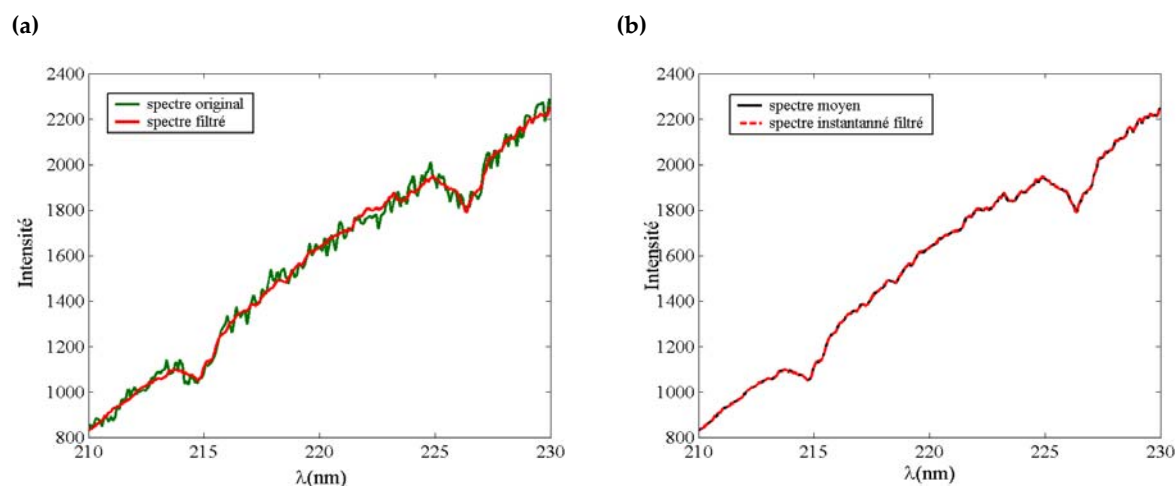


Figure A7.6. Filtrage d'un spectre d'absorption instantané de faible absorbance.
 (a) : Comparaison entre un spectre instantané avant et après filtrage.
 (b) : Comparaison entre un spectre instantané filtré et le spectre moyen (sur 1000 acquisitions).

Malgré le niveau élevé du bruit des signaux instantanés, ce filtrage pourrait être utile dans le cas où des signaux instantanés seraient à traiter sur table, où les paramètres physiques sont constants.

Annexe 3.1.

Synchronisation des acquisitions des spectres avec celles des pressions sur le moteur optique

L'acquisition de la pression cylindre est déclenchée à partir d'un créneau généré au point mort bas compression (-180° avant PMH) de chaque cycle moteur (*signal 1*). La synchronisation de l'acquisition est réalisée grâce à un codeur optique 3600 points / tour.

L'acquisition des spectres d'absorption est déclenchée, quant à elle, à partir d'un autre créneau décalé par rapport à celui du PMB compression d'un certain nombre réglable de degrés vilebrequin (*signal 2*).

Dans le chapitre 3.1., un seul spectre est acquis par cycle. Pour que la pression acquise pendant le cycle i corresponde au spectre acquis pendant ce même cycle i , l'acquisition du spectre d'absorption doit être déclenchée à partir du *signal 1*.

Une carte électronique a, ainsi, été conçue afin de réaliser cette synchronisation. Elle est constituée de deux compartiments (A et B).

Le premier permet de produire un échelon à partir du *signal 1* grâce à la puce SGS - T74LS74B1 (figure A1.1.). à $t=0$, la sortie de ce compartiment (A) est à 0V. Lorsque l'entrée 1 se trouve sur 5V l'échelon est produit à la sortie 5, correspondant au 1^{er} front montant du *signal 1*.

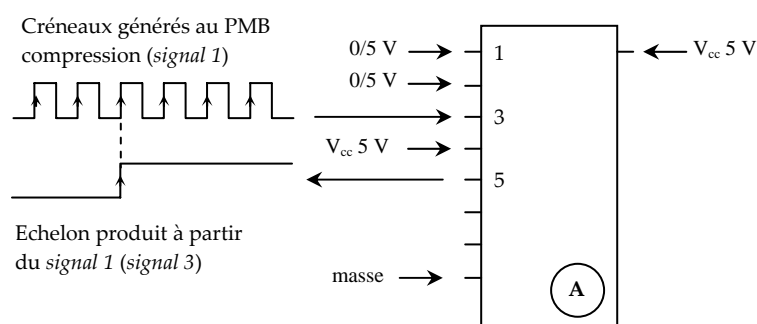


Figure A1.1. Echelon produit à partir des créneaux générés au PMB

Le deuxième compartiment (B) permet de réaliser des additions logiques grâce à la puce Texas Instruments - SN74LS08N (figure A1.2.). Cette puce reçoit en entrées les signaux 1 (2), 2 (4') et 3 (1 et 6'). Elle effectue alors l'addition logique entre le *signal 1* et le *signal 3* et entre le *signal 2* et le *signal 3*.

A la sortie on obtient deux signaux déclenchés au même front montant du *signal 1*, l'un qui sert à déclencher l'acquisition de la pression (*signal 1'*), l'autre à déclencher l'acquisition du spectre (*signal 2'*).

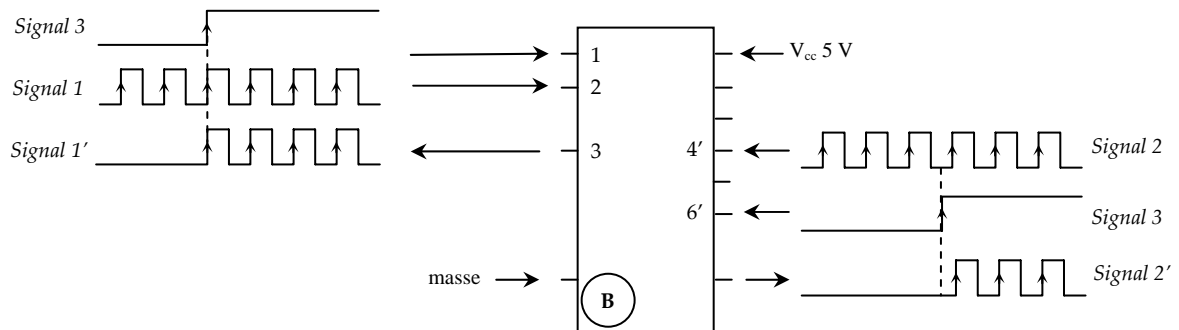


Figure A1.2. Compartiment B de la carte de synchronisation.

Annexe 3.2.

Evolution de la longueur d'absorption en fonction de l'angle vilebrequin pendant la progression de la flamme

En raison de l'aérodynamique interne (dans la chambre de combustion) les caractéristiques de la flamme (position, taille et structure) se trouvent altérées d'un cycle à un autre. Cette dispersion cyclique conduit, par conséquent, à des fluctuations sur la longueur du chemin optique d'absorption à travers la flamme. Afin d'évaluer la dépendance de cette longueur en fonction de l'angle vilebrequin, ainsi que l'impact des fluctuations cycliques sur ce paramètre, des visualisations de flamme directe ont été acquises. Ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions de fonctionnement du moteur que lors des mesures de spectroscopie d'absorption.

A2.1. Visualisation de la flamme

Comme dans le cas du chapitre précédent, ces visualisations directes ont été réalisées en utilisant la même caméra. L'ouverture de l'intensificateur a été fixée à 100 μ s (0.6 dv) alors que son gain a été varié (650 – 850 V) suivant l'intensité de la flamme (qui dépend de la richesse et de l'angle vilebrequin).

Les visualisations directes de flamme (à travers un piston transparent) dans les mêmes conditions de fonctionnement qu'avec un piston opaque semblaient très risquée. Des dommages considérables pourraient avoir lieu en cas de décollage du hublot à cause des très hautes températures à l'intérieur de la chambre de combustion. C'est pourquoi le mélange réactif n'a été allumé que pendant des durées très limitées, permettant la réalisation d'acquisitions sur 100 cycles successifs (12 s).

Par conséquent, les images de flamme obtenues ne sont pas parfaitement représentatives des essais réalisés avec le piston opaque. En effet, lors de ces acquisitions, la température des gaz brûlés à l'échappement n'a pas encore atteint une valeur stable (il en faudrait 10 mn au moins). Elle se trouve à 15 – 20 % de la valeur de stabilisation, ce qui implique une vitesse de flamme plus faible. La longueur de la partie du faisceau à travers la flamme, déterminée dans le paragraphe suivant, est, donc, sous-estimée.

L'observation de ces images montre que la combustion dure entre 65 et 75 dv (soit entre 10.8 et 12.5 ms). Seulement 8 images instantanées de flammes sont présentées ici. Elles correspondent aux angles vilebrequin (adoptés pour les acquisitions des spectres d'absorption) comprenant la phase de propagation de la flamme. Les figures A2.1., A2.2. et A2.3. montrent les images acquises, respectivement, pour des richesses de 0.8, 0.9 et 1.0.

Les images brutes ont été corrigées par rapport à l'image de bruit (obtenue sans combustion), les échelles d'intensité sont toutefois arbitraires car le niveau d'intensification n'est pas forcément identique.

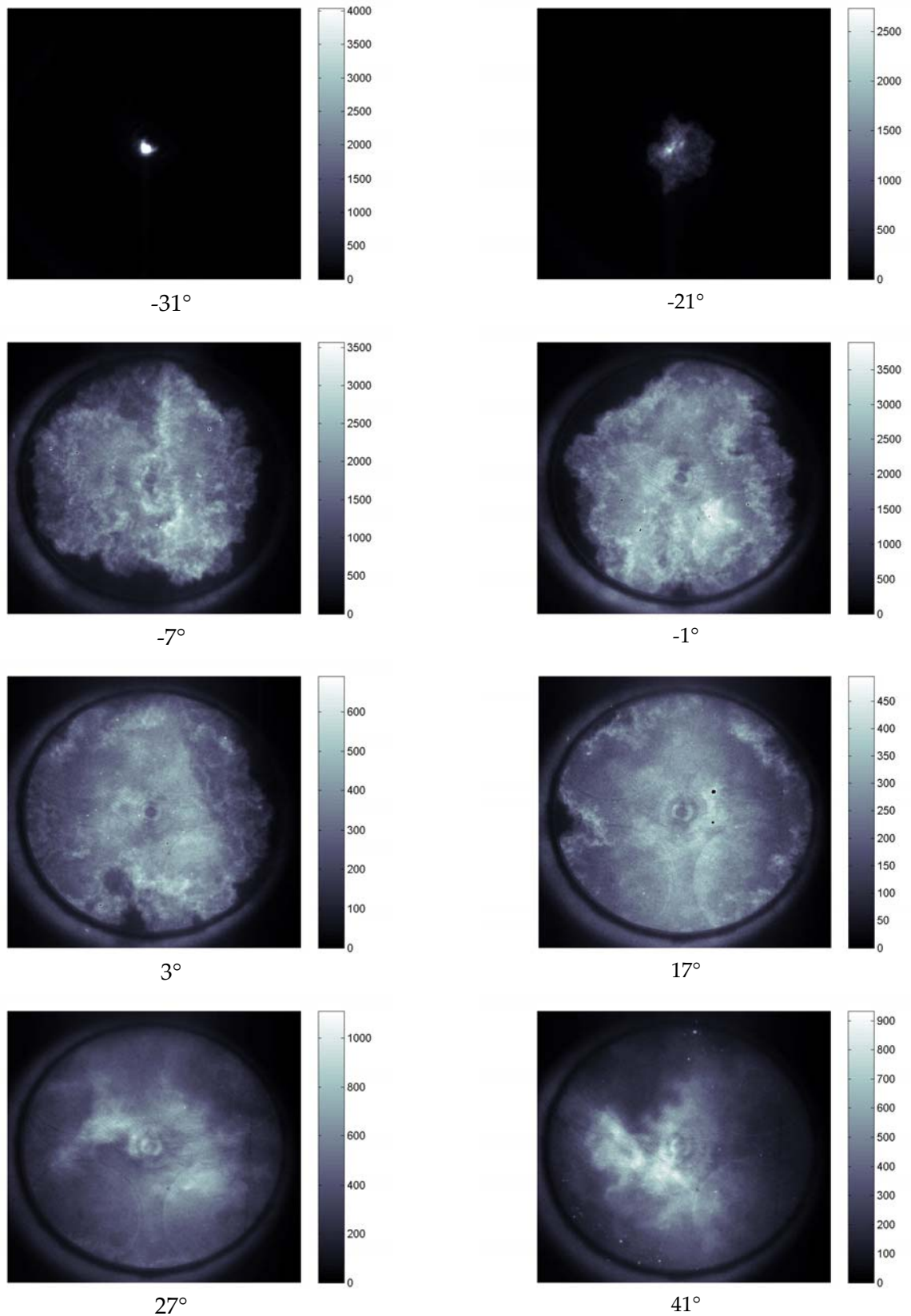


Figure A2.1. Images instantanées de flamme. $\phi = 0.8$, $N = 1000$ tr/mn, $P_{\text{col}} = 950$ mbars, Avance à l'allumage = -35 dv avant PMH.

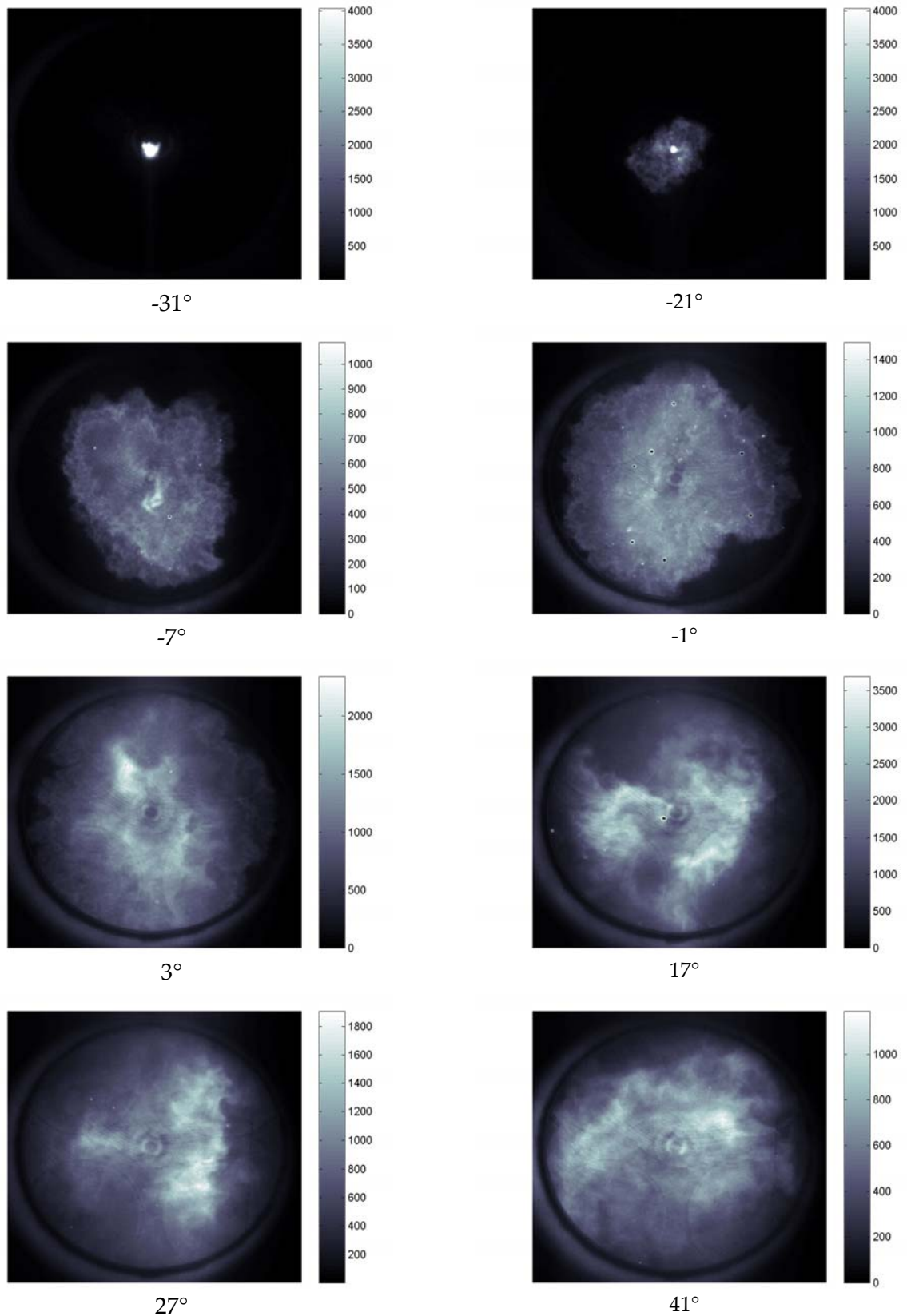


Figure A2.2. Images instantanées de flamme. $\phi = 0.9$, $N = 1000$ tr/mn, $P_{col} = 950$ mbars, Avance à l'allumage = -35 dv avant PMH.

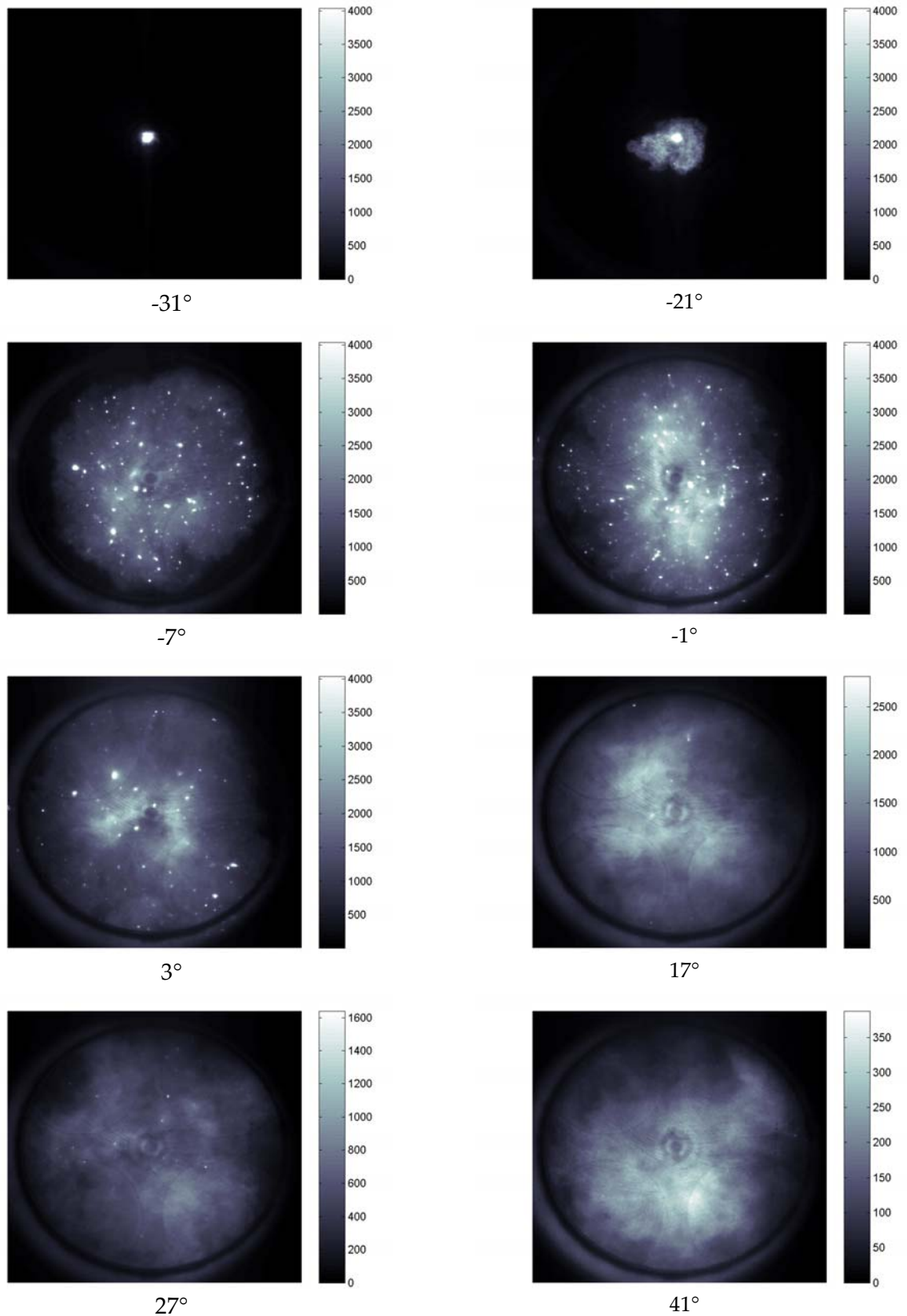


Figure A2.3. Images instantanées de flamme. $\phi = 1.0$, $N = 1000$ tr/mn, $P_{\text{col}} = 950$ mbars, Avance à l'allumage = -35 dv avant PMH.

A2.2. Détermination de la longueur du chemin d'absorption

La longueur du chemin optique d'absorption est déterminée à partir de l'épaisseur de la flamme, obtenue grâce aux visualisations directes.

Cependant, le mélange des gaz dans la chambre de combustion montre des gradients de densité plus ou moins élevés au cours d'un cycle moteur. Ces gradients, dus essentiellement à l'aérodynamique dans le cylindre, provoquent la déviation du faisceau du fait des variations de l'indice de réfraction du milieu. Ainsi, la longueur du chemin d'absorption a été corrigée par rapport à cet indice, déterminé à partir de la loi de Gladstone-Dale.

A2.3.1. Epaisseur de la flamme

L'évolution de la longueur du chemin optique d'absorption à travers la flamme en fonction de l'angle vilebrequin a pu être déterminée à partir des images de flamme instantanées. Cette longueur a été calculée en comptant le nombre de pixels dont l'intensité est supérieure à un certain seuil, choisit selon l'intensité dans la région pas encore atteinte par le front de flamme. Ces valeurs ont, ensuite, été moyennées sur les 100 cycles acquis.

| Angle | Position 1 | Position 2 | Position 3 |
|-------|--------------|--------------|-------------|
| -31 | 0.50 ± 19.3% | 0 ± 0.0% | 0 ± 0.0% |
| -25 | 0.70 ± 29.9% | 0 ± 0.0% | 0 ± 0.0% |
| -21 | 1.04 ± 41.2% | 0 ± 0.0% | 0 ± 0.0% |
| -7 | 4.83 ± 8.2% | 4.13 ± 7.4% | 4.14 ± 9.1% |
| -1 | 6.27 ± 5.3% | 5.83 ± 0.4% | 5.81 ± 5.7% |
| 3 | 4.96 ± 26.8% | 5.50 ± 9.1% | 5.45 ± 8.6% |
| 17 | 6.26 ± 4.5% | 5.75 ± 9.6% | 5.88 ± 1.5% |
| 23 | 6.29 ± 2.5% | 5.83 ± 6% | 5.91 ± 0.7% |
| 27 | 6.09 ± 4.9% | 5.63 ± 14.2% | 5.74 ± 4.4% |
| 41 | 2.86 ± 47.9% | 1.57 ± 79.6% | 3.4 ± 41.2% |

Tableau A2.1. Longueur d'absorption et erreurs relatives commises, déterminées à partir des valeurs de l'écart-type (sur 100 cycles moteur), pour les essais à **richesse 0.8** et pour les trois positions du faisceaux à travers la chambre de combustion.

| Angle | Position 1 | Position 2 | Position 3 |
|-------|--------------|--------------|--------------|
| -31 | 0.59 ± 22.2% | 0 ± 0.0% | 0 ± 0.0% |
| -25 | 0.98 ± 27.7% | 0 ± 0.0% | 0 ± 0.0% |
| -21 | 1.45 ± 24.1% | 0 ± 0.0% | 0 ± 0.0% |
| -7 | 4.34 ± 4.3% | 3.96 ± 8.3% | 4.5 ± 5.1% |
| -1 | 6.27 ± 3.43% | 5.61 ± 5.53% | 5.86 ± 2.56% |
| 3 | 6.42 ± 0.93% | 5.83 ± 2.23% | 5.93 ± 1.52% |
| 17 | 6.44 ± 0.08% | 5.83 ± 0.17% | 5.94 ± 0.51% |
| 23 | 6.41 ± 1.25% | 5.83 ± 3.26% | 5.93 ± 1.01% |
| 27 | 6.31 ± 1.90% | 5.77 ± 2.77% | 5.91 ± 0.85% |
| 41 | 3.78 ± 25.1% | 3.8 ± 26.3% | 4.5 ± 16.9% |

Tableau A2.2. Longueur d'absorption et erreurs relatives commises, déterminées à partir des valeurs de l'écart-type (sur 100 cycles moteur), pour les essais à **richesse 0.9** et pour les trois positions du faisceaux à travers la chambre de combustion.

Les dispersions cycliques, affectant les caractéristiques géométriques de la flamme, se répercutent sur la longueur du chemin d'absorption. Comme le montrent les tableaux A2.1., A2.2. et A2.3., ces fluctuations sont beaucoup moins intenses entre 7° avant PMH et 27° après PMH pour les trois richesses testées (de $\pm 0.0\%$ à $\pm 11.3\%$). En dehors de cet intervalle d'angles vilebrequin, les fluctuations se trouvent très élevées, car la taille du front de flamme est encore très petite (pour 31°, 25° et 21° avant PMH) ou bien la combustion est presque terminée (la flamme couvre alors toute la surface du hublot du piston et son intensité est très voisine du seuil choisi).

| Angle | Position 1 | Position 2 | Position 3 |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| -31 | 0.586 \pm 20.5% | 0 \pm 0.0% | 0 \pm 0.0% |
| -25 | 1.16 \pm 23.3% | 0 \pm 0.0% | 0 \pm 0.0% |
| -21 | 2 \pm 23.5% | 0.55 \pm 143% | 0.09 \pm 411% |
| -7 | 6.35 \pm 2.83% | 5.58 \pm 8.1% | 5.78 \pm 6.1% |
| -1 | 6.44 \pm 0% | 5.83 \pm 0% | 5.94 \pm 0% |
| 3 | 6.44 \pm 0% | 5.83 \pm 0% | 5.94 \pm 0% |
| 17 | 6.32 \pm 1.74% | 5.81 \pm 0.34% | 5.9 \pm 0.85% |
| 23 | 6.06 \pm 2.97% | 5.55 \pm 4.5% | 5.63 \pm 2.84% |
| 27 | 4.76 \pm 11.3% | 4.54 \pm 9.69% | 5.13 \pm 7.21% |
| 41 | 3·10 ⁻³ \pm 333% | 4·10 ⁻³ \pm 250% | 9·10 ⁻² \pm 244% |

Tableau A2.3. Longueur d'absorption et erreurs relatives commises, déterminées à partir des valeurs de l'écart-type (sur 100 cycles moteur), pour les essais à richesse 1.0 et pour les trois positions du faisceau à travers la chambre de combustion.

La figure A2.4. montre l'évolution de la longueur du chemin optique d'absorption en fonction de l'angle vilebrequin pour les trois richesses (0.8, 0.9 et 1.0) et pour les trois positions du faisceau à travers la chambre de combustion. Les trois traits horizontaux indiquent la corde du hublot du piston à la position du faisceau de lumière.

Comme les positions 2 et 3 sont symétriques par rapport à la bougie, l'évolution de la longueur du chemin d'absorption, en ces positions, est quasi identique dans les trois cas de richesses étudiées. Il est à remarquer, également, que le front de flamme n'atteint les positions 2 et 3 que 15 dv (2.5 ms) après l'allumage, quelle que soit la richesse du mélange réactif.

A partir des points expérimentaux, une interpolation numérique a été réalisée pour chacune des trois positions et trois richesses étudiées. Cette interpolation sera utile pour estimer la longueur du chemin optique d'absorption à travers la flamme pour les angles supérieurs à 1° avant PMH. En effet, à partir de cet angle, la flamme couvre la quasi totalité de la surface du hublot (dont le diamètre ne représente que 75% de l'alésage). L'évolution du front de flamme au delà de cet angle n'est, donc, malheureusement pas détectable. Cette interpolation utilise l'hypothèse suivante : à 41° après PMH, la combustion est déjà terminée à la position verticale du faisceau. En effet, Comme le montre clairement les figures A2.1., A2.2. et A2.3., l'intensité de l'image de la flamme, acquise à cet angle (41° après PMH) et à l'emplacement donné du faisceau, devient très proche du seuil fixé. Ceci est dû au fait que l'image acquise est devenue floue car elle se trouve très loin par rapport à la position verticale du faisceau (correspondant à la distance focale fixé au début des essais).

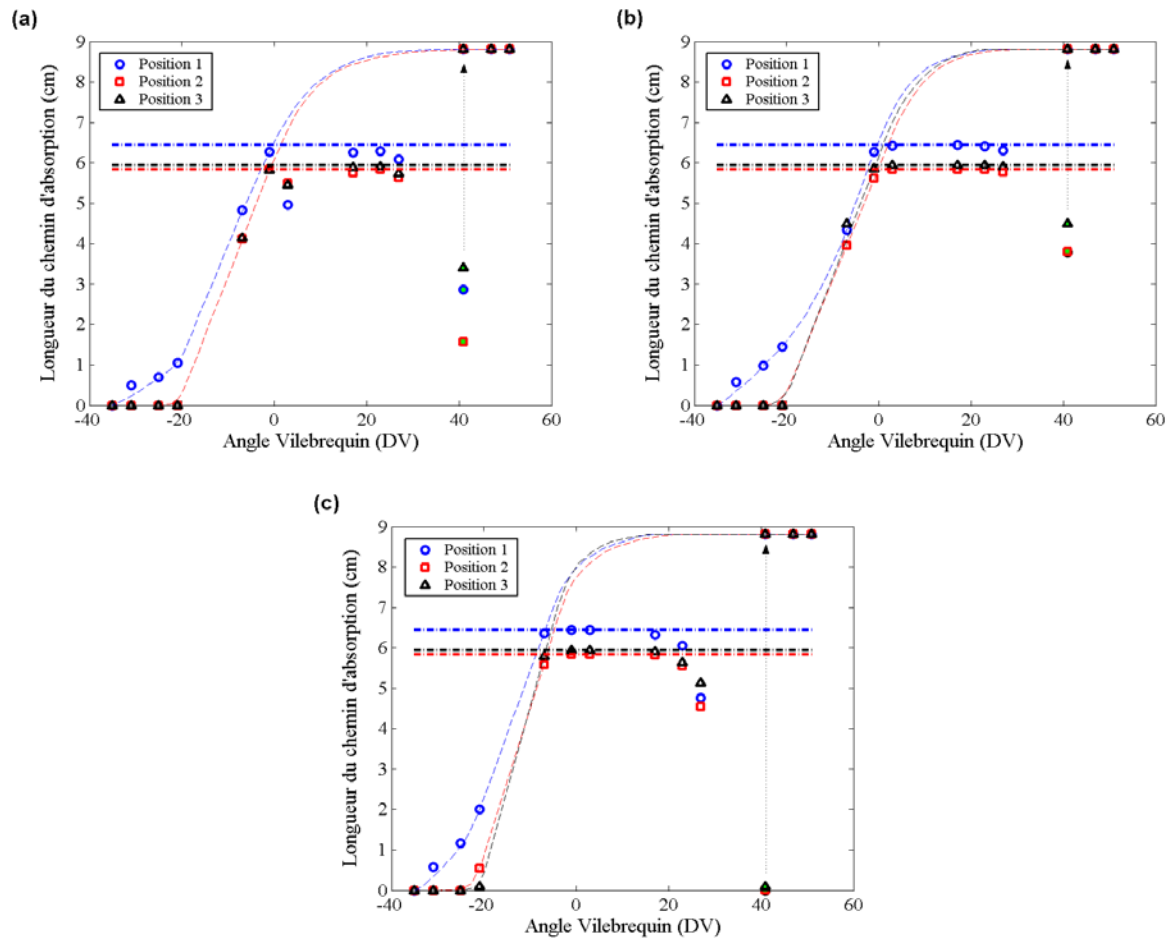


Figure A2.4. Evolution de la longueur d'absorption à travers la flamme en fonction de l'angle vilebrequin. $N = 1000$ tr/mn, avance à l'allumage = 35° avant PMH.

- (a) : $\phi = 0.8$
- (b) : $\phi = 0.9$
- (c) : $\phi = 1.0$

Cette situation se traduit (figure A2.4.) par une longueur très faible qui ne représente pas la réalité. En effet, on peut remarquer, sur la figure A2.4., qu'à partir de l'angle 27° après PMH la longueur déterminée commence à décroître, comme si le front de flamme changeait de sens de progression, or ce ci est aberrant !

Suite à cette hypothèse, les points correspondant aux angles supérieurs à 41° après PMH ont été ramenés à la valeur maximale, soit l'alésage.

Sur la figure A2.5., la longueur du chemin d'absorption est représentée en fonction des trois richesses étudiées, pour chaque position du faisceau optique. Elle montre bien que la flamme se propage plus rapidement à la stœchiométrie qu'à richesse 0.8 ou 0.9. En comparant la figure (a), correspondant à la position centrale du faisceau, avec les figures (b) et (c), correspondant aux positions latérales, on remarque que la composante de la vitesse de la flamme dans la direction du faisceau est quasiment identique à richesse 0.8 et 0.9, mais reste plus élevée à la stœchiométrie. Cependant, dans la direction perpendiculaire au faisceau, la flamme se propage plus rapidement à richesse 0.9 qu'à richesse 0.8.

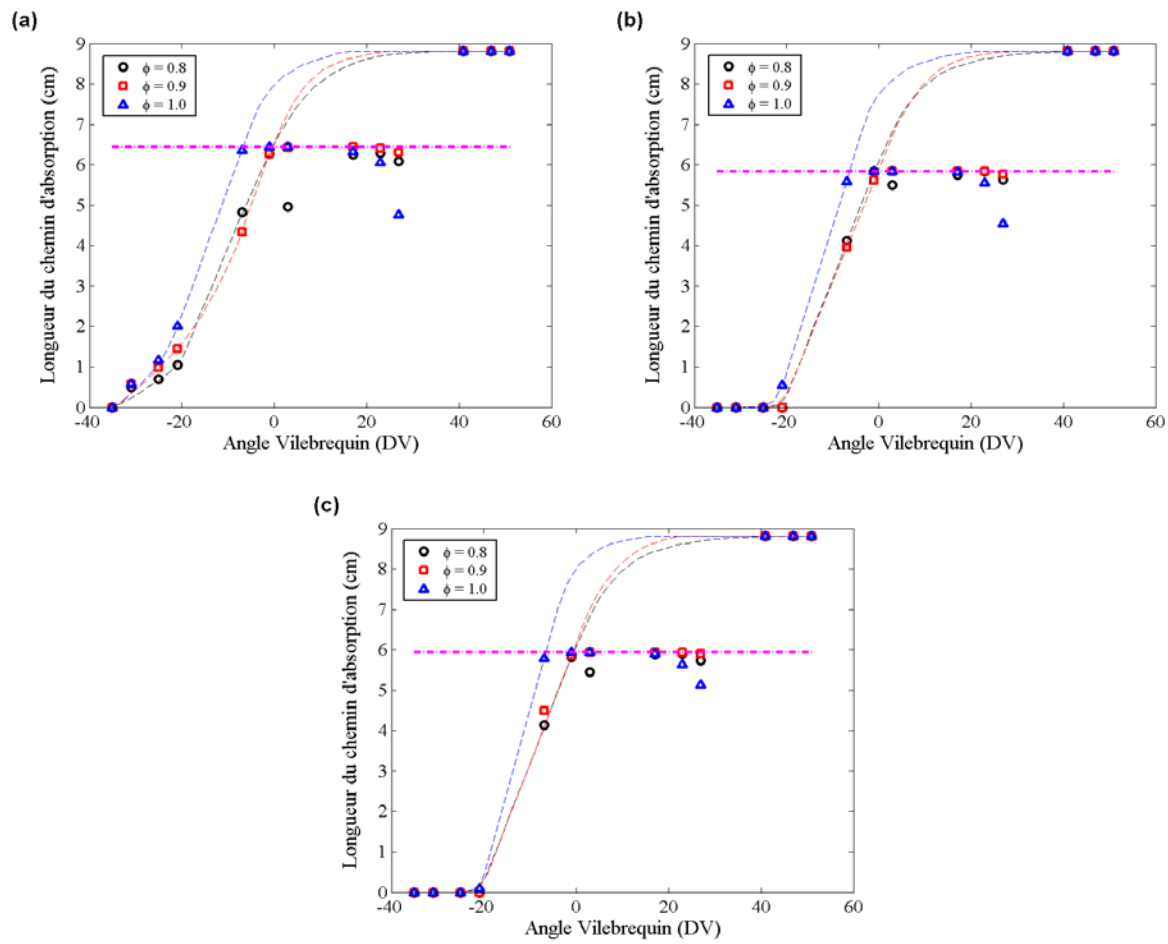


Figure A2.5. Evolution de la longueur d'absorption à travers la flamme en fonction de l'angle vilebrequin. $N = 1000$ tr/mn, avance à l'allumage = 35° avant PMH.

- (a) : Position 1 (centrale)
- (b) : Position 2 (échappement)
- (c) : Position 3 (admission)

A2.3.2. Calcul de l'indice de réfraction

L'interaction entre un faisceau de lumière monochromatique (à la longueur d'onde λ) et un gaz de densité ρ a été modélisée grâce à la loi de Gladstone-Dale [1]. Cette loi, qui est un cas simplifié d'une loi plus générale (Clausius-Mosotti), relie linéairement l'indice de réfraction n du gaz à sa densité par l'intermédiaire d'une constante K , appelée constante de Gladstone-Dale [1] :

$$n - 1 = K\rho \quad \text{A2.1.}$$

La constante de Gladstone-Dale dépend, de sa part, de la longueur d'onde et de la composition du gaz traversé par le faisceau. Une recherche bibliographique montre très peu de références concernant à la fois les gaz se trouvant dans le cylindre pendant la phase de combustion (essentiellement CO_2 , H_2O , O_2 et N_2) et la région UV qui nous intéresse (210 – 230

[1] Merzkirch W. Gersten K. Techniques of flow visualization. AGARDograph N° 302, Federal republic of Germany, 1987.

nm).

Afin de déterminer la valeur de cette constante correspondant à notre cas d'étude, nous avons procédé par des approximations, à partir des valeurs trouvés pour l'air (pour des longueurs d'onde comprises entre 350 et 900 nm) [1] et celles des gaz se trouvant dans la chambre de combustion à 600 nm [1]. Primo, les valeurs expérimentales correspondant à l'air ont été approchées à l'aide d'un polynôme d'ordre 4, dans le but de remonter aux valeurs entre 210 et 230 nm. Secundo, on a considéré un mélange représentatif de la composition au sein de la chambre de combustion (10% CO₂, 20% H₂O, 68% N₂, 2% O₂). Tertio, on a supposé que l'évolution de la constante K pour ce mélange est parallèle à celle pour l'air. La figure A2.6. montre les résultats obtenus.

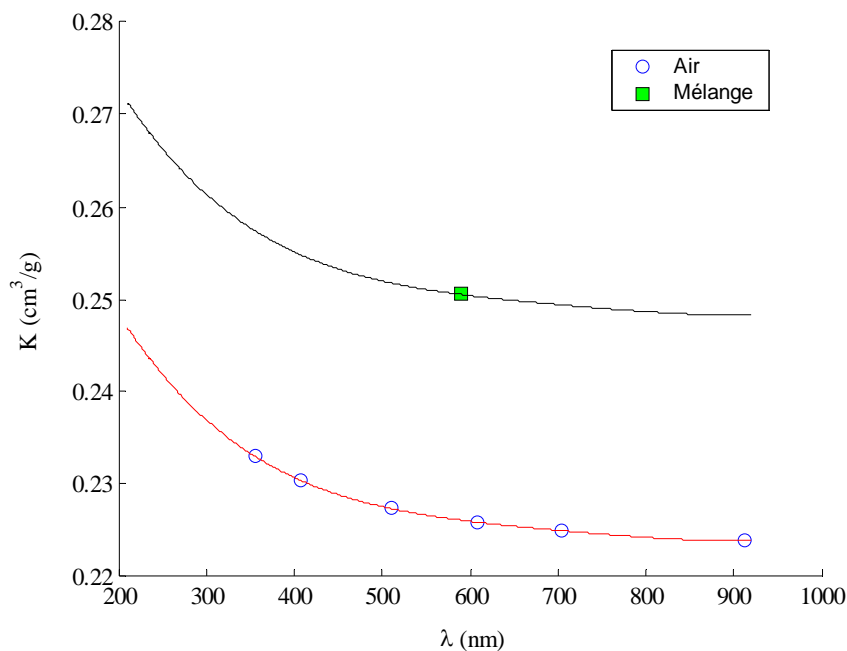


Figure A2.6. Evolution de la constante K de Gladstone-Dale du mélange dans la chambre de combustion (trait en noir) en fonction des longueurs d'onde, déterminée à partir des points expérimentaux trouvés dans la littérature [1]. Le trait en rouge représente l'approche polynomiale d'ordre 4 déterminée à partir des points représentés en cercles bleus.

La densité ρ du mélange a ensuite été déterminée à partir de la loi des gaz parfaits. La pression est acquise, alors que la température est calculée à partir de la loi des gaz parfait, avec comme hypothèses : 15% de résiduels et sans dissociations des molécules à hautes températures [2]. Cette dernière hypothèse explique les valeurs exagérément élevées obtenues pour la température moyenne dans le cylindre au niveau du point mort haut. La pression mesurée ainsi que la température calculée sont présentées sur la figure A2.7. pour les trois richesses étudiées (0.8, 0.9 et 1.).

$$\rho = \frac{P_{cyl}}{r_{cyl} T_{cyl}} \quad \text{A2.1.}$$

[2] Trad H., Mounaïm-Rousselle C. A fast and quantitative technique to measure NO in the cylinder of internal combustion engines by UV absorption spectroscopy. Proceedings of the 3rd mediterranean combustion symposium. Marrakech, 2003.

Où P_{cyl} , T_{cyl} et r_{cyl} représentent, respectivement, la pression mesurée moyenne, la température globale calculée moyenne et la constante des gaz parfaits des gaz dans le cylindre pour la composition représentative considérée précédemment.

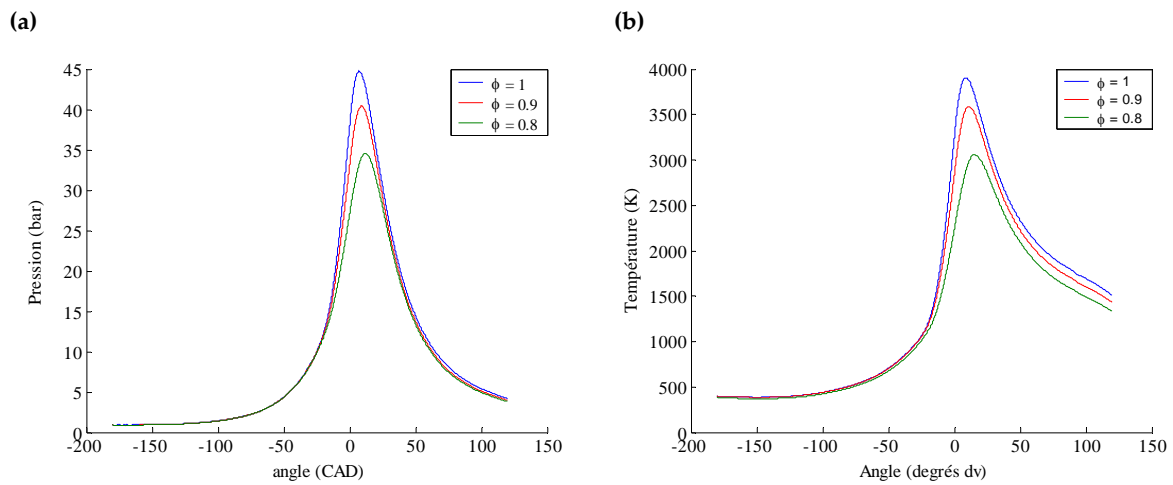


Figure A2.7. Pression mesurée (a) et température calculée (b) à partir de la loi des gaz parfaits, pour les 3 richesses étudiées. Les valeurs présentées sont des moyennes sur 100 cycles. $N = 1000$ tr/mn, pleine charge (900 mbars).

L'évolution de l'indice de réfraction du milieu au cours du début du cycle moteur (compression, combustion, début de détente) a finalement été déterminé à l'aide des équations A2.1. et A2.2. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure A2.8. pour les trois richesses étudiées : 0.8, 0.9 et 1.

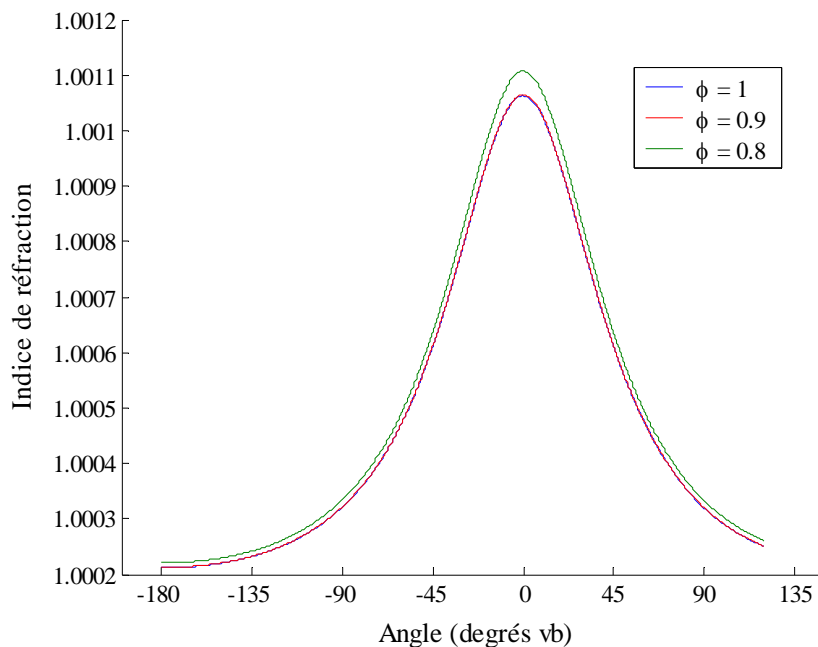


Figure A2.8. Indice de réfraction dans la chambre de combustion en fonction de l'angle vilebrequin, pour les trois richesses étudiées (0.8, 0.9 et 1) $N = 1000$ tr/mn, pleine charge (950 mbars).

Ces résultats montrent clairement, que bien que l'indice de réfraction varie considérablement pendant un cycle moteur, son écart par rapport à celui de l'air reste dans des ordres très négligeables (maximum de 0,11%). Cet écart correspond également à celui entre la longueur réelle et celle théorique du chemin optique, donnant lieu à une déviation maximale de 2.7° . Ce résultat peut expliquer l'impossibilité de détecter la déviation du faisceau à l'aide de la simple visualisation de l'image de la section du faisceau sur le CCD de la caméra intensifiée utilisée (§ 1.2.2.3. du chapitre 3.1.).

Nous estimons ainsi qu'il devient inutile de corriger la longueur du faisceau optique par rapport à la variation de l'indice de réfraction. Cette déviation, aussi minime soit-elle, conserve cependant un effet non négligeable sur les spectres acquis, du fait que le faisceau ne soit pas parfaitement perpendiculaire à la lentille d'entrée du spectromètre.

Papiers

- [1] Trad H., Higelin P., Djebaili-Chaumeix N., Mounaim-Rousselle C. Experimental study and calculations of nitric oxide absorption in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands for strong temperature conditions. *J. Quant. Spect. Radiat. Transfer*, 90, 275 – 289, 2005.

- [2] Trad H., Higelin P., Mounaim-Rousselle C. Nitric oxide detection inside the cylinder of an SI engine by direct UV absorption spectroscopy. *Optics and Lasers in Engineering*, 43, 1 – 18, 2005.

Experimental study and calculations of nitric oxide absorption in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands for strong temperature conditions

H. Trad^{a,*}, P. Higelin^a, N. Djebaïli-Chaumeix^b, C. Mounaim-Rousselle^a

^aLaboratoire de Mécanique et Energétique, Ecole Polytechnique d'Orléans, Site Léonard de Vinci, 8 rue Léonard de Vinci, Orléans Cedex 2 45072, France

^bLaboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, CNRS, 1C avenue de la recherche scientifique, Orléans Cedex 2 45071, France

Received 9 September 2003; accepted 13 March 2004

Abstract

Absorption spectra of nitric oxide in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands have been measured for hard temperature conditions up to 1700 K in order to validate a model for the simulation of these two bands. The good agreement between experiments and calculations (relative errors of 2–5% for the $\gamma(0,0)$ band and 10–15% for the $\gamma(1,0)$ band) consolidates the two important assumptions concerning the intermediate Hund's case between (a) and (b) for the $X^2\Pi$ state of the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ absorption bands and the use of collisional broadening parameters of $\gamma(0,0)$ to simulate the $\gamma(1,0)$ band. Using this simulation, a study of the Beer–Lambert law behavior at high temperature has been carried out. With the instrument resolution used for these experiments, it was shown that a correction of the Beer–Lambert law is necessary. To apply this technique for the measurements of NO concentrations inside the combustion chamber of an optical SI engine, a new formulation of the Beer–Lambert law has been introduced, since the modified form proposed in the literature is no longer applicable in the total column range of interest.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: UV absorption spectroscopy; Nitric oxide; Spectra simulation

1. Introduction

To better understand the NO formation inside the combustion chamber of IC engines, several optical techniques have been developed. These techniques have always been confronted to many

* Corresponding author. Tel.: +33-238417050; fax: +33-238417383.

E-mail address: houcem.trad@univ-orleans.fr (H. Trad).

URL: <http://www.univ-orleans.fr/ESEM/LME>

difficulties because of the strong thermodynamical conditions and inhomogeneities throughout the probed mixture. Besides, time-resolved measurements in the cylinder of an internal combustion engine need a fast detection instrument, whereas lasers are limited by their low pulsing frequencies. In this work, development of rapid and quantitative measurements using direct UV absorption spectroscopy with a continue broadband illumination is being performed. This technique has widely been used since the 1950s [1–3], for the measurement of minority species concentrations or the determination of their spectrophysical properties, given the simplicity of its setting up.

When quantifying UV absorption measurements, absorption cross-sections of the probed species as well as the other absorbing species present in the concerned UV region (200–230 nm) are needed. The main absorbing species within hot combustion products were proved to be carbon dioxide, water vapor and oxygen [4,5]. These molecules present continuum structures, mainly at high temperature, making the determination or the measurement of their absorption cross-sections simpler [6,7]. Even though CO₂, H₂O and O₂ absorption cross-sections are available [8–12] and barely depend on the detection instrument [13]. The nitric oxide absorption coefficients published in the literature up to recently, related to the nitric oxide absorption in the UV region, appear to be disparate and cover only very limited ranges of wavelengths, temperature and pressure. The analysis of previous works [3,14–18] shows that the deviation of the Beer–Lambert's law does not allow the use of any published value of the nitric oxide absorption cross-sections in the $\gamma(0,0)$, $\gamma(1,0)$ and $\gamma(2,0)$ bands. Measurements of these cross-sections and corrections of the absorption law are needed in each particular case, where the instrumental resolution and the pressure and/or temperature conditions in the absorbing gas are different from those already published [3,16,19].

Obviously, measurement of light transmittances all over the ranges of temperature, pressure and concentration (in order to correct the Beer–Lambert law) of interest is very difficult, because of the extent of these three ranges. Simulation of NO absorption spectra seems, then, to be the wisest way to assess nitric oxide absorption cross-sections against these three variables, since all needed parameters and equations for the calculations of the $\gamma(0,0)$ band and some for the simulation of the $\gamma(1,0)$ band are available in the literature.

In this paper, NO absorption spectra in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands have been measured and compared with computed ones. An overview of the Beer–Lambert's law deviation is discussed in detail, followed by the determination of the new modified expression and the dependence of the introduced new coefficients with pressure and temperature. Results of NO absorption spectra experiments at high temperatures prove that the use of the intermediate Hund's case between (a) and (b) for the X²II state in the calculation of the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ absorption bands and the use of collisional broadening parameters of $\gamma(0,0)$ to simulate the $\gamma(1,0)$ band are available up to 1700 K.

2. Simulation of nitric oxide absorption spectra in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands

Computation of nitric oxide absorption spectra in the A²Σ⁺, v'[']=0 ← X²II, v''=0 band [19,20] or of other molecules having similar absorption structure (i.e. OH) [21] has been achieved by several researchers in order to investigate absorption cross-sections or to understand the behavior of the Beer–Lambert law for different experimental situations. Nevertheless, the assumptions used in these calculations have been verified only for a limited range of temperature. Besides, no work on the simulation of the $\gamma(1,0)$ (A²Σ⁺, v'[']=1 ← X²II, v''=0) band has been found in the literature, and this

is thought to be due to a missing of pressure broadening and shift data. However, using parameters of the $\gamma(0,0)$ band to calculate the $\gamma(1,0)$ one appears to be a good alternative since it has been proven that this assumption works well for excitation and fluorescence spectra [22].

In this section, we present a detailed overview on the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ NO absorption bands calculation. Verification with experimental results will be presented in the last section of this work.

2.1. Simulation of the $\gamma(0,0)$ band

Absorption structure has been first computed from the integrated absorption coefficient of rotational lines expression used by Nicholls [23]:

$$k_{\text{tot}} = \int_{\text{line}} k_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc^2} f_{00} \frac{S_{J'J''}}{2J'' + 1} N(J''), \quad (1)$$

where m and e are, respectively, the electron mass and charge and c the light celerity, expressed in the electrostatic unit system (ergs). $f_{00}(4.01 \cdot 10^{-4})$ is the $\gamma(0,0)$ band absorption oscillator strength, measured by Farmer et al. [15] with an accuracy of $\pm 5\%$. $S_{J'J''}$ are the Hönl–London factors, obtained from the LIFBASE database [24] which calculates Einstein emission coefficients and transition frequencies according, respectively, to Schadee [25] and Brown et al. [26] and uses formulas derived by Kovaks [27] and Earls [28] to calculate $S_{J'J''}$, whereas $N(J'')$ is the population of the ground state. As the lower level $X^2\Pi$ is composed of two sub-states $X^2\Pi_{1/2}$ and $X^2\Pi_{3/2}$ (spin doublet), the population should be calculated for each sub-level using the rotational energy $F(J'')$ corresponding to each one, respectively. Besides, NO is a heteronuclear molecule, and then dissymmetrical, the two possible orientations of the electronic rotation angular momentum vector produces two different energy levels (A doublet) for each of the two sub-states $X^2\Pi_{3/2}$ and $X^2\Pi_{1/2}$.

The four expressions of $F(J'')$ are presented by Reisel et al. [29]. $N(J'')$ is expressed as follows:

$$N(J'') = n_0 \frac{(2J'' + 1)}{Q_r} \exp\left[\frac{-hcF(J'')}{kT}\right], \quad (2)$$

where n_0 is the number of molecules per cm^3 at the pressure and temperature conditions of the experiment, k and h are, respectively, the Boltzmann and Planck constants. Q_r is the rotational partition function expressed as

$$Q_r = \sum_{J''} (2J'' + 1) \left[\exp\left(\frac{-hcF(J'', X^2\Pi_{1/2}, c)}{kT}\right) + \exp\left(\frac{-hcF(J'', X^2\Pi_{1/2}, d)}{kT}\right) \right. \\ \left. + \exp\left(\frac{-hcF(J'', X^2\Pi_{3/2}, c)}{kT}\right) + \exp\left(\frac{-hcF(J'', X^2\Pi_{3/2}, d)}{kT}\right) \right]. \quad (3)$$

The absorption cross-section $\sigma(\text{cm}^2)$ is then determined using the absorption coefficient and n_0 , as noticed Okabe [30]

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{k_{\text{tot}}}{n_0}. \quad (4)$$

The broadening effects are then applied to the obtained line absorption structure. Only Doppler (temperature) and Lorentz (pressure) broadenings are considered in this work. The natural line width is neglected because it is about 5000 times lower than the Doppler one at ambient temperature. Holtzmark broadening (due to collisions with atoms of the same kind) was included in the Lorentz one.

Voigt profile has, therefore, been used while it combines temperature and pressure effects. The analytical form of this profile is too computationally intensive, an empirical expression determined by Whitting [31] was then used. It presents only a maximum error less than 3% in the ranges of temperature and pressure of interest:

$$F_v(v) = \frac{1}{a_v W_v} \left\{ \left(1 - \frac{W_c}{W_v} \right) \exp(-4 \ln(2) \Phi^2) + \left(\frac{W_c}{W_v} \right) \frac{1}{1 + 4 \Phi^2} + 0.016 \left(1 - \frac{W_c}{W_v} \right) \left(\frac{W_c}{W_v} \right) \left[\exp(-0.4 \Phi^{2.25}) - \frac{10}{10 + \Phi^{2.25}} \right] \right\}, \quad (5)$$

where $\Phi = (v - v_0)/W_v$ and W_c and W_v are, respectively, the pressure broadening and Voigt profile FWHM expressed as follows:

$$W_v = \frac{W_c}{2} + \sqrt{\frac{W_c^2}{4} + W_d^2} \quad (6)$$

and a_v is the Voigt line shape factor:

$$a_v = 1.065 + 0.447 \frac{W_c}{W_v} + 0.058 \left(\frac{W_c}{W_v} \right)^2. \quad (7)$$

It should be noted that $\int_{\text{line}} F_v(v) dv = 1$.

W_d is the temperature broadening, which is well known thanks to the Maxwell–Boltzmann velocity distribution of atoms. It is given by the formula [30,32]

$$W_d = \frac{2\sqrt{2R \ln(2)}}{c} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}} = 7.1623 \times 10^{-7} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (8)$$

where R is the ideal gas constant, v_0 the wave number at the center of the absorption line, T the temperature and M the molecular weight.

Whereas the Doppler broadening depends only on temperature of the mixture, the collision effect depends also on pressure and mixture composition. In the assumption of binary intermolecular collisions, this broadening parameter is proportional to pressure [33,34]. It is calculated as [35]

$$W_c = \sum_{i=1}^q 2\gamma_{\text{NO}-i} X_i P, \quad (9)$$

where q is the number of foreign species, X_i the molar fraction of each foreign species and P the total pressure. $2\gamma_i$ is the full-width at half-maximum associated to the species i for pressure equal to one. Its general form was given by [36]

$$2\gamma_i = 2\gamma_0 \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^n. \quad (10)$$

Table 1

Collision broadening parameters, gathered from the literature, for different background gases, at $T_{\text{ref}} = 295$ K

| Species | $2\gamma_0$ | n |
|------------------|-------------|------|
| N ₂ | 0.585 | 0.75 |
| Ar | 0.505 | 0.65 |
| CO ₂ | 0.585 | 0.75 |
| CO | 0.585 | 0.75 |
| O ₂ | 0.530 | 0.66 |
| H ₂ O | 0.790 | 0.79 |
| NO | 0.550 | — |

T_{ref} is the reference temperature at which the value of $2\gamma_0$ is known. n typically varies between 0.5 and 1.

The collision broadening parameters are usually determined experimentally for each individual background gas. Parameters, concerning the $\gamma(0,0)$ band, for some NO collider partners have been found in the literature. Values for N₂, Ar [35], CO₂, CO [37], O₂ and H₂O [38] are gathered in Table 1. Data concerning NO are only available for room temperature of 295 K [38]. The same values were applied for all rotational lines since Chang et al. [35] showed that they are independent of the rotational quantum number J'' . Di Rosa et al. [37] noticed that values of $2\gamma_0$ and n for N₂ are applicable with a good match for CO and CO₂, and that explains the values in Table 1 concerning these two molecules.

Besides the broadening effect, pressure generates shift of rotational lines. However, as it was demonstrated by Chang et al. [35], rotational line shifts do not depend on the line itself. In that way all the lines will shift of the same quantity and this will only results in a simple translation of the final spectrum. Then the shift effect has not been included in the Voigt function. Results of the $\gamma(0,0)$ band simulation at 300 and 1500 K and pressure of 1 bar are shown in Fig. 1.

Using the absorption cross-section spectrum, light transmittance has been calculated through the classic Beer–Lambert law, for the corresponding total column. Finally, in order to get a representative spectrum of what was measured, the instrument line shape of the used spectrometer (0.3 nm resolution) has been convoluted with the obtained transmittance. The slit function (F_s) was obtained using a calibration low-pressure mercury lamp (Oriol Inst.) to record the line profile at 253.65 nm. Then, it is compensated for a slightly lower spectrometer dispersion at 226.3 nm. The obtained function was, finally, normalized to its integral

$$\int F_s(\lambda) d\lambda = 1. \quad (11)$$

Convoluting F_s by the transmittance appeared to be a very heavy computing task which executing time depends on the sizes of the two matrices. For that reason, a calculation step (ε_1) of 10^{-1} cm^{-1} was used instead of 10^{-2} cm^{-1} without losing information that could effect the final result. Moreover, the limits for the Voigt function wings (which go down to zero at the infinity) were fixed to $10^{-4}(\varepsilon_2)$. Below this limit the final result deviated as shown in Fig. 2.

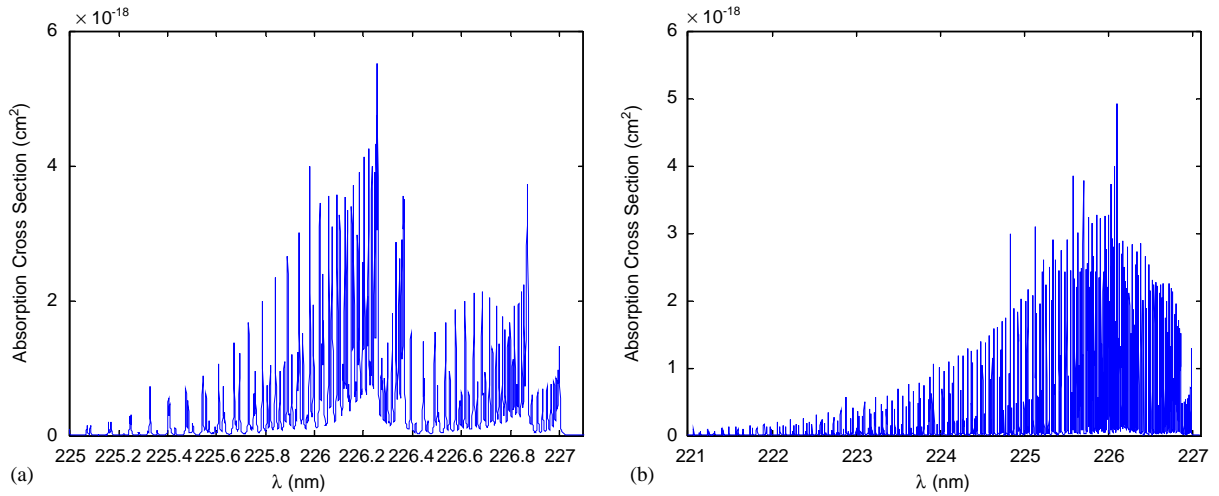


Fig. 1. (a) NO absorption cross-section in the $\gamma(0,0)$ band at 300 K and 1 bar. (b) NO absorption cross-section in the $\gamma(0,0)$ band at 1500 K and 1 bar.

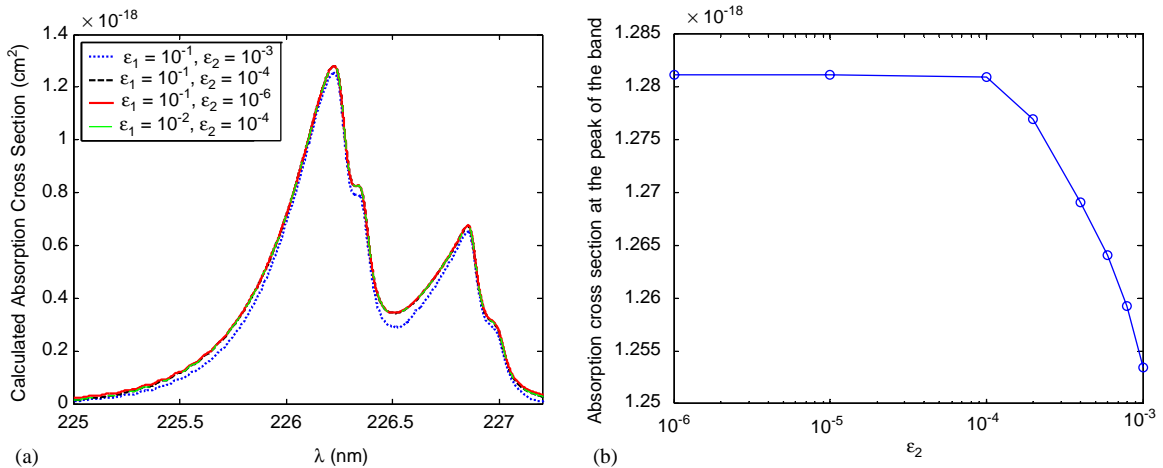


Fig. 2. (a) Calculated absorption cross-section at 300 K, 30 bar and $6.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, for different calculation steps (ϵ_1 and ϵ_2). (b) Evolution of the band peak at 226.28 nm against the limit for the Voigt function wings (ϵ_2), at 300 K, 30 bar and $6.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

2.2. Simulation of the $\gamma(1,0)$ band

The same procedure as for the $\gamma(0,0)$ band was followed to calculate the $\gamma(1,0)$ one. The absorption oscillator strength ($f_{10} = 8.09 \times 10^{-1}$) is taken from [15] whereas the Hönl–London factors are obtained from the LIFBASE database [24]. Two very important assumptions were made to do these calculations. First is that the rotational energy function has the same form as that of the $\gamma(0,0)$ band,

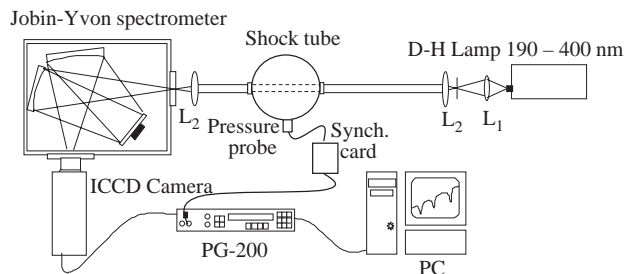


Fig. 3. Experimental set-up for the absorption spectra measurements of NO at high temperatures.

but using parameters of the $\gamma(1,0)$ band, obtained from [29,39–41]. The second is that the pressure broadening parameter values are the same as of the $\gamma(0,0)$ band. The results of the calculations are discussed in the last section where they are compared to measurements.

3. Experimental setup

A 78 W broadband deuterium halogen light source (DH-2000) is used to produce UV light in the 190–400 nm range. Due to the high dependence of the lens refractive index on the light wavelength in the UV range, a first plano-convex lens L_1 (UV synthetic fused-silica, 25 mm focal length, 15 mm diameter) is used to focus the beam on a pinhole (0.55 mm). This spatial filter eliminates the undesirable wavelengths (outside the 200–230 nm region). A second lens L_2 (UV synthetic fused-silica, 75 mm focal length, 50 mm diameter) is placed at 70 mm on the opposite side of the pinhole. The transmitted parallel beam (2 mm diameter) is then focused at the entrance slit of the spectrometer, using a lens (L_2). This single beam is sufficient to make absorption measurements with a good signal to noise ratio SNR, of about 400.

The detection system is composed of a spectrometer (190 mm focal length Jobin–Yvon, with Czerny turner configuration) equipped with an unpolarized plane ruled grating (1200 gr/mm, blazed at 250 nm). The width of the entrance slit was set to 50 μm allowing a good agreement between the light energy passing into the spectrometer and the resolution (~ 0.3 nm at 226.28 nm). The transmitted light is then detected by a 12-bit intensified CCD Pentamax camera (Princeton Inst.). With the 4.63 nm/mm dispersion of the grating, it was possible to observe a range of 42 nm on the CCD, allowing to display the two absorption bands of NO, $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ on the same image. Each individual spectrum is recorded with a gate width of 350 μs . A scheme of the experimental device is displayed in Fig. 3.

The shock tube used for these experiments is made of high-purity stainless steel (circular cross-section of 40 mm diameter) that has been extensively used at the LCSR (CNRS, Orléans) for high-temperature measurements of chemical reaction rates [42,43]. The tube is fitted on both sides with suprasil synthetic windows (10 mm thick, 10 mm in diameter, yield of about 95% each, in the region 200–230 nm) to allow the light beam to cross the gas mixture.

Two mixtures of 0.3% and 1% pure NO in Argon were used to make spectra acquisitions. Spectra measurements have been synchronized with the reflected shock wave when crossing the light beam, using the pressure signal of the probe placed at the same location as the light beam.

Reflected shock conditions were calculated from measured incident shock wave speed using standard ideal gas shock wave equations. Initial shock wave pressures ranging between 69 and 469 mbar resulting in reflected shock pressures P_5 of 2.8–6.8 bar were used and reflected shock gas temperatures of 700–1500 K have been tested.

4. A new formulation for the Beer–Lambert Law

The Beer–Lambert law is based on two very important assumptions: first, the beam of light be parallel and of monochromatic light (the absorption is proportional to the pathlength crossing the probed mixture) [44]. Second, each molecule of the absorbing gas absorbs the light independently of any other molecules (the the absorption coefficient is independent of the partial pressure of the absorbing gas) [45]. A deviation from the law can be observed as soon as one of these two assumptions is no more valid [30] or when the instrument resolution is too low compared with the absorption line width [13,46,47]. The spectra having a very fine rotational structure (the case of NO γ bands) will most likely show this deviation. Several works have shown that, in such situations, the law is only applicable for low total columns (CL) of the absorbing gas [19,30,47]. Mellqvist et al. [47] have demonstrated mathematically in the general case, that the non-linearity effects appear if the instrument resolution is five times lower than the absorption line width. This non-linearity effect has been explained qualitatively by Okabe [30] as the consequence of saturation in the absorption lines when they interact with the incident light. In the case of a continuous radiation, the light width corresponds to the FWHM of the instrument line shape, the intensity of which is directly related to this width.

To take into account this deviation, Donovan et al. [48] suggested a modified form for the law while introducing a new parameter. The absorption law became then

$$\ln(I_0/I) = (\sigma CL)^\alpha. \quad (12)$$

However, it was shown in the literature [46,47] that this form is only valid for a limited area of total columns where the coefficient α remains constant.

Dutuit [46] resumed the calculations of Nielsen et al. [13] who used a coefficient r expressing the ratio between the absorption line width and the entrance slit spectral width (r is proportional to the total pressure). She showed, indeed, that the correction coefficient α remains almost constant in the optical depth (σCL) region ranging between 0.05 and 0.5 for $r < 0.01$ (Fig. 4).

The formulation proposed by Donovan et al. is the result of the linear behavior of the logarithm of the optical depth against the logarithm of the total column. As soon as this behavior is no longer linear, the Eq. (12) is then no more valid. In order to extend the application domain of this correction, the spectra simulation of NO absorption in the $\gamma(0,0)$ band is used to schematize the behavior mentioned above.

The result presented in Fig. 5 shows that the linear behavior assumption remains almost valid between optical depths of 0.0235 and 0.37, which result is in agreement with that of Dutuit [46]. Unfortunately, optical depths encountered in the combustion chamber during an engine cycle range between 0.47 and 2. In this region, the trend is rather described by a second-order polynomial than by a first-order one (straight line).

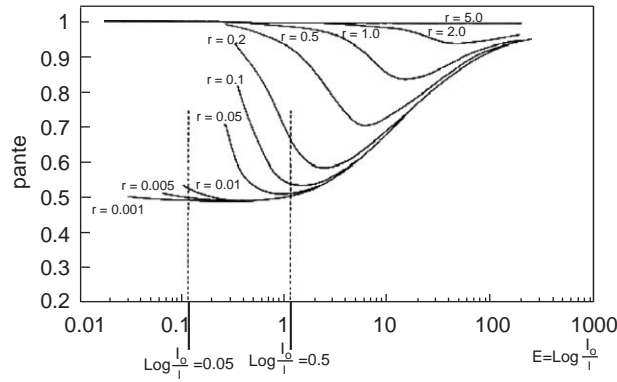


Fig. 4. The slope α as a function of the quantity $\ln(\ln(I_0/I))$ for different values of r [46].

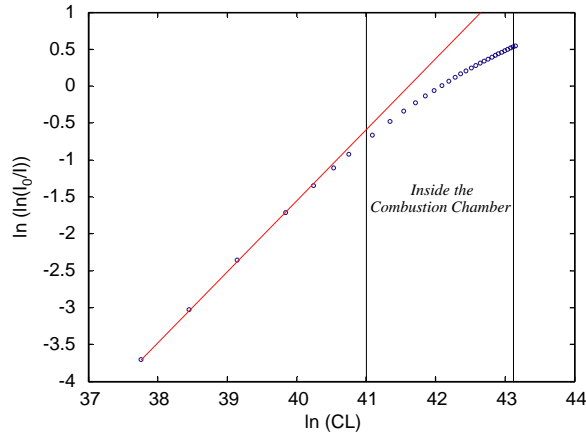


Fig. 5. Optical depth logarithm at the peak (226.28 nm) of the $\gamma(0,0)$ band as a function of the total column logarithm, for $P = 1$ bar and $T = 300$ K.

On this basis, a new formulation for the Beer–Lambert law is deduced from a second-order polynomial relating $\ln(\ln(I_0/I))$ and $\ln(CL)$:

$$\ln(I_0/I) = \exp(a_3/a_1) \exp\{a_1[\ln(CL)]^2\} (CL)^{a_2}. \tag{13}$$

In this equation, the absorption cross-section does not appear: it is included in one of the three parameters in the equation above. Eq. (13) provides a very good correlation coefficient of 0.9999 in the 0.47–2 optical depth region. a_1, a_2 and a_3 depend on the resolution of the detection instrument, and on pressure and temperature of the mixture. These three coefficients have then been computed for our instrument resolution using the acquired instrument line shape and for pressures and temperatures, respectively, up to 40 bar and 1500 K. The results are displayed on Fig. 6, for $\ln(I_0/I)$ calculated at the peak of the $\gamma(0,0)$ band.

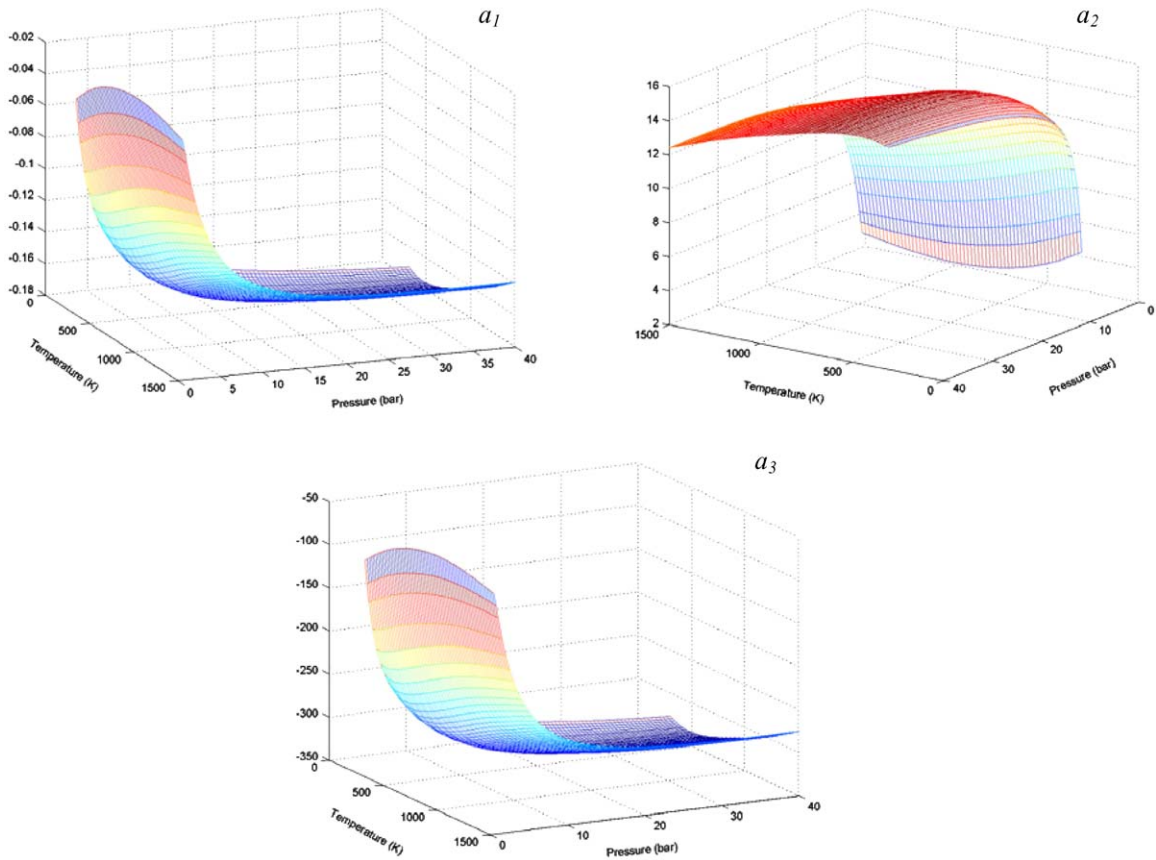


Fig. 6. Coefficients a_1 , a_2 and a_3 of Eq. (13) as functions of temperature and pressure, for $\ln(I_0/I)$ calculated at the peak of the $\gamma(0,0)$ band.

5. Validation of $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ absorption band simulations using measured spectra

Calibration of the direct UV absorption technique has been performed through a simulation of the NO absorption spectra in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands. This way seems to be easier than doing measurements for the entire region of pressures and temperatures of interest, mainly that uncertainties met in the measurement procedure are stronger than errors found on the constants and parameters used for the calculations. Moreover, the only appropriate way to get absorption spectra at high temperature is from shock tube measurements, where temperature does not need to be measured but is calculated with an error lower than 1%. However, no accumulation of the acquired spectra can be realized because of the short crossing time of the shock wave in front of the light beam ($\sim 400 \mu\text{s}$) compared to the opening time of the intensifier gate ($350 \mu\text{s}$) resulting in the acquisition of only one spectrum for each shot. For the temperature domain and mixture compositions tested, no dissociation phenomena were predicted by SENKIN, based on CHEMKIN database.

In Fig. 7, acquired and simulated spectra in the $\gamma(0,0)$ band at 734, 986, 1350, 1484 and 1712 K, for a mixture of 1% NO diluted in argon are displayed. A good agreement is found between experiments and calculations with a relative discrepancy lower than 10%. This difference is mainly due to the noise of the acquisition system while spectra are not averaged.

The approximation of the intermediate Hund's case behavior (describing diatomic molecules having a low internuclear distance and being in an electronic state with quanta numbers Λ and $S \neq 0$) for the ground state $X^2\Pi$ of the $\gamma(0,0)$ band of NO, which is not applicable for too high temperatures [20], is then verified up to 1700 K. The spin-orbit interaction remains stronger than the orbit-rotation interaction for this temperature. The spectrum obtained at the highest temperature (1712 K) is also in good agreement with the simulation in term of transmittance values despite the insufficient SNR in the case of low levels of NO concentrations.

Spectra of the $\gamma(1,0)$ absorption band have simultaneously been acquired with the $\gamma(0,0)$ one, for the same conditions. Calculations show also a good agreement with the measurements up to 1700 K. Spectra simulation for the $\gamma(1,0)$ band was achieved using the same pressure (collisional) broadening parameters and rotational energy function shape as those used for the $\gamma(0,0)$ band calculations [49]. Results displayed on Fig. 8 show a slight overestimate by the simulation at the absorption peak (5–10%), whereas on the wings of the spectra, experiments and calculations coincide well (less than 5% of relative discrepancy).

6. Conclusions

In this work, a detailed overview of the deviation from the Beer-Lambert law in the UV region and its correction are presented. It was shown that the modified form introduced by Donovan et al. [48] is not sufficient for measurements inside the combustion chamber of a spark ignition engine. So that a new equation for the absorption law had to be formulated, allowing a good correlation coefficient in the total column range of interest.

The second part of this work concerned the validation of the NO $\gamma(0,0)$ and (1,0) absorption bands simulations by the mean of absorption spectra measurements (in the 200–230 nm region of the UV) of a shock-heated 1% NO–99% Ar mixture. Results show a good agreement between experiments and calculations up to 1700 K in spite of the acquisition of only one signal for each shot.

To achieve the spectra simulations, some assumptions were used. The obtained results then make possible to note the following two important conclusions:

(1) The approximation of an intermediate (a–b) Hund's case behavior for the ground state $X^2\Pi$ of NO is verified up to 1700 K as well for the $\gamma(0,0)$ as for the $\gamma(1,0)$ band. It is important to verify this assumption for higher temperatures if measurements inside the combustion chamber are achieved within a gas mixture having a temperature higher than 1700 K.

(2) The assumptions of using the collisional broadening parameters and the rotational energy function of the $\gamma(0,0)$ band to calculate the $\gamma(1,0)$ band (with the appropriate constants for the $\gamma(1,0)$ band, obviously) appear to be valuable up to high temperatures. However, it should be noted that, in this work, measurements and calculations are performed with a relatively low resolution, which makes the lines broadening effects negligible compared to the instrument line shape effect.

In future work, pressure effects on NO absorption spectra in the same region of UV light will be carried out for different foreign gases. The results of pressure measurements combined with the current results may allow quantitative measurements inside the combustion chamber.

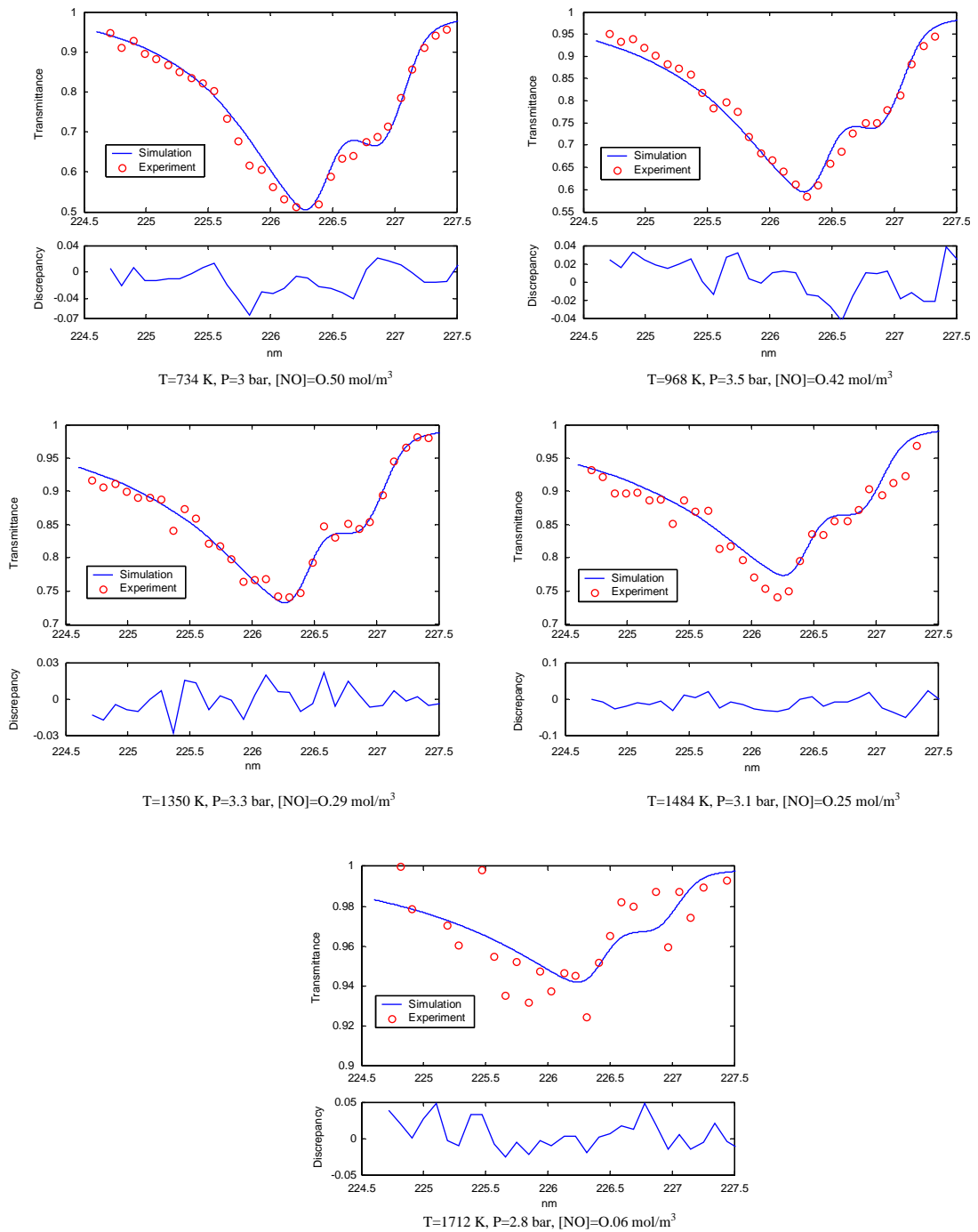


Fig. 7. Measured and simulated absorption spectra of the nitric oxide $\gamma(0,0)$ band for different temperature and concentration conditions.

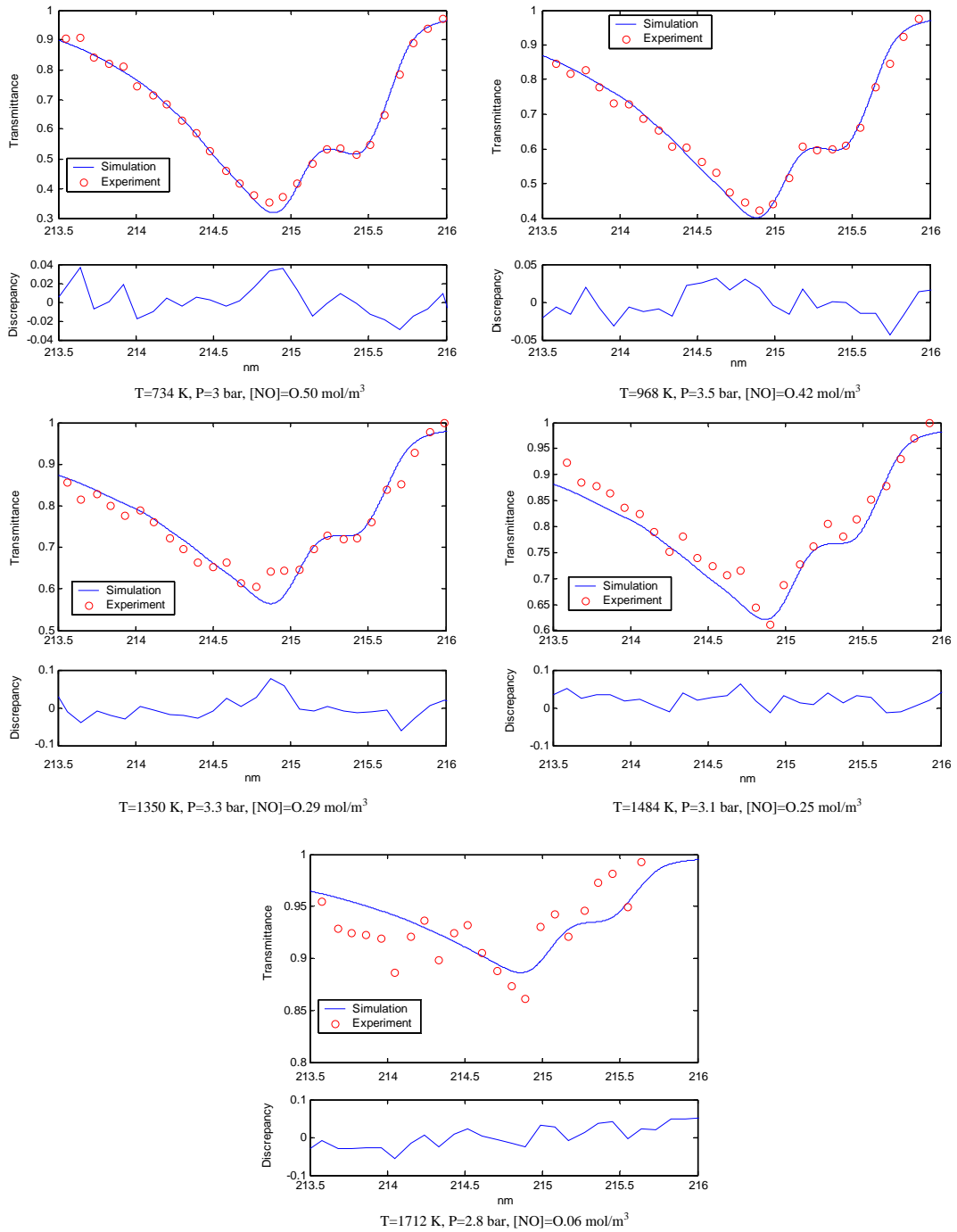


Fig. 8. Measured and simulated absorption spectra of the nitric oxide $\gamma(1,0)$ band for different temperature and concentration conditions.

Acknowledgements

The authors would like to thank Pr. Ronald K. Hanson for many valuable discussions, Pr. Arne Rosén and Dr. Pascale Degroux for their help and advice in performing spectra simulations.

References

- [1] Lambrey M. *Ann Phys* 1930;14:95.
- [2] Mayence J. *Ann Phys* 1952;7:453.
- [3] Marmo FF. *J Opt Soc Am* 1953;43:1186.
- [4] Hildenbrand F, Schulz C. *Appl Phys B* 2001;73:173.
- [5] Newhall HK, Shahed SM. 13th Symposium (Intern) on Combustion, 1970, p. 381.
- [6] Ogawa M. *J Chem Phys* 1971;54:2550.
- [7] Dixon RN. *Proc Roy Soc* 1963;275:431.
- [8] Schulz C, Jeffries JB, Davidson DF, Koch JD, Wolfrum J, Hanson RK. 29th International Symposium on Combustion, July 2002.
- [9] Lee MP, Hanson RK. *JQSRT* 1986;36:425.
- [10] Davidson DF, Chang AY, Kohse-Höinghaus K, Hanson RK. *JQSRT* 1989;42:267.
- [11] Generalov NA, Losev SA, Maksimenko VA. *Opt Spectrosc* 1963;15:12.
- [12] Jensen RJ, Guettler RD, Lyman JL. *Chem Phys Lett* 1997;277:356.
- [13] Nielsen JR, Thornton V, Dale EB. *Rev Mod Phys* 1944;16:307.
- [14] Bethke GW. *J Chem Phys* 1959;31:662.
- [15] Farmer AJD, Hasson V, Nicholls RW. *JQSRT* 1972;12:627.
- [16] Rozoy M. PhD thesis, University of Paris XI, Orsay 1997.
- [17] Guest JA, Lee LC. *J Phys B: At Mol Phys* 1981;14:3401.
- [18] Watanabe K, Matsunaga FM, Sakai H. *Appl Opt* 1967;6:391.
- [19] Meinel H. *Z Naturforsch* 1975;30a:323.
- [20] Mellqvist J, Rosén A. *JQSRT* 1996;56:187.
- [21] Dorn HP, Neuroth R, Hofzumahaus A. *J Geophys Res* 1995;100:7397.
- [22] Bessler WG, Schulz C, Lee T, Jeffries JB, Hanson RK. *Appl Opt* 2003;42:2031.
- [23] Nicholls RW. *Electronic spectra of diatomic molecules*. London: Academic Press; 1969.
- [24] Luque J, Crosley DR. LIFBASE: database and spectral simulation Program (Version 1.5), SRI International Report MP 99-009, 1999.
- [25] Schadee A. *JQSRT* 1978;19:451.
- [26] Brown JM, Colbourn EA, Watson JKG, Wayne FD. *J Mol Spectrosc* 1979;74:294.
- [27] Kovacs I. *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*. London: Hilger; 1969.
- [28] Earls LT. *Phys Rev* 1935;48:423.
- [29] Reisel JR, Carter CD, Laurendeau NM. *JQSRT* 1992;47:43.
- [30] Okabe H. *Photochemistry of small molecules*. New York: Wiley; 1978.
- [31] Whitting EE. *JQSRT* 1968;8:1379.
- [32] Hanson RK, Monat JP, Kruger CH. *JQSRT* 1976;16:705.
- [33] Breene RG. *The shift and shape of spectral lines*. Oxford: Pergamon Press; 1961.
- [34] Sobelman II, Vainshtein LA, Yukov EA. *Excitation of atoms and broadening of spectral lines*. Berlin: Springer; 1981.
- [35] Chang AY, Di Rosa MD, Hanson RK. *JQSRT* 1992;47:375.
- [36] Rea Jr EC, Chang AY, Hanson RK. *JQSRT* 1987;37:117.
- [37] Di Rosa MD, Klavuhn KG, Hanson RK. *Combust Sci Technol* 1996;118:257.
- [38] Di Rosa MD, Hanson RK. *J Mol Spectrosc* 1994;164:97.
- [39] Pearse RWB, Gaydon AG. *The identification of molecular spectra*. London: Chapman & Hall; 1963.
- [40] Rosen B. *Spectroscopic data relative to diatomic molecules*. International tables of selected constants. New York : Pergamon Press; 1970, p. 17.

- [41] Richton A. *Appl Opt* 1976;15:1686.
- [42] Chaumeix-Djebaili N, Abid S, Paillard CE. 21st International Symposium on Shock Waves, Great Keppel Island, Australia, 1998, p. 1810.
- [43] Douce F, Djebaili-Chaumeix N, Paillard CE, Clinard C, Rouzaud JN. 28th Symposium (Intern) on Combustion, 2000, vol. 28, p. 2523.
- [44] Cf. Bouguer P. *Traité d'Optique*, 1760.
- [45] Beer AV. *Progg Ann* 1852;86:78.
- [46] Dutuit, PhD thesis, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1974.
- [47] Mellqvist J, Rosén A. *JQSRT* 1996;56:209.
- [48] Donovan RJ, Hussain D, Kirsch LJ. *Trans Faraday Soc* 1970;66:2551.
- [49] Di Rosa MD, Hanson RK. *J Mol Spectrosc* 1994;164:97.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Optics and Lasers in Engineering 43 (2005) 1–18

OPTICS and LASERS
in
ENGINEERING

Nitric oxide detection inside the cylinder of an SI engine by direct UV absorption spectroscopy

H. Trad, P. Higelin, C. Mounaim-Rousselle*

Laboratoire de Mécanique et Energétique, Polytech'Orléans, Site Léonard de Vinci, 45072, Orléans Cedex 2, France

Received 13 April 2004; accepted 24 June 2004

Abstract

The present work is a first step for the implementation and the development of a rapid and quantitative measurement technique using the UV broadband-lamp absorption spectroscopy. This technique is applied to detect nitric oxide molecules inside the combustion chamber of a methane-fueled spark-ignition engine. The ability of this technique to detect NO in very harsh thermodynamic conditions is proved under certain engine operating conditions. In spite of the broadband absorption, mainly due to the hot CO₂ and H₂O, clear NO absorption γ -bands are observed when the engine is skip-fired or when NO is added at the intake port. It was however, not possible to detect any nitric oxide absorption during the combustion time when each cycle was ignited and no nitric oxide was added. Finally, using the skip-ignition mode, the acquired NO absorption spectra allowed to conclude that evacuation of the in-cylinder residual gases can be complete at the end of the sixth cycle.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: UV absorption spectroscopy; Nitric oxide detection; Spark-ignition engine

1. Introduction

Regarding the future anti-pollution and fuel consumption regulations, becoming more and more drastic, many efforts are put into the development of new and

*Corresponding author. Tel.: +33-238417050; fax : +33-238417383.

E-mail address: Christine.mounaim@univ-orleans.fr (C. Mounaim-Rousselle).

improved engines. Nevertheless, the various traditional concepts to reduce NO_x emissions in internal combustion (IC) engines became unsuitable. The lean-burn concept, used in the new spark-ignition (SI) engines in order to reduce the fuel consumption, hampers the three-way catalytic converter function to reduce nitric oxide molecules. The lean mixture privileges CO and unburned hydrocarbon conversion, while the NO_x reduction efficiency drops radically [1–3]. Besides, exhaust gas recirculation affects the stability of the combustion and may thus lead to the inverse effect (more pollutant emissions, mainly unburned hydrocarbons) [4]. Accordingly, the combustion process optimization and NO reduction at the source (inside the combustion chamber) are still of capital interest. In order to improve and detail the understanding of the NO formation inside the combustion chamber of IC engines, in situ investigations are needed. Indeed, the in-cylinder NO concentration predictions depend tremendously on the combustion model precision [5]. In order to improve the understanding of the chemical and physical steps involved in the combustion process, several laser techniques were implemented to achieve combustion diagnostics inside the engine cylinder. The planar laser induced fluorescence (PLIF) has frequently been used. It provides 2D concentration fields with a rather significant spatial resolution. Although the signal interpretation is often complicated by severe problems (mainly the collisional quenching and interference from hydrocarbon fluorescence), this technique has widely been applied in engines for qualitative [6] as well as for quantitative measurements by Schulz et al. [7].

The new gasoline direct injection (GDI) engines (operating within a lean-burn concept) show the need for time-resolved data to assess the relevance of the NO formation ways other than the Zeldovich process (i.e. prompt NO or via N_2O mechanisms). However, since time-resolved measurements inside the cylinder need a fast detection system, PLIF does not allow to get temporal evolutions of the concentration fields considering the low-pulsing frequencies of the commonly used lasers. Only averaged measurements are achievable giving only a global idea about the in situ formation of NO_x [8–10]. This procedure may, nevertheless, turn out very expensive and not easy to set-up on an internal combustion engine environment.

As all the other optical techniques, the direct UV absorption spectroscopy using a broadband source of light is still an interesting tool to assess minority species produced by the combustion. It is thought to be the simplest tool to achieve qualitative, and may be quantitative, time resolved NO diagnostics inside the combustion chamber of an SI engine. This technique was widely used since the 60s to detect NO in the combustion burned gases by Newhall et al. [11,12] and Licinsky et al. [13]. It was even used to measure minority specie concentrations in the atmosphere like the OH radical [14,15] or NO and SO_2 [16,17] or to measure their spectro-physical properties [18,19]. As a matter of fact, this tool allows only an integrated measurement along the absorption optical pathlength, and accordingly, the possibility to quantify the measurements becomes far from evident, mainly in such a thermodynamic environment as complicated as the in-cylinder mixture. The limitations to which this tool is confronted are rather physical and phenomenological than technical. Indeed, as in the case of the laser induced fluorescence, the NO absorption spectroscopy measurements suffer interference from some hot

abundant molecules, mainly CO_2 , H_2O and O_2 (in lean mixtures). Recent studies on the absorption spectroscopic properties and behavior of carbon dioxide [20–22], water vapor [22–24], and oxygen [25–27] make now possible to overcome this interference. However, quantitative spectroscopic measurements of NO become achievable only if the nitric oxide absorption could be distinguishable from the interference of the above-cited three molecules. In such a case, the direct UV absorption spectroscopy using a broadband illumination may allow a better understanding of the NO formation inside the combustion chamber by detecting its temporal evolution. The present work is a first step for the implementation and the development of a rapid and quantitative measurement technique using the UV broadband-lamp absorption spectroscopy. The direct UV absorption spectroscopy technique was applied to detect NO molecules inside the combustion chamber of a methane-fueled spark-ignition engine. Three engine operating modes are checked within this work in order to assess the limitations of the absorption technique in terms of NO detection. At the end of this study, a discussion on the possibility of quantifying the absorption spectroscopic measurements is carried out while the mixture is inhomogeneous and the pathlength is time-dependent.

2. Experimental setup

A scheme of the experimental device is displayed in the Fig. 1. A broadband Deuterium Halogen light source (DH-2000) emits UV light in the 190–400 nm range. The signal fluctuation due to the lamp instabilities, measured using a photomultiplier, is found to be less than 1%.

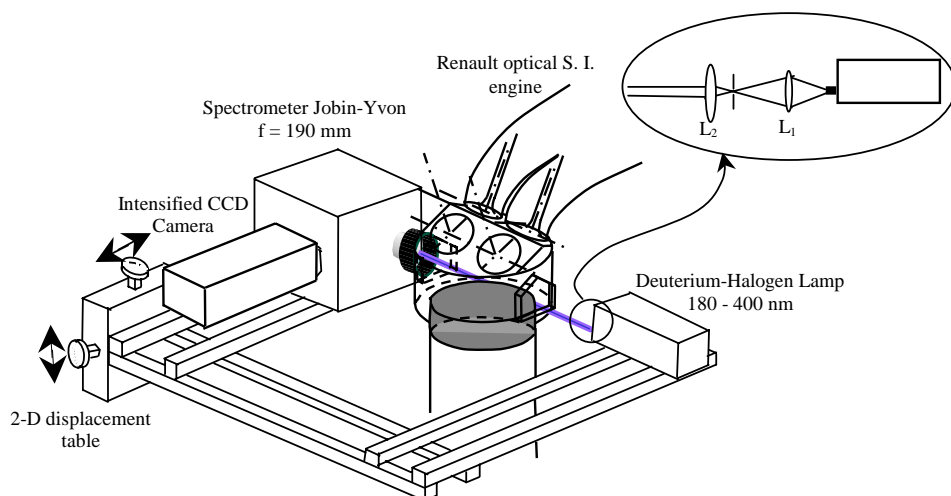


Fig. 1. Experimental set-up for the absorption spectra detection of NO inside the combustion chamber of an SI engine.

In order to produce a parallel beam, a system of two lenses and a pinhole is set up in front of the divergent light exit. A first plano-convex lens L_1 (UV synthetic fused silica, 25 mm focal length, 15 mm diameter) is used to focus the beam on a 0.55 mm diameter pinhole. This spatial filter eliminates the unwanted wavelengths (outside the 210–230 nm region). Indeed, in the UV region, the lens refractive index highly depends on wavelengths. Hence, an incident achromatic beam focalizes at very different distances from the lens, from wavelength to wavelength. The pinhole is then placed at a distance corresponding to the focal regions within the wavelength range of the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands (210–230 nm). The other wavelengths are focused before or after the pinhole position, and then a negligible quantity of these wavelength energies is transmitted throughout the pinhole. A second lens L_2 (UV synthetic fused silica, 75 mm focal length, 50 mm diameter) is placed at 70 mm on the opposite side of the pinhole in order to make a parallel beam. This transmitted beam (4 mm diameter) across the measurement volume is then focused at the entrance slit of the spectrometer, using a lens of type L_2 . The detection system is composed of a spectrometer (190 mm focal length Jobin–Yvon, with Czerny turner configuration) equipped with an unpolarized plane ruled grating (1200 g/mm, blazed at 250 nm), providing a dispersion of 4.63 nm/mm. The entrance slit width was set to 50 μm allowing a good agreement between the light energy passing throughout the spectrometer and the instrument resolution (~ 0.35 nm at 226 nm). The grating dispersion enables a 42 nm range observed on the 512 pixels of a 12-bit intensified CCD Pentamax camera. This allows to display the two NO absorption bands, $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$, simultaneously. The intensifier opening time of 100 μs is chosen to provide a good signal to noise ratio simultaneously with a low-integration time (i. e. 0.6 crank angle degree (CAD) for an engine speed of 1000 rotation per minute (rpm)).

The spark-ignition research engine is a Renault one, four-valve, single cylinder, with a pent-roof head. It has been extensively used for studies related to the combustion process and aerodynamic effects. Different optical diagnostics were checked to achieve these works. The out of focus mie scattering tomography was used to investigate droplet sizing [28], the particle image velocimetry (PIV) to investigate the internal aerodynamic effects on the flame structure [29,30]. It is provided with two sides, 30 mm wide, 25 mm high and 20 mm thick, Suprasil (high UV quality) windows, to give optical access to the combustion chamber with the best transmission of the 200–230 nm wavelength region. A flat quartz piston head provides a second optical access, making possible the flame visualization throughout a 45° vertical mirror.

In order to get a clean combustion, this engine is run with pure methane (CH_4). The specific engine characteristics are listed in Table 1, but more details are presented by Pajot [31].

Pure nitric oxide (95.5%) was added in some experiments to the intake fuel/air mixture at the intake port. The NO flow was calibrated for stoichiometric conditions using a gas analyzer at the exhaust pipe and measured via a variable area flowmeter. It is of major importance to note that in order not to affect the combustion process, a maximum quantity of 2000 ppm (part per million) NO was seeded. This point will be discussed in the next section.

Table 1
Specifications of the optical engine

| | |
|---------------------|---------------------|
| Number of cylinders | 1 |
| Bore | 85 mm |
| Stroke | 88 mm |
| Displacement volume | 500 cm ³ |
| Compression ratio | 9.5 |
| Engine speed | 1000 rpm |
| Number of valves | 4 |
| Ignition advance | 20° BTDC |

3. Results and discussion

The harsh thermodynamic conditions, i.e. high temperature, pressure, and inhomogeneities within the mixture composition have always hampered the optical in-cylinder measurements in IC engines. The UV absorption spectroscopy is also affected by these limitations. The whole difficulty when using such a technique lies in the fact that the broadband light absorption expected from hot CO₂ and H₂O molecules, which are abundant in the burned gases, interferes with the NO γ absorption bands in the 210–230 nm region. This broadband absorption is so strong that it may mask the whole NO absorption. Therefore, the real questions are: under which conditions the NO γ bands can be detected and are these bands detectable during the combustion time? A second concern of a major importance, related to the quantification of the measurements, is the time dependence of the optical pathlength (due to the flame front propagation) and inhomogeneities in mixture and temperature. This problem will be discussed in the last part of this section.

3.1. NO detection inside the combustion chamber

To assess the ability of the direct absorption technique to detect nitric oxide molecules under conditions of an SI engine combustion chamber, two engine-operating modes are investigated:

- When an optic access engine is used, very low NO emission levels are expected because of the low temperatures of the burnt gases. Therefore a continuous-firing, low load, stoichiometry conditions are experimented first, in order to evaluate the technique aptitude to detect NO under usual operating conditions. These experiments are achieved with and without addition of pure nitric oxide at the intake port.
- While the aim of this study is still remain detecting NO during the combustion timing, a sufficient quantity of combustion produced NO is needed to be detected in the presence of broadband absorber molecules (i.e. CO₂, H₂O and O₂). Accordingly, high burnt gas temperature is required. In order to produce much more NO molecules from the combustion process, the skip-firing mode is then operated. The ignition is skipped during nine cycles from 10. Indeed, the

non-ignited cycles assist the residual gases to be evacuated, and hence the ignited cycle burned gas temperature to be higher, inducing higher nitric oxide emissions.

All the experiments are performed with a stoichiometric mixture and for an engine speed of 1000 rpm. The presented data are averages over 100 cycles for the fired engine experiments and over 10 cycles for the skip-firing experiments. No significant beam steering was observed during all these measurements.

3.1.1. Fired engine experiments

As shown in Fig. 2, the results of the first operating mode, without addition of NO, are thoroughly dominated by a broadband absorption. The Deuterium lamp signal is absorbed over the whole 200–230 nm wavelength range. No NO absorption is detected for different crank angle positions between 30 CAD Before Top Dead Center (BTDC) and 110 CAD After Top Dead Center (ATDC), i. e. combustion duration, because of the low mole fraction level of the natural NO produced by the combustion process. The mean NO mole fraction measured at the exhaust pipe, using a chemiluminescence analyzer, borders on 300 ppm.

The strong continuous absorption is generated by some molecules found in much higher densities than NO in the combustion products. According to previous works, the observed broadband absorption is attributed to carbon dioxide, water vapor and oxygen. Indeed, at high temperature conditions (typically higher than 1500 K), the absorption cross-sections of these three species increase dramatically from 250 nm downward to shorter wavelengths [20–23,32,33]. Hildenbrand and Schulz [34] further measured the burned gas absorption cross-section and confirmed, by comparison between the measured and calculated transmittances, that hot CO₂ is the unique absorber.

In this work, the absorption continuum due to O₂ is disregarded because combustion processes under stoichiometric conditions, leading to very low oxygen concentrations in the burned gases. It is also the instance for H₂O molecule, considering that its absorption cross-sections are 5–200 times lower than that of CO₂ in the temperature and wavelength ranges of interest (1500–2000 K; 210 nm–230 nm). Besides, the contribution of the flame front area in such absorption, through polycyclic aromatic hydrocarbon species, appear to be very negligible as Hildenbrand et al. [34] demonstrated.

An estimation of the burned gas mean temperature was carried out using the adiabatic flame temperature scheme [5] in order to validate the assumption of the CO₂ broadband absorption for the present experiments. The residual gas rate was, in addition, needed to achieve these calculations. An estimate of this rate, computed using calculations taken from a recent work performed by Giansetti et al. [35], obtained for an engine with similar characteristics, was found to be 30%. The maximum mean in-cylinder temperature is found around 1700 K. This relatively low-temperature value can be explained by the extra heat exchange throughout the engine walls, and especially through the elongated piston (providing a direct exchange of the in-cylinder heat with the room air).

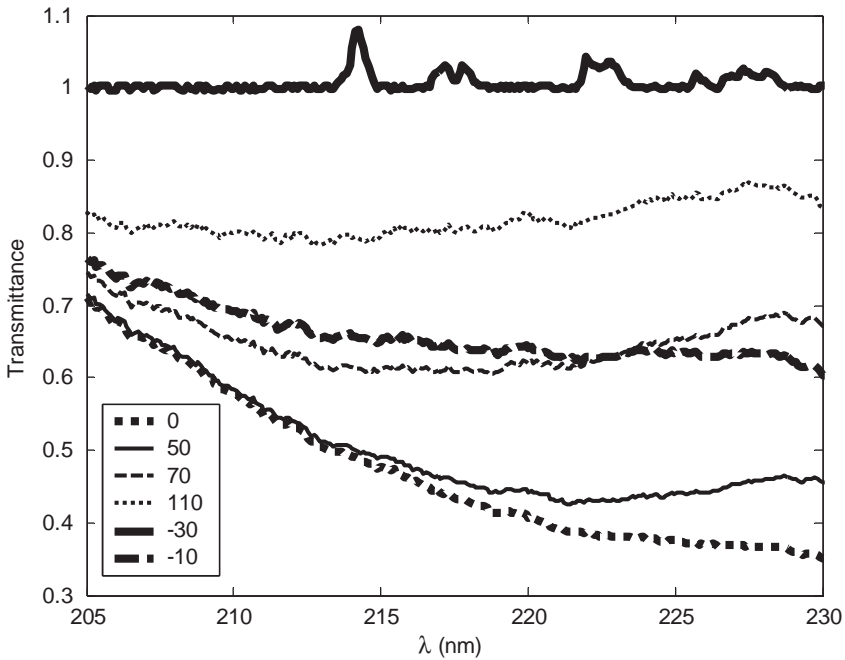


Fig. 2. The broadband deuterium lamp intensity against the wavelength, recorded for different CAD. Each curve is the average over 100 consecutive instantaneous signals. No NO addition.

To assess the behavior of the broadband absorption against the engine cycle evolution, the transmitted signal at 226.28 nm, taken from the results of Fig. 2, is plotted in Fig. 3. Three regions are distinguishable. In the first one (A), the transmittance decreases because the CO_2 concentration increases while the flame front propagates throughout the cylinder. Between the top dead center (TDC) and 30 CAD ATDC (region B), the transmittance still increases because CO_2 is still being produced by the combustion and the absorption pathlength still increases. These two phenomena compensate the cylinder volume expansion, which leads to a decrease of the hot CO_2 concentration. Consequently, a minimum transmittance (corresponding to a maximum absorption) is observed around 20 CAD ATDC. In the final phase (region C), the absorption decreases as the CO_2 concentration decreases (the piston is going down and the cylinder volume is expanding).

To check the above observations and assumptions, some direct flame visualizations were performed. The same intensified camera is used for these experiments, with also an intensifier gate width of 100 μs . Images are recorded throughout the quartz piston head and a 45° vertical mirror. Six instantaneous flame images recorded from 25 CAD BTDC to 70 CAD ATDC are presented in Fig. 4. It is clearly seen that the absorption pathlength is growing and the combustion is not yet finished between the TDC and 20 CAD ATDC, resulting in an additional period of a

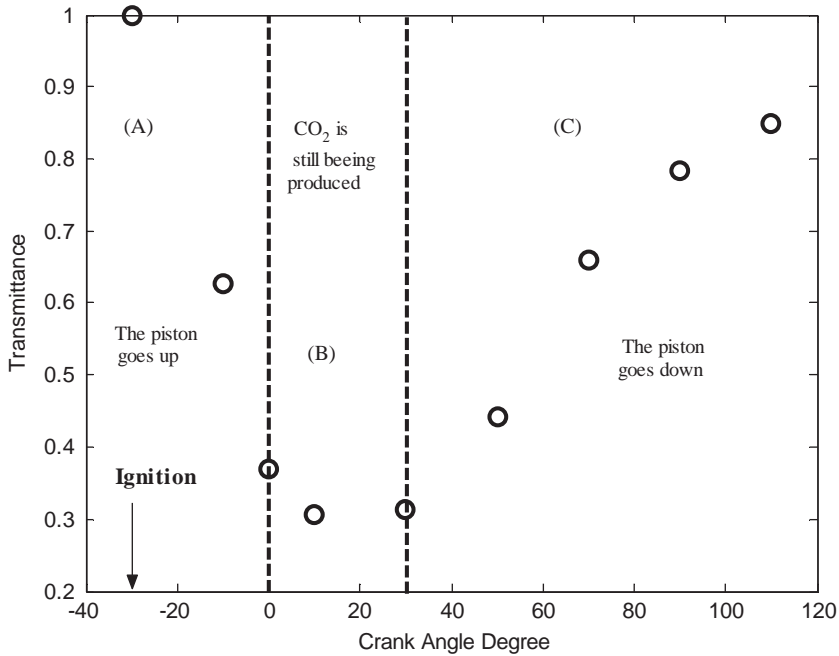


Fig. 3. The broadband deuterium lamp average intensity at $\lambda = 226.28 \text{ nm}$ against the CAD. Data are taken from Fig. 2. Each point is the average over 100 consecutive instantaneous signals. No NO addition.

broadband absorption. An average calculation, based on these images, shows a growth of 27% in the absorption pathlength between these angle positions.

At the close of these first experiments, the direct absorption technique in question turned out to be unable to detect any NO absorption under stoichiometry, low load operating conditions in an optical access engine. In order to make sure that this drawback is due to the insufficient quantity of NO produced by the combustion, the inlet mixture was doped with pure NO.

3.1.2. Fired engine experiments with NO addition

Known quantities of doping nitric oxide (1000 and 2000 ppm) were added to the fresh mixture at the intake port of the engine. Adding NO to the burning mixture may help us to determinate the lower level of detectable absorption from this molecule under the combustion chamber conditions. Unfortunately, previous works [7,36–38] showed that nitric oxide seeding might change the flame characteristics. Its interaction with the combustion process leads to a reduction in the nitric oxide concentration as a consequence of NO reburn reaction [39].

In order to assess this phenomenon in the case of this study, NO mole fractions were measured at the exhaust pipe using a chemiluminescence analyzer, for fired and non-fired operations. The results, presented in Fig. 5, show that the NO reduction rate increases with the increase of the seeded NO quantity. This reduction reaches,

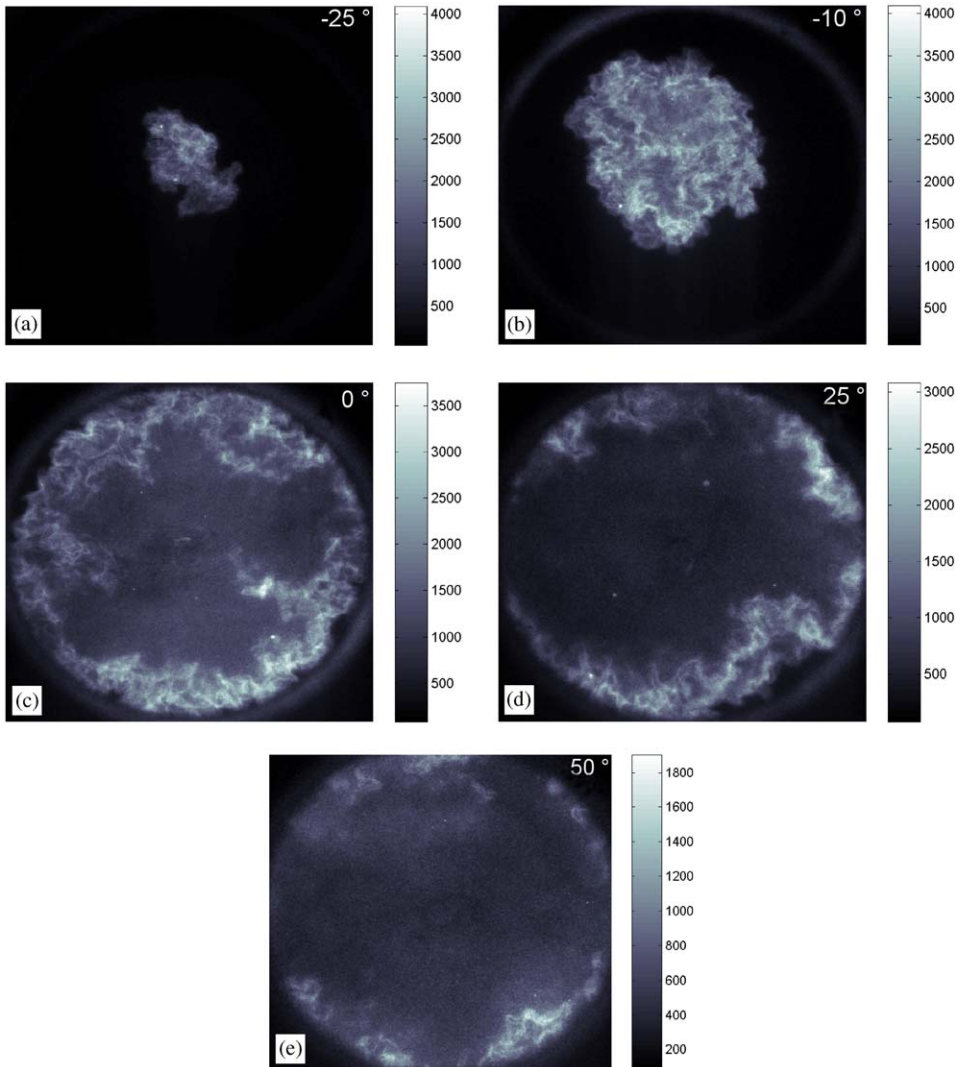


Fig. 4. Direct flame visualization from 25° BTDC to 50° ATDC. (intensifier gate: 100 μ s, stoichiometric methane/air mixture, at 1000 rpm, ignition at 30 CAD BTDC).

respectively, 5% and 15% when 1000 and 2000 ppm of the concerned molecule is added. An insignificant decrease in the maximum in-cylinder mean-pressure is observed for these two cases, i.e. not notably altered by the addition of NO up to a quantity of 2000 ppm. These results are in agreement with the literature: Schulz et al. [7] reported that a 10% reduction is observed when 1500 ppm NO is added in the combustion chamber of a methane-fueled optical-engine operating in lean conditions ($\phi = 0.9$). Further, it is important to note that the chemical NO/O₂ instability (that

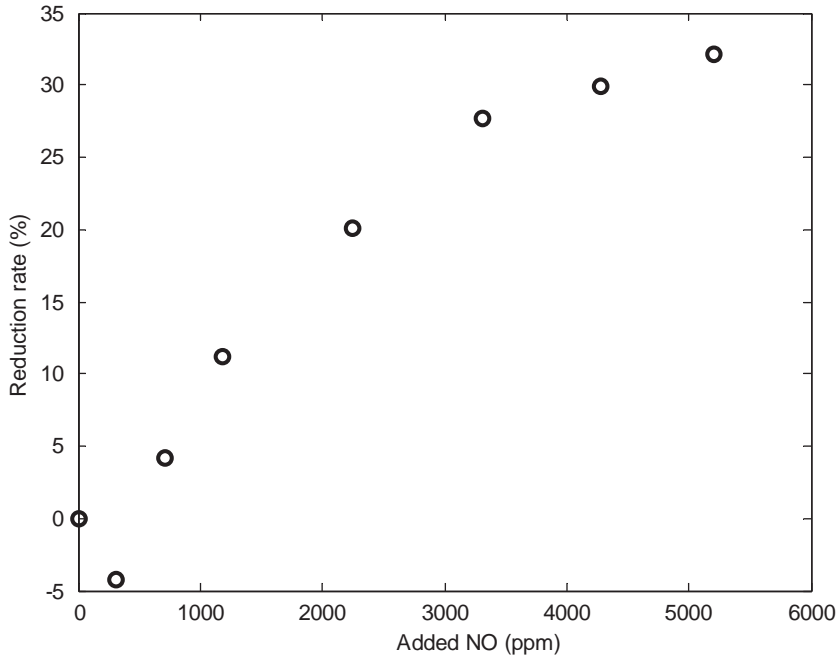


Fig. 5. The NO reduction rate measured at the exhaust pipe (using a chemiluminescence analyzer) as a function of the added quantity of nitric oxide.

forms NO_2 and removes NO molecules via the oxidation reaction $\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$) does not change considerably the quantity previewed to be inside the combustion chamber, because of the low residence time of the entering load in the intake port (85 ms) [40]. Besides, Williams and Fleming [41] reported that the formed NO_2 reforms instantaneously NO molecules under combustion conditions.

The results of the absorption spectroscopic measurements displayed in Figs. 6a and b show the relative transmittance (transmitted light compared to the broadband spectrum) recorded at the TDC for NO doped engine experiments, respectively with and without combustion. Using a simple extrapolation of the data presented in the Fig. 6a, it can be concluded that a quantity of 500 ppm (10% absorption) is required to detect NO absorption in the presence of continuum spectra. Therefore, this absorption technique would be able to detect nitric oxide molecules even if strong broadband absorption from CO_2 molecules interferes with the NO absorption. This detection is, however, possible only if a minimum quantity of 500 ppm NO is produced by the combustion process.

3.1.3. Skip-firing operating mode experiments

Much more natural NO produced by the combustion can be obtained through the skip-firing mode. This operation consists in igniting only one cycle over n . Therefore, the non-ignited cycles allow the residual gases to be completely evacuated from the

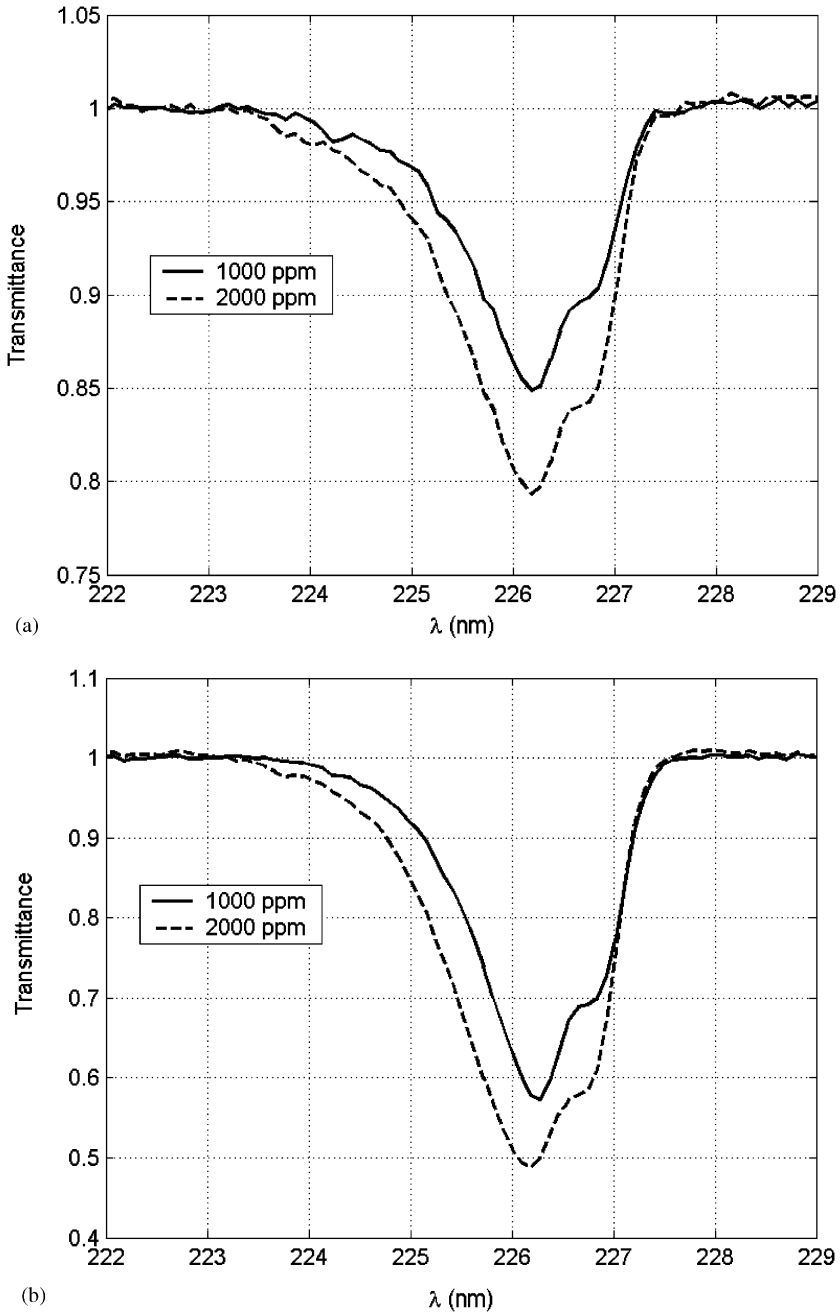


Fig. 6. (a) Average light transmittances at 226.28 nm (NO γ (0,0) band) for different quantities of NO added, acquired at TDC, for fired cycles. (b) average light transmittances at 226.28 nm for different quantities of NO added, acquired at TDC, for non-fired cycles.

cylinder. Accordingly, the burned gas temperature of the next ignited cycle becomes higher (no dilution effect), which supports the nitric oxide formation.

The recorded NO absorption spectra during the non-ignited cycles were used to determine the required number of non-fired cycles to evacuate the residual gases. The results displayed in Fig. 7, show that 93% of NO molecules is evacuated at the end of the sixth cycle after ignition, and completely evacuated at the end of the ninth one. The n parameter was, therefore, set to 10. In order to extend this conclusion to residual gases, an assumption of major importance has to be considered: residual gases are homogeneously distributed inside the combustion chamber. This result is in agreement with the work of Baritaud [42].

During these experiments, no nitric oxide is seeded at the intake port since the natural NO molecules are produced in enough quantity by combustion to produce clear $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ absorption bands during the non-ignited cycles and even during the ignited cycles.

As it can clearly be seen in Fig. 8, the broadband absorption predominates the fired cycle measurements, like for the continuous ignition experiments. Nevertheless, NO absorption bands appear from 50 CAD ATDC, while the broadband absorption becomes weaker. Considering that the combustion process finishes since 10 CAD ATDC, this spectrum behavior change can only be attributed to the decrease of the CO₂ absorption cross section with the decrease of the temperature.

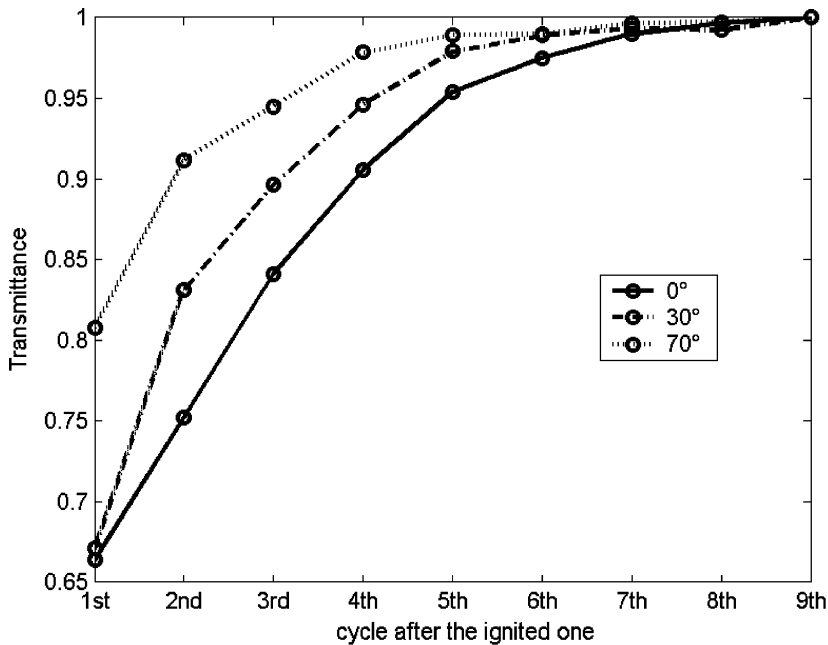


Fig. 7. Average light transmittance at 226.28 nm versus the number of the non-ignited cycle in the case of skip-firing engine mode.

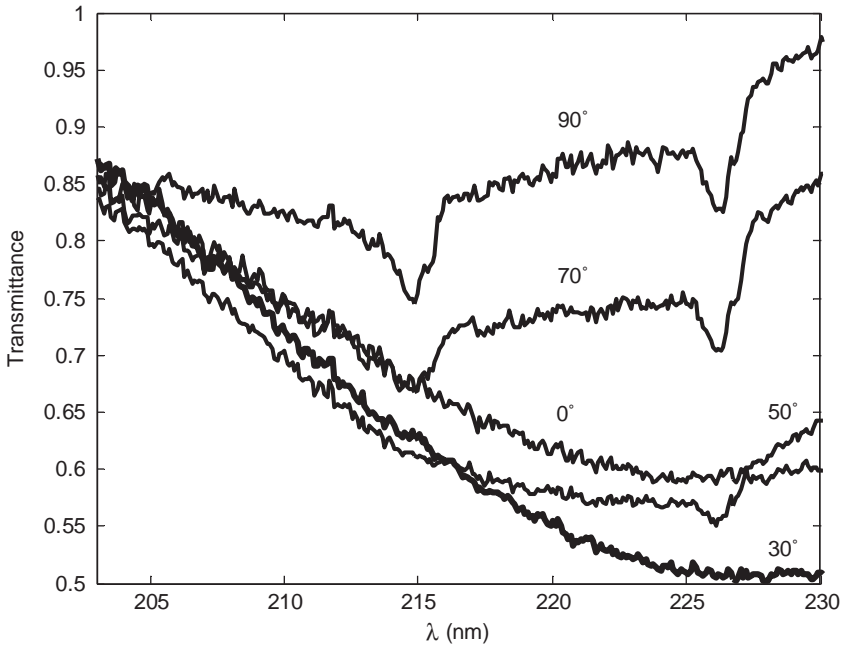


Fig. 8. Average light transmittance at 226.28 nm at different CAD, for the ignited cycles of the skip-firing operating mode.

The NO absorption γ bands become more visible for the non-ignited cycles. The flame front is absent and the combustion product temperature is lower. However, as shown in Fig. 9, there is still an absorption continuum throughout the burned gases during the first non-ignited cycle, which disappears by the second one. One can explain that broadband absorption by the high 0%-residual-flame temperature of the fired-cycle, which remains high enough through the following non-ignited cycle in spite of the important wall heat exchange expected with such an optical engine. Assuming a homogeneous burned gas mixture, the disappearance of the broadband absorption is rather due to a drop in the combustion product temperature (less than 2000 K, which is the limit for the CO₂ absorption to become significant as it was demonstrated by Generalov et al. [32] and Joutsenoja et al. [21]), than to a reduction in the CO₂ concentration.

3.2. Possible quantification of the results

As such, quantification of the results when using such an absorption technique is not evident to achieve, because of two major problems: time dependence of the absorption pathlength and inhomogeneities in the measurement volume. Obviously, this technique has shown many limitations since it is used within too complicated environment. However, as every one may believe, optical diagnostic techniques for

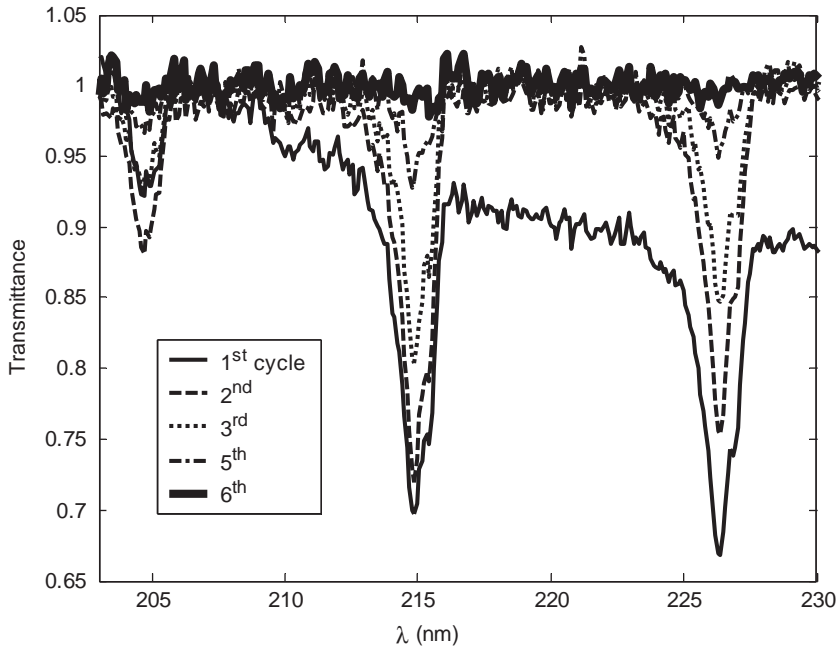


Fig. 9. Average transmittance at the TDC, for the non-ignited cycles of the skip-firing operating mode.

the combustion investigations are not perfect, and some approximations are always used to achieve quantitative measurements. This is also the case for this study.

In one hand, the front flame position, and hence the pathlength evolution versus time during the combustion process, can be checked throughout a series of flame direct visualizations. Then a mean flame speed can be used to evaluate the time-dependent absorption pathlength at any moment during the flame propagation. Additional errors may originate from the fractal structure of the flame, but can be accounted for. It could even be done better (more accurate) by recording PLIF images (acetone/OH) simultaneously with the absorption measurements.

On the other hand, the best way to rid of the mixture inhomogeneities is, according to us, to consider two regions for the in-cylinder gases, as presented in Fig. 10. The first region (A) consists of the mixture of residuals and fresh gases, where NO mean concentrations can be determined throughout a chemiluminescence measurement at the exhaust pipe. Indeed, the NO molecules only come from the previous cycles with combustion. A mean value of this concentration (measured with the analyzer) can, then, be a good approximation for the NO concentration in the zone A in the present cycle in study. In addition, the temperature in this region can be estimated by a simple thermodynamic method, using the recorded in-cylinder pressure. The second region (B) is a mixture of the residuals and the new combustion products. The NO concentration in this area is, then, the sum of the one found in the region A and the new combustion produced NO concentration. Unlike the region A

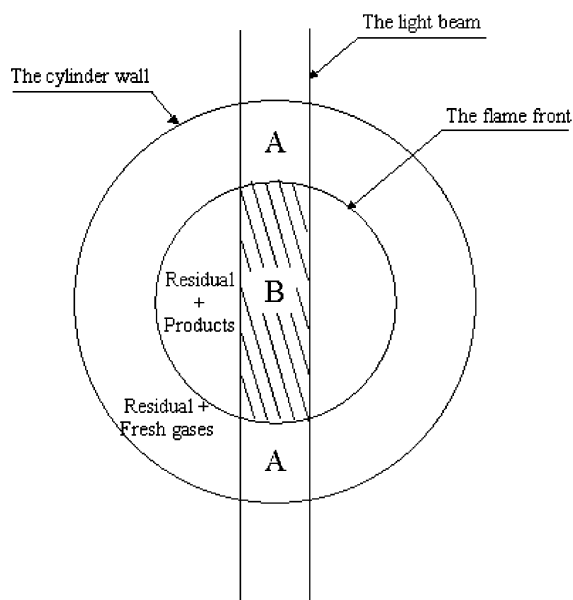


Fig. 10. Scheme of the different regions inside the cylinder while the flame front is propagating.

case, the mean temperature in this zone can be evaluated using the adiabatic flame temperature calculations.

A possible validation of the temperature estimates can also be made throughout the simultaneous acquisition of the two NO γ bands. The NO concentrations can, therefore, be deduced from the absorption measurements using data from region (A).

4. Conclusions

Application of the UV direct absorption spectroscopy technique to detect the nitric oxide concentration inside the combustion chamber of an optical spark ignition engine was performed. Under certain engine operating conditions, this technique is proved to be able to detect NO molecules in harsh temperature and pressure environment. The continuous and skip-firing operating modes were experimented to investigate the limits of this technique. When the engine is operated under low load, stoichiometry conditions, NO absorption bands are not detectable during the combustion time because of the low level of natural NO produced by the combustion process. Then, doping the fresh mixture with some known quantities of NO molecules was an interesting way to check the lower detection limit of this technique. In spite of the broadband absorption, mainly due to hot CO₂ and H₂O, clear NO absorption γ bands are observed for added 1000 and 2000 ppm of nitric oxide, providing relative transmittances of 0.85 and 0.79, respectively. Adding nitric

oxide in the cylinder may, however, disturb the combustion process via the NO reburn reactions and its diluting effect. It was found that, stoichiometric methane/air homogeneous load conditions result in 5% and 15% of NO reduction rate, respectively when 1000 and 2000 ppm are seeded. Nevertheless, this problem can be avoided if the combustion process provides an enough quantity of NO.

A series of skip-firing experiments was performed, in order to get a higher flame temperature and then more natural NO emissions. In spite of the broadband absorption, observed during the ignited cycle, the NO γ (0,0) and γ (1,0) appear since 50 and 70 CAD ATDC. During the first non-ignited cycle, broadband absorption still remains at TDC point, but disappears by the second non-ignited cycle.

In future work, this measurement technique will be applied to a real-operating condition engine fitted with two small lateral windows. The synthesis of this work and a submitted work (Trad et al. [43]) on the calibration of this technique may lead to quantitative and time-resolved measurements of nitric oxide concentrations inside the combustion chamber. Line-of-sight averaged temperature determination could also be performed using the simultaneous acquisition of the γ (0,0) and γ (1,0) NO absorption bands.

References

- [1] Van Den Brink PJ, McDonald CR. The influence of the fuel hydrocarbon composition on NO conversion in 3-V catalyst: the NO_x/aromatics effect. SAE paper 1995; No 952399.
- [2] Bartley G, Bukowski B, Welstand S, Lax D. Effects of catalyst formulation on vehicle emissions with respect to gasoline fuel sulfur level. SAE paper 1999; No 1999-01-3675.
- [3] Varde KS, Patro, N, Dronillard, K. Lean burn natural gas fuelled SI engine and exhaust emissions. SAE paper 1995; No 952499.
- [4] Komiya K, Heywood JB TITRE. SAE paper 1973; No 730475.
- [5] Heywood JB. Internal combustion engine fundamentals. Singapore: MacGraw Hill; 1988.
- [6] Schulz C, Sick V, Wolfrum J, Drews V, Zahn M, Mali R. Proc Combust Instit 1996;26:2598–604.
- [7] Schulz C, Sick V, Meier UE, Heinze J, Striker W. Quantification of NO A-X (0,2) laser-induced fluorescence: investigation of calibration and collisional influences in high-pressure flames. Appl Optics 1999;38:1434–43.
- [8] Jamette P, Desgroux P, Ricordeau V, Deschamps B. Laser-Induced Fluorescence Detection of NO in the Combustion Chamber of An Optical Gdi Engine With A-X(0,1) Excitation. SAE paper 2001; No 2001-01-1926.
- [9] Schulz C, Yip B, Sick V, Wolfrum J. A laser induced fluorescence scheme for imaging nitric oxide in engines. Chem Phys Lett 1995;242:259–64.
- [10] Schulz C, Wolfrum J, Sick V. Comparative study of experimental and numerical NO profiles in SI combustion. Proc Combust Instit 1998;27:2077–84.
- [11] Newhall HK, Starkman ES. Direct spectroscopic determination of nitric oxide in reciprocating engine cylinders. SAE paper 1967; No 670122.
- [12] Newhall HK, Shahed SM. Kinetics of nitric oxide formation in high-pressure flames. Proc Combust Instit 1970;13:381–9.
- [13] Liscinsky DS, Zabielsi MF. In-situ resonant ultraviolet absorption of nitric oxide at high pressure. Meas Sci Technol 2000;11:912–9.
- [14] Dorn HP, Callies J, Platt U, Ehhalt DH. Measurements of tropospheric OH concentrations by laser long-path absorption spectroscopy. Tellus Ser B 1988;40:437–45.
- [15] Arming W, Spiekermann M, Comes FJ. OH multipass absorption: absolute and in situ method for local monitoring of tropospheric hydroxyl radicals. J Geophys Res 1994;99:1225–39.

- [16] Mellqvist J, Rosén A. DOAS for flue gas monitoring–II. Deviations from the Beer-Lambert law for the UV/Visible absorption spectra of NO, NO₂ SO₂ and NH₃. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1996;56:209–24.
- [17] Mellqvist J, Axelsson H, Rosén. A DOAS for flue gas monitoring–III. In-situ monitoring of sulfur dioxide, nitrogen monoxide and ammonia. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1996;56:225–40.
- [18] Bethke GW. Oscillator strengths in the far ultraviolet. I. Nitric Oxide. *J Chem Phys* 1959;31:662–8.
- [19] Mandelman M, Tucker C. The *f*-value of the NO $\delta(0,0)$ band by the line absorption method. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1974;14:509–21.
- [20] Jensen RJ, Guettler RD, Lyman JL. The ultraviolet absorption spectrum of hot carbon dioxide. *Chem Phys Lett* 1997;277:356–60.
- [21] Joutsenoja T, D’Anna A, D’Alessio A, Nazzaro MI. Ultraviolet absorption spectra of carbon dioxide and oxygen at elevated temperatures. *Appl Spectrosc* 2000;55:130–5.
- [22] Schulz C, Jeffries JB, Davidson DF, Koch JD, Wolfrum J, Hanson RK. Impact of UV absorption by CO₂ and H₂O on NO LIF in high-pressure combustion applications. *Proc Combust Inst* 2002;29:2735–42.
- [23] Davidson DF, Chang AY, Kohse-Höinghaus K, Hanson RK. High temperature absorption coefficients of O₂, NH₃, and H₂O for broadband ArF Excimer laser radiation. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1989;42:267–78.
- [24] Kessler WJ, Carleton KL, Marinelli WJ. Absorption Coefficients for Water Vapor at 193 nm from 300 to 1073 K. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1993;50:39–46.
- [25] Cann MWP, Shin JB, Nicholls RW. Oxygen absorption in the spectrum range 180–300 nm for temperatures to 3000 K and pressures to 50 atm. *J Phys* 1984;62:1738–50.
- [26] Lee MP, Hanson RK. Calculations of O₂ absorption and fluorescence at elevated temperatures for a broadband argon-fluoride laser source at 193 nm. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1986;36:425–40.
- [27] Vattulainen J, Wallenius L, Stenberg J, Hernberg R, Linna V. Experimental determination of SO₂, C₂H₂ and O₂ UV Absorption Cross Sections at Elevated Temperatures and Pressures. *Appl Spect* 1997;51:1311–5.
- [28] Mounaïm-Rousselle C, Pajot O. Droplet Sizing by Mie Scattering Interferometry in S. I engine. *Particle and Particle Systems Characterization* 1999;16:160–8.
- [29] Pajot O, Mounaïm-Rousselle C. Instantaneous flow field effects on the flame kernel in S.I. engine by simultaneous optical diagnostics. *SAE paper* 2000; No 2000-01-1796.
- [30] Pajot O, Queiros-Conde D, Mounaïm-Rousselle C. New data on flame behaviour in lean burn S.I. Engine. *SAE paper* 2001; No 2001-01-1956.
- [31] Pajot O. Etude expérimentale de l’influence de l’aérodynamique sur le comportement et la structure du front de flamme dans les conditions d’un moteur à allumage commandé. Ph.D. Thesis: University of Orleans; 2000.
- [32] Generalov NA, Losev SA, Maksimenko VA. Absorption of ultraviolet radiation by strongly heated carbon dioxide gas. *Opt Spectrosc* 1963;15:12–4.
- [33] Hartinger KT, Nord S, Monkhouse PB. Temperature and pressure dependent absorption coefficients for CO₂ and O₂ at 193 nm. *Appl Phys B* 2000;70:133–7.
- [34] Hildenbrand F, Schulz C. Measurements and simulation of in-cylinder UV-absorption in spark ignition and diesel engines. *Appl Phys B* 2001;73:173–80.
- [35] Gianetti P, Perrier C, Chamailard Y, Charlet A, Higelin P, Couet S. A Model for Residual Gas Fraction Prediction in Spark Ignition Engines. *J Eng* 2003;111:2272–83.
- [36] Cattolica RJ, Cavalowsky JA, Mataga TG. Laser fluorescence measurements of nitric oxide in low pressure H₂/O₂/NO flames. *Proc Combust Inst* 1988;22:1165–73.
- [37] Reisel JR, Laurendeau NM. Quantitative LIF measurement and modeling of nitric oxide in high-pressure C₂H₄/O₂/N₂ flames. *Comb Flame* 1995;101:141–52.
- [38] Hildenbrand F, Schulz C, Sick V, Josefsson G, Magnusson I, Andersson Ö, Alden M. Laser spectroscopic investigation of flow fields and NO-formation in a realistic SI engine. *SAE paper* 1998; No 980148.
- [39] Warnatz J, Maas U, Dibble R. *Combustion*. Berlin: Springer; 1997.

- [40] Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, Crowley JN, Hampson Jr RF, Kerr JA, Rossi MJ, Troe J. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry 2001, pp. 1–56.
- [41] Williams BA, Fleming JW. Comparative species concentrations in CH₄/O₂/Ar flames doped with N₂O, NO and NO₂. *Combustion and Flame* 1994;98:93–106.
- [42] Baritaud T., Joint Meeting of the French and Italian Sections of the Combustion Institute, Naples, 1987.
- [43] Trad H, Chaumeix-Djebaili N, Higelin P, Mounaïm-Rousselle C. Experimental study and calculations of nitric oxide absorption in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands for strong temperature conditions. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2004, in press.

RESUMÉ

Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé

Ce travail est consacré au développement de la technique de spectroscopie d'absorption UV, utilisant une lampe à large bande, en vue de son application pour des mesures quantitatives des concentrations du monoxyde d'azote (NO) dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé. Elle permet de déduire la concentration de l'espèce absorbant la lumière et/ou la température du mélange, à partir des spectres d'absorption acquis.

Une étude théorique et bibliographique montre les difficultés liées à l'application de cette technique pour des mesures sur les moteurs à combustion interne. Par ailleurs, la quantification des mesures nécessite un étalonnage du niveau d'absorption. Cela a été réalisé via un modèle de simulation développé pour cette application. La validation expérimentale de ces calculs a permis de se rendre compte de certaines limites du modèle, en particulier lorsque le milieu environnant la molécule étudiée est à très hautes pressions (jusqu'à 30 bars) ou très hautes températures (jusqu'à 1700 K).

L'application moteur met en évidence les limites de cette technique optique pour la détection de NO. Elles sont liées au faible niveau d'émission de NO par la combustion (à cause des accès optiques du moteur), à l'absorption en large bande par d'autres molécules (due aux températures très élevées dans la chambre de combustion) et à l'effet strioscopique (provoqué par les inhomogénéités du mélange dans le cylindre). Des solutions ont alors été proposées et expérimentées.

Pour parvenir à quantifier les informations contenues dans les spectres acquis, une nouvelle méthode est proposée. Elle repose sur l'exploitation des deux bandes d'absorption $\gamma(0,0)$ et $\gamma(1,0)$ de NO. Cette procédure nous a permis de remonter à des valeurs locales de la concentration de NO et de la température du mélange pendant la phase de compression et le début de la phase de combustion.

ABSTRACT

Development of the UV Absorption Spectroscopy Technique, for the Study of NO Emission inside the Combustion chamber of a Spark Ignition Engine

This investigation is devoted to develop the direct UV absorption spectroscopy using a broadband lamp, in order to perform quantitative measurements of nitric oxide (NO) concentrations in the combustion chamber of a spark ignition engine. This diagnostic tool allows to infer the concentration of the absorbing specie and/or temperature, using the acquired absorption spectra.

A theoretical and bibliographical study details the shelves related to the application of this technique for measurements in internal combustion engines. In other respects, the measurements' quantification requires an absorption calibration. This task is dedicated to a simulation model, carried out in this work. The experimental validation of these calculations pointed out several limits of the model, especially when the studied molecule is under very high pressures (up to 30 bars) or temperatures (up to 1700 K).

The engine application highlights the limits of this technique for the NO detection. Three difficulties prevent a useful detection of NO inside the combustion chamber: low NO emission level by the combustion process (because of the engine optical accesses), broad band absorption by other molecules (due to very high mixture-temperatures inside the combustion chamber) and the beam steering (caused by the in-cylinder mixture inhomogeneities). Solutions then were proposed and experimented.

To manage quantifying the acquired spectra, a new method is proposed based on the use of both the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ absorption bands of NO. This procedure permitted to find out local values of NO concentrations and temperature, during the compression phase and the beginning of the combustion one.

MOTS-CLES

Spectroscopie d'absorption, Monoxyde d'azote (NO), Moteur, Combustion, Simulation de spectres

DISCIPLINE

Mécanique des Fluides, Energétique, thermique, Combustion

LME - Laboratoire de Mécanique et Energétique

UPRES-EA 1206

Université d'Orléans, Polytech'Orléans – Site Vinci

8, rue Léonard de Vinci – 45072 Orléans Cedex 2

Houcem TRAD

18, rue de la vieille monnaie
45000 Orléans

☎ 06 61 24 93 17

✉ h_trad@hotmail.com

30 ans

Célibataire

Mobilité : Totale



Docteur Ingénieur

Spécialité Moteurs à Combustion

Compétences

Expérimental et Numérique

Modélisation - Simulation : Combustion moteur, Mécanique des fluides, Cinétique chimique

MATLAB : Expert (7 ans)

SIMULINK : Expert (2 ans)

AMESim, Fluent, Chemkin, Solid Works : Utilisateur.

Expérimentations sur bancs d'essais moteurs. Utilisation de baies d'analyse des gaz.

Outils de mesure : fils chauds, sondes de pression et de température (lentes et rapides), ...

Combustion : Diesel et Essence

Diagnostics optiques : spectroscopie d'absorption (UV, IR), d'émission, Fluorescence induite par laser, ...

Electronique analogique

Informatique

Langages *Matlab et Simulink, HTML.*

Traitement du signal *Traitement et Filtrage de signaux, d'images et de spectres.*

Systèmes d'exploitation *MS-DOS, Windows*

Bureautique *Word, Excel, Access*

Langues

Français : bilingue **Anglais** : courant (littéraire & scientifique) **Italien** : notions de base

Formation

2005 - 2006 Institut d'Administration des Entreprises
Master "Administration des Entreprises", Option «Administration des Entreprises»

2000 - 2004 Polytech'Orléans. Département Véhicules et Systèmes Energétiques
Thèse de Doctorat, intitulée :
« Développement de la technique de spectroscopie d'absorption UV pour l'étude de l'émission de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé ».

1998 - 1999 Université Paris VI & ENSAM Paris
DEA "Conversion de l'Energie", Option «Machines thermiques et combustion».

1995 - 1998 Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie)
Diplôme National d'Ingénieur en Génie Energétique, Option « Combustion et émissions polluantes ».

Expérience professionnelle

Chercheur : Modélisation / Simulation (Diesel)

Septembre 2004
Août 2005

Calculs et étude de la **combustion** dans les **moteurs Diesel à injection directe**.
Modélisation sous Matlab/Simulink :
Amélioration d'un modèle 0D multi-zones à turbulence simplifié avec délai. Prise en compte des inhomogénéités de richesse et intégration de la théorie d'évaporation d'une goutte dans le modèle. Abandon du modèle de propagation de flamme dans la zone de prémélange pour un autre plus réaliste. Détermination de la zone d'inflammabilité à l'aide de Chemkin.

Thèse de Doctorat : Expérimental / Modélisation (Essence)

Février 2000
Décembre 2004

Objectifs : Mise en place et **développement** de la technique de spectroscopie d'absorption UV pour mesurer la concentration de NO dans la **chambre de combustion d'un moteur à essence**.

Mission : Choix du matériel. **Optimisation de la chaîne de mesure**. Elaboration d'un **modèle de simulation** des spectres. Validation des calculs par **expériences** à l'échappement, sur tube à choc (négociations avec le CNRS) et enceinte pressurisée. Détection de NO dans la **chambre de combustion d'un moteur à essence** à accès optiques. Commande du moteur pour une émission suffisante en NO.

Résultats : Détermination des limites de la technique et **expérimentation** de solutions. Quantification des résultats : **proposition et expérimentation** d'une nouvelle méthode. Détermination de la concentration de NO et de la température dans la chambre. Proposition de solution pour déterminer le taux de résiduels avec cette technique.

Publications : 2 papiers dans des journaux internationaux.

Stages et Projets

Octobre 2000

Stage au Von-Karman institut (Bruxelles) : *Cycle de conférences et essais expérimentaux.*

Mars 1999
Septembre 1999

Projet de DEA (Paris, LMP, équipe des fluides réactifs) : *Etude expérimentale d'une sonde à fil chaud à effet catalytique sur banc d'essai statique. Mesure rapide de la richesse d'un prémélange.*

Février 1998
Juillet 1998

Projet de fin d'études (Laboratoire de Génie des Procédés) : *Elaboration d'un code de calcul des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes sous Matlab.*

Juillet 1997
Août 1997

Stage : Bureau des méthodes - Centrale thermique de Sousse - Société Tunisienne de l'Electricité et du Gaz. *Contribution à l'amélioration du rendement global de la turbine à gaz.*

Juillet 1996
Août 1996

Stage : Usine de production des pneumatiques **PIRELLI**. *Initiation à la vie industrielle. Entretien de la chaudière d'alimentation en vapeur pour les tores de cuisson des pneus.*

Congrès et communications

2 **Communications** à des congrès nationaux, 5 **Communications** à des congrès internationaux

4 **Publications** dans des journaux internationaux.

Centres d'Intérêts

Bourse, Football, Roller, Musique rock, Cinéma américain, Natation, ...

Publications & Présentations

Congrès et communications

1. Communications à des Congrès Nationaux :

- [1] **CNRS, Orléans, 2002** : *Journée des doctorants en Combustion*

Trad H., Mounaïm-Rousselle C., Burnel S. *Technique de mesure quantitative et rapide de NO par spectroscopie d'absorption UV dans les moteurs.*

- [2] **Sologne, Orléans, 2001** : *1^{er} Colloque Combustion Propre*

Trad H., Mounaïm-Rousselle C., Burnel S. *Nouvelle technique de mesure quantitative des NO_x dans la chambre à combustion d'un moteur à allumage commandé à accès optiques.*

2. Communications à des Congrès Internationaux avec Comité de Lecture sur Résumé : Posters

- [1] **Orléans, France, 2003** : *European Combustion Meeting*

Trad H., Higelin P., Djebaïli-Chaumeix N., Mounaïm-Rousselle C. *Experimental study of Nitric Oxide absorption in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands for strong temperature conditions to provide quantitative measurements of NO inside I. C. engines by UV absorption spectroscopy.*

- [2] **Boston, USA, Juillet 2001** : *The Gordon Conference, Laser Diagnostics in Combustion*

Trad H., Mounaïm-Rousselle C., Burnel S. *A New quantitative technique to measure NO_x Emissions in the combustion chamber of an S.I. Engine.*

3. Communications à des Congrès Internationaux avec Comité de Lecture sur Résumé : Présentation Orale

- [1] **Ankara, Turkey, 2005** : *The 1st International Conference on Air Pollution and Combustion*

Trad H. *Application of the Absorption Spectroscopy Technique to Measure the NO Concentrations inside the Combustion Chamber of SI Engine.*

- [2] **Marrakech, Morocco, 2003** : *The 3rd Mediterranean Combustion Symposium*

Trad H., Mounaïm-Rousselle C. *A Fast and Quantitative Technique to Measure NO in the Cylinder of Internal Combustion Engines by UV Absorption Spectroscopy.*

- [3] **Tokyo - Hakone, Japan, 2003** : *19th Int. Colloq. on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*

Trad H., Higelin P., Mounaïm-Rousselle C. *A Quantitative Technique to Measure NO in the Cylinder of Internal Combustion Engines. Determination of absorption cross section of nitric oxide at the $\gamma(0,0)$,*

$\gamma(1,0)$ and $\gamma(2,0)$ band peaks at high temperatures.

Publications : Revues Internationales avec comité de lecture

- [1] **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer** : Vol. 90, pp. 275 – 289, 2005
Trad H., Higelin P., Djebäili-Chaumeix N., Mounaïm-Rousselle C. *Experimental study and calculations of nitric oxide absorption in the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ bands for strong temperature conditions.*
- [2] **Journal of Optics and Lasers in Engineering** : Vol. 43, pp. 1 – 18, 2005
Trad H., Higelin P., Mounaïm-Rousselle C. *Nitric oxide detection inside the cylinder of a SI engine by direct UV absorption spectroscopy.*
- [3] **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer** : Soumis en Mars 2005.
Trad H., Bellenoue M., Mounaïm-Rousselle C. *Experimental study of the nitric oxide absorption in the A-X(0,0) and (1,0) bands under high pressure conditions: Validation of simulated spectra.*
- [4] **Applied Spectroscopy** : Soumis en Juin 2005
Trad H., Bellenoue M., Mounaïm-Rousselle C. *Simultaneous Measurements of Temperature and Nitric Oxide Concentrations inside the Combustion Chamber of a SI Engine, Using the $\gamma(0,0)$ and $\gamma(1,0)$ NO Absorption Bands.*

Présentations Industrielles

- [1] Promotion de la technique étudiée, pour l'Institut Français du Pétrole, réunion interne à l'IFP, 2002.
- [2] Promotion de la technique étudiée, pour Peugeot (PSA), réunion interne au LME, 2002.