



**HAL**  
open science

# Diagnosics optiques capables de localiser la formation de NO dans les moteurs Diesel : Fluorescence par plan laser sur deux raies atomiques; Chimiluminescence de l'oxyde de bore

David Maligne

► **To cite this version:**

David Maligne. Diagnosics optiques capables de localiser la formation de NO dans les moteurs Diesel : Fluorescence par plan laser sur deux raies atomiques; Chimiluminescence de l'oxyde de bore. Energie électrique. Université de Rouen, 2007. Français. NNT : . tel-00223973

**HAL Id: tel-00223973**

**<https://theses.hal.science/tel-00223973>**

Submitted on 30 Jan 2008

**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

présentée à la

**FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN**

en vue de l'obtention du Doctorat

Discipline : Physique

Spécialité : Energétique

par

**David MALIGNE**

le 04/05/2007

**Diagnostics optiques capables de localiser la  
formation de NO dans les moteurs Diesel :**

**Fluorescence par plan laser sur deux raies atomiques  
Chimiluminescence de l'oxyde de bore**

Directeur de thèse

Denis Stepowski

devant le jury composé de :

Rapporteurs :	P. Desgroux	Directrice de Recherche – PC2A CNRS UMR8522, Lille
	R. Bazile	Maître de Conférence – I.N.P.T./E.N.S.E.E.I.H.T, Toulouse
Examineurs :	D. Stepowski	Directeur de Recherche – CORIA CNRS UMR6614, Rouen
	A. Cessou	Chargée de Recherche – CORIA CNRS UMR6614, Rouen
	D. Puechberty	Professeur des Universités – I.N.S.A. de Rouen
	H. Lahjaily	Ingénieur de recherche – Renault s.a.s., Lardy
Invitée :	M. Hennequin	Ingénieur – Renault s.a.s., Lardy







## Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Michel Ledoux pour m'avoir accueilli au sein du CORIA. Les infrastructures de ce laboratoire m'ont permis de mener à bien cette thèse dans d'excellentes conditions de travail.

Je remercie ensuite Denis Stépowski pour la qualité de son encadrement et sa disponibilité. J'y reviendrai en quelques mots à la fin de ces remerciements.

Merci également à Armelle Cessou et Bertrand Lecordier pour leur disponibilité et la qualité de leurs conseils toujours avisés.

Je remercie Hamid Lahjaily et Manuela Hennequin de Renault s.a.s. pour leur soutien financier, technique et humain, et leurs encouragements.

Mes remerciements s'adressent aussi à Pascale Desgroux et Rudy Bazile pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Daniel Puechberty pour avoir présidé le jury.

Le CORIA est un grand laboratoire. Et l'ambiance y est conviviale. Aussi mes remerciements vont-ils à l'ensemble de l'atelier pour leurs compétences et leur bonne humeur, en particulier à Jacky, Benjamin, Ludovic et Bruno. Un grand merci aussi à Jean-Claude et Marie-Françoise, tout jeunes retraités, à Nathalie et à Philippe. Merci tout particulier à Jean et Christophe pour leur professionnalisme et leur bonne humeur.

Une thèse ne se mène pas seul. Au CORIA, les thésards sont soudés. Merci à Guillaume, pour sa gentillesse, son soutien lors des pauses café (par tous les temps!), et pour avoir été très disponible tout au long de ces trois années. Il a su faciliter mon intégration et m'expliquer les aspects expérimentaux, auxquels je ne connaissais pas grand-chose en arrivant ici. Merci également à Toufik pour sa bonne humeur au quotidien, et ses blagues incessantes avec Elie. Parmi les piliers de mes soutiens, un énorme merci à Matthieu, Julien, Gilles et Thibault, à Cyprien, Sandra, Alex, JB. Merci enfin à toute la grande famille des thésards du CORIA: Antoine, Aurélien, Cécile C., Corine, Damien, David V., Julien J., Nicolas, PAB, Pisis, Romain, Sam, Sawitree, Xavier.

Un retour en arrière s'impose, car je pense aussi à mes amis d'hier, d'aujourd'hui et de demain que sont Bubu, Fabrice D., Fabrice G. dit le Gad's, et Erwan, sans qui Limoges, Paris et Toulouse n'auraient été que des étapes. Un Merci particulier à Bubu, sans qui Toulouse n'aurait peut-être plus été.

Très sincèrement, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Denis Stépowski, quitte à froisser sa modestie. Il a su être présent aux moments délicats de ce travail. Nos discussions scientifiques m'ont transmis ce que j'étais venu chercher en thèse, un certain sens physique, enfin je l'espère. Et comme lui j'espère par la suite faire preuve de modestie, d'honnêteté, de patience, et de doutes. Merci de m'avoir soutenu et accordé votre confiance.

Je souhaite enfin exprimer toute mon affection à l'ensemble de ma famille: en premier lieu à mes parents qui m'ont toujours soutenu et laissé libre de mes choix dans les études (ils ont tout fait pour), à mon frère Patrick et ma soeur Carine, à ma marraine qui m'a efficacement soutenu, conseillé et motivé, et à toutes les personnes qui me sont proches.

Pour terminer, je souhaite m'adresser à Camille. Pendant ces années de thèse, ton soutien et ta bonne humeur au quotidien m'ont été très précieux. Merci pour m'avoir soutenu et encouragé dans les moments difficiles. Tu m'as fait grandir. Merci.

# TABLE DES MATIERES

<b>NOMENCLATURE</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I : LES OXYDES D'AZOTE NO<sub>x</sub></b>	<b>11</b>
1. Introduction	11
2. Formation des oxydes d'azote : NO <sub>x</sub>	11
2.1. Mécanisme du NO thermique (thermal NO)	12
2.2. Mécanisme du NO précoce (prompt NO)	14
2.3. Mécanisme du NO du combustible (fuel NO)	17
2.4. Formation de NO <sub>2</sub>	18
3. Méthodes de détection de NO	18
3.1 Méthodes intrusives	18
3.2. Analyse macroscopique	19
3.3. Fluorescence Induite par Laser sur NO	20
4. La Fluorescence Induite par Laser sur NO en environnement industriel	21
4.1. Aspect théorique du phénomène	21
4.2. Le quenching	22
4.3. Interférences : O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , P.A.H., intermédiaires de réaction	23
4.4. Revue bibliographique des stratégies d'excitation	24
5. Conclusion sur les oxydes d'azote	28
<b>CHAPITRE II : PRINCIPE DES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES UTILISÉS</b>	<b>29</b>
1. Introduction	29
2. Quelques généralités de mécanique quantique et statistique	30
2.1. Principes de base	30
2.1.1. Mécanique Quantique	30
2.1.2. Mécanique statistique	36
2.2. Elargissements spectraux	37
2.2.1. Origine naturelle	38
2.2.2. Influences respectives de la température et de la pression	38
2.2.3. Damping ratio	40
2.3. Aire d'une raie	41
3. La Fluorescence Induite par Laser	42
3.1. Approche théorique simplifiée du phénomène	42
3.2. Les régimes de pompage	44



3.3. La fluorescence d'un colorant	47
3.4. Le mélange de fréquences	50
<b>4. La "Two-Line Atomic Fluorescence" (T.L.A.F.)</b>	<b>51</b>
4.1. Principe de la méthode	52
4.2. Analyse détaillée	53
4.3. Etalonnage en température	56
<b>5. La chimiluminescence du dioxyde de bore BO<sub>2</sub>*</b>	<b>57</b>
5.1. Généralités sur le phénomène de chimiluminescence	57
5.2. Application au dioxyde de bore BO <sub>2</sub> *	61
5.3. Similitude avec la vitesse de formation du NO thermique	65
5.4. Bibliographie sur cette méthode	67
<b>6. Synthèse</b>	<b>68</b>
<b>CHAPITRE III : DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX</b>	<b>69</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>69</b>
<b>2. Les brûleurs de flamme de prémélange et de diffusion</b>	<b>69</b>
2.1. Brûleur type McKenna	70
2.2. Brûleur type Bunsen	71
2.3. Brûleur Wolhard-Parker	72
<b>3. Le contrôle des flammes</b>	<b>74</b>
3.1. Contrôle de la richesse	74
3.1.1. Richesse d'un mélange	74
3.1.2. Dispositif d'alimentation des brûleurs	75
3.2. Diagrammes de stabilité des brûleurs de prémélange	76
3.2.1. Vitesse de flamme laminaire	76
3.2.2. Diagrammes de stabilité	77
3.3. Validation du système d'alimentation et du contrôle des flammes	80
3.3.1. Emission propre de flamme	80
3.3.2. Contrôle de la richesse	81
<b>4. L'ensemencement du milieu réactif</b>	<b>83</b>
4.1. Pour la mesure de la température	83
4.1.1. Choix du traceur : indium	83
4.1.2. Technique d'ensemencement	86
4.1.3. Seuil thermique de génération de l'indium	87
4.2. Pour la chimiluminescence de BO <sub>2</sub> *	88
4.2.1. Choix du générateur : T.M.B.	88
4.2.2. Principe du bulleur	89
4.2.3. Calcul du taux d'ensemencement	90
4.2.4. Seuil thermique de génération du BO	91
<b>5. Les systèmes d'excitation</b>	<b>91</b>
5.1. Laser Nd :YAG	91
5.2. Laser à colorant accordable	92

<b>6. La sélection spectrale du rayonnement émis</b>	<b>94</b>
6.1. Généralités	94
6.2. Pour la fluorescence de l'indium	94
6.3. Pour la chimiluminescence du $\text{BO}_2^*$	95
<b>7. Les systèmes de détection</b>	<b>96</b>
7.1. Caméra ICCD	96
7.2. Spectrographe-imageur	98
<b>8. Mesures de température par thermocouple fil fin</b>	<b>99</b>
8.1. Généralités	99
8.1.1. L'effet Seebeck	99
8.1.2. Echanges thermiques entre le thermocouple et l'environnement	100
8.2. La chaîne de mesure utilisée	100
<b>9. Synthèse</b>	<b>101</b>
<b>CHAPITRE IV : MESURE DE LA TEMPÉRATURE PAR T.L.A.F.</b>	<b>103</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>103</b>
<b>2. La théorie appliquée à nos expériences</b>	<b>104</b>
2.1. Etalonnage en un point de référence	106
2.2. Etalonnage avec un profil de référence	107
2.3. Comparaison des deux méthodes	108
<b>3. Montage expérimental</b>	<b>109</b>
3.1. Choix des colorants	109
3.1.1. Généralités	109
3.1.2. Revue bibliographique des stratégies	110
3.1.3. Application dans nos travaux	111
3.2. Nappes laser	114
3.3. Système de collection	116
3.4. Synchronisation de l'acquisition avec les tirs laser	117
<b>4. Traitement des images</b>	<b>118</b>
<b>5. Vérification des hypothèses de la théorie et optimisations</b>	<b>121</b>
5.1. Linéarité du régime en concentration de traceur	121
5.1.1. Protocole expérimental	121
5.1.2. Résultats	121
5.2. Régime linéaire en puissance laser incidente	123
5.2.1. Protocole expérimental	124
5.2.2. Résultats	124
<b>6. Méthode d'étalonnage en un point de référence</b>	<b>126</b>
6.1. Acquisitions des profils de nappe laser	126
6.1.1. Protocole expérimental	126
6.1.2. Exemple de profils de nappe	127
6.2. Fluorescences corrigées par la nappe et problèmes rencontrés	128

<b>7. Méthode d'étalonnage avec un profil de référence</b>	<b>129</b>
7.1. Rapport des images de fluorescence	129
7.2. Mesure de référence dans la flamme de prémélange	131
7.3. Mesures dans la flamme de diffusion	133
7.3.1. Hauteur sur brûleur = 3mm	134
7.3.2. Hauteur sur brûleur = 10mm	135
7.3.3. Hauteur sur brûleur = 15mm	136
7.3.4. Discussion	137
7.4. Calcul de l'incertitude sur la mesure de température par T.L.A.F.	138
<b>8. Comparaison et analyse critique des deux stratégies</b>	<b>140</b>
<b>9. Synthèse sur la partie T.L.A.F.</b>	<b>142</b>
<b>CHAPITRE V : ETUDES SPECTROSCOPIQUES PRÉLIMINAIRES SUR LA CHIMILUMINESCENCE DU <math>\text{BO}_2^*</math></b>	<b>145</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>145</b>
<b>2. Dispositif expérimental</b>	<b>145</b>
2.1. Montage optique	145
2.2. Configurations des expériences	147
<b>3. Emissions de chimiluminescence du <math>\text{BO}_2^*</math></b>	<b>148</b>
3.1. Spectres d'absorption et d'émission du $\text{BO}_2^*$	149
3.1.1. Spectre d'absorption	149
3.1.2. Spectre d'émission	149
3.1.3. Caractère intrusif du traceur	151
3.2. Mesure de l'intensité d'une raie	152
<b>4. Etudes dans la flamme de prémélange plane</b>	<b>154</b>
4.1 Résultats expérimentaux	154
4.1.1. Le brûleur de type McKenna	154
4.1.2. Le brûleur de type bec Bunsen en prémélange stœchiométrique	155
4.1.3. Comparaison des profils obtenus dans les deux configurations	157
4.2. Simulations numériques	158
4.2.1. Présentation succincte du code de calcul PREMIX	159
4.2.2. Calcul de la vitesse de formation du NO thermique	159
4.3. Comparaison mesures/calculs	161
4.3.1. Intensité des maxima de $I(\text{BO}_2^*)$ et de $d[\text{NO}]/dt$	161
4.3.2. Positions des maxima par rapport à la zone de réaction	162
4.3.3. Comparaison des profils relatifs de $I(\text{BO}_2^*)$ et de $d[\text{NO}]/dt$	164
4.3.5. Discussion	166
<b>5. Etudes dans la flamme de diffusion 1D</b>	<b>168</b>
5.1. Résultats expérimentaux	168
5.1.1. Profils transverses de $\text{CH}^*$	168
5.1.2. Profils transverses de $\text{BO}_2^*$	170
5.1.3. Profils transverses des suies	170
5.1.4. Influence de l'ensemencement sur la génération des suies	171
5.2. Comparaisons avec la littérature	172

5.2.1. Profils des suies	172
5.2.2. Comparaison entre $I(\text{BO}_2^*)$ et $d[\text{NO}_{\text{therm.}}]/dt$ calculé	172
<b>6. Synthèse</b>	<b>175</b>
<b>CHAPITRE VI : IMAGERIE DE LA CHIMILUMINESCENCE DE <math>\text{BO}_2^*</math></b>	<b>177</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>177</b>
<b>2. Détermination du filtrage</b>	<b>177</b>
2.1. Etude comparative des différentes raies d'émissions du $\text{BO}_2^*$	178
2.1.1. Comparaison des différents profils	178
2.1.2. Les interférences possibles	180
2.2. Choix du filtre spectral	182
2.2.1. Influence de la bande passante	182
2.2.2. Rapport Signal / Bruit	183
<b>3. Dispositif expérimental</b>	<b>185</b>
3.1. Caméra et objectif	185
3.2. Filtres $\text{CH}^*$ et $\text{BO}_2^*$	185
<b>4. Acquisitions dans la flamme de prémélange plane</b>	<b>186</b>
4.1. Mise en évidence du rôle de l'ensemencement dans le rapport signal/bruit	186
4.2. Acquisition des images	187
4.3. Comparaison avec les résultats de spectroscopie	189
4.4. Comparaison avec les résultats de bibliographie	191
<b>5. Acquisitions dans la flamme de diffusion 1D</b>	<b>192</b>
5.1. Problèmes du rayonnement des suies	192
5.2. Stratégie de traitement des images	194
5.2.1. Acquisitions des images de chimiluminescence	194
5.2.2. Filtrage du rayonnement des suies	195
5.3. Résultats expérimentaux	197
5.3.1. Influence de l'ensemencement	197
5.3.2. Régions de production du NO thermique ( $d[\text{NO}]/dt$ )	198
<b>6. Analyse critique de la méthode</b>	<b>200</b>
6.1. Potentiel	200
6.2. Limitations	201
<b>7. Synthèse sur la cartographie de <math>\text{BO}_2^*</math> indicateur de la vitesse de formation du NO thermique</b>	<b>202</b>
<b>CHAPITRE VII : APPLICABILITÉ EN COMBUSTION CONFINÉE HAUTE PRESSION</b>	<b>203</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>203</b>
<b>2. Montages expérimentaux sur moteur ou sur machine à compression rapide</b>	<b>203</b>
2.1. Dispositions instrumentales	203
2.2. Formation de NO et combustion Diesel	205

2.2.1. Spray Diesel et formation locale du NO thermique _____	205
2.2.2. Formation globale de NO sur un cycle moteur _____	206
2.3. Instantanéité des mesures _____	207
2.3.1. L'ensemencement _____	207
2.3.2. L'excitation (dans le cas de la T.L.A.F.) _____	208
2.3.3. La collection et la détection _____	208
<b>3. Problèmes spécifiques à la haute pression _____</b>	<b>209</b>
3.1. Absorption du laser et piégeage de la fluorescence _____	209
3.1.1. Transmission du laser _____	210
3.1.2. Piégeage de la fluorescence par auto-absorption _____	213
3.2. Elargissement des raies et interférences _____	216
<b>4. Applicabilité de la T.L.A.F. _____</b>	<b>217</b>
4.1. Ensemencement _____	217
4.2. Mesure de référence _____	217
4.2.1. Considérations géométriques _____	217
4.2.2. Correction des profils de nappe et choix de la méthode d'étalonnage _____	218
4.3. Incertitudes de mesure _____	219
4.4. Récents développements _____	220
4.4.1. Travaux de l'équipe de Cambridge _____	220
4.4.2. Lasers à diode _____	220
<b>5. Applicabilité de la chimiluminescence de BO<sub>2</sub>* _____</b>	<b>221</b>
5.1. Ensemencement _____	221
5.2. Discussion _____	221
5.2.1. Intégration spatiale de la mesure _____	221
5.2.2. Intensité du signal et non-intrusivité _____	222
<b>6. Synthèse _____</b>	<b>222</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES _____</b>	<b>223</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES _____</b>	<b>227</b>
<b>ANNEXE 1 _____</b>	<b>237</b>

## Nomenclature

### Sigles

D.C.M.	4-dicyanométhylène-2-méthyl-6-p-diméthylaminostyryl-4H-pyr
FARLIF	Fuel Air Ratio Laser Induced Fluorescence
F.W.H.M.	Full Width at Half Maximum
I.C.C.D.	Intensified Charge Coupled Device
I.R.	Infra-Rouge
L.D.V.	Laser Doppler Velocimetry
L.I.E.F.	Laser Induced Exciplex Fluorescence
L.I.F.	Laser Induced Fluorescence
L.I.I.	Laser Induced Incandescence
M.C.R.	Machine à Compression Rapide
P.D.A.	Phase Doppler Anemometry
P.I.V.	Particule Image Velocimetry
P.M.H.	Point Mort Haut
S.N.R.	Signal to Noise Ratio
T.L.A.F.	Two-Line Atomic Fluorescence
T.M.B.	TriMéthyleBorate
U.V.	Ultra-Violet
V.L.C.	Vélocimétrie Laser par Corrélacion



## Nomenclature

---

$m$	masse	(kg)
$M$	masse molaire	(g.mol <sup>-1</sup> )
$n$	nombre de photons	(m <sup>-3</sup> )
$N_i$	population du niveau énergétique $i$	(m <sup>-3</sup> )
$p$	quantité de mouvement	(kg.m.s <sup>-1</sup> )
$P$	pression	(bar)
$P$	puissance	(W)
$P_{\text{ch.lum.}}$	puissance de chimiluminescence	(W.m <sup>-3</sup> )
$Q_i$	taux de relaxation collisionnel du niveau énergétique $i$	(s <sup>-1</sup> )
$\dot{Q}$	débit massique	(kg.m <sup>-3</sup> )
$R$	rapport des fluorescences	(-)
$R_1, R_2, \dots, R_n$	réactions chimiques	(-)
$Re$	nombre de Reynolds	(-)
$S_l$	vitesse de flamme laminaire	(m.s <sup>-1</sup> )
$T$	température	(K)
$t$	temps	(s)
$T_{ij}$	facteur de transmission à la fréquence $\nu_{ij}$	(-)
$U_\nu$	densité spectrale d'énergie	(J.m <sup>-3</sup> .Hz <sup>-1</sup> )
$u_{x/y}$	vitesse relative de $x$ par rapport à $y$	(m.s <sup>-1</sup> )
$V$	volume	(m <sup>3</sup> )
$V$	vitesse	(m.s <sup>-1</sup> )
$w_0$	rayon minimal de convergence d'un faisceau laser	(m)
$x, y$	coordonnées spatiales	(m)
$x_{\text{vol}}$	taux d'ensemencement en volume	(-)
$Y_i$	fraction massique de l'espèce $i$	(-)
$Z_{\text{coll}}$	fréquence moyenne de collisions	(s <sup>-1</sup> )
$\emptyset$	diamètre	(m)



## Lettres grecques

$\alpha$	rapport de correction du rayonnement des suies	(-)
$\lambda$	longueur d'onde	(m)
$\nu$	fréquence	(Hz)
$\rho$	masse volumique	( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\sigma_{x/y}$	section efficace de x par rapport à y	( $\text{m}^2$ )
$\tau$	temps caractéristique	(s)
$\tau_p$	temps de pompage	(s)
$\Phi$	richesse	(-)
$\omega$	pulsation	( $\text{s}^{-1}$ )
$\Omega$	angle solide de collection	(Sr)

## Constantes

$c$	célérité de la lumière	$3\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
$h$	constante de Planck	$6,626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
$k$	constante de Boltzmann	$1,38\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
$L_0$	nombre de Loschmidt	$2,6868\cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$
$N_A$	nombre d'Avogadro	$6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## Introduction générale

### Les moteurs automobiles et l'environnement

Le transport routier, où les moteurs thermiques tiennent une large place, contribue à hauteur de 80 % du total des émissions polluantes des transports. C'est la raison pour laquelle les normes anti-pollution sont de plus en plus strictes, spécialement pour les moteurs Diesel (cf. Figure 1).

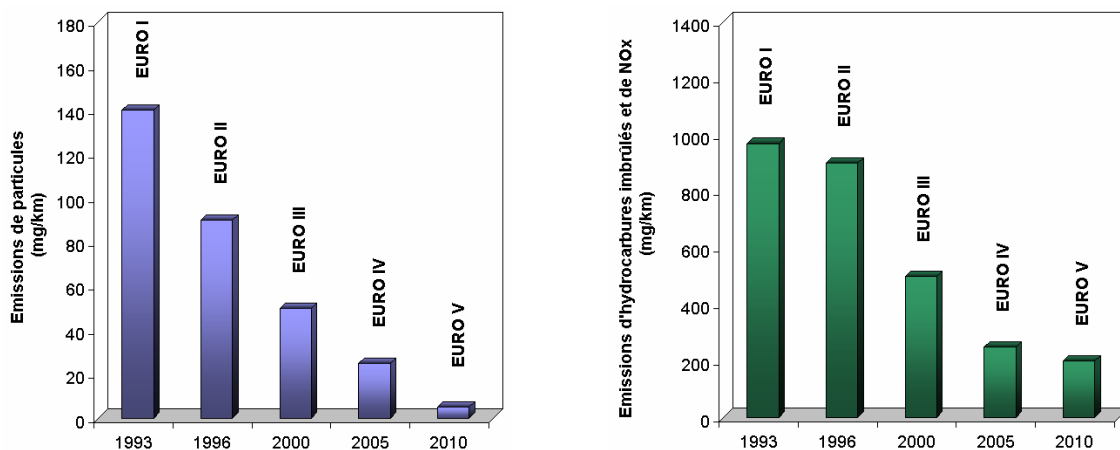


Figure 1 : Evolution des normes anti-pollution européennes pour les moteurs Diesel depuis 1993 (source : CCFA)

Le trafic automobile émet 70 à 80 % des émissions d'oxydes d'azote tels que l'oxyde nitrique (NO), le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O). Les deux premiers cités sont communément regroupés sous le terme NO<sub>x</sub>. De façon générale, les rejets de NO prédominent largement dans les émissions de combustion et la concentration en NO<sub>2</sub> est souvent négligeable dans les moteurs à allumage commandé. Néanmoins, ceci n'est pas tout à fait vrai dans les moteurs Diesel où le NO<sub>2</sub> peut représenter 30% des émissions de NO<sub>x</sub> (Heywood [1988]).

### Effets sanitaire et environnemental des NOx

Les NO<sub>x</sub> sont considérés comme polluants car leurs effets sur la santé et l'environnement sont néfastes. Concernant l'impact sanitaire direct, les pics d'émissions en NO<sub>x</sub> sont à l'origine de

troubles respiratoires chez l'Homme : ils agissent au niveau des alvéoles pulmonaires et entraînent l'inflammation et l'obstruction des voies aériennes, ainsi que l'augmentation de la sensibilité aux attaques microbiennes. De façon plus globale, les oxydes d'azote agissent directement sur l'équilibre atmosphérique dans deux régions de l'atmosphère : la troposphère et la stratosphère. Synthétiquement, les  $\text{NO}_x$  créent de l'ozone là où il n'en faut pas et le détruisent là où il en faut.

Dans la troposphère, les  $\text{NO}_x$  réagissent chimiquement avec l'oxygène et l'ozone contenu dans cette couche de l'atmosphère (Darabiha [1997], Crutzen [1979]). Sous l'hypothèse d'états d'équilibre en  $[\text{O}]$  et  $[\text{O}_3]$ , la concentration en ozone dépend du rapport entre les concentrations  $[\text{NO}_2]$  et  $[\text{NO}]$ . Or le  $\text{NO}$  réagit avec des composés issus de la stratosphère ( $\text{HO}_2$  et  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ) pour former du  $\text{NO}_2$ , augmentant ainsi la concentration globale en ozone. Le cycle producteur d'ozone est arrêté par la production d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , notablement responsable des pluies acides.

Dans la stratosphère, sous l'effet d'un catalyseur ( $\text{NO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ), l'ozone et l'oxygène atomique réagissent pour former du dioxygène. L'augmentation de la présence de  $\text{NO}$  dans la stratosphère diminue donc la concentration en ozone. Or l'ozone est nécessaire dans cette partie de l'atmosphère pour nous protéger d'une partie des rayons ultraviolets émis par le Soleil, ultraviolets notamment responsables de cancers de la peau.

### **Stratégies pour la réduction des émissions polluantes**

De nombreux efforts sont axés sur la réduction des émissions polluantes. Des techniques de post-traitement des gaz brûlés telles que les pots catalytiques ou les filtres à particules permettent de diminuer de façon conséquente les émissions de monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), d'hydrocarbures ( $\text{HC}$ ) et d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) d'une part, les émissions de particules pour les moteurs Diesel d'autre part. Mais il paraît crucial d'améliorer la combustion dans la chambre du moteur afin d'éviter ces stratégies de post-traitement. De nouvelles stratégies ont donc été élaborées pour optimiser la combustion : mouvements aérodynamiques à l'intérieur de la chambre de combustion (swirl, tumble), injection directe du carburant (multi-injections), recyclage d'une partie des gaz brûlés (E.G.R., pour Exhaust Gas Recirculation en anglais). La combustion en régime pauvre est également à l'étude (diminution de la température et de la quantité de suies créées). Les ratés d'allumage sont un inconvénient dans cette combustion pauvre. Pour y remédier, la stratification en richesse du milieu est étudiée. De nombreuses études sont également en développement pour « assouplir » la mécanique du moteur avec taux de compression variable ou loi de levée des soupapes variable.

Ainsi, une meilleure compréhension de la combustion et de l'aérodynamique interne dans la chambre est inévitable. Bien que les techniques de post-traitement des émissions polluantes aient beaucoup progressé ces dernières années, il est essentiel d'agir en amont au sein de la chambre de combustion pour limiter à la source la création de ces espèces.

De nombreux codes de calcul (KIVA, StarCD, Fire) ont été développés pour effectuer des simulations numériques intra-chambre de combustion en fonction des paramètres moteurs (régime, charge, etc...). Ces codes donnent des tendances de comportement du moteur en fonction par exemple de la géométrie de la chambre. Néanmoins, des mesures directes des grandeurs telles que la concentration en OH ou NO, ou encore la température sont indispensables à la bonne compréhension physique des phénomènes.

### Les diagnostics optiques développés

Accéder aux grandeurs physiques nécessite le développement d'outils métrologiques optiques adaptés. En effet, les conditions thermodynamiques dans les moteurs sont tellement rudes que des métrologies intrusives (si elles tiennent mécaniquement) perturbent inévitablement le milieu que l'on veut étudier. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples de techniques de mesure des vitesses de gaz, de caractérisation du spray d'injection et de la combustion. Ces diagnostics optiques tirent profit des propriétés de la lumière (interactions élastique et inélastique onde/matière, interférences).

Poste	Grandeur recherchée	Traceur	Méthode
Remplissage	Vitesse des gaz	Fines gouttes d'huile Oxyde de zirconium	P.I.V., L.D.V.
Injection (local)	Vitesse des gouttes Distribution de tailles de gouttes		V.L.C., P.D.A. Malvern
Injection (global)	Angle du spray Pénétration Surface de flamme		Ombroscopie, diffusion de Mie
Combustion	Mélange Taux de dégagement de chaleur Polluants	OH NO, suies	L.I.E.F., FARLIF L.I.F. L.I.F., L.I.I.

Tableau 1 : Quelques exemples de diagnostics optiques selon le poste considéré dans le cycle moteur

### **Objectifs des travaux de cette thèse**

En combustion Diesel, la géométrie de la chambre, et en particulier du bol (cavité sur la tête du piston pour optimiser l'aérodynamique et le mélange à l'extrémité du spray injecté), est d'une importance primordiale dans le bon déroulement de la phase de combustion. L'optimisation des chambres de combustion Diesel à injection directe sous très haute pression doit permettre d'améliorer le rendement thermodynamique du moteur. Bien que des techniques de post-traitement permettent de réduire les espèces polluantes émises comme vu précédemment, il est essentiel d'agir en amont au sein de la chambre de combustion pour limiter à la source la création de ces espèces. Les techniques de fluorescence induite par plan laser (désignée par l'acronyme anglais L.I.F. dans la suite du mémoire) permettent de cartographier les champs instantanés de concentrations de NO, aussi bien les molécules qui sont localement créées que celles qui y ont été transportées. Par des considérations de flux, il serait possible de remonter à la vitesse de formation de NO mais dans les conditions aérothermiques d'un moteur, cela semble très difficile. Pour les motoristes, il est important de connaître les zones sensibles de création de NO, c'est pourquoi Renault s.a.s. et le CORIA ont envisagé l'étude de diagnostics optiques applicables dans un moteur transparent Diesel (ou Machine à Compression Rapide, M.C.R.) dans la perspective d'identifier les conditions souvent locales et instationnaires responsables de la création de NO (accès au  $d[\text{NO}]/dt$ , vitesse de formation de NO, dont les maxima ne coïncident pas forcément avec ceux de la concentration en NO). Outre les difficultés liées au confinement et aux effets de la haute pression, les méthodes doivent donc fournir des images instantanées.

### **Méthodologie de l'étude**

Les oxydes d'azote peuvent être formés selon différentes voies, dont l'une est prépondérante à hautes températures : c'est le mécanisme de Zeldovich, dit du NO thermique. Cette voie est très sensible à la conjonction locale de températures élevées (d'où son nom) et de présence d'oxygène atomique. Deux diagnostics optiques sont donc étudiés ici dans le but de cartographier instantanément le champ de température et les zones de production de monoxyde d'azote thermique.

Le choix des deux diagnostics retenus découle de plusieurs impératifs. Obtenir des informations qui puissent donner un accès direct – « à la source » – sur la formation de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à combustion interne demande :

- des techniques d'imagerie instantanée.
- des méthodes applicables dans un milieu confiné, ce qui écarte a priori les diagnostics basés sur la diffusion élastique (sans changement de longueur d'onde) où la lumière laser parasite ne pourra pas être rejetée par un filtre spectral.
- des méthodes applicables en combustion sous haute pression où on doit craindre les phénomènes parasites d'émission propre et d'absorption et de fluorescence indésirables induits par la multiplicité des raies moléculaires (surtout dans l'UV) et l'élargissement de ces raies avec la pression.

Ces différents points seront discutés tout au long de ce manuscrit.

Les deux diagnostics optiques retenus sont :

- pour le champ de température : une méthode de mesure de la température par L.I.F. à deux longueurs d'onde sur un traceur atomique (indium) est développée. Souvent utilisée pour des mesures ponctuelles, cette technique T.L.A.F. (pour Two-Line Atomic Fluorescence) sera étudiée ici en deux dimensions (2D), mais les deux raies ne seront pas excitées simultanément comme dans la version originale. Un délai de quelques heures sera nécessaire pour ré-accorder le laser sur la deuxième raie.
- pour l'accès au  $d[\text{NO}]/dt$  : nous allons étudier une méthode de détection des lieux de formation du NO thermique par chimiluminescence d'un traceur ( $\text{BO}_2^*$ ) dont l'intensité d'émission lumineuse est un indicateur fidèle de la vitesse de création de NO. On peut ainsi identifier les conditions locales et instantanées de température et de concentration en oxygène atomique qui génèrent NO.

Ces diagnostics optiques sont développés sur des flammes laminaires de laboratoire. Les flammes de prémélange sont utilisées pour « valider » la technique de mesure. La flamme de diffusion est utilisée pour démontrer le potentiel de ces diagnostics.

### **Plan du mémoire**

Le premier chapitre sera consacré aux mécanismes de formation des oxydes d'azote. Les différentes voies de formation seront présentées et un accent particulier sera mis sur la voie thermique.

Les phénomènes physiques utilisés comme diagnostics, en particulier la fluorescence induite par laser et la chimiluminescence, seront décrits en détails dans le chapitre II.

Le chapitre III présentera le dispositif expérimental mis en place : l'alimentation, l'ensemencement des fluides, la stabilisation et le contrôle des flammes, et les aspects optiques d'excitation et de collection.

La réalisation et les résultats de l'étude sur la cartographie du champ de température par L.I.F. seront présentées dans le chapitre IV.

Les chapitres V et VI seront consacrés aux études spectroscopiques puis d'imagerie sur la détection d'une chimiluminescence indicatrice de la vitesse de formation du NO thermique.

L'applicabilité en combustion confinée haute pression – conditions moteurs – sera discutée dans le chapitre VII.

# Chapitre I :

## Les oxydes d'azote NO<sub>x</sub>

### 1. Introduction

Les réactions chimiques faisant intervenir des composés azotés sont à la source des mécanismes de formation des oxydes d'azote dans les processus de combustion. La compréhension de ces mécanismes est primordiale pour trouver les leviers agissant sur la réduction de ces émissions.

Il existe plusieurs voies de formation de NO selon les natures de flamme et les conditions expérimentales. La section 2 de ce chapitre rappelle les trois principales voies de formation de NO. Tout d'abord la voie thermique, avec le mécanisme de Zeldovich ; puis la voie rapide, avec le mécanisme du NO précoce (prompt-NO introduit par Fenimore et récemment sujet à débats à propos du rôle de NCN dans l'initiation de la voie); enfin la voie du combustible, avec le mécanisme du « fioul NO ». De nombreux travaux ont donné naissance à différentes techniques de détection des oxydes d'azote qui sont présentées à la section 3. Leurs applications industrielles sont discutées dans la section suivante.

### 2. Formation des oxydes d'azote : NO<sub>x</sub>

Les oxydes d'azote dans la combustion peuvent se former selon différents mécanismes qui dépendent des réactifs en présence, dont l'un est un corps azoté et l'autre varie d'après le milieu réactionnel (de Soete [1976], Miller [1989]). Les sources d'azote N sont de deux types : l'azote N<sub>2</sub> contenu dans l'air, et l'azote N contenu dans les combustibles fossiles. Les trois principales voies de formation du NO sont :

- le mécanisme du NO thermique (ou mécanisme de Zeldovich),
- le mécanisme du NO précoce (ou mécanisme de Fenimore) et
- le mécanisme du NO du combustible.



Lors de la combustion, la quantité de NO formé relativement via ces trois mécanismes dépend de la température, de la pression et de la richesse du milieu réactionnel (cf. Figure 2).

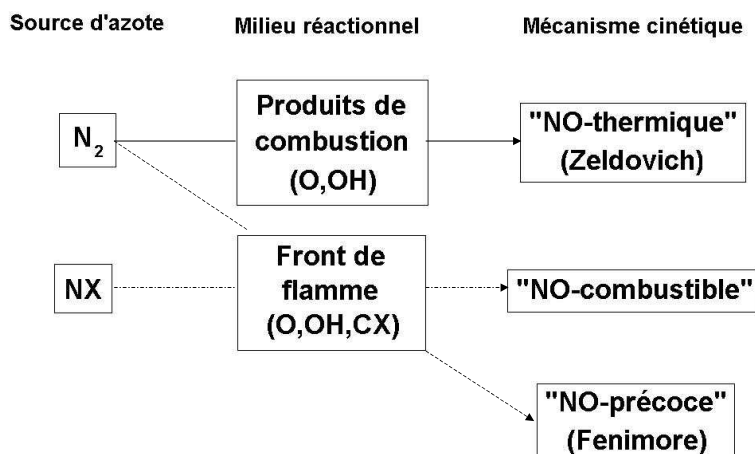


Figure 2 : Schéma des trois principales voies de formation du NO en combustion ;  
mécanismes de Zeldovich, de Fenimore et du NO du combustible

Des interactions entre ces trois mécanismes existent. Ces mécanismes sont fortement conditionnés par les énergies internes des liaisons N≡N (E = 950 kJ/mol), C≡N (E = 770 kJ/mol), C=N (E = 615 kJ/mol), C-N (E = 260 kJ/mol) et N-H (E = 460 kJ/mol) (Pauwels [2006]).

## 2.1. Mécanisme du NO thermique (thermal NO)

Historiquement, le mécanisme de formation du NO thermique (en anglais, thermal NO) est le premier qui a été mis en équation. Y.B. Zeldovich a proposé un chemin réactionnel décrivant la formation du monoxyde d'azote à partir de l'oxydation de l'azote moléculaire de l'air dans les années 40 (Zeldovich [1947]). Dans la combustion de fiouls ne contenant pas de composés azotés, cette voie est la source majeure d'émissions de NO<sub>x</sub> notamment dans les moteurs Diesel (ter Meulen [2007]).

Bien que le mécanisme de formation du NO thermique puisse globalement être exprimé par  $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$  dont l'efficacité serait fortement croissante avec la température, il est indispensable de considérer les véritables réactions élémentaires impliquées en chaîne selon le schéma :



L'importance relative de ce mécanisme dans la formation globale du NO repose sur la réaction initiatrice R 1. Elle initie et gouverne ce mécanisme car c'est elle qui présente la plus lente vitesse de réaction. Sa constante de vitesse  $K_1$  est assez bien connue (de Soete [1996]) et elle se caractérise par une énergie d'activation élevée ( $\approx 320$  kJ/mol) nécessaire à la rupture de la triple liaison  $N\equiv N$  (énergie de liaison  $\approx 950$  kJ/mole). Le mécanisme de Zeldovich est donc très fortement influencé par la température selon la loi d'Arrhenius – et il sera prépondérant à température élevée ( $T \geq 1850K$ ). Dès que l'azote atomique est produit par cette réaction d'initiation, il est aussitôt consommé par les réactions R 2 et R 3 de sorte que N se trouve en état de quasi-stationnarité. Les faibles concentrations en NO permettent de négliger les réactions inverses, et la vitesse de formation de NO est alors proportionnel au produit des concentrations en azote [ $N_2$ ], en oxygène atomique [O] et de la constante  $K_1$  qui est fortement croissante avec la température. L'établissement détaillé de cette vitesse de formation du NO thermique sera présenté dans le chapitre II.5). Si la concentration relative de  $N_2$  ne pose pas de problème, l'estimation de la concentration en oxygène atomique en combustion est très délicate et des mesures indiquent qu'elle peut être supérieure d'un ordre de grandeur (super-équilibre) à sa valeur maximale pour un équilibre chimique total (Barlow [1996]). Finalement, la production du NO thermique résulte de la conjonction locale d'une température élevée et d'une concentration suffisante en oxygène atomique. Dans une flamme de prémélange laminaire méthane/air, le maximum de production de NO par la voie thermique se situe pour une richesse  $\Phi$  légèrement supérieure à la stœchiométrie ( $\Phi \approx 1,05$ ) (cf. Figure 3).

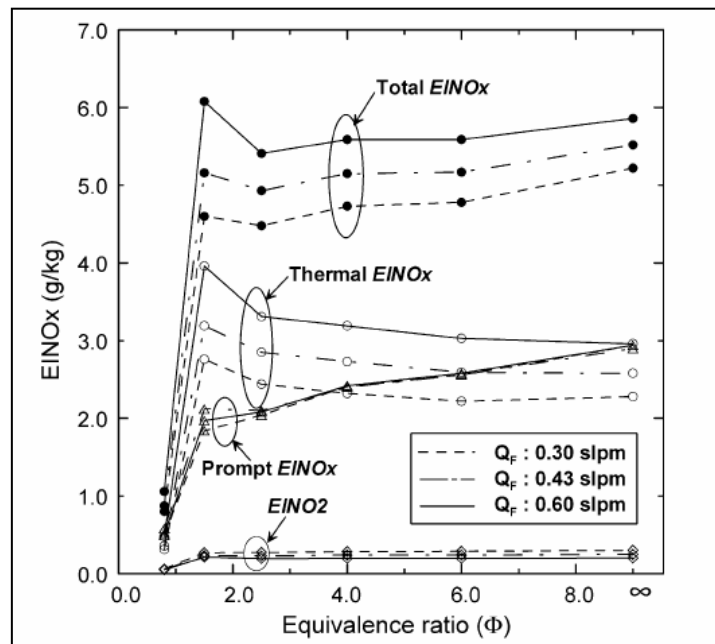


Figure 3 : Production de NO par le mécanisme de Zeldovich en fonction de la richesse du mélange pour une flamme laminaire axisymétrique méthane/air. Comparaison avec la production totale et la production par le mécanisme de Fenimore (cf. paragraphe suivant) (d'après Lee [2004]).

Remarque : Le symbole EINOx signifie Emission Index of NOx. Cet indice d'émission est le rapport entre la masse de NOx créée et la masse de combustible injectée : ici,  $EINOx = \frac{m_{NOx}}{m_{CH_4}}$ .

Sans dimension, il est quand même le plus souvent exprimé en g/kg.

## 2.2. Mécanisme du NO précoce (prompt NO)

Lors de la combustion des hydrocarbures, la quantité de NO produit peut excéder celle prédite par la voie thermique. Il existe donc d'autres voies, comme celle du NO précoce (en anglais, prompt NO) découverte par C.P. Fenimore au début des années 70 (Fenimore [1971]). Alors que le NO thermique est formé en aval de la zone réactive (gaz brûlés), le NO précoce est généré très rapidement. Sa formation est prépondérante dans les zones riches en combustible, donc au voisinage du front de flamme. Les radicaux libres hydrocarbonés, qui n'existent que dans la zone d'oxydation et ont disparu des produits de combustion, peuvent briser la triple liaison de N<sub>2</sub> par des réactions faiblement endothermiques et donc plus rapides que la réaction N<sub>2</sub> + O = NO + N du mécanisme de Zeldovich (Pillier [2003]). Contrairement au mécanisme de Zeldovich, le

mécanisme de Fenimore se produit à relativement basse température ( $T \approx 1000$  K). La quantité de NO formée par cette voie reste néanmoins généralement inférieure à celle produite par la voie thermique.

La voie du NO précoce est plus efficace pour les prémélanges riches et les flammes de diffusion. Initialement, Fenimore a attribué l'initiation du mécanisme aux réactions entre N<sub>2</sub> et les fragments hydrocarbonés (C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H, CH et CH<sub>2</sub>) pour former l'acide cyanhydrique (HCN). Les réactions décrivant ce mécanisme sont les suivantes :

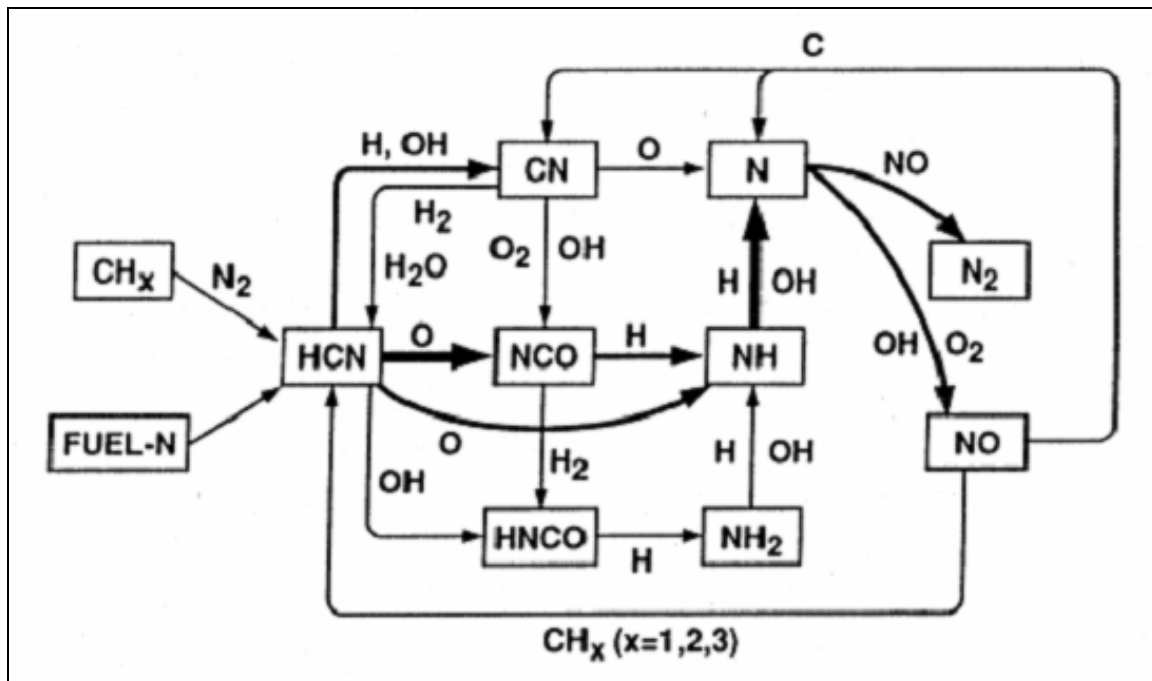
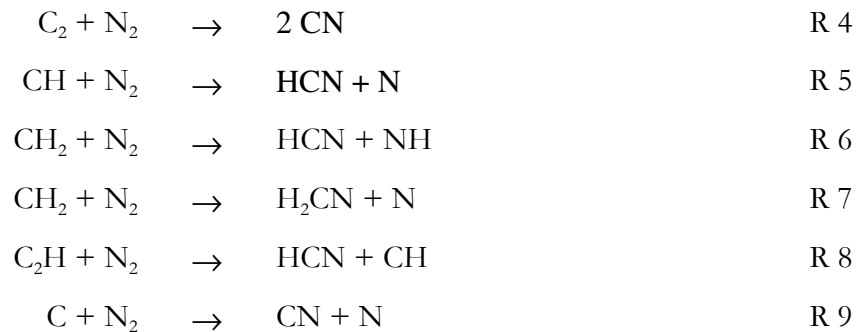


Figure 4 : Schéma réactionnel du mécanisme du NO précoce (version de Fenimore)

Le mécanisme de Fenimore (cf. Figure 4) traduit donc la formation rapide de NO par la réaction des radicaux hydrocarbonés CH et CH<sub>2</sub>. Ces réactions ne se produisent que dans la zone de

réaction pendant la courte durée de vie de ces espèces radicalaires. Le mécanisme de Fenimore est initié par la réaction R 5. Les radicaux CH<sub>2</sub> et C peuvent également avoir une contribution minoritaire dans ce mécanisme. Des concentrations de NO de l'ordre de quelques ppmv à 100 ppmv (part par million en volume) sont typiques pour ce mécanisme. Des conditions de prémélanges pauvres peuvent diminuer sensiblement la formation de CH. Ceci a pour conséquence la diminution de la contribution du mécanisme de Fenimore sur la formation de NO.

Néanmoins, le mécanisme du NO précoce tel qu'il a été décrit par Fenimore reposait sur la réaction R 5 (source de HCN) qui serait interdite d'après la mécanique quantique. Récemment, une nouvelle étape d'initiation a été proposée en introduisant le rôle essentiel de NCN dans la création de HCN (Troe [2004], Moskaleva [2000], Smith [2003], El Bakali [2006], Williams [2007]).

Le mécanisme du NO précoce est un cas particulier du mécanisme du NO du combustible décrit ci-après. En effet, l'azote moléculaire de l'air se comporte comme un azote du combustible en présence de radicaux CH<sub>i</sub>.

Des simulations numériques ont été effectuées dans des flammes prémélangées propane/air, ethane/air et méthane/air en fonction de la richesse (Glassman [1987]). Les résultats sont présentés sur la Figure 5. On constate bien que le mécanisme du NO précoce est plus efficace en régime riche, quel que soit le combustible utilisé.

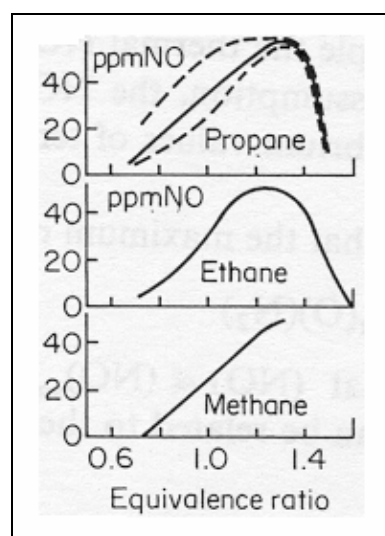


Figure 5 : Production de NO par le mécanisme du NO précoce en fonction de la richesse du mélange pour des flammes propane/air, ethane/air et méthane/air. Les lignes en pointillés représentent l'incertitude sur les calculs.

### 2.3. Mécanisme du NO du combustible (fuel NO)

Une autre source d'émissions de NO lors de la combustion de fuels fossiles sont les oxydes d'azote piégés dans le combustible fossile. Cette voie de formation de NO est particulièrement privilégiée pour les combustibles tels que le charbon et ses dérivés, qui contiennent typiquement 0,5 à 2,0% d'azote en masse. Les réactions importantes dans ce mécanisme sont celles intervenant dans la réaction d'oxydation de HCN et NH<sub>3</sub> (cf. Figure 6).

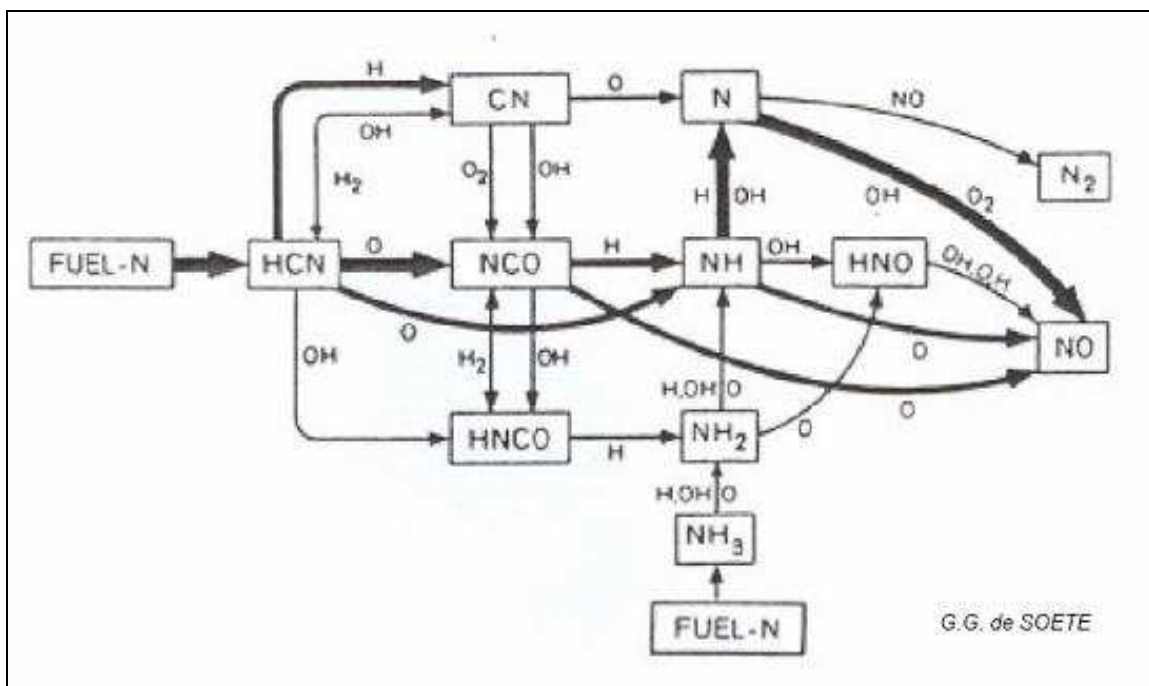


Figure 6 : Schéma réactionnel du mécanisme d'oxydation de HCN et NH<sub>3</sub>  
pour le mécanisme du NO du combustible

L'étape d'initiation du mécanisme de formation du NO du combustible est une pyrolyse (rupture de la chaîne polymère par la chaleur). Il se produit alors une formation rapide d'espèces intermédiaires cyanurées (telles que CN et HCN), et azotées (NH<sub>3</sub>). Cette voie de formation du monoxyde d'azote est très complexe et elle est encore sujette à débats.

Il est cependant possible d'affirmer que ce mécanisme est prépondérant dans la zone de réaction de la flamme et que son rendement dépend peu de la température.

## 2.4. Formation de NO<sub>2</sub>

Le mécanisme de formation de NO<sub>2</sub> est attribué à la réaction entre NO et HO<sub>2</sub> comme suit :



Le NO<sub>2</sub> peut être réduit rapidement en NO via une réaction avec les atomes H et O :



Comme la destruction du NO<sub>2</sub> est très rapide, cette molécule existe seulement en tant qu'intermédiaire de réaction dans les zones de hautes températures de la flamme. La plupart du NO<sub>2</sub> est localisé à proximité de la zone de flamme à cause du processus de diffusion. Le NO formé dans les zones de fortes températures peut diffuser dans les zones de faibles températures où il réagit avec HO<sub>2</sub> pour former NO<sub>2</sub>.

## 3. Méthodes de détection de NO

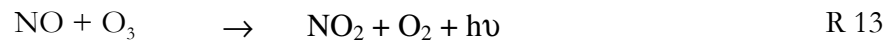
La chimiluminescence du NO est trop faible pour que l'on puisse directement l'utiliser comme méthode de détection. Plusieurs méthodes ont donc été développées pour avoir accès à la distribution de NO : les méthodes intrusives, les méthodes macroscopiques et la Fluorescence Induite par Laser (L.I.F). Cette dernière technique est à l'heure actuelle la seule permettant une résolution spatiale et temporelle de la distribution de NO.

### **3.1 Méthodes intrusives**

Avant l'avènement des diagnostics laser (cf. paragraphe suivant), des méthodes de détection du monoxyde d'azote ont été développées afin d'obtenir des renseignements précis et résolus en espace (Gay [1975], Drake [1987]). Il s'agit de prélèvements fins dans la zone de flamme dont l'utilisation est d'ailleurs encore d'actualité (Allen [1975], Drake [1990], Meunier [1998], Fujimori [2000]).

Il s'agit de prélever à l'aide d'un tube fin une petite quantité de gaz qui est ensuite dirigée vers un analyseur. Il existe différents types d'analyseur : par chimiluminescence (Kim [2006], Dyakov [2006]) ou par transformée de Fourier (Dayma [2006]).

Le principe de l'analyseur par chimiluminescence repose sur la réaction entre NO et l'ozone :



Cette technique est de nos jours principalement utilisée pour quantifier le dopage en NO des gaz frais introduits dans la flamme ou la chambre.

Dans le cas de l'analyse par transformée de Fourier, l'échantillon de gaz prélevé est dirigé vers un spectromètre à infrarouge. La méthode F.T.I.R.S. (en anglais, Fourier Transform Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules. Chaque molécule de l'échantillon absorbe le rayonnement et le spectre d'absorption est enregistré. Celui-ci est alors analysé et permet d'identifier les espèces présentes dans l'échantillon. En effet, le spectre d'absorption de chaque molécule est unique. De plus, l'absorbance est reliée linéairement à la concentration de l'espèce. Ainsi, une mesure de celle-ci permet de connaître la concentration de chaque espèce présente dans l'échantillon.

L'inconvénient majeur de ces techniques est la transformation possible de la composition du gaz contenu dans l'échantillon lors de son trajet vers l'analyseur. Ces méthodes sont autant utilisées pour l'étude des flammes au laboratoire que dans l'industrie, où les analyses des gaz prélevés sont implantées dans une baie pour déterminer leur composition.

### **3.2. Analyse macroscopique**

Les baies d'analyses font partie intégrante du diagnostic sur les bancs moteur. A l'échappement, une partie des gaz issus de la combustion est dirigée vers une baie d'analyse composée de différents diagnostics. Les gaz d'échappement sont maintenus à température ( $T=180^\circ\text{C}$ ) tout au long de leur trajet jusqu'à la baie pour éviter les dépôts dus au HC avec la baisse de la température.



Ils subissent ensuite en parallèle différentes analyses :

- analyse de CO et CO<sub>2</sub> par infrarouge
- analyse de NO et NO<sub>2</sub> par chimiluminescence
- analyse des CH<sub>x</sub> par ionisation de flamme
- analyse de SO et SO<sub>2</sub> par fluorescence ultraviolet

Le temps de réponse de la baie est de l'ordre de une minute. L'étalonnage des baies est effectué deux fois par jour à l'aide de gaz étalons.

L'analyse macroscopique des gaz d'échappement permet une mesure de la quantité globale de NO<sub>x</sub> rejetée sur plusieurs cycles moteurs. Cette analyse est très intéressante car elle permet de connaître le comportement global du moteur. Néanmoins, elle ne permet pas d'agir directement sur la réduction des émissions, si ce n'est à grand renfort de campagnes d'essais, et d'études paramétriques lourdes.

### ***3.3. Fluorescence Induite par Laser sur NO***

De nos jours, la méthode de fluorescence induite par laser est souvent utilisée en combustion car elle permet de sonder des espèces minoritaires présentes en très faibles concentrations, de l'ordre de quelques ppm (part par million, 10<sup>-6</sup>) (Klassen [1995], Smyth [1996]). C'est une méthode non intrusive qui ne modifie donc pas le phénomène de combustion étudié. Néanmoins, dans certaines applications, un ensemencement est nécessaire, et un soin particulier doit lui être apporté.

La fluorescence induite par laser (L.I.F.) sur NO permet de mesurer la concentration en NO dans la flamme résolue spatialement et temporellement.

Etant donné l'émulation autour de cette technique pour une application industrielle, la section suivante lui est consacrée. La mise en équation est brièvement décrite. Les problèmes inférant à des mesures quantitatives sont décrits et une revue bibliographique des stratégies d'excitation pour une application industrielle est présentée.

## **4. La Fluorescence Induite par Laser sur NO en environnement industriel**

Le phénomène de fluorescence induite par laser est à présent bien connu. Une analyse détaillée du signal de fluorescence est présentée au Chapitre II intitulé : Principes des phénomènes physiques utilisés.

### **4.1. Aspect théorique du phénomène**

En suivant un schéma simplifié à deux niveaux, l'expression du signal de fluorescence d'une molécule linéairement excitée par un faisceau laser de densité spectrale d'énergie  $U_{\nu 12}$  accordée sur la transition 1-2 de la molécule s'exprime par (Paul [1993]) :

$$S_f \propto B_{12} \cdot U_{\nu 12} \cdot f(T) \cdot [NO] \cdot \eta_{21}$$

où  $B_{12}$  est le coefficient d'Einstein pour l'absorption de la transition 1→2

$[NO]$  est la concentration de NO

$f(T)$  est la fonction de distribution de Boltzmann

$\eta_{21}$  est le rendement de fluorescence de la transition 2→1

L'établissement et l'analyse de cette expression seront donnés avec plus de détails dans le chapitre

II.2. Le rendement de fluorescence  $\eta_{21} = \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}$  rapporte la fréquence  $A_{21}$  de relaxation par rayonnement de fluorescence de l'espèce à sa fréquence totale de relaxation ( $A_{21} + Q_{21}$ ), où  $Q_{21}$  est la fréquence de relaxation non-radiative par collisions (appelée aussi quenching collisionnel). Le rendement de fluorescence  $\eta_{21}$  est généralement très faible car  $A_{21} \ll Q_{21}$  et  $\eta_{21}$  est alors pratiquement égal à  $A_{21}/Q_{21}$ .

Le signal de fluorescence est donc proportionnel :

- à la densité spectrale d'énergie incidente du laser,
- à la concentration en NO,
- au coefficient d'absorption de la transition 1→2,
- au rendement de fluorescence de la transition 2→1.

Le coefficient d'absorption  $B_{12}$  de NO présente des forces de raie importantes dans l'ultra-violet (U.V.) autour de 193nm, 226nm et 248nm, régions spectrales où CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> peuvent aussi absorber, surtout à hautes températures (Verbiezen [2006]).

## 4.2. Le quenching

Ce taux de quenching représente physiquement la probabilité en fréquence pour une molécule de relaxer seulement par collision avec les molécules présentes dans l'écoulement. Lors d'une telle collision, la molécule excitée relaxe vers son état fondamental sans émettre de rayonnement, et elle devient indétectable optiquement. Le quenching est donc un phénomène limitant dans la quantification d'une mesure par L.I.F. De plus, il n'existe que peu de données sur ce taux qui dépend de la température, de la pression, et de la nature des partenaires de collision et de leur concentration relative.

On trouve dans la littérature une expression pour ce taux de quenching (Cessou [2000]) :

$$Q_{21} = \sum_i N_i \cdot u_{NO/i} \cdot \sigma_{NO/i}(T)$$

où  $N_i$  est la densité du partenaire de collision  $i$  (m<sup>-3</sup>).

$u_{NO/i}$  est la vitesse relative (m.s<sup>-1</sup>) entre le partenaire de collision  $i$  et la molécule NO, elle dépend de la température (en T<sup>1/2</sup>).

$\sigma_{NO/i}$  est la section efficace (m<sup>2</sup>) de collision entre l'espèce  $i$  et la molécule NO, à la température  $T$ .

	<b>T = 300 K, P = 1 atm</b>	<b>références</b>
$\sigma_{N_2}$	0,0074 A <sup>° 2</sup>	Thoman [1992]
$\sigma_{NO}$	40 A <sup>° 2</sup>	Paul [1996]
$\sigma_{O_2}$	24 A <sup>° 2</sup>	Paul [1996], Zhang [1995]

Tableau 2 : Sections efficaces de quenching entre la molécule NO et les espèces N<sub>2</sub>, NO et O<sub>2</sub>  
à pression et température standard

Les sections efficaces de collision entre le NO et les principales espèces sont tabléées pour des conditions de pression et de température standard (cf. Tableau 2,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Celles-ci dépendent entre autres de la température du milieu. Un exemple de dépendance en température de la section efficace de quenching de NO avec N<sub>2</sub> peut être trouvé sur la Figure 7.

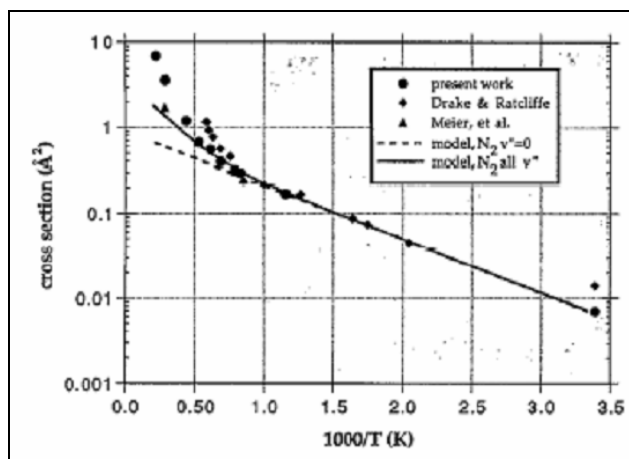


Figure 7 : Sections efficaces de quenching entre la molécule NO et l'espèce N<sub>2</sub> en fonction de la température, à pression atmosphérique

Finalement, le taux de quenching collisionnel – inversement proportionnel au rendement de fluorescence, p.21 – dépend de la température, de la concentration relative locale des différents partenaires de collision et il croît avec la pression.

### 4.3. Interférences : O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, P.A.H., intermédiaires de réaction

Outre le problème de quenching collisionnel qui complique la quantification des mesures, il faut aussi considérer les interférences du signal avec la fluorescence de l'oxygène O<sub>2</sub> induite par le laser (DiRosa [1996], Verbiezen [2006]). L'oxygène possède en effet de fortes raies d'absorption et de fluorescence dans les bandes  $B^3\Sigma_u^- \leftarrow B^3\Sigma_g^-$ , dites de Schumann-Runge (Lee [1987]). Ces bandes d'absorption apparaissent dans la gamme [175 nm; 250 nm] et s'intensifient très fortement quand la température croît. Ces raies sont alors susceptibles d'être excitées par le rayonnement laser incident initialement prévu pour l'excitation de la molécule NO. La fluorescence émise par O<sub>2</sub> excité devient un handicap pour la quantification des mesures sur NO.

Ici, l'effet nocif de O<sub>2</sub> est double : il atténue les rayonnements par absorption et il génère une fluorescence parasite.

Les autres espèces pouvant interférer avec le signal de fluorescence de NO et/ou absorber le faisceau laser sont :

- le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> qui émet sur une large bande spectrale dans le proche U.V. et le visible surtout à hautes températures (Schulz [2002])
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (en anglais, P.A.H.)
- les intermédiaires de réactions

Les contributions de ces différentes espèces ne sont pas encore assez bien connues et les travaux en cours s'efforcent de les estimer et les corriger en fonction des conditions difficiles de pression et de température dans les moteurs.

#### **4.4. Revue bibliographique des stratégies d'excitation**

Les études sur banc moteur ont utilisé cette technique de fluorescence induite par laser sur NO. Le présent paragraphe est consacré à cette revue bibliographique en environnement industriel moteurs. La collection du signal s'effectue essentiellement sur les bandes 237nm à 276 éventuellement, pour minimiser les interférences avec l'oxygène chaud.

Depuis la fin des années 1990, la fluorescence induite par laser sur NO trouve un écho de plus en plus appuyé dans l'industrie. Les études à ce sujet se multiplient, confrontant ainsi cette technique à des conditions thermodynamiques très sévères. Cette revue bibliographique des stratégies d'excitation en environnement moteur est principalement basée sur les travaux de :

- Physikalisch-Chemisches Institut de l'Université de Heidelberg en Allemagne: J. Wolfrum, C. Schulz, F. Hildenbrand, W.G. Bessler
- Sandia National Laboratories aux Etats-Unis: J. Dec
- Max-Planck-Institut de Göttingen en Allemagne : P. Andresen
- Institut Français du Pétrole en France : P. Jamette
- Université de Rouen, CORIA en France : E. Domingues
- Université de Stanford aux Etats-Unis : R.K. Hanson
- Université de Nijmegen aux Pays-Bas : J.J. ter Meulen

Les études de L.I.F. sur NO en combustion essence ou Diesel sont assez bien référencées. Plusieurs stratégies d'excitation et de collection ont été utilisées (cf. Tableau 3).

Les paramètres importants à contrôler pour effectuer des mesures quantitatives sur NO sont :

- l'absorption du faisceau laser incident par O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, les intermédiaires de réaction et les molécules de NO elles-même ;
- les effets de la pression et de la température sur les raies d'absorption ;
- les interférences avec la fluorescence de l'oxygène dont le spectre d'absorption se situe dans la même gamme de longueurs d'onde que celui du NO ;
- les effets des processus de collision : quenching collisionnel, transferts rotationnels et vibrationnels... ;
- l'absorption de la fluorescence avant le détecteur (trapping) ;

Les premières investigations par L.I.F. de la molécule NO ont été effectuées par excitation de la transition D-X (0,1) à 193nm à l'aide de lasers accordables ArF excimer dans les années 1990 (Andresen [1990], Stoffels [1999]). Des limitations à cette excitation sont rapidement apparues. La séparation spectrale avec la L.I.F. de O<sub>2</sub> est difficile, les transferts énergétiques électroniques sont difficiles à quantifier et une forte atténuation du faisceau laser aux alentours du Point Mort Haut (P.M.H.) se produit. Ce phénomène d'atténuation semble être lié à l'absorption du faisceau par des intermédiaires de réaction formés au cours de la combustion (hydrocarbures partiellement oxydés, P.A.H., CO<sub>2</sub>, ...).

Par la suite, l'utilisation des lasers à colorants accordables a permis l'utilisation de la transition (0,0) A-X du NO située à 226 nm (Nakagawa [1997], Dec [1998]). Cette stratégie d'excitation contourne le problème des interférences avec les bandes d'absorption B-X de l'oxygène, dites bandes de Schumann-Runge (DiRosa [1996]). Néanmoins, malgré la grande efficacité de la transition (0,0) A-X, l'atténuation du faisceau laser persiste aux alentours du point mort haut (P.M.H.). En sélectionnant une longueur d'onde d'excitation plus grande, il est possible de minimiser cette atténuation dans l'U.V.

L'excitation de la bande (0,1) A-X a été utilisée pour la première fois par Jamette et al. en 2001. Grâce à un laser OPO et à un grand soin dans la longueur d'onde d'excitation, les effets parasites de l'oxygène ont été évités ; cependant, les expériences montrent une forte absorption par les gaz brûlés autour de 300° angle vilebrequin.

Excitation	Collection	Moteurs	Références
D-X (0,1) à 193nm	?	E	Andresen [1990]
D-X (0,1) à 193nm	A-X (0,0) et (0,1) à 200-230nm	D	Stoffels [1999]
A-X (0,0) à 226nm	A-X (0,2) à 248nm	D	Nakagawa [1997]
A-X (0,0) à 226nm	A-X (0,1) et (0,4) à 236-272nm	D	Dec [1998]
A-X (0,0) à 226nm	A-X (0,2) à 248nm	E	Legrix [2004]
A-X (0,1) à 236nm	A-X (0,2) et (0,3) à 248-257nm	E	Jamette [2001]
A-X (0,2) à 248nm	A-X (0,0) à 226nm	E	Akihama [1998]
A-X (0,2) à 248nm	A-X (0,1) à 236nm	E E D E	Hildenbrand [1998] Hildenbrand [1999] Hildenbrand [2001] Bessler [2001]
A-X (0,2) à 248nm	A-X (0,0) et (0,1) à 226-236nm	E	Bessler [2005]

Tableau 3 : L.I.F. sur NO – Stratégies d'excitation et de détection

en environnement moteurs essence (E) et Diesel (D)

L'absorption et les interférences avec O<sub>2</sub> sont réduites, en utilisant la transition (0,2) A-X à 248 nm (Akihama [1998], Hildenbrand [1998], Hildenbrand [1999], Hildenbrand [2001], Bessler [2001], Bessler [2005]). La détection du signal de fluorescence peut être réalisée à des longueurs d'onde dans le bleu (bandes (0,0) A-X et (0,1) A-X ; 225-240 nm) ou dans le rouge (bandes (0,3)A-X, (0,4)A-X, ... ;  $\lambda > 257$  nm). La détection dans le bleu permet de s'affranchir des émissions des P.A.H. et des intermédiaires de réaction (Hildenbrand [1999]), et les interférences avec l'oxygène sont bien moins importantes. Néanmoins, cette méthode d'excitation à 248 nm souffre de deux inconvénients majeurs : elle implique des niveaux rotationnels peu peuplés ; il est difficile d'accorder le laser sur une seule transition rotationnelle. De plus, sa sensibilité est faible pour détecter le NO dans les zones de plus basses températures, telles les zones de gaz résiduels par exemple. L'excitation du NO à partir du second niveau vibrationnel limite la détection aux gaz chauds. La visualisation du NO dans les gaz frais n'est pas possible.

La L.I.F. de NO présente donc un potentiel intéressant pour l'étude de la formation du NO dans les flammes. Cependant, elle reste délicate à mettre en œuvre surtout dans les conditions difficiles et instationnaires d'un moteur à combustion interne sous haute pression. Des perfectionnements ont récemment été développés par une équipe d'une dizaine de chercheurs autour de ter Meulen (ter Meulen [2007]) pour corriger l'absorption du laser incident, prévoir le quenching de la fluorescence, puis corriger les atténuations subies par la fluorescence de NO avant sa détection. Les méthodes d'estimation et de correction de ces effets, souvent sensibles à la température, font intervenir des codes itératifs avec des valeurs modélisées ou des valeurs moyennes.

La L.I.F. de NO permet de cartographier le champ de concentration des molécules de NO dans le plan laser, quelles que soient la date et l'origine de leur formation ; et la déduction d'une information sur la vitesse de formation de NO passant par une analyse des flux serait problématique dans les conditions moteurs. Dans les flammes de laboratoire, une analyse des chemins réactionnels et une détermination des flux de NO permettent seulement une estimation des routes prépondérantes (thermique/précoce, Smyth [1996]). Dans les moteurs, seules des informations globales sur les poids relatifs des différents mécanismes peuvent être obtenues après traitement, en fonction du cycle thermodynamique.

Malgré la bonne connaissance théorique des mécanismes de formation du NO, peu d'informations sont disponibles dans la littérature sur le lieu et le moment (ou phasage) de la formation du NO lors du processus de combustion Diesel. Une description détaillée de ce processus est importante pour le développement des modèles numériques en vue de prédire plus précisément les phénomènes de combustion. De plus, une information locale sur la vitesse de formation du NO permettrait l'amélioration du « design » de la chambre de combustion (forme du bol, angle d'injection, phasage de l'injection, ...) dans les moteurs afin de réduire à la source les émissions polluantes sans réduire le rendement du moteur.



## **5. Conclusion sur les oxydes d'azote**

A cause de leurs effets néfastes sur l'environnement, les oxydes d'azote font partie des espèces les plus étudiées en combustion. Ils sont créés suivant plusieurs voies de formation selon les conditions thermodynamiques de l'écoulement. De nombreux diagnostics (intrusifs, globaux et optiques) pour la détection de leur fraction molaire ou massique dans l'écoulement réactif ont été développés. Ils permettent de mesurer la quantité globale de NO<sub>x</sub> formée, sans dissocier a priori les différentes voies de formation, et surtout sans avoir un accès direct aux lieux de formation de ces espèces.

Dans l'objectif à long terme d'agir directement pour diminuer la création de NO, deux diagnostics optiques liés à la formation du NO thermique sont étudiés dans ce travail. La voie de formation du NO thermique est sensible à la concentration en oxygène atomique et aux fortes températures. Ces deux diagnostics, l'un pour la température, l'autre pour la conjonction locale de l'oxygène atomique et d'une température élevée, doivent permettre de cartographier la formation du NO thermique ( $d[\text{NO}]_{\text{therm}}/dt$ ) dans la perspective d'une amélioration de la combustion en environnement moteur.

## **Chapitre II :**

### **Principe des phénomènes physiques utilisés**

#### **1. Introduction**

Au cours de ces dernières décennies, la nécessité d'obtenir des informations de plus en plus précises, qualitatives ou quantitatives, de façon instantanée et sans perturbation du milieu étudié, sur quelques grandeurs physiques a nécessité d'importants développements des techniques optiques de mesures ponctuelles ou bi-dimensionnelles. Ces diagnostics sont basés sur la collection de photons, issus du milieu observé par émission propre ou par diffusion élastique ou inélastique lorsqu'un faisceau de lumière traverse le milieu étudié.

Dans le cas particulier du milieu réactif confiné dans un moteur à combustion interne, ces diagnostics optiques revêtent une importance capitale. Sur un banc moteur, la tenue mécanique du système est cruciale pour l'expérimentateur : ceci impose des accès optiques restreints, au niveau de la périphérie de la chambre avec une chemise transparente, ou au niveau du piston avec un bol transparent et un miroir de renvoi. Parmi les techniques optiques utilisables en milieu réactif, la fluorescence induite par laser (Laser Induced Fluorescence en anglais, paragraphe II.2) est de nos jours très appliquée dans le monde de la recherche et de plus en plus dans le monde industriel, notamment pour effectuer des mesures de concentrations des espèces intermédiaires ou très minoritaires, mais très importantes dans le processus de formation des polluants. La L.I.F est également à la base de nouveaux diagnostics, comme par exemple la Two-Line Atomic Fluorescence (T.L.A.F., paragraphe II.3), développée dans le cadre de cette étude au sein du laboratoire, qui permet la mesure du champ instantané de température. L'autre technique optique – plus originale – développée ici est basée sur le phénomène de chimiluminescence (paragraphe II.4). Contrairement à la L.I.F., ce n'est pas un laser mais la chimie de la combustion qui réalise l'excitation. Dans le processus de combustion, un rayonnement naturel est émis lors de la relaxation radiative des espèces qui ont été chimiquement créées in situ sur leur état excité sans intervention d'une source extérieure d'excitation.

## **2. Quelques généralités de mécanique quantique et statistique**

Cette partie est dédiée au rappel de quelques concepts de base de mécanique quantique et de mécanique statistique. Elle est basée sur les ouvrages généraux de physique quantique et d'optique appliqués à la combustion (Eckbreth [1988], Laufer [1996]). Afin d'appréhender plus facilement les principes physiques des diagnostics utilisés, il est utile de rappeler les théories qui sont à la base des méthodes de diagnostics laser (Cessou [2000]).

### **2.1. Principes de base**

#### **2.1.1. Mécanique Quantique**

Le caractère ondulatoire de la lumière a été mis en évidence au XIX<sup>e</sup> siècle. Maxwell explique les phénomènes de diffraction et d'interférences de la lumière observés en 1801 par Young. Maxwell publie en 1873 un traité sur les ondes électromagnétiques, définissant la lumière comme une onde qui se propage sous la forme d'un rayonnement. Néanmoins, cette description ondulatoire de la lumière ne pouvait expliquer certains phénomènes observés, comme l'effet photoélectrique décrit en 1887 par Hertz.

D'un point de vue historique, la mécanique quantique est très récente : ses principales hypothèses ont été énoncées au début du XX<sup>e</sup> siècle. Dans une publication de 1901, Planck révolutionne le monde scientifique en s'opposant à la mécanique classique : il suppose en effet que l'énergie d'un oscillateur est distribuée sur des valeurs discrètes et non continûment. Quelques années plus tard, en 1905, Einstein développe la théorie de la lumière sous forme de photons, ce qui lui permet d'expliquer les phénomènes photoélectriques. Finalement, en 1907, Einstein reprend l'idée de Planck sur la distribution discrète des valeurs énergétiques dans un oscillateur pour étudier les chaleurs spécifiques grâce à un traitement basé sur ce qui deviendra la mécanique quantique. C'est la description corpusculaire de la lumière.

#### Distribution de l'énergie :

Un rayonnement électromagnétique transporte de l'énergie par le biais de photons. Ces photons possèdent donc chacun une énergie de valeur bien déterminée selon la fréquence de l'onde de la

lumière associée. La relation entre l'énergie d'un photon et la fréquence de l'onde électromagnétique associée est :

$$E = h\nu \quad (\text{Eq. 1})$$

où  $h$  est la constante de Planck (en J.s)

$\nu$  est la fréquence de la lumière (en  $s^{-1}$ )

Un atome est composé d'un noyau et d'électrons gravitant autour de ce noyau sur des « orbites ». Le système {atome-électrons} ne peut être stable que si son énergie possède certaines valeurs bien identifiées. Ceci a été mis en évidence par Bohr en 1913 sur l'atome d'hydrogène. En effet, chaque orbite, et donc aussi tout électron sur cette orbite, est caractérisée par quatre nombres quantiques :

$n$  : nombre quantique principal

$l$  : nombre quantique azimutal

$m_l$  : moment angulaire orbital

$m_s$  : moment angulaire spinale

En raison du principe d'exclusion de Pauli, aucun électron ne peut posséder le même quadruplé de ces nombres. Les différentes configurations électroniques du système {atome-électrons} sont reliées à des niveaux discrets d'énergie qui peuvent être retrouvés grâce à la résolution d'une équation appelée équation de Schrödinger. Donc pour un atome, les électrons « gravitant » autour du noyau sont répartis sur des « orbites » correspondant à différents niveaux discrets d'énergie, et le système entier possède alors lui-même des niveaux discrets d'énergie.

### Transferts d'énergie :

A l'état standard, les électrons se répartissent préférentiellement sur les niveaux d'énergie les plus bas. Il arrive qu'un électron change de niveau d'énergie ( $E_i \rightarrow E_f$ ), en diminuant son énergie initiale ou au contraire en l'augmentant. Il existe deux types de transferts d'énergie : les transferts radiatifs, et les transferts non radiatifs (cf. Figure 8).

Dans le cas d'un transfert radiatif, le changement d'énergie du système (moléculaire ou atomique) s'accompagne d'une émission spontanée, d'une absorption et/ou d'une émission stimulée d'un photon.

Lors d'une collision moléculaire, le transfert d'énergie interne peut être non radiatif. Le système passe ainsi d'un état énergétique à un autre sans émission de photon. Dans le cas le plus fréquent d'une transition de relaxation, le phénomène est appelé « quenching collisionnel ».

Selon le principe du bilan détaillé d'Einstein, nous allons passer en revue les différents types de transferts individuels schématisés sur la Figure 8).

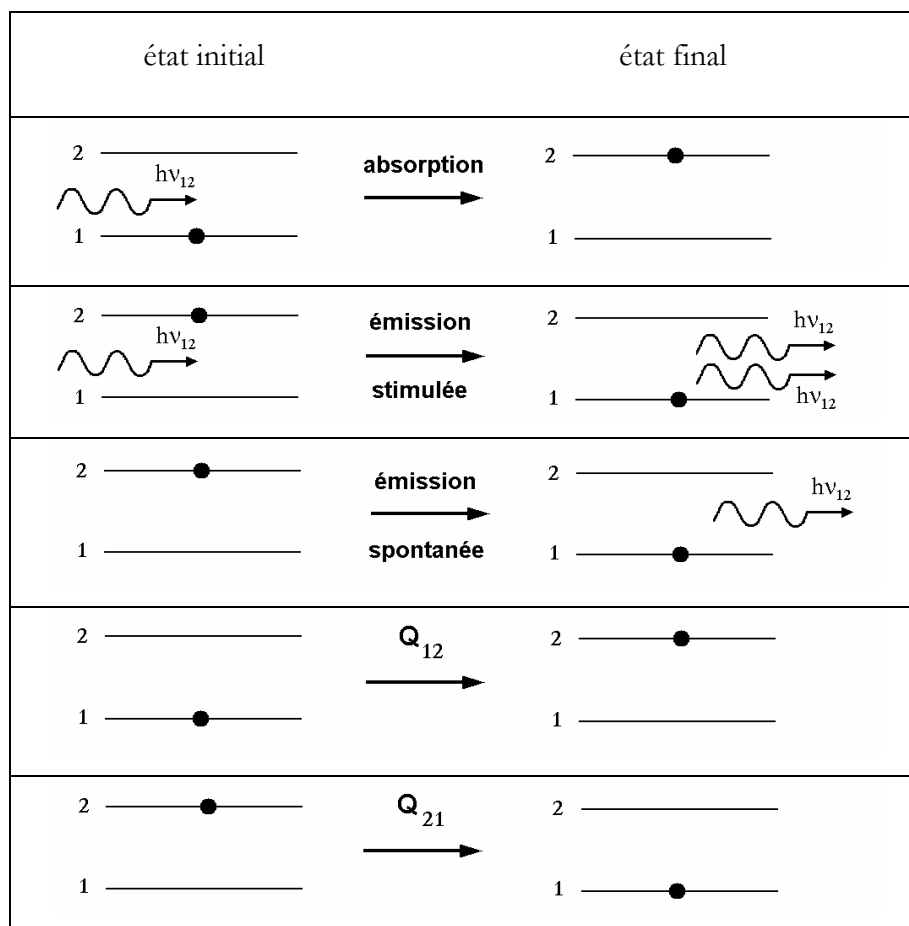


Figure 8 : Schéma comparatif des différents transferts énergétiques élémentaires à deux niveaux d'énergie

- absorption : à l'arrivée d'un photon dont l'énergie  $h\nu$  est accordée à la transition 1-2 ( $h\nu = E_2 - E_1$ ), l'espèce peut accéder à l'état 2 et le photon disparaît. Comme pour une réaction chimique simple, la concentration de molécules excitées  $N_2$  croît en fonction de

la concentration de molécules à l'état inférieur  $N_1$  et de la concentration de photons accordés  $n_0$  (concentration des deux réactifs) selon une relation du type :

$$\frac{dN_2}{dt} = K.n_0.N_1 \quad (\text{Eq. 2})$$

où  $K$  est la constante de vitesse de la réaction (en  $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )

De façon statistique, la propriété d'accord des photons est quantifiée en considérant le rayonnement incident par sa densité spectrale d'énergie – vis-à-vis de la raie –  $U_\nu$  selon la relation :

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12}U_\nu.N_1 \quad (\text{Eq. 3})$$

où  $B_{12}$  est le coefficient de probabilité d'absorption d'Einstein

Dans le cas le plus fréquent où le laser est spectralement plus large que la raie simple et isolée qu'il recouvre, la densité spectrale d'énergie à prendre en compte est donnée par :

$$U_\nu = \frac{I}{c.\Delta\nu} \quad (\text{en } \text{J}.\text{m}^{-3}.\text{s}) \quad (\text{Eq. 4})$$

où  $I$  est l'irradiance locale du rayonnement (en  $\text{W}.\text{m}^{-2}$ )

et  $\Delta\nu$  est la largeur de la convolution entre le profil spectral du laser et celui de la raie (dans le cas où le laser est beaucoup plus large que la raie qu'il recouvre,  $\Delta\nu = \Delta\nu_{\text{laser}}$ )

- émission stimulée : en présence d'un rayonnement incident accordé, une espèce déjà excitée peut passer sur l'état inférieur en émettant un photon parfaitement jumeau au premier et appelé stimulé. Le rayonnement stimulé a les mêmes caractéristiques (direction, largeur spectrale, polarisation) que le rayonnement incident. Pour l'émission stimulée, la loi est la suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}U_\nu.N_2 \quad (\text{Eq. 5})$$

où  $B_{21}$  est le coefficient de probabilité d'Einstein pour l'émission stimulée

- émission spontanée : l'émission spontanée d'un photon est caractérisée par le taux de désexcitation  $A_{21}$  (en  $s^{-1}$ ) défini par  $A_{21} = \frac{1}{\tau_{21}}$  où  $\tau_{21}$  est le temps caractéristique (en s) requis à l'émission pour se produire. Dans ce cas, on a :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} \cdot N_2 \quad (\text{Eq. 6})$$

où  $A_{21}$  est appelé coefficient de probabilité d'Einstein pour l'émission spontanée

- collisions inélastiques : comme dit précédemment, le système peut passer d'un état énergétique à un autre sans implication de photon par simple transfert d'énergie interne lors d'une collision. Dans le cas isolé d'excitations collisionnelles, la concentration sur le niveau supérieur croît statistiquement selon la loi :

$$\frac{dN_2}{dt} = Q_{12} \cdot N_1 \quad (\text{Eq. 7})$$

où la fréquence d'excitation collisionnelle  $Q_{12}$  est une moyenne des contributions relatives des différents partenaires  $N_i$  locaux pondérés par les sections efficaces spécifiques  $\sigma_{12i}$  et les vitesses relatives entre les partenaires et l'espèce :

$$Q_{12} = \sum_i \sigma_{12i} \cdot \langle v_i \rangle \cdot N_i \quad (\text{Eq. 8})$$

De la même façon, dans le cas isolé de relaxations collisionnelles (quenching), la concentration du niveau supérieur est décrite selon la loi analogue :

$$\frac{dN_2}{dt} = -Q_{21} \cdot N_2 \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\text{où } Q_{12} = \sum_i \sigma_{12i} \cdot \langle v_i \rangle \cdot N_i$$

Si le milieu est brassé par un nombre suffisant de collisions, un état stationnaire de la population excitée est atteint :

$$\frac{dN_2}{dt} = Q_{12} \cdot N_1 - Q_{21} \cdot N_2 \cong 0 \quad (A_{21} \ll Q_{21}) \quad (\text{Eq. 10})$$

Le rapport des populations tend vers la valeur d'équilibre prévue par la distribution statistique de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{Q_{12}}{Q_{21}} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 11})$$

Pour une transition électronique typique dans le proche ultraviolet autour de 300 nm et pour une température de flamme de 1700 K, on obtient :

$$\frac{Q_{12}}{Q_{21}} = \left(\frac{N_2}{N_1}\right)_{\text{éq.}} \approx 10^{-3} \quad (\text{Eq. 12})$$

Pour cette raison, la concentration initiale d'une espèce sur un état électronique excité est généralement négligeable.

De façon générale, si l'on considère deux niveaux d'énergie  $i$  et  $j$ , les relations entre les coefficients d'Einstein pour l'absorption  $B_{ij}$ , l'émission stimulée  $B_{ji}$  et l'émission spontanée  $A_{ij}$  s'écrivent :

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\frac{A_{ij}}{B_{ij}} = \frac{8\pi \cdot h\nu_{ij}^3}{c^3} \quad (\text{Eq. 14})$$

où  $g_i$  et  $g_j$  sont les dégénérescences des états  $i$  et  $j$  respectivement  
et  $c$  est la célérité de la lumière



### 2.1.2. Mécanique statistique

L'outil statistique est très important dans la compréhension des phénomènes quantiques. Cette partie rappelle donc les principales relations à connaître.

#### Principe d'incertitude de Heisenberg :

La mécanique classique considère qu'il est possible de connaître la position et la vitesse de tout élément à chaque instant. La mécanique quantique, au contraire, postule que cela est illusoire et que plus la position d'un électron est connue avec précision, plus l'incertitude sur sa vitesse est grande : c'est le principe d'incertitude de Heisenberg.

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{Eq. 16})$$

où  $p$  représente la quantité de mouvement

$x$  représente la position

$E$  représente l'énergie

$t$  représente le temps

$\hbar$  représente la constante de Planck réduite ou quantum élémentaire =  $h / 2\pi$

Ainsi, l'importance de l'outil statistique apparaît plus clairement : s'il est impossible de définir exactement toutes les caractéristiques d'un électron, il est en revanche possible d'introduire la probabilité de trouver un électron dans un état énergétique donné. En effet, pour une température donnée et un milieu en équilibre thermodynamique, les électrons peuplent les différents niveaux énergétiques selon une répartition qu'il est possible de modéliser.

#### Répartition de Boltzmann :

Soit une espèce avec deux niveaux d'énergie  $i$  et  $j$  dont les populations sont notées respectivement  $N_i$  et  $N_j$  (les niveaux considérés peuvent être électroniques, vibrationnels ou rotationnels).

La population  $N_i$  par unité de volume sur le niveau énergétique  $i$  rapportée à la population totale est donnée par l'équation :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \cdot \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}}{\sum_i \left(g_i \cdot \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}\right)} \quad (\text{Eq. 17})$$

où  $g_i$  représente la dégénérescence de l'état  $i$

$E_i$  est l'énergie du niveau considéré

$k$  est appelée constante de Boltzmann

$T$  est la température électronique, de vibration ou de rotation selon la nature des niveaux énergétiques considérés (à l'équilibre total :  $T = T_{\text{elec}} = T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}}$ )

Alors la répartition entre les deux niveaux d'énergie  $i$  et  $j$  à l'équilibre peut être modélisée par l'équation de Boltzmann suivante :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left\{-\frac{E_i - E_j}{kT}\right\} \quad (\text{Eq. 18})$$

La relation (Eq. 18) est valable pour toute paire de niveaux ( $i;j$ ) au sein d'un système donné.

Dans le cas où le milieu dans lequel est placée l'espèce est en équilibre thermodynamique, les températures électronique, de vibration et de rotation sont égales. De plus, la température de translation, associée à l'énergie cinétique d'agitation de la molécule, est aussi égale aux trois autres températures mentionnées précédemment. On peut alors parler de la température  $T$  du milieu.

## **2.2. Elargissements spectraux**

D'après la partie II.1, le spectre d'une espèce devrait être constitué de raies infiniment étroites : elles correspondraient aux transitions entre les niveaux discrets d'énergies. La réalité est différente. En effet, lorsqu'on examine le spectre d'émission d'une espèce, chaque raie est étalée sur une bande de fréquences (ou de longueurs d'onde) autour de sa valeur théorique. Ce

phénomène d'élargissement spectral n'est pas dû aux techniques de mesure ni aux appareils utilisés. Il est inévitable et intrinsèque à la nature. Les principales causes de cet élargissement spectral sont de trois ordres : naturel, dû à l'effet Doppler ou dû aux collisions.

### 2.2.1. Origine naturelle

Avant toute chose, il est nécessaire de s'intéresser à l'élargissement spectral d'origine naturelle. En effet, si on met provisoirement de côté les rôles de la température et de la pression, les transitions entre les niveaux énergétiques d'un atome ou une molécule ne sont pas monochromatiques. Ceci découle directement du principe d'incertitude de Heisenberg (inéquations (Eq. 15) et (Eq. 16)) qui proclame que l'énergie ne peut être précisément définie. Ainsi, dans l'inéquation (Eq. 16),  $\Delta E$  peut être remplacé par  $h \cdot \Delta \nu$ , et  $\Delta t$  par la durée de vie  $1/A_{ij}$  du niveau énergétique d'origine. L'élargissement spectral naturel du rayonnement émis est donc :

$$\Delta \nu_N \cong A_{ij} / 4\pi \quad (\text{Eq. 19})$$

où  $A_{ij}$  est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée de la transition considérée

Les raies d'une espèce auront donc une forme lorentzienne de largeur  $\Delta \nu_N$  (transformée de Fourier inverse d'une forme en  $e^{-x}$ ). Une forme lorentzienne est du type  $(\Delta \nu)^2 / [(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta \nu)^2]$ .

Cette largeur naturelle demeure très souvent inférieure aux largeurs mentionnées ci-après.

### 2.2.2. Influences respectives de la température et de la pression

#### Elargissement par effet Doppler

En absence de tout mouvement macroscopique du gaz, les particules de ce gaz possèdent néanmoins un mouvement aléatoire qui introduit par effet d'agitation thermique un décalage vers le rouge ou vers le bleu. En moyennant sur les mouvements aléatoires des particules, ceci entraîne un élargissement symétrique de la raie autour de sa fréquence de référence. Cet élargissement, souvent qualifié d'élargissement Doppler, dépend de la température du milieu ainsi que de la fréquence considérée sous la forme :

$$\Delta v_D = \frac{2v_0}{c} \sqrt{\frac{2 \cdot \ln 2 \cdot RT}{M}} \quad (\text{Eq. 20})$$

où  $v_0$  est la fréquence de la transition considérée

$c$  est la vitesse de la lumière

$R$  est la constante des gaz parfaits

$M$  est la masse molaire de l'atome ou de la molécule étudiée

$T$  est la température de translation associée à l'énergie cinétique d'agitation thermique de la particule

La forme  $g_D$  de la distribution des fréquences autour de la position spectrale  $v_0$  de la raie est bien approchée par une courbe de Gauss :

$$g_D(v-v_0) = \frac{c}{v_0} \sqrt{\frac{M}{2\pi \cdot RT}} \cdot \exp\left(-4 \cdot \ln 2 \cdot \frac{(v-v_0)^2}{\Delta v_D^2}\right) \quad (\text{Eq. 21})$$

### Elargissement par collisions

Jusqu'à présent, les particules ont été considérées comme isolées de leur environnement extérieur. En particulier, il a été fait abstraction des autres particules présentes dans le milieu. Or les particules entrent en collision (ici binaires à pression modérée) les unes avec les autres. Les perturbations induites par ces collisions (en dehors des décalages Doppler aléatoires vus précédemment) se manifestent en premier lieu par une interruption brusque de l'onde associée à une transition radiative de l'espèce. Dans l'espace de Fourier, une telle modulation par une fonction de durée  $t_c$  se traduit par un élargissement spectral en  $1/t_c$ . La durée  $t_c$  entre deux collisions successives étant statistiquement distribuée selon  $Z_{\text{coll}} \cdot \exp(-t_c \cdot Z_{\text{coll}})$ , où  $Z_{\text{coll}}$  est la fréquence moyenne de collision des particules, la forme spectrale de l'élargissement par collision (au 1<sup>er</sup> ordre) est donnée par une lorentzienne dont la largeur est proportionnelle à  $Z_{\text{coll}}$ .

On sait que  $Z_{\text{coll}}$  varie en  $P/\sqrt{T}$ . En effet, la fréquence de collision des particules est proportionnelle à la population des éléments et à la vitesse relative de ceux-ci. Or on sait que la population des éléments est proportionnelle à  $P/T$  et que la vitesse relative de ces éléments est proportionnelle à  $\sqrt{T}$ . Donc finalement,  $Z_{\text{coll}}$  et donc  $\Delta v_{\text{coll}}$  varient en  $P/\sqrt{T}$ .

La forme de la courbe définissant l'élargissement spectral  $g_{\text{coll}}(\nu)$  peut être bien approchée par une courbe de Lorentz :

$$g_{\text{coll}}(\nu - \nu_0) = \frac{\Delta\nu_{\text{coll}}}{2\pi \cdot (\nu - \nu_0)^2 + \pi/2 \cdot \Delta\nu_{\text{coll}}^2} \quad (\text{Eq. 22})$$

La Figure 9 montre, à titre d'exemple, l'influence de la pression sur une partie du spectre d'absorption de NO correspondant à la transition A-X(0,2). Les mesures ont été effectuées pour des flammes pauvres (richesse=0,9) de méthane/air, dopée à 400ppm de NO. Les expériences ont été menées pour des pressions variant de 1 bar à 80 bar.

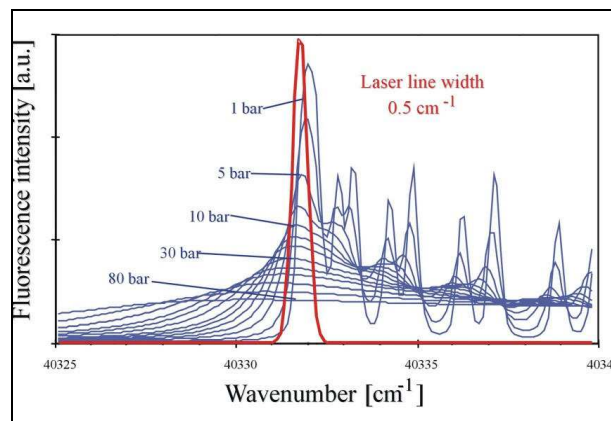


Figure 9 : Influence de la pression (1bar à 80bar) sur le spectre d'absorption de NO pour une flamme pauvre (richesse=0,9) de méthane/air dopée à 400ppm de NO

(source : <http://www.pci.uni-heidelberg.de>)

On constate effectivement le rôle prépondérant de la pression sur la forme du spectre : élargissement des raies jusqu'à un recouvrement spectral quasi-total, et diminution sensible du signal.

### 2.2.3. Damping ratio

Un facteur adimensionnel permet de déterminer quelle forme de courbe utiliser pour la largeur spectrale : le damping ratio. Il est défini par :

$$a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta v_{\text{coll}}}{\Delta v_{\text{D}}} \quad (\text{Eq. 23})$$

où  $\Delta v_{\text{coll}}$  représente la largeur collisionnelle

$\Delta v_{\text{D}}$  représente la largeur Doppler

Il est indiqué que  $\Delta v_{\text{coll}}$  varie en  $P/\sqrt{T}$ . Comme  $\Delta v_{\text{D}}$  varie en  $\sqrt{T}$ , le damping ratio est proportionnel à  $P/T$ .

Un critère permet alors de déterminer facilement la nature de la courbe de la raie. C'est le critère suivant :

pour	$0 < a < 1$	→	largeur Doppler
pour	$2 < a$	→	largeur collisionnelle
pour	$1 < a < 2$	→	largeur de Voigt

Pour des valeurs du damping ratio comprises entre 1 et 2, aucun des deux phénomènes entre la température et la pression ne peut être privilégié. On utilise alors une convolution entre les courbes de Gauss et de Lorentz pour obtenir un profil de Voigt. Cette courbe emprunte à la courbe de Gauss son sommet arrondi et à la courbe de Lorentz ses ailes étendues. Quant à la largeur de Voigt, elle se situe entre les deux valeurs des largeurs de Gauss et de Lorentz.

L'élargissement spectral des raies en environnement haute pression sera discuté dans le chapitre VII sur l'applicabilité en environnement moteur des techniques décrites ci-dessous.

### 2.3. Aire d'une raie

Quelles que soient les causes d'élargissement (naturelle, thermique, collisionnelle) d'une raie isolée, l'aire de la raie d'absorption est proportionnelle à la population du niveau bas de la transition concernée :

$$\int_{\text{raie}} k_{\nu} d\nu = \frac{h\nu_{12}}{c} \cdot N_1 \cdot B_{12} \quad (\text{Eq. 24})$$

où  $k_{\nu}$  représente le coefficient d'absorption

On a négligé dans l'expression (Eq. 24) le phénomène compétitif d'émission stimulée.

Dans des conditions expérimentales, la résolution spectrale du système de détection est limitée. Le profil d'une raie n'est donc jamais parfaitement restitué. Ce profil est alors déformé (écrasé et élargi). Cependant, tant que l'instrument permet d'isoler la raie de sa voisine et de la sortir du bruit, l'aire de la raie ainsi mesurée reste égale à l'aire réelle de la raie, c'est-à-dire que l'aire de la raie mesurée est égale à l'aire que donnerait un instrument idéal.

Ainsi, sous les conditions de mesure citées précédemment, l'aire de la raie mesurée à l'aide d'un instrument de résolution spectrale limitée reste proportionnelle à la population du niveau bas de la transition concernée.

### **3. La Fluorescence Induite par Laser**

#### ***3.1. Approche théorique simplifiée du phénomène***

L'énergie interne d'un atome ou d'une molécule ne peut prendre qu'une suite discrète de valeurs. Nous allons nous intéresser ici aux interactions entre une espèce et un rayonnement électromagnétique.

Considérons une espèce à deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  avec  $E_1 < E_2$  (énergie  $E_i$  en Joules). La population énergétique de chaque niveau est notée  $N_1$  et  $N_2$  respectivement ( $N_i$  en  $m^{-3}$ ).

De façon générale, l'interaction entre une espèce et un rayonnement électromagnétique entraîne une modification de l'énergie de l'espèce d'une quantité  $E_2 - E_1$ . Le rayonnement électromagnétique quant à lui perd ou gagne un photon de fréquence  $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$  (où  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s est la constante de Planck).

De nombreux schémas d'interaction sont possibles. Dans notre cas, le modèle simplifié à deux niveaux (Figure 10) permet de schématiser les processus mis en jeu dans le phénomène de fluorescence induite par laser (Cessou [2000], Laufer [1996]). Comme déjà signalé au paragraphe II.2.1, la population initiale du niveau électronique supérieur est négligeable de sorte que le

phénomène d'excitation par collision puisse être négligé par rapport à l'excitation optique pendant l'interaction ( $Q_{12} \ll B_{12} \cdot U_v$ ).

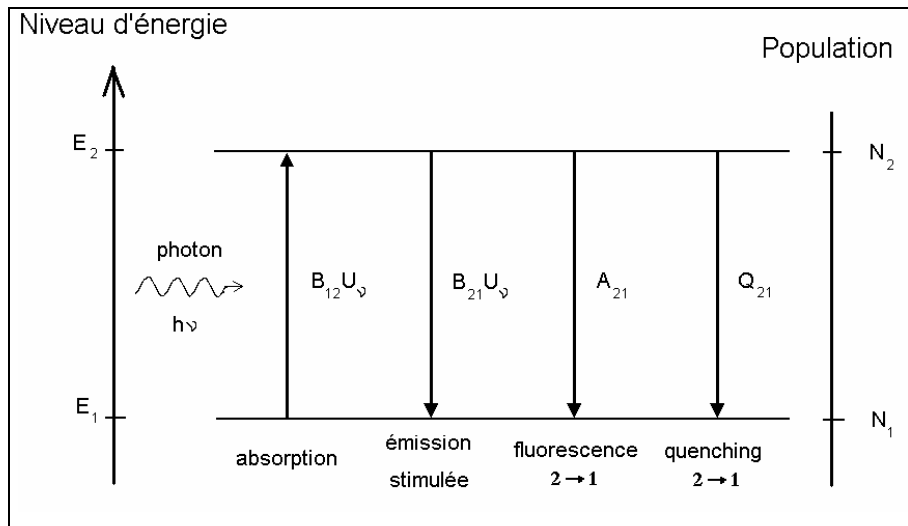


Figure 10 : Schéma de fluorescence à deux niveaux.

Selon le principe de bilan d'Einstein, l'évolution temporelle de la population  $N_2$  du niveau excité 2 est décrite par l'équation :

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = N_1 B_{12} U_v - N_2 \cdot (B_{21} U_v + A_{21} + Q_{21}) \quad (\text{Eq. 25})$$

$$\text{où la population totale des états énergétiques de la molécule est } N_0 = N_1 + N_2 \quad (\text{Eq. 26})$$

Avec les équations (Eq. 25) et (Eq. 26), on a alors :

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = N_0 B_{12} U_v - N_2 \cdot [(B_{12} + B_{21}) U_v + Q_{21}] \quad (\text{Eq. 27})$$

où on a négligé  $A_{21}$  devant  $Q_{21}$  (le phénomène de relaxation par collision est bien plus important que celui de relaxation radiative).

Ainsi, à chaque instant, le flux de photons de fluorescence collectés dans un angle solide  $\Omega$  issu d'un volume  $V$  s'obtient par application directe de la relation (Eq. 6) :



$$\Phi(t) = N_2(t) A_{21} V \frac{\Omega}{4\pi} \quad (\text{Eq. 28})$$

En pratique, la fluorescence émise dans toutes les directions de l'espace est spectralement décalée vers le rouge par rapport à la longueur d'onde d'excitation (décalage de Stokes). Ce décalage peut être expliqué par les transferts collisionnels qui interviennent au sein de la bande électronique excitée vers les niveaux de moindre énergie : cette bande se dépeuple ensuite par relaxation électronique collisionnelle globale (quenching).

### 3.2. Les régimes de pompage

On considère ici que le milieu et l'écoulement sont macroscopiquement figés pendant la durée de l'impulsion laser, c'est-à-dire que  $N_0(t) = N_0$  constante. Au temps  $t = 0$  où démarre brusquement l'excitation laser de niveau constant  $U_v$ , toutes les molécules sont sur leur niveau fondamental, c'est-à-dire  $N_2(t=0) = 0$ . Alors, la solution à l'équation (Eq. 27) s'écrit :

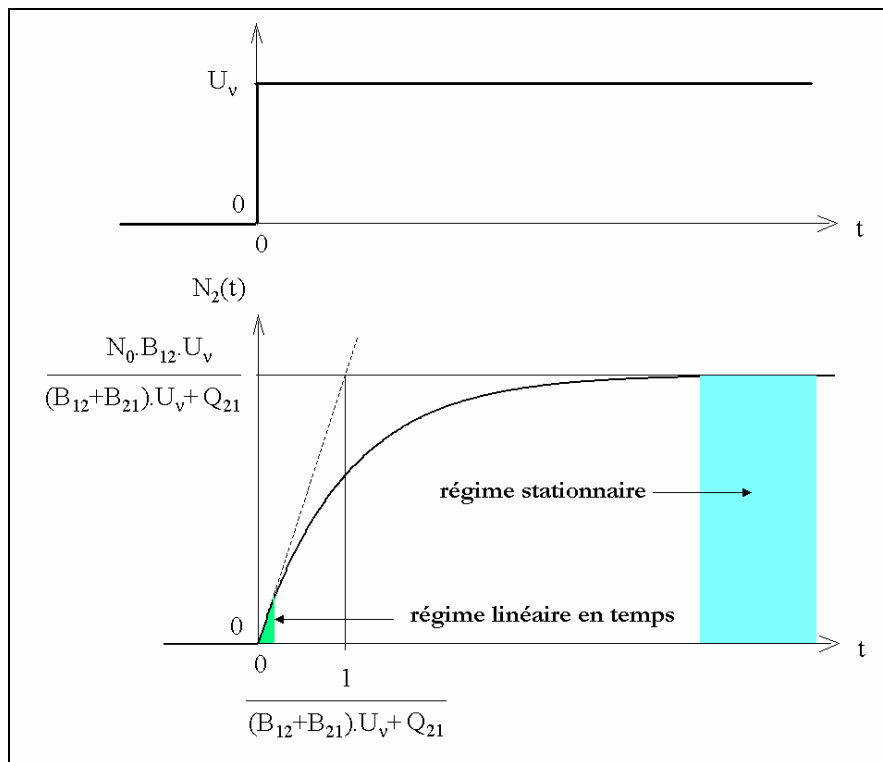
$$N_2(t) = \frac{N_0 B_{12} U_v}{(B_{12} + B_{21}) \cdot U_v + Q_{21}} \left[ 1 - e^{-[(B_{12} + B_{21}) \cdot U_v + Q_{21}] t} \right] \quad (\text{Eq. 29})$$

L'évolution temporelle de la population  $N_2(t)$  peut donc être décrite par le graphe de la Figure 11. Cette évolution est similaire à une charge de capacité.

Le temps caractéristique de pompage  $\tau_p$  est alors tel que :

$$\tau_p = \frac{1}{(B_{12} + B_{21}) \cdot U_v + Q_{21}} \quad (\text{Eq. 30})$$

Ce temps caractéristique  $\tau_p$  permet de distinguer deux régimes d'évolution temporelle de la population excitée  $N_2$  : les régimes de fluorescence linéaire et stationnaire, selon la durée  $\Delta t_{\text{laser}}$  de l'impulsion laser.

Figure 11 : Evolution temporelle de la population  $N_2(t)$ .

### Le régime linéaire en temps :

Si la durée  $\Delta t_{\text{laser}}$  de l'impulsion laser qui induit la fluorescence est inférieure à  $\tau_p$ , l'équation (Eq. 29) s'écrit de la manière suivante :

$$\forall t \in [0, \Delta t_{\text{laser}}], N_2(t) = (N_0 B_{12} U_v) \cdot t \quad (\text{Eq. 31})$$

On se trouve alors en régime temporellement linéaire d'excitation. Au cours de l'impulsion, la population excitée  $N_2$  croît linéairement en fonction du temps et de la concentration totale  $N_0$  des molécules. Le maximum de fluorescence  $\left( \Phi(t) = A_{21} \cdot V \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot N_0 \cdot B_{12} \cdot U_v \cdot \Delta t_{\text{laser}} \right)$  dépend alors uniquement de la concentration de l'espèce sondée et de la durée de l'impulsion sans être affecté par le taux de quenching  $Q_{21}$  (Stepowski [1979]). Ce régime, bien qu'indépendant du quenching, ne possède que des domaines d'application restreints, car les signaux de fluorescence sont très faibles. Un exemple d'application de ce régime est la mesure du taux de quenching (Stepowski [1981]). En effet, après la date  $\Delta t_{\text{laser}}$  où cesse brusquement l'excitation, par application

de l'équation (Eq. 27) où  $U_v = 0$ , on observe à partir de la valeur maximale une décroissance exponentielle de  $N_2(t)$  et de  $\Phi(t)$  avec la constante de temps  $1/Q_{21}$ .

Le régime stationnaire :

Si la durée  $\Delta t_{\text{laser}}$  de l'impulsion laser est très supérieure à  $\tau_p$ , la population excitée  $N_2$  atteint un état stationnaire pendant l'excitation  $\left(\frac{dN_2(t)}{dt} = 0\right)$ . L'équation (Eq. 29) devient alors :

$$N_2(t) = \frac{N_0 \cdot B_{12} \cdot U_v}{(B_{12} + B_{21}) \cdot U_v + Q_{21}} \quad (\text{Eq. 32})$$

Le régime quasi-stationnaire :

Si maintenant l'excitation laser  $U_v(t)$  n'est pas une simple fonction rectangle mais si ses variations relatives sont toujours plus lentes que l'inverse du temps de pompage  $\left(\frac{1}{U_v} \cdot \frac{\partial U_v}{\partial t} \ll \frac{1}{\tau_p}\right)$ , on atteint un régime d'état quasi-stationnaire à chaque instant de l'excitation et la population excitée s'écrit :

$$N_2(t) = \frac{N_0 \cdot B_{12} \cdot U_v(t)}{(B_{12} + B_{21}) \cdot U_v(t) + Q_{21}} \quad (\text{Eq. 33})$$

On remarque que le signal de fluorescence est proportionnel à la concentration de l'espèce.

On peut néanmoins distinguer deux cas selon cette fois la densité spectrale d'énergie de l'excitation laser, le régime d'excitation linéaire et le régime d'excitation saturée :

- Si la densité spectrale d'énergie apportée  $U_v$  est faible par rapport à un niveau seuil  $\left(U_v \ll \frac{Q_{21}}{B_{12} + B_{21}}\right)$ , la population excitée  $N_2$  (et donc la fluorescence émise) est proportionnelle à l'intensité du laser et à la population initiale  $N_0$  :

$$N_2 = \frac{N_0 B_{12} U_v}{Q_{21}} \quad (\text{Eq. 34})$$

Ce régime d'excitation complique les mesures quantitatives car il est nécessaire de connaître le taux de quenching, qui est sensible à la pression, à la température et la composition du milieu dans lequel est effectuée la mesure. L'espèce la plus efficace pour le quenching dans la majorité des milieux réactifs est l'oxygène  $O_2$ . Mais toutes les autres espèces participent au quenching, ce qui induit des complications pour quantifier le signal en terme de concentration.

- Si la densité spectrale d'énergie  $U_v$  est très supérieure à ce niveau seuil  $\left( U_v \gg \frac{Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \right)$ , un régime de saturation est atteint :

$$N_2 = \frac{N_0 B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \quad (\text{Eq. 35})$$

La population  $N_2$  du niveau excité ne dépend alors ni du taux de quenching  $Q_{21}$  ni de la densité spectrale d'énergie du laser  $U_v$ , pourvu que celle-ci soit assez importante pour induire une fluorescence saturée (Cottureau [1986], Desgroux [1991]). Ce régime de fluorescence saturée est néanmoins très difficile – voire impossible – à obtenir pleinement et soulève en pratique d'autres problèmes (énergie laser, homogénéité spatiale et temporelle du régime saturé,...).

Dans le cas le plus fréquent où l'impulsion excitatrice est plus longue que le temps de pompage  $\tau_p$  et où le taux d'excitation  $B_{12}U_v$  est inférieur à  $1/\tau_p$ , la relation (Eq. 34) montre que l'intensité du signal de fluorescence dépend du taux de quenching du niveau 2 ( $Q_{21}$ ). Dans le cas des colorants liquides, le facteur de quenching a le plus souvent une valeur constante tant que le solvant reste majoritairement le seul partenaire de collision.

### **3.3. La fluorescence d'un colorant**

Dans le cas d'un laser à colorant le milieu actif est constitué d'une cuve contenant du colorant excité par un laser de pompe. L'utilisation d'un colorant permet une assez grande souplesse pour l'obtention d'une longueur d'onde donnée.

En effet, les molécules de colorant dissoutes dans un solvant (par exemple méthanol ou éthanol) possèdent un nombre important de niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels (Werquin [2001]). Ceux-ci sont élargis par interaction avec les molécules du solvant de façon à former un « continuum » d'états d'énergie fortement couplés. Le schéma énergétique représentatif d'une molécule de colorant est illustré sur la Figure 12.

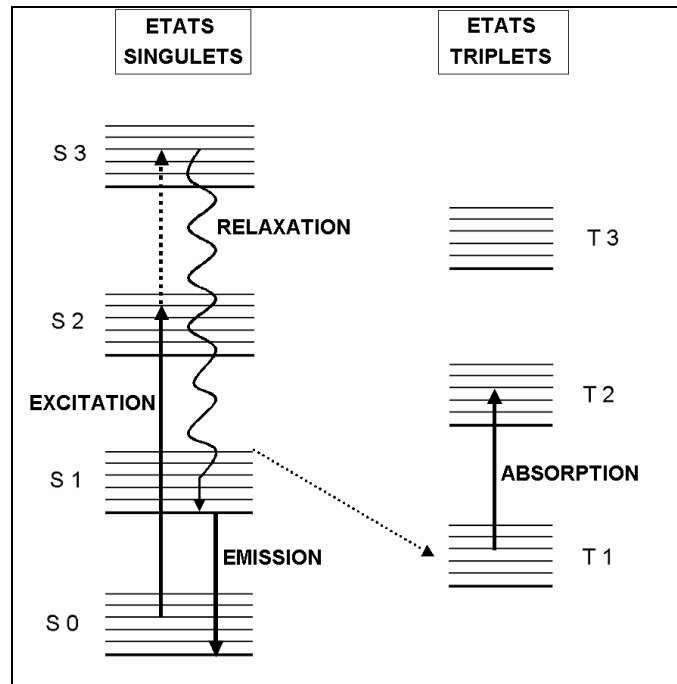


Figure 12 : Schéma des niveaux rovibrationnels dans les états électroniques d'une molécule de colorant.

Quand le laser de pompe traverse le milieu actif, les molécules de colorant sur leur niveau fondamental  $S_0$  sont excitées vers des états à plus haute énergie ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ). Très rapidement (temps caractéristiques de l'ordre de  $10^{-11}$ s), les relaxations non radiatives parmi les différents niveaux d'énergie vident les états avec une courte durée de vie, laissant un seul état excité ( $S_1$ ). Ensuite, les molécules retournent à l'état fondamental  $S_0$  par émission spontanée radiative de photon (phénomène de fluorescence). Cette voie de relaxation est en compétition avec des processus de transfert interne vers les états triplets de la même molécule. Les transitions de l'état singulet  $S_1$  vers l'état triplet  $T_1$  sont possibles et celles de  $T_1$  vers  $S_0$  sont lentes. Ainsi le niveau  $T_1$  peut très vite se peupler, et la transition de  $T_1$  vers  $T_2$  devient alors très probable. Ce phénomène peut entraîner de fortes réabsorptions de la lumière de  $T_1$  vers  $T_2$ . Heureusement, ces derniers transferts internes sont assez peu probables (temps caractéristiques largement

supérieurs au temps de transfert au sein de  $S_1$ ). Ces états triplets fortement absorbants pourraient dans le cas contraire devenir une source de destruction du colorant par photolyse.

La lumière de fluorescence issue du milieu actif est alors émise dans toutes les directions. Si la cuve contenant le colorant est insérée entre deux miroirs, une partie de la lumière de fluorescence est renvoyée vers le colorant de la cuve qui est maintenue dans un état excité par l'action du laser de pompe. Les photons renvoyés dans le milieu actif, le long de la direction privilégiée, génèrent d'autres photons identiques par émission stimulée. Si le pompage est tel que le gain optique (le facteur d'amplification des photons) du colorant dépasse les pertes de la cavité, l'émission laser colorant se déclenche. Ceci signifie que, pour la transition considérée, la population de l'état excité est supérieure à celle de l'état fondamental : il y a inversion de population. En réalité, l'inversion globale de population entre les états  $S_1$  et  $S_0$  n'est jamais atteinte, mais durant le pompage il y a plus de molécules de colorant sur le bas de  $S_1$  que sur le haut de  $S_2$ ; ainsi, pour ces transitions entre le bas de  $S_1$  et le haut de  $S_2$  – transitions décalées vers le rouge par rapport à l'excitation – il y aura une inversion de population et la possibilité d'un effet laser. La fluorescence peut être facilement sélectionnée par un filtre passe-haut rejetant le rayonnement d'excitation. L'intensité de fluorescence est alors directement proportionnelle à la concentration en colorant dans la mesure où le quenching est principalement piloté par les molécules de solvant (i.e. constante déterminée par l'efficacité collisionnelle du solvant). Si la concentration en colorant devient importante, les collisions entre molécules de colorant excitées et non-excitées ne sont plus négligeables devant les collisions entre molécules de colorant excitées et molécules de solvant. Alors, selon la loi de Perrin, le rendement de fluorescence décroît alors avec la concentration en colorant  $C$  (Bazile [1994]) :

$$\rho(C) = \rho_0 e^{-\frac{C}{C^*}} \quad (\text{Eq. 36})$$

Dans nos conditions expérimentales, la concentration en colorant est faible ( $\approx 0,01 \text{ g.l}^{-1}$ ). Le quenching est donc assimilé à une constante et le signal de fluorescence est alors proportionnel à la concentration du colorant dans le solvant. Comme cette concentration est constante, l'intensité locale de la fluorescence est directement proportionnelle au volume local de liquide excité par le laser de pompe.

### 3.4. Le mélange de fréquences

Dans les sous-paragraphe précédents, nous avons essentiellement utilisé le caractère corpusculaire de la lumière avec les photons et leur énergie associée. Mais la lumière possède également un caractère ondulatoire qui va être mis à profit pour expliquer le phénomène de mélange de fréquences. En effet, certaines longueurs d'onde d'excitation dans l'U.V. peuvent difficilement être obtenues par pompage direct d'un colorant (cette difficulté dans l'U.V. est due à la relation (Eq. 14) entre  $B_{ij}$  et  $A_{ij}$  qui est en  $v^{-3}$ ). Il est alors nécessaire de mélanger deux fréquences pour obtenir celle souhaitée.

Les champs électrique et magnétique décrits par les équations de Maxwell sont la base de tous les modes connus des radiations électromagnétiques de la lumière. La lumière peut ainsi être décrite comme une onde  $\vec{E} = E \cdot \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$ , où  $\omega$  est la pulsation et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde tel que  $k = \frac{\omega}{V}$ .

Le moment dipolaire associé vaut  $P = \epsilon_0 \cdot [\chi_1 \cdot E + \chi_2 \cdot EE + \chi_3 \cdot EEE + \dots]$  avec  $E = E_0 \cdot \cos(\omega_0 t)$  et  $\chi_i$  susceptibilité d'ordre  $i$  traduisant le nombre de photons impliqués dans le mécanisme élémentaire étudié (Stepowski, Eckbreth [1988]). Ici, nous cherchons à mélanger deux champs  $E_1$  et  $E_2$  de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . Ceux-ci arrivent en phase de façon quasi-colinéaire dans un cristal et de telle façon que les champs se croisent au centre. A la traversée du cristal, les deux champs interagissent. Ils induisent un moment dipolaire tel que la polarisation non linéaire du second ordre s'écrit  $P^{(2)} = \epsilon_0 \cdot \chi_2 \cdot E^2$  avec :

$$E^2 = E_1 \cos^2 \omega_1 t + E_2 \cos^2 \omega_2 t + E_1 E_2 \cos(\omega_1 + \omega_2)t + E_1 E_2 \cos(\omega_1 - \omega_2)t \quad (\text{Eq. 37})$$

Ainsi, outre la sortie des deux faisceaux incidents de fréquence  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , nous observons la génération d'un nouveau faisceau de fréquence  $\omega_1 + \omega_2$  (Figure 13). Ainsi, le faisceau mélangé résulte des termes non-linéaires de 2<sup>o</sup> ordre du moment dipolaire induit. A chaque point de l'espace est donc généré un faisceau de fréquence  $\omega_1 + \omega_2$ . A cause de la dispersion dans le cristal, non seulement les directions de propagation des faisceaux incidents et généré sont différentes mais aussi les indices de réfraction. Ils vont donc se propager à différentes vitesses dans le cristal. Ainsi, un faisceau généré en un point  $x$  et un faisceau généré en un point  $x+dx$  ne seront pas en accord de phase et des interférences destructives vont se produire. La longueur à partir de laquelle les ondes vont interférer de façon destructive est appelée longueur de cohérence et elle

est de l'ordre d'une dizaine de micromètres dans la plupart des cristaux. Le mélange ne devient donc effectif que sur 10 microns et le rendement est très faible. Pour pallier ce problème, on utilise des cristaux biréfringents qui permettent des longueurs de cohérence de l'ordre de quelques centimètres. Leur particularité repose sur le fait que la vitesse de propagation de l'onde dépend de la polarisation de celle-ci : le cristal possède un indice « ordinaire » et un indice « extraordinaire » selon deux axes perpendiculaires. Ainsi, il est nécessaire d'effectuer un accord de phase (ou « phase matching » en anglais) entre les deux faisceaux en changeant l'orientation du cristal de telle sorte que les faisceaux incidents et généré se propagent à la même longueur d'onde. On peut obtenir alors des efficacités de conversion de l'ordre de 20%.

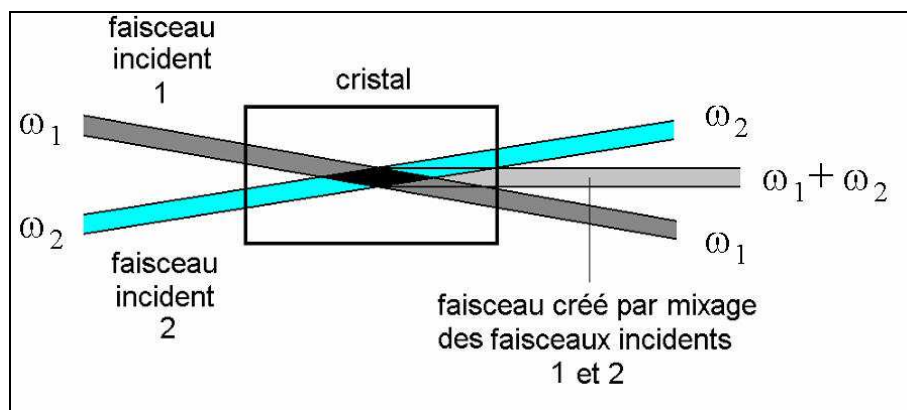


Figure 13 : Processus schématique de mélange de deux faisceaux incidents dans un cristal

#### **4. La “Two-Line Atomic Fluorescence” (T.L.A.F.)**

De nombreux auteurs ont étudiés des méthodes spectroscopiques permettant de mesurer la température dans les milieux réactifs. Citons par exemple les travaux de Zhao [1998], Kaminski [1998], Alden [1983], programme européen ZODIAC [1997]. Pour ce qui concerne la fluorescence induite par laser sur un atome, une revue des stratégies d'excitation et de collection possibles est présentée par Alkemade et Zizak (Alkemade [1970], Zizak [1984]). Nous allons utiliser dans ces travaux une des techniques présentée par Zizak. Elle présente le double avantage de ne pas dépendre du coefficient de quenching collisionnel et de détecter des fluorescences non-résonantes. La température du milieu est mesurée par l'intermédiaire d'un traceur atomique choisi pour présenter deux raies de résonance avec un écart énergétique entre les niveaux inférieurs donnant une bonne sensibilité.



### 4.1. Principe de la méthode

Cette technique non intrusive (bien qu'elle demande l'introduction d'un traceur atomique) et potentiellement instantanée repose sur le principe de la L.I.F. en régime d'excitation linéaire et quasi-stationnaire expliquée dans le paragraphe précédent. Néanmoins, un modèle à trois niveaux est ici nécessaire pour schématiser cette méthode (Figure 14 : schéma où l'émission stimulée est donc négligeable). En effet, il s'agit de sonder successivement deux niveaux électroniques 1 et 2 par excitation vers le même niveau 3 d'énergie supérieure. Le rapport des intensités de fluorescence permet de remonter au rapport des populations, car le terme de quenching caractéristique du niveau supérieur commun (on le note  $Q_3 = Q_{32} + Q_{31}$ ) disparaît dans le ratio. Ce rapport des populations  $N_2/N_1$  permet de remonter à la température du milieu par la distribution d'équilibre de Boltzmann (cf. Eq.18, p.37) (Eckbreth [1988]). Par ailleurs, afin de rendre la technique insensible aux rayonnements parasites issus des diffusions élastiques du laser par les parois ou des particules, la fluorescence est à chaque fois détectée selon une transition radiative différente de celle de l'excitation.

Une première excitation laser accordée sur la transition 1-3 (longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{13}$ ) amène les atomes au niveau 3. Parmi les deux relaxations radiatives des atomes ainsi excités sur le niveau 3, un filtrage spectral sélectionne la fluorescence émise selon  $A_{32}$  (longueur d'onde d'émission  $\lambda_{23}$ ).

Quelques dizaines de nanosecondes plus tard (délai assez long pour assurer la relaxation des espèces et assez court pour considérer le milieu comme macroscopiquement figé), une deuxième excitation accordée sur la transition 2-3 (longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{23}$ ) amène les atomes sur ce même niveau 3. Parmi les deux relaxations radiatives des atomes ainsi excités sur le niveau 3, un filtrage spectral sélectionne la fluorescence émise selon  $A_{31}$  (longueur d'onde d'émission  $\lambda_{13}$ ). Le rapport entre les intensités de ces deux fluorescences successives  $F_{31}/F_{32}$  est proportionnel au rapport des populations  $N_2/N_1$ , lequel dépend de la température du milieu selon la distribution de Boltzmann, avec un coefficient qui sera déterminé par une mesure dans un milieu de référence.

## 4.2. Analyse détaillée

Dans le cadre de cette étude, on considère que l'on se place dans le régime linéaire d'excitation. De plus, la probabilité de quenching est bien plus importante que la probabilité d'émission spontanée, i.e.  $A_{3j} \ll Q_3$  ( $j=1$  ou  $2$ ) (cf. Figure 8).

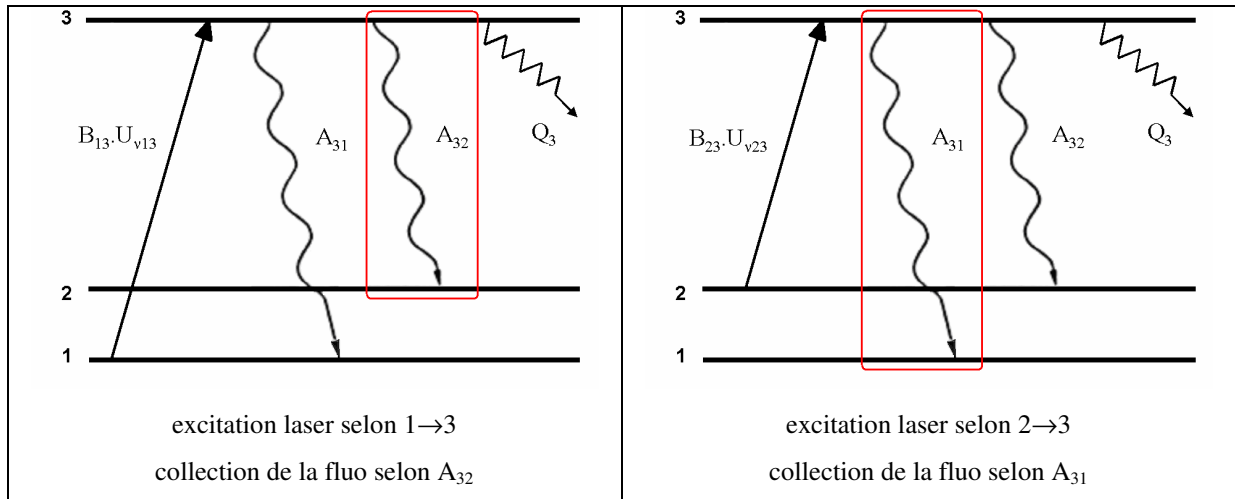


Figure 14 : Schéma des excitations et fluorescences collectées pour la méthode T.L.A.F.

(ici, dans les deux cas,  $Q_3 = Q_{32} + Q_{31}$ )

Ainsi, à la suite de l'excitation par la transition  $1 \rightarrow 3$ , l'évolution de la population  $N_3$  du niveau énergétique 3 en nombre de molécules par unité de volume est décrite par l'équation :

$$\frac{dN_3}{dt} = N_1 B_{13} U_{v13} - N_3 Q_3 \quad (\text{Eq. 38})$$

En régime stationnaire, la population du niveau 3 s'écrit :

$$N_3 = N_1 \cdot \frac{B_{13} U_{v13}}{Q_3} \quad (\text{Eq. 39})$$

Par ailleurs, le nombre de photons par unités de volume  $n_{32}$  associé à l'émission de fluorescence  $2 \leftarrow 3$  suit la loi :

$$\frac{dn_{32}}{dt} = N_3 A_{32} \text{ (en m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (\text{Eq. 40})$$

où chaque photon transporte l'énergie  $h \cdot \nu_{32}$ .

Le taux de production de photons de fluorescence  $\frac{dn_{32}}{dt}$  émis par unité de volume et par unité de temps lors de la désexcitation de l'état 3 vers l'état 2 s'écrit alors :

$$\frac{dn_{32}}{dt} = N_1 \cdot B_{13} \cdot A_{32} \cdot \frac{U_{\nu_{13}}}{Q_3} \text{ (en m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (\text{Eq. 41})$$

La puissance de la fluorescence  $F_{32}$  émise de l'état 3 vers l'état 2 par unité de volume s'obtient en multipliant l'équation ci-dessus par  $h\nu_{23}$  :

$$F_{32} = N_1 \cdot B_{13} \cdot A_{32} \cdot h\nu_{23} \cdot \frac{U_{\nu_{13}}}{Q_3} \text{ (en W} \cdot \text{m}^{-3}\text{)} \quad (\text{Eq. 42})$$

En utilisant les relations (Eq. 13) et (Eq. 14) entre  $B_{13}$ ,  $B_{31}$  et  $A_{31}$ , on obtient :

$$F_{32} = \frac{g_3}{g_1} \cdot N_1 \cdot \frac{c^3 \cdot \nu_{23}}{8\pi \cdot \nu_{13}^3} \cdot A_{31} A_{32} \cdot \frac{U_{\nu_{13}}}{Q_3} \quad (\text{Eq. 43})$$

Dans les faits, la puissance de la fluorescence émise  $F_{32}$  ne peut être collectée sur la totalité des  $4\pi$  stéradian. Seule une fraction est collectée via un angle solide limité. Finalement, le niveau du signal de fluorescence  $f_{32}$  ainsi détecté s'exprime par :

$$f_{32} = \frac{g_3}{g_1} \cdot N_1 \cdot \frac{c^3 \cdot \nu_{23}}{8\pi \cdot \nu_{13}^3} \cdot A_{31} A_{32} \cdot \frac{U_{\nu_{13}}}{Q_3} a_{32} \quad (\text{Eq. 44})$$

où  $a_{32}$  est la sensibilité globale du système de détection pour la fréquence  $\nu_{23}$  considérée.

En effectuant le même raisonnement et des calculs similaires pour la seconde excitation laser suivant la transition 2→3, le niveau de signal de fluorescence  $f_{31}$  détecté s'écrit :

$$f_{31} = \frac{g_3}{g_2} \cdot N_2 \cdot \frac{c^3 \cdot \nu_{13}}{8\pi \cdot \nu_{23}^3} \cdot A_{32} A_{31} \cdot \frac{U_{\nu 23}}{Q_3} a_{31} \quad (\text{Eq. 45})$$

où  $a_{31}$  est la sensibilité globale du système de détection pour la fréquence  $\nu_{13}$  considérée

Le rapport entre les deux signaux de fluorescence  $f_{31}$  et  $f_{32}$  détectés s'écrit à l'aide des équations (Eq. 44) et (Eq. 45) sous la forme :

$$\frac{f_{31}}{f_{32}} = \frac{g_1}{g_2} \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{\nu_{13}^4}{\nu_{23}^4} \cdot \frac{U_{\nu 23}}{U_{\nu 13}} \cdot \frac{a_{31}}{a_{32}} \quad (\text{Eq. 46})$$

Si l'on considère que l'espèce excitée est en équilibre thermodynamique avec son milieu et qu'elle n'est pas notablement perturbée par le pompage laser, la répartition de population entre les niveaux d'énergie 1 et 2 en fonction de la température T est donnée par la relation de Boltzmann (cf. paragraphe II.2.1.2) :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 47})$$

où  $\Delta E_{21} = h \cdot \nu_{21}$  est la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 2

$k$  est la constante de Boltzmann

et  $T$  est la température électronique, vibrationnelle ou rotationnelle de l'espèce, selon les niveaux d'énergie considérés (dans le cas présent d'une espèce atomique, T est la température électronique)

Finalement, le rapport R entre les deux signaux de fluorescence  $f_{31}$  et  $f_{32}$  détectés s'écrit :

$$R = \left(\frac{f_{31}}{f_{32}}\right) = \left(\frac{\lambda_{23}}{\lambda_{13}}\right)^4 \cdot \frac{U_{\nu 23}}{U_{\nu 13}} \cdot \frac{a_{31}}{a_{32}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 48})$$

Il est à noter l'indépendance de la relation (Eq. 48) vis à vis des phénomènes de quenching, qui sont souvent difficiles à quantifier.

Cette relation entre le rapport  $R$  des signaux de fluorescence détectés et la température du milieu suppose que l'absorption du faisceau laser par le milieu reste faible, de même que le piégeage par auto-absorption de la fluorescence émise (cette hypothèse est discutée au Chapitre IV).

### 4.3. Etalonnage en température

Pour effectuer des mesures quantitatives précises de température, il reste à déterminer le facteur pré-exponentiel de l'expression (Eq. 48). Cet étalonnage est réalisé en utilisant une flamme de référence dont on connaît la température  $T_{\text{ref}}$ , placée au centre du même montage optique. On mesure le rapport des puissances de fluorescence récoltées  $R_{\text{ref}} = \left( \frac{f_{31}}{f_{32}} \right)_{\text{ref}}$  qui s'écrit alors :

$$R_{\text{ref}} = \left( \frac{\lambda_{23}}{\lambda_{13}} \right)^4 \cdot \frac{U_{v23}}{U_{v13}} \cdot \frac{a_{31}}{a_{32}} \cdot \exp\left( -\frac{\Delta E_{21}}{kT_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{Eq. 49})$$

En reportant cette relation (Eq. 49) dans l'expression générale (Eq. 48) du rapport  $R = \left( \frac{f_{31}}{f_{32}} \right)$  des puissances de fluorescence récoltées dans un milieu de température  $T$  que l'on souhaite déterminer, il vient :

$$\exp\left( -\frac{\Delta E_{21}}{kT} \right) = \frac{R}{R_{\text{ref}}} \cdot \exp\left( -\frac{\Delta E_{21}}{kT_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{Eq. 50})$$

Finalement, on obtient une expression de la température  $T$  dans un milieu quelconque fonction uniquement du rapport des puissances de fluorescence mesurées  $R$ , du même rapport  $R_{\text{ref}}$  mesuré dans un milieu de référence de température  $T_{\text{ref}}$ , et de la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 2 :

$$T = \frac{1}{\frac{1}{T_{\text{ref}}} + \frac{k}{\Delta E_{21}} \cdot \ln\left( \frac{R_{\text{ref}}}{R} \right)} \quad (\text{Eq. 51})$$

La relation de l'équation (Eq. 51) suppose les hypothèses suivantes :

- L'émission stimulée  $N_3 \cdot B_{31} \cdot U_{v13}$  (ou  $N_3 \cdot B_{32} \cdot U_{v23}$ ) est négligeable devant  $N_3 \cdot Q_3$ , i.e.  $U_{v13} \ll \frac{Q_3}{B_{13}}$  et  $U_{v23} \ll \frac{Q_3}{B_{23}}$  ; si cela est réalisé,  $N_1(t) \approx N_1(t_0)$  et  $N_2(t) \approx N_2(t_0)$  i.e.  $\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right)$ .
- Localement, la valeur de  $U_v$  est pratiquement égale à sa valeur initiale (absorption relativement négligeable du laser).
- La fluorescence émise n'est pratiquement pas auto-absorbée (effet de trapping) entre son émission et sa détection.

## **5. La chimiluminescence du dioxyde de bore $BO_2^*$**

Comme nous l'avons vu au chapitre I (section 2.1 – p.13), la voie de formation de NO par le mécanisme thermique est gouvernée par la réaction initiatrice  $N_2 + O \rightarrow NO + N$  dont la vitesse croit fortement avec la température. L'expression de la vitesse de formation de NO sera décrite en détails dans la section 5.3 du présent chapitre. Elle montre que la formation de NO est gouvernée par la présence conjointe d'oxygène atomique et d'une température élevée. Il se trouve que la lumière verte émise quand une flamme estensemencée avec un sel de bore vient de la relaxation radiative du dioxyde de bore qui est chimiquement créé sur son état excité par la réaction  $BO + O \rightarrow BO_2^*$ . Comme la vitesse de cette réaction croit elle aussi fortement avec la température (section 5.2 de ce chapitre), la chimiluminescence de  $BO_2^*$  devrait réaliser une simulation expérimentale de la vitesse de formation de NO.

### **5.1. Généralités sur le phénomène de chimiluminescence**

La chimiluminescence est le phénomène par lequel certaines molécules, portées à un état excité via une réaction chimique, retournent sur leur état fondamental en restituant une partie de l'énergie en excès sous forme d'émission de lumière.

Considérons une réaction faisant intervenir les réactifs  $R_1$  et  $R_2$ . Elles réagissent ensemble pour former le produit Prod (cf. Figure 15). Ce dernier est créé chimiquement soit sur son état fondamental  $E_0$  au taux  $K$ , soit sur un état excité  $E^*$  au taux  $K^*$ , généralement très inférieur au taux  $K$  (mais très supérieur au taux d'agitation thermique de Prod via  $Q_{12}$ ). Les molécules excitées

$\text{Prod}^*$  relaxent très rapidement vers leur état fondamental essentiellement par quenching collisionnel au taux  $Q$ , et aussi par émission spontanée. Néanmoins, le processus compétitif minoritaire de relaxation radiative, dit de chimiluminescence au taux  $A$ , permet la détection des espèces excitées.

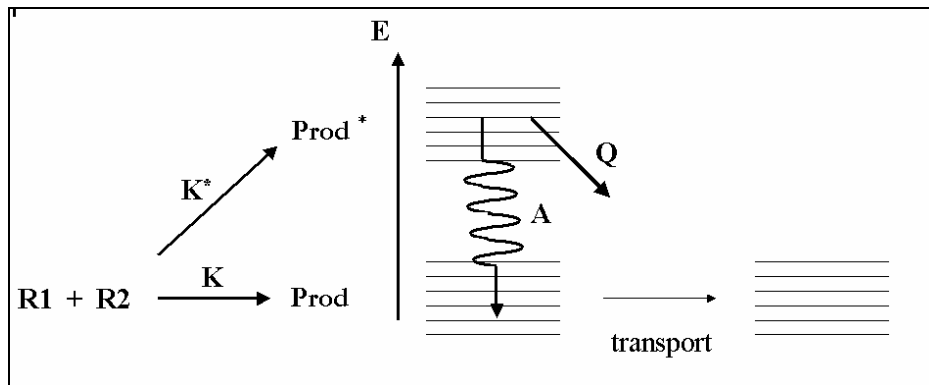


Figure 15 : Représentation schématique du phénomène de chimiluminescence

Soit  $n$  le nombre de photons émis par la relaxation radiative des molécules chimiquement créées sur un état excité. La puissance de chimiluminescence émise par unité de volume et par unité de temps  $P_{\text{ch.lum.}} = h\nu \cdot \frac{d(n)}{dt}$  se met sous la forme suivante :

$$P_{\text{ch.lum.}} = h\nu \cdot A \cdot [\text{Prod}^*] \quad (\text{Eq. 52})$$

où  $\nu$  est la fréquence optique de la transition radiative

$[\text{Prod}^*]$  est le nombre de molécules localement créées sous une forme excitée par unité de volume

L'évolution temporelle de la population  $[\text{Prod}^*]$  du niveau excité  $E^*$  s'écrit suivant l'équation de bilan suivante :

$$\frac{d[\text{Prod}^*]}{dt} = K^* \cdot [R_1] \cdot [R_2] - (A+Q) \cdot [\text{Prod}^*] \quad (\text{Eq. 53})$$

où  $[R_1]$  et  $[R_2]$  sont les concentrations des espèces  $R_1$  et  $R_2$ .

De façon générale, la fréquence  $Q$  de relaxation non radiative est très supérieure à la fréquence  $A$  de relaxation radiative. L'équation (Eq. 53) peut donc être approximée par :

$$\frac{d[\text{Prod}^*]}{dt} + Q \cdot [\text{Prod}^*](t) = K^* \cdot [R_1](t) \cdot [R_2](t) \quad (\text{Eq. 54})$$

La fréquence de quenching collisionnel ( $\approx 10^{10} \text{s}^{-1}$ ) étant largement supérieure à la fréquence de production chimique de l'espèce excitée et à la fréquence caractéristique d'un écoulement turbulent ( $\approx 10^5 \text{s}^{-1}$ ) (cf. Figure 16), un état quasi-stationnaire est atteint pour la concentration en produit excité selon la relation :

$$[\text{Prod}^*](t) = \frac{K^*}{Q} \cdot [R_1](t) \cdot [R_2](t) \quad (\text{Eq. 55})$$

Ici l'hypothèse de quasi-stationnarité qui a été faite revient seulement à négliger les variations temporelles relatives de  $K^* \cdot [R_1](t) \cdot [R_2](t)$  devant la fréquence  $Q$  des relaxations collisionnelles. Dans ce cas, l'expression (Eq.55) est la solution de l'équation différentielle linéaire du premier ordre avec second membre (Eq.54). Les ordres de grandeur des fréquences impliquées sont schématisés ci-dessous.

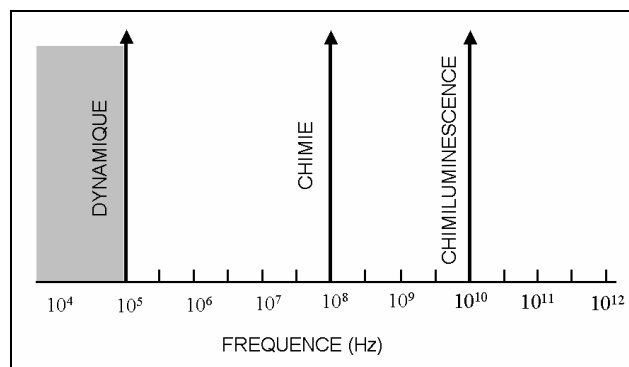


Figure 16 : Gammes des fréquences caractéristiques des flammes turbulentes

La puissance locale de la chimiluminescence émise s'obtient en utilisant la relation (Eq. 52) :

$$P_{\text{ch.lum.}}(t) = h\nu \cdot \frac{A \cdot K^*}{Q} \cdot [R_1](t) \cdot [R_2](t) \quad (\text{Eq. 56})$$

Ainsi, la puissance de chimiluminescence dépend directement du produit des concentrations des espèces réactives plutôt que de la concentration en produit [Prod].



Comme il a été décrit dans la partie II.2, les diagnostics basés sur le phénomène de L.I.F. excitent volontairement les molécules par faisceau laser sur un état excité pour collecter le rayonnement de fluorescence associé lors de la désexcitation des molécules. Ainsi, toutes les molécules dont une transition électronique est accordée avec le faisceau laser incident sont susceptibles de rayonner et d'apporter une information, à condition bien sûr d'être situées dans l'intersection formée par le faisceau laser incident et le dispositif optique de collection. En revanche, dans le phénomène de chimiluminescence, l'excitation nécessaire pour porter les molécules sur leur état excité est régie in situ par la chimie : c'est la chimie qui crée les molécules sur leur état excité. Cela induit des conséquences importantes :

- Une fois les molécules relaxées vers leur état fondamental, elles ne peuvent plus rayonner et apporter d'information. Or cette relaxation est très rapide (ordre de grandeur du taux de quenching :  $10^{10} \text{s}^{-1}$ ). Dans ces conditions, une molécule créée par la chimie sur son état excité n'a pas le temps d'être soumise à la dynamique de l'écoulement qu'elle relaxe vers son état fondamental pratiquement à l'endroit où elle a été créée. La chimiluminescence de  $P^*$  est donc directement indicatrice de la présence conjointe et active des espèces « parents »  $R_1$  et  $R_2$ , plutôt que de la présence du Produit. En cela, la chimiluminescence est un moyen d'observation très intéressant mais qui reste hélas difficilement quantifiable, car le facteur  $K^*/Q$  reste très mal connu, et il faut envisager aussi les nombreuses autres réactions élémentaires capables de générer l'espèce Produit sur un état excité.
- Par ailleurs, la chimie délivre l'espèce Produit excitée sur des sous-niveaux de vibration et de rotation de l'état électronique supérieur selon une distribution qui est gouvernée par la chimie de façon inconnue. Les transferts internes d'énergie de vibration et de rotation qui tendraient à rééquilibrer ces distributions selon la statistique de Boltzmann n'ont pas le temps d'intervenir, car le quenching électronique dépeuple globalement l'état excité avant qu'il ne puisse se « thermaliser ». Ainsi, les spectres de chimiluminescence ne permettent pas de déduire une température. C'est là un inconvénient de la chimiluminescence par rapport à l'absorption ou la fluorescence induite qui permettent par balayage spectral du rayonnement incident d'acquérir les distributions des populations sur l'état électronique fondamental de l'espèce ; même si là aussi la chimie délivre le produit selon une distribution biaisée au sein de l'état électronique fondamental, comme cet état n'est pas

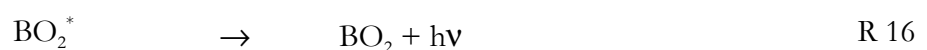
« quenché », il a tout le temps de se thermaliser par transfert d'énergie interne et d'atteindre la distribution de Boltzmann.

- Cette émission de chimiluminescence ne peut être contrôlée spatialement : seule la chimie régit le phénomène. Ainsi, à tout point de l'espace propice à la réaction, le phénomène de chimiluminescence intervient. L'expérimentateur ne bénéficie d'aucun levier de contrôle sur l'émission de rayonnement. Le système de collection induit alors nécessairement une intégration spatiale du signal et la résolution spatiale en est diminuée.

## 5.2. Application au dioxyde de bore $BO_2^*$

Les émissions dans le domaine spectral du vert des systèmes contenant du bore et de l'oxygène sont connues depuis longtemps. Mais ce n'est qu'en 1959 que ces émissions ont pu être attribuées à la chimiluminescence du dioxyde de bore excité  $BO_2^*$  (Kaskan [1959], Kaskan [1961]). Celle-ci a été mise en évidence par des analyses spectroscopiques en absorption et en émission de la phase gazeuse en équilibre avec du  $B_2O_3(l)$ . Le spectre d'absorption du  $BO_2^*$  a été étudié en détails par J.W.C. Johns (Johns [1961]). Le  $BO_2^*$  créé sous sa forme excitée relaxe en émettant un rayonnement de chimiluminescence à des longueurs d'onde caractéristiques. Les principales longueurs d'onde d'émission sont situées dans les bandes du système  $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ . De nombreux travaux sur des composés du bore ont montré le fort potentiel énergétique de certaines de ces espèces qui sont à présent utilisées dans les systèmes de propulsion de type fusée ou missile (en particulier, la réaction de l'atome de bore avec l'oxygène est très exothermique, Pasternak [1992]). Dans nos travaux où l'écoulement estensemencé avec des traces d'un composé du bore, nous vérifierons donc que l'ajout de bore dans le milieu réactif ne perturbe pas notablement la chimie de l'écoulement (cf. Chapitre V).

Le monoxyde de bore BO réagit avec l'oxygène atomique O pour former du  $BO_2$ , sur son état fondamental (R 14) ou sur un état excité (R 15) au taux  $K_{R2}$  :



Les molécules de  $\text{BO}_2$  créée sous une forme excitée relaxent en émettant un rayonnement de chimiluminescence au taux  $A_{R16}$  (R 16), la désexcitation des molécules étant majoritairement effectuée par quenching collisionnel au taux  $Q$ .

La puissance de chimiluminescence émise lors de la désexcitation radiative du  $\text{BO}_2^*$  s'écrit  $P_{\text{ch.lum.}} = h\nu \cdot A_{R16} \cdot [\text{BO}_2^*]$  et se met sous la forme :

$$P_{\text{ch.lum.}} = h\nu \cdot \frac{A_{R16} \cdot K_{R15}}{Q} \cdot [\text{BO}] \cdot [\text{O}] \quad (\text{Eq. 57})$$

La constante de réaction  $K$  peut a priori être exprimée sous la forme d'Arrhenius :

$$K = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 58})$$

avec  $\alpha$  : facteur pré-exponentiel caractéristique de la réaction

$T$  : température du milieu

$E_a$  : énergie d'activation de la réaction considérée

Le facteur pré-exponentiel croît avec la fréquence de collision en  $T^{1/2}$  comme la vitesse d'agitation moléculaire.

L'énergie d'activation est parfois exprimée en terme de température d'activation  $T_a$  avec la convention  $T_a = E_a/k$  où  $k$  est la constante de Boltzmann.

Avec les équations (Eq. 57) et (Eq. 58), la puissance de chimiluminescence émise lors de la désexcitation radiative du  $\text{BO}_2^*$  s'écrit alors :

$$P_{\text{chim}} = h\nu \cdot \frac{A_{R16} \cdot \alpha}{Q} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \cdot [\text{BO}] \cdot [\text{O}] \quad (\text{Eq. 59})$$

### **Ordre de grandeur de l'énergie d'activation :**

Le concept d'énergie d'activation d'une réaction chimique élémentaire correspond à un seuil énergétique. Le facteur d'Arrhenius est la probabilité pour que la collision entre les deux molécules impliquées soit suffisamment énergétique pour donner lieu à la réaction considérée. Cette énergie minimale – ou barrière – est appelée énergie d'activation  $E_a$ . D'après la théorie de

Boltzmann la probabilité que l'énergie d'une particule soit comprise entre  $E$  et  $E+dE$  est proportionnelle à  $\exp(-E/kT)$  où  $T$  est la température du milieu. En intégrant cette distribution de  $E_a$  à l'infini pour satisfaire au niveau minimum  $E_a$  requis, et en normalisant, on obtient la probabilité  $\exp(-E_a/kT)$  ou facteur d'Arrhenius (il se trouve que l'expression de cette probabilité à une forme très similaire à celle de la distribution de Boltzmann...).

Pour obtenir un ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la réaction  $BO+O \rightarrow BO_2^*$  nous avons utilisé les données spectroscopiques fournies par Gilbert sur la chimiluminescence de  $BO_2^*$  dans diverses flammes (Handbook [1961], Gilbert [1960]). Parmi les données normalisées fournies ou réunies par Gilbert, nous avons utilisé les intensités émises à 547 nm dans trois flammes stœchiométriques différentes ( $H_2/\text{air}$ ,  $H_2/O_2$ ,  $C_2H_2/O_2$ ). Une fois normalisées par les largeurs de fente du spectromètre et par le taux d'ensemencement, les intensités  $I$  à comparer sont les suivantes (cf. Tableau 4) :

flamme	$I$	$T_{\text{adiabatique}}$	$\chi_{O_2}$
(1) $H_2/\text{air}$	22	2380 K	1/7
(2) $H_2/O_2$	400	3080 K	1/3
(3) $C_2H_2/O_2$	750	3431 K	5/7

Tableau 4 : Données des intensités de chimiluminescence de  $BO_2^*$  selon Gilbert, températures adiabatiques des flammes et  $\chi$  fraction molaire de  $O_2$

Pour obtenir seulement un ordre de grandeur de l'énergie d'activation, nous avons tout d'abord considéré l'influence du terme exponentiel seul dont on sait qu'il est prédominant.

En comparant les intensités normalisées des flammes (1) et (2) selon la loi :

$$I_1/I_2 = \exp(T_a/T_2 - T_a/T_1), \quad \text{on obtient : } T_a = 30000 \text{ K}$$

$$\text{Avec le ratio } I_1/I_3, \quad \text{on obtient : } T_a = 27000 \text{ K}$$

$$\text{Avec le ratio } I_2/I_3, \quad \text{on obtient : } T_a = 19000 \text{ K}$$

Cette première analyse très approximative que nous avons faite à partir des données regroupées par Gilbert indique que la température d'activation de la réaction est de l'ordre de 25000 K à 20% près.

Pour nous assurer que cet ordre de grandeur n'était pas trop bouleversé par l'influence de l'ensemble des termes pré-exponentiels, nous avons reconsidéré ces trois rapports d'intensités en

prenant en compte les concentrations des réactifs et le terme en  $\sqrt{T_{\text{adiabatique}}}$  associé à la fréquence des collisions. La concentration en BO a été prise en compte par un facteur  $T^{-1}$  en supposant que la fraction molaire de BO était la même dans les trois flammes. La concentration en oxygène atomique a été prise en compte par un facteur  $T^{-1}$  et par la fraction molaire d'oxygène atomique que nous avons estimée au premier ordre par un équilibre  $O+O \rightleftharpoons O_2$  (comme cela est parfois fait dans certains modèles) avec  $\chi_O \equiv \sqrt{\chi_{O_2}}$ .

Dans ces conditions l'intensité est donnée par :

$$I = T^{-3/2} \cdot \sqrt{\chi_{O_2}} \cdot \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right) \quad (\text{Eq. 60})$$

où nous avons pris  $\chi_{O_2} = 1/3$  pour la flamme (1)  $H_2/O_2$ ,  $\chi_{O_2} = 1/7$  pour la flamme (2)  $H_2/\text{air}$  et  $\chi_{O_2} = 5/7$  pour la flamme (3)  $C_2H_2/O_2$ .

Avec le ratio  $I_1/I_2$ , on obtient alors :  $T_a = 30000$  K

Avec le ratio  $I_1/I_3$ , on obtient alors :  $T_a = 25000$  K

Avec le ratio  $I_2/I_3$ , on obtient alors :  $T_a = 12000$  K

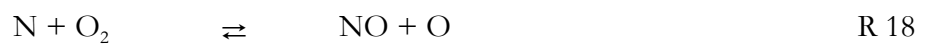
Ces derniers calculs montrent que l'ordre de grandeur reste valable, la prise en compte des termes de concentration n'ayant induit qu'une légère baisse. Par ailleurs, il serait illusoire de rechercher une précision supérieure car le terme de quenching collisionnel intervenant dans (Eq. 59) devrait lui aussi être pris en compte.

En définitive, on peut raisonnablement estimer une température d'activation de l'ordre de 25000 K à 50% près. A titre informatif, le niveau de cette barrière énergétique d'activation ( $E_a \approx 2,15\text{eV} = 210 \text{ kJ/mol}$ ) est du même ordre de grandeur que celui du  $BO_2^*$  excité sur son niveau  $A^2\Pi$  (2,314 eV). Finalement, la puissance de la chimiluminescence de  $BO_2^*$  s'écrit (à un facteur près) :

$$P_{\text{ch.lum.}} \propto [BO][O] \exp\left(-\frac{25000}{T}\right) \quad (\text{Eq. 61})$$

### 5.3. Similitude avec la vitesse de formation du NO thermique

L'intensité de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  peut être comparée à la vitesse de formation du NO thermique. En effet, le monoxyde de bore BO se comporte comme  $\text{N}_2$  dans le mécanisme de formation du NO thermique de Zeldovich, qui est prépondérant à hautes températures (en général pour  $T > 1850^\circ\text{C}$ ). Les équations de ce mécanisme sont les suivantes (Zeldovich [1947]):



L'approche commune pour une estimation de la vitesse de formation de NO thermique dans les prémélanges est de négliger les réactions inverses dans le mécanisme de Zeldovich, ce qui est possible étant donné les faibles concentrations en NO que l'on y rencontre.

Les réactions R 17 et R 19 impliquent les radicaux O et OH qui jouent un rôle très important également dans le mécanisme de combustion. En général, il faudrait donc coupler les réactions ci-dessus avec celle décrivant l'oxydation du fuel. Néanmoins, comme la vitesse de NO par la voie thermique est faible par rapport à la vitesse d'oxydation du combustible, il est souvent admis que les réactions de formation du NO thermique peuvent être découplées des réactions d'oxydation du combustible (cela n'implique pas que les espèces telles que O,  $\text{O}_2$ , OH aient atteint leur valeur d'équilibre).

Les constantes des réactions R 17, R 18 et R 19 ont été étudiées expérimentalement et numériquement. Elles sont donc à présent bien identifiées.

L'expression de la vitesse de formation de NO en fonction de la concentration en oxygène atomique (Barlow [1996], Peters [1978], Turns [1995]) est rappelée ci-dessous.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = K_{f1} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}] + K_{f2} \cdot [\text{N}] \cdot [\text{O}_2] + K_{f3} \cdot [\text{N}] \cdot [\text{OH}] \quad (\text{Eq. 62})$$

L'azote atomique N est créé par la réaction 1 entre l'azote de l'air et l'oxygène atomique. Il est ensuite supposé être quasi-instantanément consommé par les réactions R 18 et R 19. L'hypothèse de quasi-stationnarité de la concentration en azote atomique donne :

$$\frac{d[N]}{dt} \approx 0 = K_{f1}[N_2].[O] - (K_{f2}[N].[O_2] + K_{f3}[N].[OH]) \quad (\text{Eq. 63})$$

Alors :

$$K_{f2}[N].[O_2] + K_{f3}[N].[OH] = K_{f1}[N_2].[O] \quad (\text{Eq. 64})$$

Avec les équations (Eq. 63) et (Eq. 64), il vient l'expression simplifiée suivante :

$$\frac{d[NO]}{dt} \propto 2.[N_2].[O].\exp\left(-\frac{T_a}{T}\right) \quad (\text{Eq. 65})$$

avec  $T_a = 38370 \text{ K}$

De la même manière que pour la chimiluminescence du  $BO_2^*$ , la vitesse de formation du NO thermique (Eq. 65) est donc principalement conditionné par la conjonction locale d'oxygène atomique O et d'une température élevée puisque  $K_{f1}$  croît fortement avec la température (température d'activation voisine de 38400 K) (comparaison des équations (Eq. 61) et (Eq. 65)).

$$P_{\text{ch.lum.}} \propto [BO][O].\exp\left(-\frac{25000}{T}\right) \quad (\text{Eq.61})$$

$$\frac{d[NO]}{dt} \propto 2.[N_2].[O].\exp\left(-\frac{38400}{T}\right) \quad (\text{Eq.65})$$

Cependant cette méthode reste qualitative à cause du manque d'information sur le quenching et sur la concentration en BO. Néanmoins, elle apporte des indications intéressantes sur le champ de vitesse de formation du NO thermique,  $d[NO]/dt$ , dont les maxima ne coïncident pas forcément avec ceux de la concentration en NO.

### 5.4. Bibliographie sur cette méthode

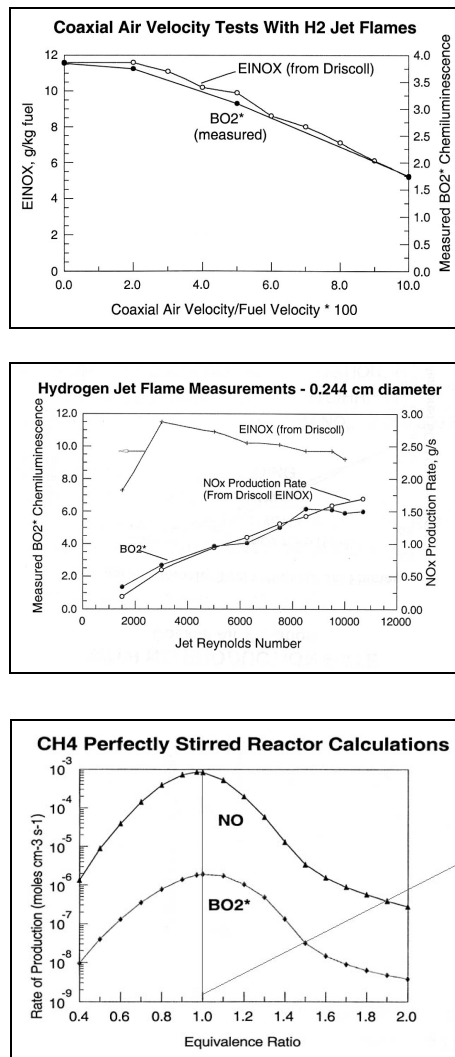


Figure 17 : Quelques résultats des travaux de l'Aerodyne Research sur la chimiluminescence du BO<sub>2</sub>\*

Des chercheurs américains de l'Aerodyne Research (Billerica, Massachusetts), Annen, Brown et Stickler, associés à des ingénieurs de Eclipse Combustion (Rockford, Illinois) ont communiqué lors d'une conférence au Nouveau Mexique en 2000. Ils ont présenté des résultats au sujet d'une étude sur le rapport entre la vitesse de formation du NO thermique et la chimiluminescence du BO<sub>2</sub>\* (Annen [2000]). A notre connaissance, ce sont les seuls résultats rapportés dans la littérature faisant état de la comparaison entre la chimiluminescence du BO<sub>2</sub>\* (mesures expérimentales) et la vitesse de formation du NO thermique (résultats de simulations numériques). Leurs expériences, menées sur des brûleurs de laboratoire et des brûleurs industriels, utilisent le di-hydrogène et le méthane comme combustibles. C'est une étude paramétrique étudiant la chimiluminescence totale du BO<sub>2</sub>\* vis à vis du cisaillement et du nombre de Reynolds dans le cas de la flamme de diffusion, et vis à vis de la richesse dans le cas de la flamme de prémélange.



On peut constater sur les graphes de la Figure 17 un bon accord entre la vitesse de formation de NO et l'intensité totale de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$ . Cette méthode a fait l'objet d'un dépôt de brevet (United States Patents 6251679).

Sous l'impulsion de K.D. Annen, ces travaux sont poursuivis à l'Université de Warwick dans le Coventry, Angleterre (Timmerman [2005]). Les recherches portent sur le couplage de la chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  et de la tomographie O.E.T. (en anglais, Optical Emission Tomography) sur le radical OH. Une analyse spectroscopique de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  a été effectuée mais les résultats publiés à l'heure de la rédaction de ce manuscrit restent de nature qualitative.

Dans ces deux travaux, c'est la dépendance de la chimiluminescence à la concentration locale en oxygène atomique qui est mise en avant mais jamais les notions importantes d'énergie d'activation et de dépendance en température n'y sont évoquées.

## **6. Synthèse**

L'étude et la détection des oxydes d'azote au sein de la chambre de combustion d'un moteur thermique doit permettre de limiter leur création à la source. Le NO thermique, créé principalement à haute température par la conjonction locale de présence d'oxygène et d'azote, est formé dans des conditions locales et instationnaires. Etant donné les hautes températures et fortes pressions rencontrées dans les moteurs à combustion interne, les diagnostics optiques semblent les mieux adaptés de nos jours à l'étude in situ non-intrusive de tels phénomènes.

Deux diagnostics optiques ont donc été étudiés dans ce chapitre de façon théorique : la T.L.A.F. (Two-Line Atomic Fluorescence) pour mesurer la température par L.I.F. ; la technique de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  pour localiser la formation du NO thermique. La T.L.A.F. permet la mesure instantanée bidimensionnelle de la température, avec étalonnage préalable de la chaîne de mesure. La technique de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  permet de cartographier le champ de vitesse de formation du NO thermique. Elle consiste à simuler expérimentalement in situ la réaction de l'oxygène atomique avec l'azote par la réaction chimiluminescente de l'oxygène atomique avec du monoxyde de bore, les deux réactions étant chimiquement et thermiquement semblables, avec dans les deux cas une forte accélération quand la température croît.

Ces diagnostics seront par la suite étudiés pour quantifier leur potentiel en vue de les appliquer dans un moteur transparent ou une Machine à Compression Rapide pour cartographier les champs d'intérêts.

<p style="text-align: center;"><b>Chapitre III :</b> <b>Description des dispositifs expérimentaux</b></p>
---

## **1. Introduction**

Le présent chapitre décrit les différents dispositifs expérimentaux mis en place, aussi bien pour la technique Two-Line Atomic Fluorescence que pour la technique de chimiluminescence du dioxyde de bore.

Les brûleurs utilisés dans ces études sont présentés. Ils permettent de stabiliser des flammes de prémélange et de diffusion, uni-dimensionnelle (« 1D ») ou bi-dimensionnelle (« 2D »). Les systèmes d'alimentation et de contrôle de la richesse sont décrits. Lesensemencements du milieu réactif, pour les deux diagnostics étudiés, sont discutés, ainsi que leur mise en œuvre pratique avec le système d'atomisation et le système de bullage. Les systèmes d'excitation laser sont ensuite décrits, le laser Nd :YAG de pompe et le laser à colorant accordable. Viennent ensuite la sélection spectrale du signal, c'est-à-dire les différents filtres utilisés pour la fluorescence induite par laser et la chimiluminescence, et la description des moyens de détection, le spectrographe-imageur pour les études spectroscopiques et le système d'imagerie. Pour finir, nous présentons la chaîne de mesure de température par thermocouple.

## **2. Les brûleurs de flamme de prémélange et de diffusion**

Tous les brûleurs utilisés dans cette étude fonctionnent à pression atmosphérique et température initiale ambiante.

## 2.1. Brûleur type McKenna

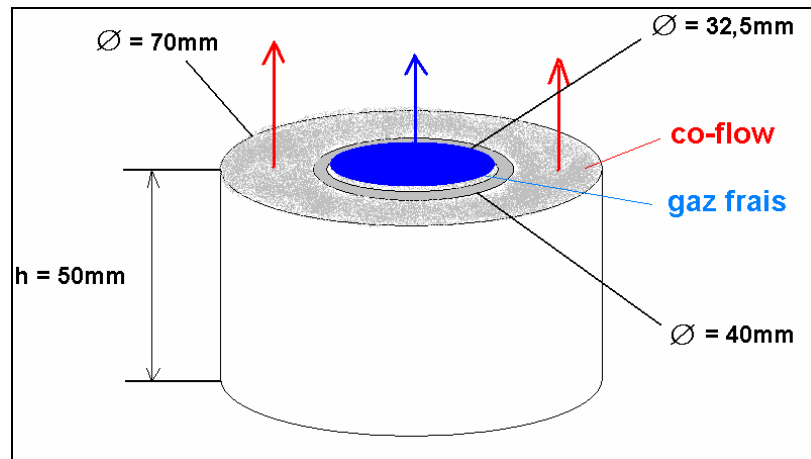


Figure 18 : Vue schématique du brûleur McKenna

(l'objet cylindrique placé sur la partie co-flow à droite du brûleur a une section de 1 mm)

Un brûleur type McKenna est utilisé pour stabiliser une flamme de prémélange laminaire 1D (Figure 18). Ce brûleur est composé de deux ensembles poreux circulaires concentriques ( $\varnothing_{\text{int}} = 32,5 \text{ mm}$  ;  $\varnothing_{\text{ext}} = 70 \text{ mm}$ ). Le combustible et le comburant préalablement prémélangés traversent le poreux central et la flamme se stabilise sur la surface plane intérieure grâce aux transferts thermiques à la paroi (zone de réaction en bleu sur la Figure 18). La hauteur de stabilisation de la flamme est de l'ordre du dixième de millimètre. Le second poreux situé à l'extérieur permet l'établissement d'un co-flow d'azote. Son rôle est d'isoler la zone de réaction de l'environnement extérieur, plus particulièrement en prémélange riche où une deuxième flamme

(de diffusion) se développe en aval immédiat de la flamme de prémélange. Ce co-flow permet d'éloigner cette deuxième flamme de quelques dizaines de millimètres de la surface du brûleur.

Les transferts thermiques à la paroi entraînent un échauffement du brûleur et un éventuel préchauffage des gaz frais. C'est la raison pour laquelle le brûleur est équipé d'un circuit interne de refroidissement à l'eau de ville.

La géométrie de ce brûleur permet l'étude des flammes de prémélange 1D. Il est donc très utilisé pour l'étude détaillée des réactions chimiques de combustion et de la cinétique, notamment en environnement basse pression où la dilatation homogène de la flamme permet une très bonne résolution des différents profils (Gasnot [1999], Smith [2002], Berg [2000], Turbiez [2004]).

Ce brûleur fonctionne avec une flamme de prémélange qui possède une vitesse intrinsèque de propagation dépendant notamment de la richesse du mélange (De Soete [1976]). L'établissement d'un diagramme de stabilité de la flamme en fonction de la richesse et du débit est donc nécessaire. Ce sera l'objet du paragraphe III.2.4.

## **2.2. Brûleur type Bunsen**

Un brûleur type Bunsen (ou bec Bunsen), dimensionné et construit au laboratoire, a été utilisé dans nos expériences en mode de prémélange (cf. Figure 19). Un conduit axisymétrique dont la partie interne a un profil convergent achemine le prémélange gazeux pour stabiliser une flamme conique en sortie ( $\varnothing_{\text{sortie}} = 20\text{mm}$ ). La flamme se stabilise sur la lèvre du brûleur et prend une forme en V caractéristique. Les pertes thermiques aux parois sont négligeables.

Ce brûleur possède une symétrie axiale qui rend l'étude de la flamme plus difficile. La symétrie de révolution en 3D nécessite l'utilisation de l'inversion d'Abel pour obtenir les profils radiaux à partir de la mesure des profils transversaux. Cette inversion est très sensible à la discrétisation spatiale des points de mesure et au profil mesuré. Ce brûleur a également été utilisé pour l'étude de la flamme de diffusion, mais sa géométrie ne permet pas une intégration spatiale suffisante.

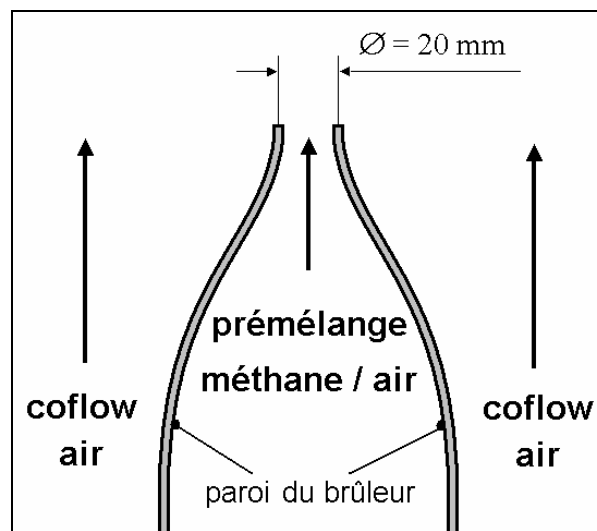
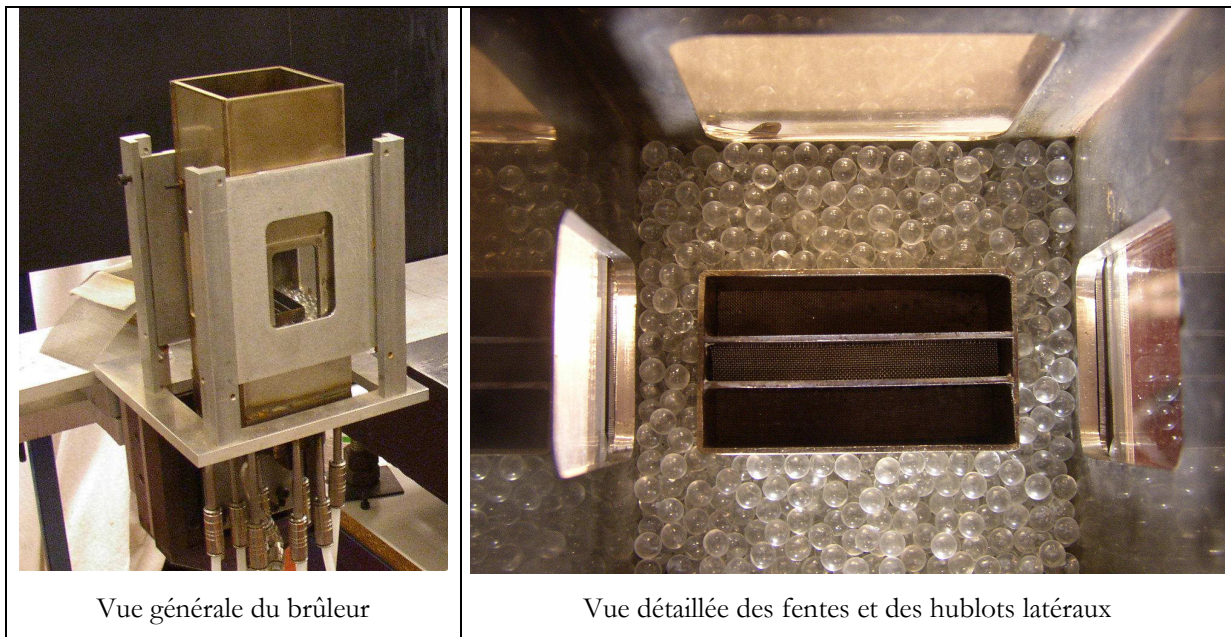


Figure 19 : Vue schématique du brûleur de type Bunsen

### 2.3. Brûleur Wolhard-Parker

Pour l'étude de la flamme de diffusion laminaire 1D, nous avons utilisé un brûleur Wolhard-Parker dimensionné et construit au laboratoire antérieurement à ce travail (cf. Figure 20). Celui-ci est composé de trois fentes situées dans une enceinte semi-confinée à pression atmosphérique : une ouverture par le haut permet l'évacuation des gaz brûlés. La fente centrale (largeur = 6 mm, Longueur = 48 mm) achemine le combustible dans l'enceinte. Les deux fentes latérales ( $l \times L = 9 \times 48 \text{ mm}^2$ ) situées de part et d'autre de la fente centrale acheminent l'oxydant dans l'enceinte. La zone de mélange ainsi créée fournit alors un endroit propice à la stabilisation d'une flamme de diffusion. Un écoulement de co-flow d'air dans l'enceinte ( $l \times L = 68 \times 68 \text{ mm}^2$ ) stabilise la flamme confinée. Le caractère laminaire des écoulements est obtenu grâce à un tapis de billes de verre, que ce soit pour les fentes ou pour le co-flow global. Ce brûleur était initialement dédié à l'étude des suies (Haudiquert [1996]).

Des hublots situés sur les côtés de cette enceinte offrent un accès optique latéral ou longitudinal. Le brûleur Wolhard-Parker possède une symétrie orthogonale par rapport au plan médian. Ceci permet une intégration spatiale importante sur toute la longueur des fentes (cf. Figure 21 et Figure 22).



Vue générale du brûleur

Vue détaillée des fentes et des hublots latéraux

Figure 20 : Brûleur Wolfhard-Parker pour l'étude de la flamme de diffusion 1D

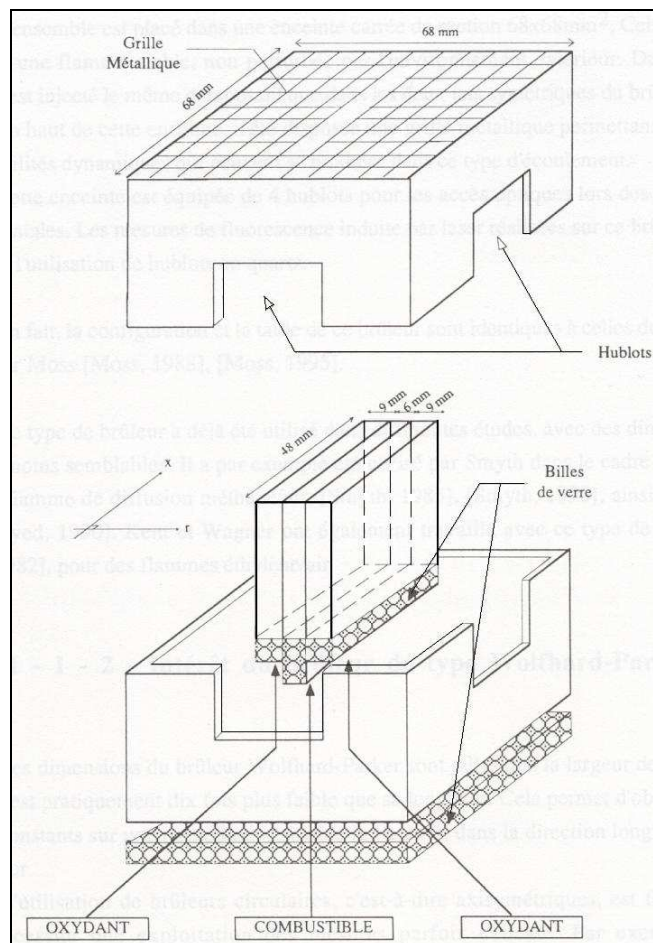


Figure 21 : Schéma du brûleur Wolfhard-Parker générant la flamme de diffusion laminaire 1D



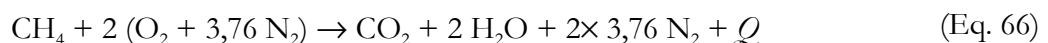
Figure 22 : Brûleur Wolfhard-Parker pour l'étude de la flamme de diffusion 1D

### **3. Le contrôle des flammes**

#### ***3.1. Contrôle de la richesse***

##### **3.1.1. Richesse d'un mélange**

Dans toutes nos expériences nous utiliserons du méthane  $\text{CH}_4$  comme combustible, pour la relative simplicité de sa chimie de réaction. L'air sera utilisé comme comburant. A la stœchiométrie (tout le combustible et tout le comburant ont en principe disparu après réaction), la combustion du méthane avec l'air peut se résumer avec l'équation globale de réaction suivante :



où  $Q$  est la quantité de chaleur libérée par mole de combustible brûlé et appelée chaleur de combustion

Lorsque le combustible ou le comburant ne sont pas dans des proportions stœchiométriques, l'un ou l'autre est en excès. On définit alors localement la richesse  $\Phi$  du mélange par le rapport entre la masse du combustible et la masse du comburant rapporté à la même grandeur dans la condition de stœchiométrie :

$$\Phi = \frac{\left( \frac{m_{\text{CH}_4}}{m_{\text{air}}} \right)}{\left( \frac{m_{\text{CH}_4}}{m_{\text{air}}} \right)_{\text{stoechio}}} \quad (\text{Eq. 67})$$

Pour cette réaction globale d'oxydation du méthane par l'air, on a :

$$\left( \frac{m_{\text{CH}_4}}{m_{\text{air}}} \right)_{\text{stoechio}} = 0,0582 \quad (\text{Eq. 68})$$

Dans le cas d'un excès de comburant, le mélange sera dit « pauvre » et on aura  $\Phi < 1$ .

Dans le cas d'un excès de combustible, le mélange sera dit « riche » et on aura  $\Phi > 1$ .

### 3.1.2. Dispositif d'alimentation des brûleurs

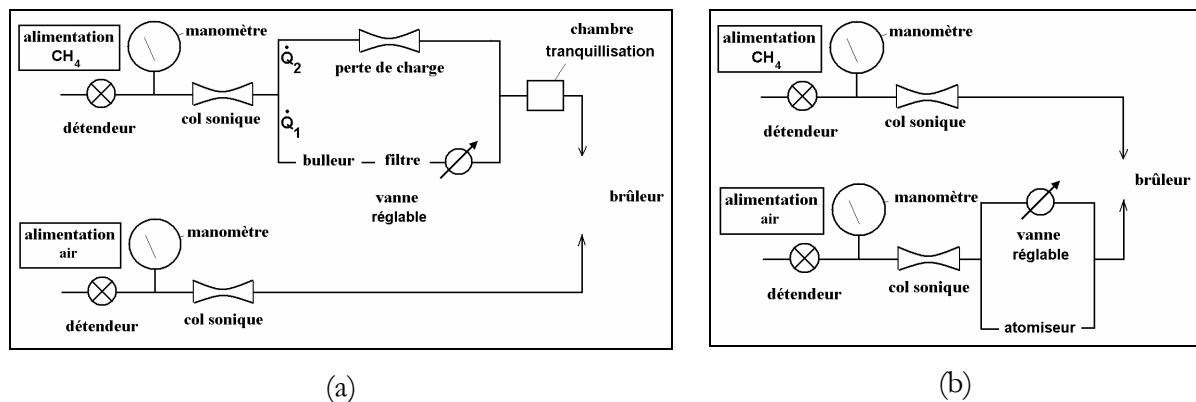


Figure 23 : Schéma des dispositifs de contrôle des débits et de l'ensemencement pour les montages des deux diagnostics étudiés (a) chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  (b) T.L.A.F.

Les expériences ont été menées sur des flammes laminaires méthane/air de prémélange ou de diffusion. Le dispositif expérimental de contrôle des débits et de la richesse est présenté sur la Figure 23. Dans le cadre d'une flamme de prémélange, les deux lignes de méthane et d'air sont reliées en amont du brûleur. Dans le cadre d'une flamme de diffusion, l'alimentation en méthane est dirigée vers le centre du brûleur et la ligne d'air est dirigée vers le conduit latéral pour un coflow. L'alimentation en air est assurée par le réseau d'air comprimé du laboratoire dont la



pression nominale est  $P = 8$  bar. Des bouteilles pressurisées à  $P = 180$  bar permettent l'alimentation en méthane G20.

Les débits massiques de méthane et d'air sont contrôlés à l'aide des ensembles « détendeur – manomètre – col sonique » situés en amont de chaque ligne. En effet, un col sonique est une restriction de section qui permet de relier directement la pression du gaz en amont du col au débit massique le traversant. Lorsque la pression en amont du col est supérieure à deux fois la pression en aval de celui-ci ( $P_{\text{amont col}} > 2.P_{\text{aval col}}$ ), le col fonctionne en régime sonique. La vitesse du gaz au niveau du col atteint alors la vitesse du son. Dans ce régime de fonctionnement, il existe une loi linéaire entre la pression en amont du col et le débit massique. Plusieurs cols ont été étalonnés pour obtenir la loi linéaire  $P_{\text{amontcol}} = f(\dot{Q}_{\text{massique}})$ , laquelle est spécifique à chaque col, et pouvoir couvrir une large gamme de débits massiques, que ce soit pour l'air ou pour le méthane. Ces étalonnages ont été nécessaires afin d'établir les diagrammes ou cartes de stabilité des brûleurs étudiés pour les flammes de prémélange (cf. paragraphe III.3.2.).

Il est à remarquer que la loi de fonctionnement du col sonique est indépendante de la pression en aval du col. Ceci signifie que l'on peut s'affranchir des pertes de charge en aval de l'écoulement. Cependant, il est nécessaire de porter attention à une éventuelle contre-pression en aval du col, de telle sorte que, quel que soit le dispositif expérimental en aval du col, on ait toujours  $P_{\text{amont col}} > 2.P_{\text{aval col}}$ .

## **3.2. Diagrammes de stabilité des brûleurs de prémélange**

### **3.2.1. Vitesse de flamme laminaire**

La stabilité sur un brûleur d'une flamme prémélangée dépend essentiellement de la richesse du mélange et de la pression (cf. Figure 24). En effet, la flamme de prémélange possède une vitesse intrinsèque de propagation appelée vitesse de flamme laminaire  $S_l$ , pour « laminar Speed » en anglais. Pour se stabiliser sur un brûleur, il faut que cette vitesse de propagation soit égale et opposée à la vitesse des gaz frais qui la traversent.

Afin de déterminer une plage de variation de richesse à débit constant dans laquelle la flamme demeure stable, il a été nécessaire d'établir les diagrammes de stabilité des deux brûleurs utilisés pour l'étude de la flamme de prémélange : le brûleur McKenna et le brûleur de type Bunsen. Les nombreux étalonnages de cols soniques permettent de couvrir une large gamme de débits. Nous obtenons une gamme de débits totaux (débit massique de méthane + débit massique d'air) allant

de  $\dot{Q}_{\text{tot}} = 3 \text{ g/min}$  à  $\dot{Q}_{\text{tot}} = 50 \text{ g/min}$  environ, pour une gamme de richesse allant de  $\Phi = 0,6$  à  $\Phi = 1,5$ .

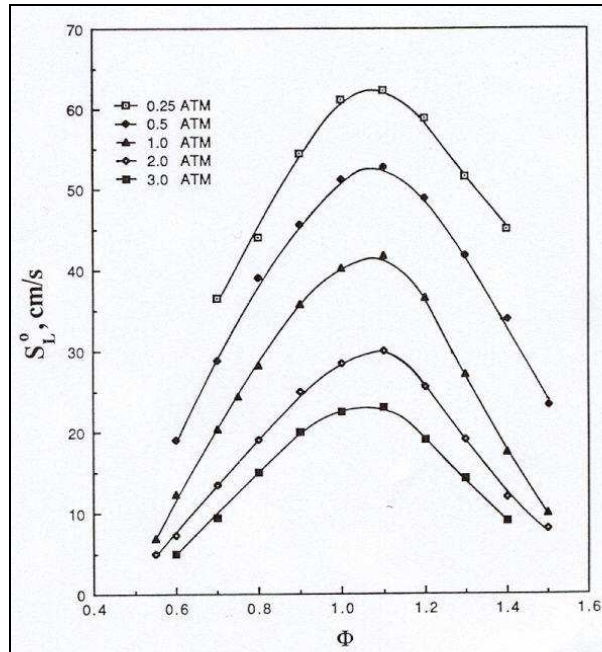


Figure 24 : Vitesses laminaires de flamme de prémélange méthane/air en fonction de la richesse et de la pression (Egolfopoulos [1989])

### 3.2.2. Diagrammes de stabilité

Dans la plupart des études de stabilité, les auteurs se réfèrent aux vitesses critiques de retour de flamme et de soufflage. Ce seront les seuils critiques principaux définis pour notre étude.

Les deux brûleurs de prémélange Bunsen et McKenna sont cependant à distinguer. Si pour le premier brûleur cité les deux critères de stabilité sont nécessaires (retour de flamme et soufflage), pour le second brûleur seul le critère de soufflage est ici applicable : la nature du brûleur ne permet pas le phénomène de retour de flamme. La largeur des interstices du poreux est de l'ordre du dixième de millimètre et la flamme est éteinte par l'absorption de chaleur et de radicaux à la paroi avant de pouvoir entrer dans le brûleur. Il sera donc nécessaire de définir un second critère de stabilité.

Il s'agit donc de déterminer les couples (débit total ; richesse) pour lesquels la flamme est la plus stable possible, c'est-à-dire pour qu'il ne se produise pas de phénomène de retour de flamme

( $Sl \gg V_{\text{gaz frais}}$ ) ou de soufflage de flamme ( $Sl \ll V_{\text{gaz frais}}$ ). Nous avons utilisé un débitmètre volumique pour la mesure du débit total qui est donc exprimé en l/min. Les erreurs introduites dans la valeur des débits sont de l'ordre de 2 à 3%. Néanmoins, il ne s'agit pas ici de se placer aux limites de fonctionnement du brûleur, mais bien de trouver une plage de richesse la plus étendue possible pour un débit total constant. Ainsi, les erreurs introduites n'interviennent pas dans la détermination de l'ordre de grandeur du débit total à considérer.

#### Pour le brûleur Bunsen :

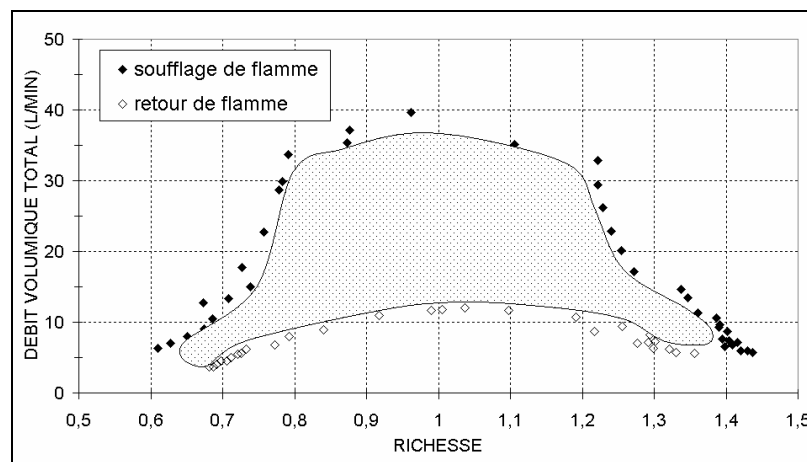


Figure 25 : Diagramme de stabilité du brûleur Bunsen

La carte de stabilité du brûleur Bunsen est présentée sur la Figure 25). La limite haute (en losanges noirs) correspond au soufflage de la flamme ou à l'apparition d'instabilités qui se traduisent par des phénomènes acoustiques. La limite basse (en losanges blancs) correspond au phénomène de retour de flamme dans le bec. Ainsi, le domaine de stabilité de la flamme sur brûleur Bunsen se situe dans la partie grisée du diagramme. Nous pouvons alors en déduire pour le brûleur de type Bunsen que la plage de richesse est la plus importante pour un débit voisin de 15 l/min, soit environ 17 g/min.

#### Pour le brûleur McKenna :

La Figure 26 représente le diagramme de stabilité du brûleur McKenna. On rappelle ici que la flamme ne peut qu'être soufflée du brûleur, car la paroi sur laquelle la flamme est stabilisée ne permet pas sa propagation vers l'intérieur du poreux. Si la vitesse laminaire  $Sl$  de la flamme est

supérieure à la vitesse des gaz frais  $V_{GF}$ , la flamme aura tendance à se propager vers le brûleur et à se rapprocher de la paroi. A proximité de celle-ci, des échanges thermiques interviennent : la vitesse de la flamme diminue alors et s'équilibre avec la vitesse des gaz frais. Si  $Sl$  est inférieure à  $V_{GF}$ , la flamme se boursoufle ou bien est soufflée. Les limites de stabilité sont donc difficiles à évaluer, car elles concernent la planéité de la flamme sur le brûleur, paramètre dépendant alors de l'appréciation personnelle de l'expérimentateur. C'est ce qui a été fait ici, et nous obtenons le diagramme partiel de stabilité du brûleur poreux (cf. Figure 26). Néanmoins, on peut considérer que pour un débit massique total de  $\dot{Q}_{tot} = 12\text{g/min}$ , la plage de richesse est suffisamment large.

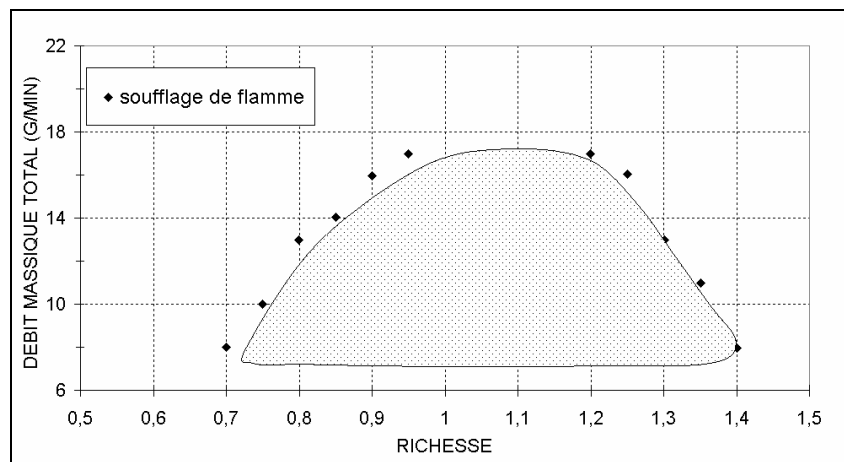


Figure 26 : Diagramme de stabilité du brûleur McKenna

Ainsi, l'établissement des diagrammes de stabilité des deux brûleurs Bunsen et McKenna a permis de déterminer un débit massique total pour lequel la plage de variation de la richesse à débit constant est la plus importante. Pour le brûleur de type Bunsen, nous pouvons obtenir une plage de richesse de  $\Phi = 0,75$  à  $\Phi = 1,25$  pour un débit total de  $\dot{Q}_{tot} = 17\text{g/min}$ . Pour le brûleur McKenna, la plage de richesse est de  $\Phi = 0,80$  à  $\Phi = 1,30$  pour un débit total de  $\dot{Q}_{tot} = 12\text{g/min}$ .

Afin de ne pas se situer aux limites de fonctionnement des brûleurs, nous avons choisi dans les études spectroscopiques la gamme de richesse  $\Phi = 0,85$  à  $1,20$  pour un débit massique total de  $\dot{Q}_{tot} = 12\text{g/min}$ . Le nombre de Reynolds associé, basé sur la vitesse débitante et le diamètre du brûleur, est de  $Re = 35$  ( $Re < 3000$ , donc régime laminaire).

### 3.3. Validation du système d'alimentation et du contrôle des flammes

#### 3.3.1. Emission propre de flamme

Dans la gamme spectrale [250nm-600nm] du rayonnement, on peut observer les émissions de chimiluminescence de différentes espèces intermédiaires telles que  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$ ,  $\text{CO}_2^*$  et  $\text{C}_2^*$ . Sur la Figure 27 est représenté un exemple de spectre dans la zone de réaction de la flamme de prémélange laminaire méthane/aire stabilisée sur brûleur poreux à  $\Phi = 1,10$ . On distingue clairement le pic de  $\text{OH}^*$  à  $\lambda = 306,4\text{nm}$  correspondant à sa transition  $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ . Le pic à  $\lambda = 431,5\text{nm}$  correspond à la transition  $\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$  de  $\text{CH}^*$ . Puis viennent les émissions de  $\text{C}_2^*$  à  $\lambda = 516,5\text{nm}$  (transition  $\text{A}^3\Pi \rightarrow \text{X}^3\Pi$ ), à  $\lambda = 564\text{nm}$  et des moins énergétiques à  $\lambda = 391\text{nm}$  et  $\lambda = 469\text{nm}$ . Ces émissions se superposent à un rayonnement de fond continu que l'on attribue à la chimiluminescence du  $\text{CO}_2^*$ .

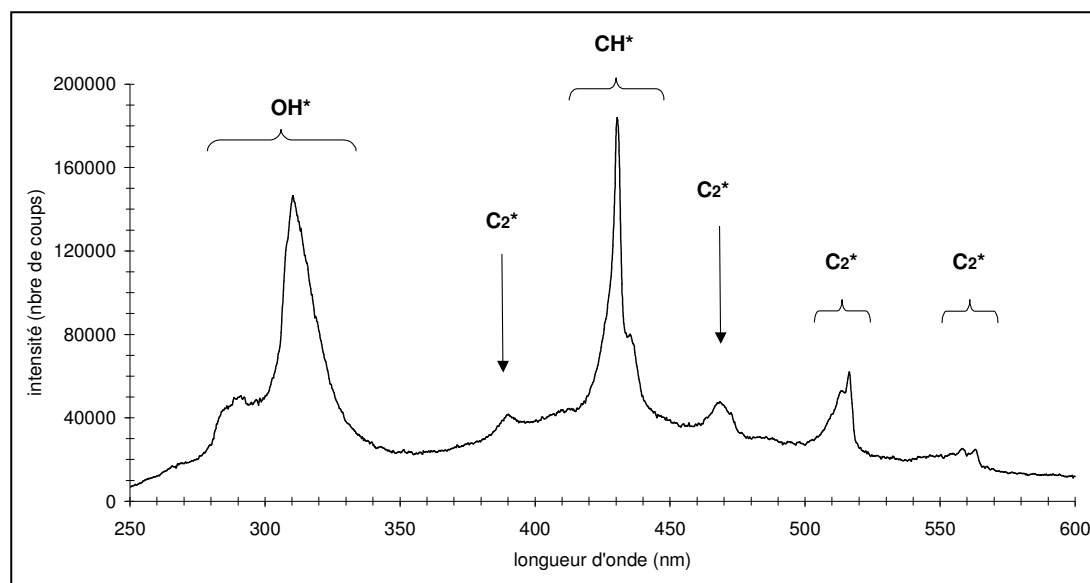


Figure 27 : Exemple d'un spectre d'une flamme de prémélange  $\text{CH}_4/\text{air}$  dans la zone de réaction ( $\Phi = 1,10$ )

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de la chimiluminescence de ces radicaux naturellement présents dans la flamme, qu'elle soit de prémélange ou de diffusion. Ainsi, la richesse locale du mélange peut être estimée par la détection des rayonnements de chimiluminescence de  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*$  (Docquier [2000], Docquier [2002], Hardalupas [2004](a),

Hardalupas [2004](b), Ikeda [2002], Higgins [2001],...), de même que la structure locale du front de flamme déterminée à l'aide de  $\text{OH}^*$  ou  $\text{CH}^*$  (Ikeda [2000],...).

### 3.3.2. Contrôle de la richesse

Le dispositif expérimental a été validé grâce aux mesures des intensités de chimiluminescence des espèces radicalaires  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*$  sur le brûleur McKenna. Il s'agit donc d'une flamme plane laminaire de prémélange  $\text{CH}_4/\text{air}$ .

Nos résultats corroborent ceux rencontrés dans la littérature (Maurey [2001], Dandy [1992], Kojima [2005]) et notamment les résultats des travaux de Hardalupas et Orain (Hardalupas [2004] (b)). Hardalupas et al. a réalisé des mesures locales de chimiluminescence des espèces  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*$  ainsi que du continuum d'émission de  $\text{CO}_2^*$  grâce à un système optique Cassegrain dans une flamme de prémélange gaz naturel/air opérant à contre-courant pour des richesses comprises entre  $\Phi = 0,7$  et  $\Phi = 1,3$ .

Concernant l'intensité du continuum de  $\text{CO}_2^*$  (à  $\lambda = 306\text{nm}$  ou à  $\lambda = 431\text{nm}$ ), celle-ci ne varie pas linéairement avec la richesse : elle atteint un maximum au voisinage de la stœchiométrie (et même légèrement riche), ce qui est en adéquation avec les résultats trouvés par Hardalupas et ceux de Samaniego (Hardalupas [2004] (b), Samaniego [1995]). Le rapport entre l'émission du continuum de  $\text{CO}_2^*$  et celle des espèces radicalaires considérées ( $\text{CO}_2^* / \text{OH}^*$  et  $\text{CO}_2^* / \text{CH}^*$ ) évolue également de la même manière dans nos expériences et dans celles rapportées dans la littérature.

Les maxima d'émission de chimiluminescence des espèces radicalaires  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*$  sont reportés en fonction de la richesse pour une hauteur donnée dans la flamme (cf. Figure 28). Les résultats obtenus par Hardalupas et al. y sont également reportés. On constate que  $\text{OH}^*$  croît avec la richesse en prémélange pauvre pour atteindre un maximum à une richesse proche de la stœchiométrie, et décroît avec l'augmentation de la richesse en prémélange riche. L'intensité de  $\text{CH}^*$  augmente avec la richesse pour atteindre un pallier pour des richesses voisines de  $\Phi = 1,25$ . Quant à l'intensité de  $\text{C}_2^*$ , elle ne cesse d'augmenter sur la plage de richesse de  $\Phi = 0,70$  à  $\Phi = 1,30$ , en s'intensifiant pour les régimes riches. Les résultats obtenus par nos mesures de chimiluminescence sont en bon accord avec ceux rapportés par Hardalupas et al. Nous

constatons les mêmes tendances des intensités de chimiluminescence des espèces radicalaires avec la variation de la richesse.

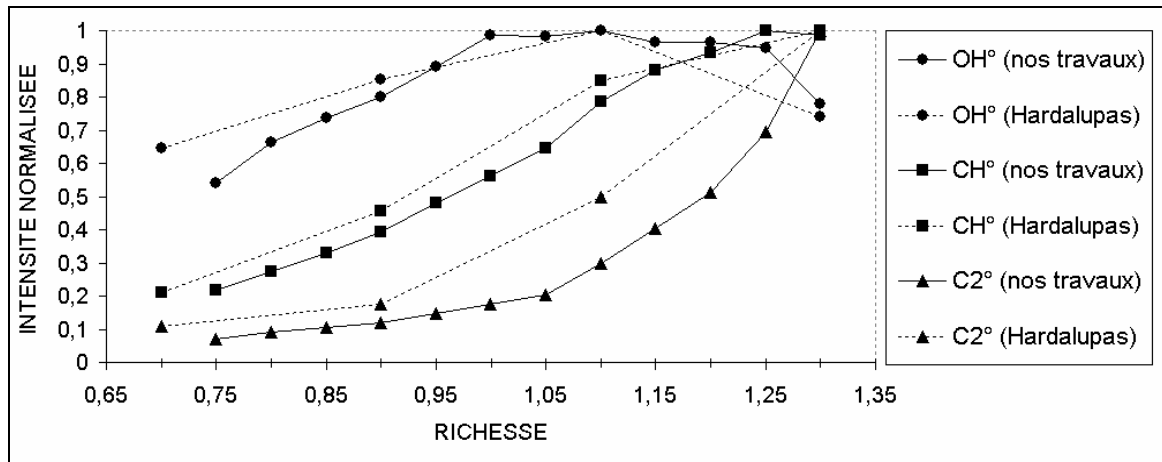


Figure 28 : Evolutions des maxima des intensités de chimiluminescence des espèces radicalaires  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*$

Examinons à présent les évolutions des rapports entre les maxima des intensités des raies de  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*$  (cf. Figure 29). Comme nous l'avons dit précédemment, ces rapports peuvent être utilisés dans certaines techniques pour mesurer la richesse d'un mélange.

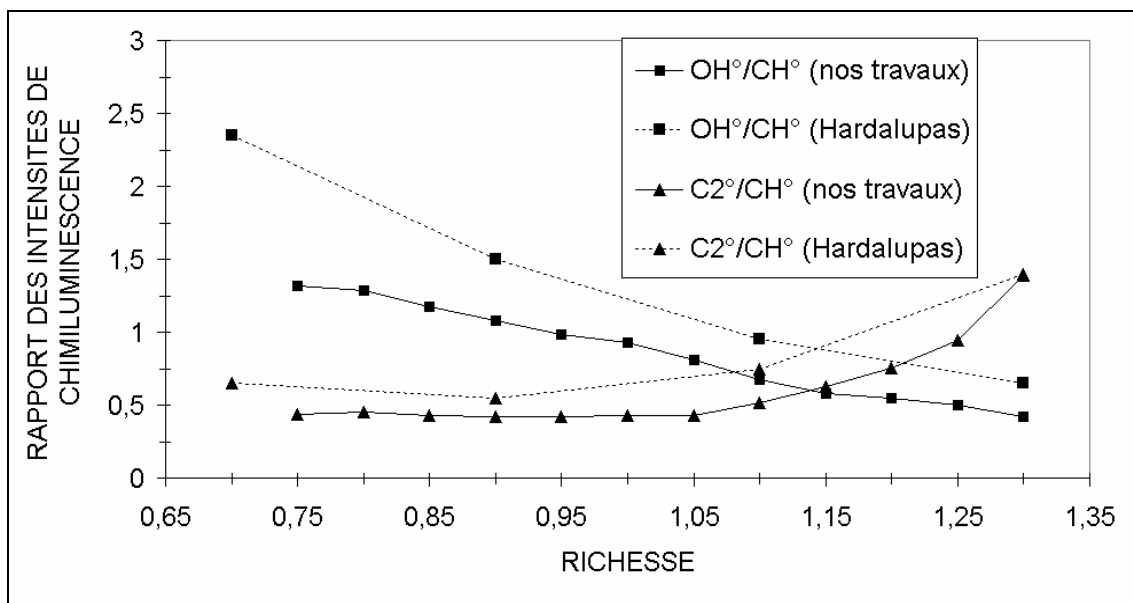


Figure 29 : Rapport des intensités de chimiluminescence  $\text{OH}^*/\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*/\text{CH}^*$  en fonction de la richesse

Nos résultats sont ici encore comparés à ceux rapportés par Hardalupas. On constate que l'on retrouve les mêmes tendances, à savoir une décroissance continue du rapport  $\text{OH}^*/\text{CH}^*$  en fonction de la richesse et une augmentation brutale du rapport  $\text{C}_2^*/\text{CH}^*$  pour les fortes richesses après une évolution très légèrement décroissante. Qualitativement, nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Hardalupas et Orain. Il reste cependant difficile de s'y comparer quantitativement dans la mesure où la prise en compte de la réponse spectrale de système de collection est ici nécessaire.

Cette sous-partie a permis de montrer les diagrammes de stabilité des brûleurs de prémélange utilisés. Les évolutions des intensités des radicaux  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*$  en fonction de la richesse ou de la position sur le brûleur ont pu être comparées avec succès à celles rencontrées dans la littérature, validant ainsi la fonctionnalité du dispositif expérimental mis en place.

## **4. L'ensemencement du milieu réactif**

D'une façon générale, les techniques d'ensemencement des flammes ne sont pas détaillées dans la littérature, et les difficultés rencontrées n'y sont souvent pas mentionnées. Dans ce travail, nous avons dû apporter un soin particulier aux ensemencements sous deux régimes différents, soit par atomisation d'un spray fin, soit par vaporisation dans un bulleur.

### **4.1. Pour la mesure de la température**

#### **4.1.1. Choix du traceur : indium**

Différentes techniques de thermométrie laser ont été employées en utilisant des atomes, qu'ils soient naturellement présents dans l'écoulement (O, N, H, etc...) ou introduit artificiellement (atomes métalliques majoritairement). Les études antérieures ont montré que les espèces atomiques à bas niveau énergétique métastable peuvent être employées dans des techniques de thermométrie à deux couleurs. Ces atomes sont essentiellement les métaux gallium (Ga), indium (In), thallium (Tl) et plomb (Pb), car leur deux niveaux d'énergie les plus faibles sont relativement peu espacés, mais bien discrets (Daily [1997]). Plusieurs études de T.L.A.F. ont été menées avec ces atomes que ce soit pour le thallium (Omenetto [1972], Haraguchi [1977]), le gallium (Joklik [1991]) et l'indium bien sûr.



Le Tableau 5 donne les longueurs d'onde requises pour l'excitation suivant les différents atomes. Pour chaque espèce, la température de sensibilité maximale,  $\Delta E/2k$ , obtenue en annulant la dérivée seconde de  $(\lambda_2/\lambda_1)^4 \times \exp(-\Delta E/kT)$ , est indiquée sur la dernière colonne, la sensibilité étant définie comme la dérivée première de  $(\lambda_2/\lambda_1)^4 \times \exp(-\Delta E/kT)$ .

Espèce	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E/2k$ (K)
Gallium	403,3	417,2	826	595
Indium	410,2	451,1	2213	1594
Thallium	377,6	535,0	7791	5614
Plomb	239,4	322,0	7814	7717

Tableau 5 : Tableau des longueurs d'onde d'excitation requises pour différents atomes métalliques

Les avantages et inconvénients de chacun de ces atomes ont été discutés par Haraguchi (Haraguchi [1977]). La Figure 30 explicite leur sensibilité à la température (Engström [1999]), normalisée par rapport à la sensibilité maximale du gallium.

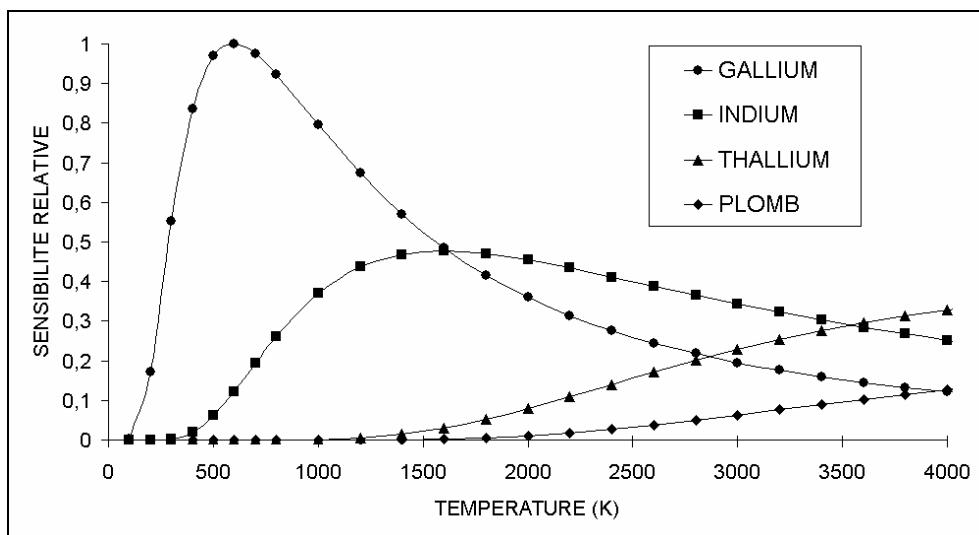


Figure 30 : Sensibilités relatives des espèces gallium, indium, thallium et plomb normalisées par rapport à celle du gallium en fonction de la température

L'atome de gallium semble le plus approprié pour des températures de flamme relativement basse ( $T < 1500\text{K}$ ), et les atomes de plomb et de thallium pour des températures de flamme très élevées ( $T > 3000\text{K}$ ). Ainsi, les températures de flamme rencontrées habituellement en combustion

( $1200\text{K} < T < 2500\text{K}$ ) portent notre intérêt vers l'atome d'indium. Par ailleurs, pour des raisons de très faible signal en valeur absolue et de toxicité élevée, l'atome de thallium est généralement écarté. L'atome d'indium quant à lui est sensible pour des températures comprises entre  $700\text{K}$  et  $2600\text{K}$  (Haraguchi [1977]).

L'atome d'indium semble donc tout à fait approprié pour notre étude. Les niveaux électroniques sondés par les deux excitations laser sont choisis parmi ceux qui absorbent fortement (Handbook [1984]) (cf. Figure 31). Les niveaux énergétiques  $5^2\text{P}_{1/2}$ ,  $5^2\text{P}_{3/2}$  et  $6^2\text{S}_{1/2}$  de l'atome d'indium sont symbolisés par les niveaux 1, 2 et 3 respectivement. Les dégénérescences des niveaux sont mentionnées dans le Tableau 6. Les transitions utilisées dans la technique T.L.A.F. sont détaillées dans le Tableau 7.

Niveau d'énergie	Dégénérescence
$5^2\text{P}_{1/2}$	$g_1 = 2$
$5^2\text{P}_{3/2}$	$g_2 = 4$
$6^2\text{S}_{1/2}$	$g_3 = 2$

Tableau 6 : Tableau des dégénérescences des trois niveaux d'énergie de l'indium considérés

	Transition 1 – 3	Transition 2 – 3
Longueur d'onde (nm)	410,176	451,131
Energie du niveau supérieur ( $\text{cm}^{-1}$ )	24373	24373
Intensité du spectre d'émission	17000	18000
Probabilité de transition A ( $10^8 \cdot \text{s}^{-1}$ )	0,56	1,02

Tableau 7 : Données physiques relatives aux transitions de l'indium  $5^2\text{P}_{1/2} \rightarrow 6^2\text{S}_{1/2}$  et  $5^2\text{P}_{3/2} \rightarrow 6^2\text{S}_{1/2}$

Dans le cas de l'atome d'indium, les niveaux considérés sont des niveaux électroniques. La température mise en jeu dans la relation de Boltzman est donc une température électronique. Si l'atome est en équilibre thermodynamique avec le milieu, la température électronique est la température du milieu.

Finalement, le calcul de la température sera mené avec la relation(cf. chapitre II section 4.3) :

$$T = \frac{1}{\frac{1}{T_{\text{réf}}} + \frac{k}{\Delta E_{21}} \cdot \ln\left(\frac{R_{\text{réf}}}{R}\right)} \quad (\text{Eq. 51})$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann :  $k = 0,695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

et  $\Delta E_{21} = 2213 \text{ cm}^{-1}$

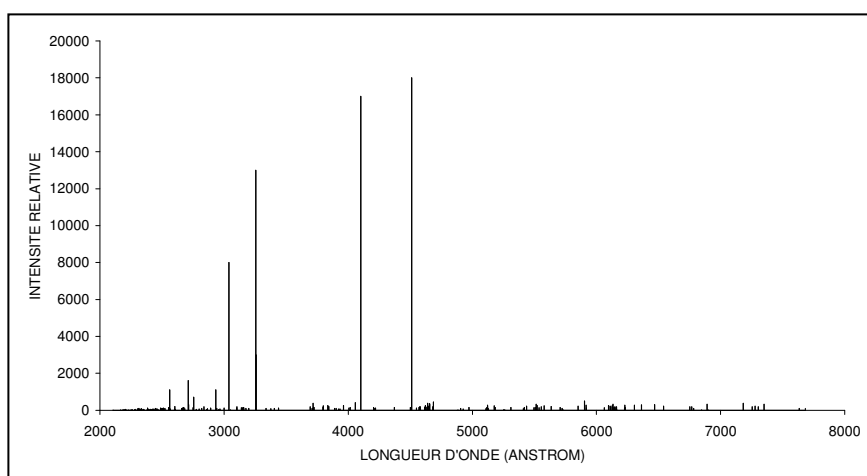


Figure 31 : Intensité relative des différentes raies d'absorption de l'atome d'indium

Remarque : La technique de fluorescence sur deux raies entre trois niveaux peut être appliquée avec une molécule ou un atome. La littérature relate l'application de la technique avec différents choix de traceurs. La technique a été utilisée avec des molécules, comme par exemple OH (Cattolica [1981]), NO (Seitzman [1985]), l'acétone (Grossman [1996]) ou la 3-pentanone (Eineke [1998]).

#### 4.1.2. Technique d'ensemencement

Dans les conditions standard de température et de pression, l'indium est à l'état solide. Pour ensemercer le milieu réactionnel en atomes d'indium, la méthode retenue consiste à ensemercer une molécule contenant de l'indium, le trichlorure d'indium.

Le trichlorure d'indium possède l'avantage d'être à l'état cristallin dans les conditions standard. Sa manipulation en est ainsi facilitée. Un système d'atomiseur a été construit au laboratoire pour ensemercer un écoulement gazeux en fines gouttelettes. Du trichlorure d'indium est dissous dans de l'eau distillée à concentration contrôlée. Cette solution est versée dans l'ensemenceur. Des « picots » à chapeaux permettent d'atomiser le fluide liquide. Un écoulement gazeux, ici de l'air, est injecté au cœur du picot. Par succion, le liquide remonte dans l'interstice entre le picot et le chapeau. Au contact du jet gazeux, le film liquide est atomisé en gouttelettes de taille microscopique (cf. Figure 32).

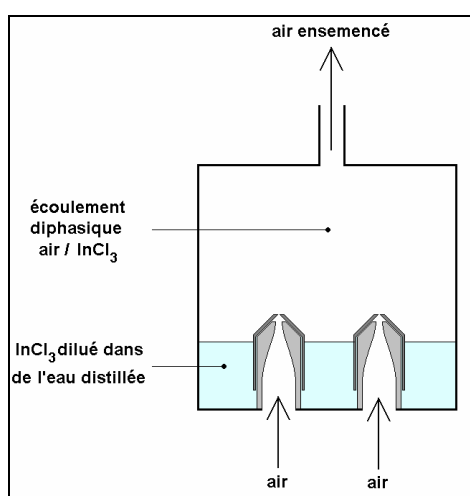


Figure 32 : Ensemenceur à atomisation fabriqué au laboratoire pour l'ensemencement en  $\text{InCl}_3$

L'écoulement est donc ensemercé de très petites gouttes de solution de trichlorure d'indium et d'eau distillée, qui sert de porteuse à la molécule  $\text{InCl}_3$ . En proximité de la zone de réaction, les gouttelettes s'évaporent, libérant les molécules d' $\text{InCl}_3$  qui se dissocient sous l'effet de la température pour générer les atomes d'indium. Ces atomes sont alors excités par le rayonnement laser incident.

#### 4.1.3. Seuil thermique de génération de l'indium

La transformation (trichlorure d'indium dissous dans l'eau)  $\rightarrow$  (atomes d'indium) nécessite de dépasser un certain seuil thermique. Si la température critique de génération de l'atome d'indium est inférieure à  $T = 700\text{K}$ , alors la sensibilité de l'indium s'exprime dans toute sa gamme  $[700\text{K}; 2600\text{K}]$ . Dans le cas contraire, cette gamme est réduite par sa valeur inférieure.

Le Département de Chimie et de Physique du Technikon de Pretoria, Afrique du Sud, a mené des travaux sur l'évaporation de gouttes d'eau contenant du trichlorure d'indium (ou du nitrate d'indium) dans un four à gradient de température,  $700\text{K} < T < 2700\text{K}$  (Mofolo [2001], Mofolo [2002]). Les espèces présentes au cours du réchauffement sont détectées par spectrométrie d'absorption atomique. Les résultats semblent indiquer que la température à partir de laquelle on détecte la présence d'indium atomique est de l'ordre de 1300 à 1500K. Ainsi, dans nos expériences, il semble difficile de pouvoir mesurer des températures en dessous de 1500K.

## 4.2. Pour la chimiluminescence de $\text{BO}_2^*$

### 4.2.1. Choix du générateur : T.M.B.

Annen et al. relatent dans leurs travaux l'utilisation de deux espèces potentielles pour la génération de la molécule BO (Annen [2000]). Ils réalisent l'ensemencement du milieu soit avec du diborane, soit avec du triméthyle borate (T.M.B.). Le diborane est une espèce hautement toxique, et il se présente sous phase gazeuse à pression atmosphérique et température ambiante. De plus, il semble que les résultats obtenus avec du T.M.B. sont plus satisfaisants, d'après les informations communiquées à l'heure actuelle. C'est pour ces raisons que notre choix s'est porté sur le T.M.B. (des précautions d'emploi sont également nécessaires à sa manipulation).

Dans nos expériences, l'ensemencement en BO est réalisé via du T.M.B. de formule  $\text{C}_3\text{H}_9\text{BO}_3$  (cf. Figure 33 pour la formule semi-développée). Cette espèce possède la particularité d'être hygroscopique, c'est-à-dire qu'elle absorbe l'humidité contenue dans l'air ambiant. Cette réaction avec l'eau émet notamment du méthanol (Gronert [2002]). C'est la raison pour laquelle le méthane est choisi comme gaz porteur pour l'ensemencement. Un bulleur permet de charger le méthane en T.M.B. gazeux. Son fonctionnement est décrit dans le paragraphe suivant.

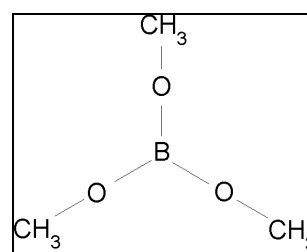


Figure 33 : Formule semi-développée du triméthyle borate (T.M.B.) utilisé comme générateur de BO

#### 4.2.2. Principe du bulleur

La technique retenue pourensemencer le milieu réactif est le bullage. Son principe repose sur l'équilibre de pression de vapeur saturante entre les deux phases vapeur de deux espèces, en l'occurrence le méthane et le T.M.B. dans notre étude.

Le schéma de fonctionnement du bulleur est présenté sur la Figure 34. Une partie du débit de méthane, contrôlée par une vanne réglable, est dirigée vers ce bulleur. Dans la cuve hermétique ( $\varnothing=10\text{cm}$ ,  $h=10\text{cm}$ ), le T.M.B. y est présent sous une phase liquide et une phase gazeuse. Les bulles de méthane traversent le T.M.B. liquide et se chargent alors en vapeur. En régime permanent, il est légitime de supposer l'équilibre diphasique de pression de vapeur saturante de T.M.B. à l'intérieur du bulleur, car les débits de méthane que nous utilisons sont assez faibles pour que le volume de méthane présent dans la cuve reste saturé en T.M.B. gazeux pendant la durée de l'expérience.

Afin d'éviter toute pollution du milieu réactionnel par une phase liquide, un filtre (élément fritté de  $15\mu\text{m}$ ) situé en aval du bulleur piège les gouttes résiduelles encore présentes dans l'écoulement. Un accès au niveau du couvercle permet la purge du bulleur. Afin de contrôler la quantité de T.M.B.ensemencée, une vanne réglable est placée en aval du bulleur sur la ligneensemencée. Dans sa globalité, le système d'ensemencement représente un by-pass sur la ligne de méthane. Cela nécessite un équilibrage des pertes de charge sur les deux lignes (ensemencée et nonensemencée) pour forcer le débit de méthane à traverser le bulleur.

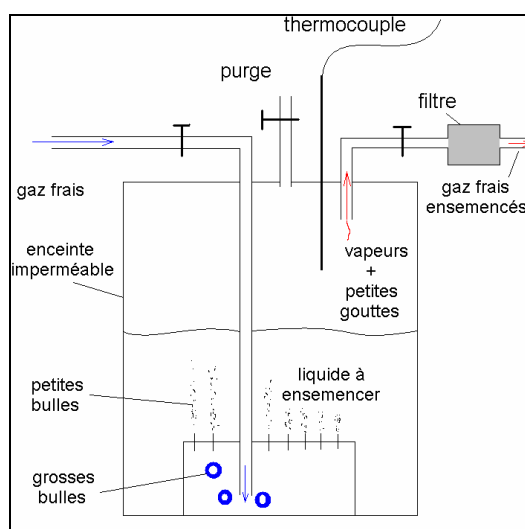


Figure 34 : Vue descriptive du bulleur et de son fonctionnement

Lors de la recherche d'un ensemencement modéré et réglable, nous avons été confronté à un fonctionnement discontinu du bulleur associé à la fréquence de libération des bulles dans celui-ci. Cette libération discontinue des bulles entraîne une variation significative de l'ensemencement dans la flamme. Le cas échéant, nous avons interposé une chambre de tranquillisation en aval immédiat de la jonction des deux lignes de méthane. Son rôle est d'obtenir un mélange homogène CH<sub>4</sub> / T.M.B. gazeux en ne se souciant plus du caractère discontinu du bullage. Cette chambre entraîne un délai plus grand dans la réponse du système, de l'ordre d'une dizaine de minutes pour obtenir le régime établi.

#### 4.2.3. Calcul du taux d'ensemencement

A la sortie du bulleur, le méthane et le T.M.B. gazeux forment un mélange dont la composition dépend de la température régnant dans la cuve. Un thermocouple de type K situé à l'intérieur de l'enceinte dans la phase gazeuse permet de mesurer la température  $T$  du milieu, qui renseigne sur la concentration en T.M.B. transporté par le méthane. Le taux d'ensemencement  $x_{\text{vol}}$  (en volume) est directement relié à la pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}$  du T.M.B. par la relation :

$$x_{\text{vol}} = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2} \times 100 \times \frac{P_{\text{sat}}}{P} \quad (\text{en } \%) \quad (\text{Eq. 69})$$

où  $\dot{Q}_1$  et  $\dot{Q}_2$  sont respectivement les débits volumiques passant par la ligne de méthane non-ensemencée et ensemencée, conformant aux notations de la Figure 23 (a)

$P$  est la pression régnant dans le bulleur

$P_{\text{sat}}$  est la pression de vapeur saturante du T.M.B.

La pression  $P$  dans l'enceinte est déterminée par la mesure de la température  $T$  par thermocouple et la loi des gaz parfaits. La loi d'Antoine relie cette pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}$  à la température  $T$  du milieu. Pour le T.M.B., on a (données N.I.S.T.) :

$$\text{Log}_{10}(P_{\text{sat}}) = A - \frac{B}{T - C} \quad (P_{\text{sat}} \text{ en bar})$$

avec

$A = 4,74371$	$\text{dans la gamme de température } [304,3 \text{ K} - 340,5 \text{ K}]$
$B = 1476,192 \text{ K}$	
$C = -29,0 \text{ K}$	

Cette loi peut être étendue à des températures allant jusqu'à 280 K (données Bronkhorst, [www.fluidat.com](http://www.fluidat.com)).

Les transitions du  $\text{BO}_2^*$  étant très énergétiques, des taux d'ensemencement faibles suffisent pour obtenir un signal satisfaisant. En tenant compte du débit de dilution par l'air, les taux d'ensemencement calculés dans nos expériences sont inférieurs à  $x_{\text{vol}} = 1\%$ .

#### **4.2.4. Seuil thermique de génération du BO**

Certaines interrogations demeurent sur la dissociation du T.M.B. gazeux dans la zone de réaction pour former du BO. Nos recherches, y compris bibliographiques, n'ont pas permis de connaître assez précisément le seuil thermique de génération de BO ainsi que tous les produits de décomposition du T.M.B. gazeux. Il est à noter que la décomposition du T.M.B. en BO peut générer la présence de méthanol dans le milieu (Gronert [2002]). De plus, les effets de la richesse du mélange sur cette décomposition et réciproquement nous sont inconnus. Néanmoins, dans nos travaux, nous n'avons pas observé d'effet flagrant de la richesse du milieu sur la décomposition du T.M.B.

## **5. Les systèmes d'excitation**

Les systèmes d'excitation laser sont utilisés dans la partie T.L.A.F. de ce travail (Chapitre IV). Lors de notre étude en laboratoire, l'indium a été successivement excité aux longueurs d'onde 410nm et 451nm avec un délai de quelques heures nécessaires pour modifier le réglage du système laser à colorant. Dans les deux cas, ce laser à colorant est pompé par un laser Nd :YAG.

### **5.1. Laser Nd :YAG**

Le laser Nd :YAG utilisé dans cette étude est le model YG 781 C de Quantel. Il s'agit d'un laser Q-Switch pulsé de fréquence de tir  $f = 10\text{Hz}$ . Dans la cavité oscillatrice, une lampe flash pompe le barreau Nd :YAG pour générer l'effet laser. En sortie de cavité, le faisceau infrarouge ainsi généré à 1064 nm est amplifié puis doublé à la traversée d'un cristal KDP. En sortie de cristal



doubleur, les deux faisceaux à 1064 nm (résiduel du fondamental Nd :YAG) et 532 nm (seconde harmonique du Nd :YAG) sont disponibles.

Deux configurations du laser sont alors possibles :

- Configuration verte : l'ajout d'une option sur le laser permet d'avoir simultanément en sortie de Nd :YAG, le résiduel du fondamental (1064 nm) et la seconde harmonique (532 nm).
- Configuration U.V. : la seconde harmonique à 532 nm est « mixée » avec le résiduel du fondamental à 1064 nm dans un autre cristal. Ceci génère la troisième harmonique à 355 nm.

La fréquence de tir optimale est  $f = 10$  Hz. La durée à mi-hauteur des impulsions est alors d'environ 8 ns. Pour une tension des lampes flashes de 1200 V, les énergies par impulsion des différents faisceaux sont :

- $E_{@1064\text{nm}} = 400\text{mJ}$
- $E_{@532\text{nm}} = 540\text{mJ}$
- $E_{@355\text{nm}} = 240\text{mJ}$
- $E_{@266\text{nm}} = 80\text{mJ}$

Les écart-types relatifs en énergie pour chacun des faisceaux sont inférieurs à 2%.

Les deux configurations du laser Nd :YAG peuvent être utilisées pour pomper un laser à colorant accordable.

## **5.2. Laser à colorant accordable**

Le laser à colorant accordable en longueur d'onde utilisé est un modèle TDL 50 de Quantel. Le rayonnement d'excitation à 451nm a été obtenu en pompant directement un colorant actif dans ce domaine spectral (Coumarin 450, cf. Chapitre IV section 3.1, p.109). Dans un deuxième temps, après quelques heures, le rayonnement d'excitation à 410nm est obtenu par « mixage » de fréquences entre un rayonnement colorant à 667nm et le fondamental du Nd :YAG à 1064nm.

Une partie (5 % en énergie) du faisceau de pompe ( $\lambda = 532 \text{ nm}$  ou  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) vient pomper une cuve à colorant située dans la cavité oscillatrice du laser. Le faisceau sortant de la cavité est amplifié à la traversée successive de deux autres cuves pompées par le reste du faisceau de pompe originel. Au sein de la cavité est intégré un réseau (2400 traits/mm) permettant de sélectionner une plage de longueur d'onde dans la gamme de fluorescence du colorant. Le faisceau colorant ainsi généré possède une largeur spectrale à mi-hauteur d'environ 1,5 angströms (cf. Figure 35).

Afin de pouvoir réaliser le mélange (« mixing ») en fréquence entre le fondamental du Nd:YAG à  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  et le rayonnement du laser à colorant DCM à  $\lambda = 667 \text{ nm}$  pour générer le rayonnement à  $\lambda = 410 \text{ nm}$  qui excitera l'indium (cf. chapitre IV), une ligne à retard sur le faisceau fondamental Nd:YAG à 1064nm a été installée pour que les deux faisceaux (colorant + fondamental Nd:YAG) arrivent en même temps dans le cristal MCC (en anglais, Mixing Crystal Cell). L'accord de phase entre les deux faisceaux est réalisée par rotation du cristal. Un système d'asservissement permet de conserver le phase-matching optimal. Au cours de cette étape, la direction du faisceau généré évolue dans le temps. Un quartz QCC (en anglais, Quartz Compensating Cell) est donc ajouté pour compenser ce changement de direction lors du phase-matching.

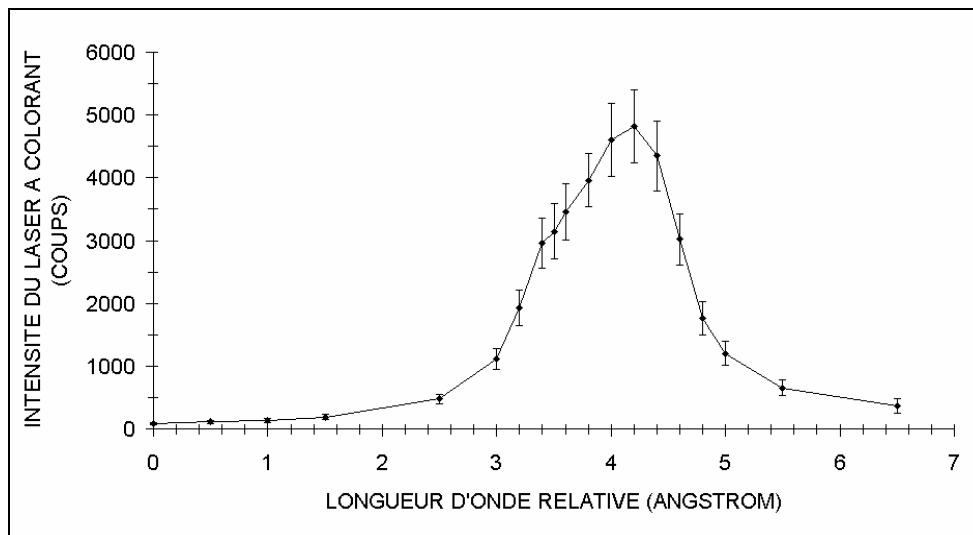


Figure 35 : Intensité du laser à colorant en fonction de la longueur d'onde

## **6. La sélection spectrale du rayonnement émis**

### **6.1. Généralités**

Un filtre optique effectue une sélection spectrale vis à vis de la lumière qui le traverse. Il peut être passe-haut, passe-bas ou passe-bande. Le choix d'un filtre repose sur un compromis entre quantité de lumière transmise et rapport signal/bruit. Les filtres sont caractérisés par leur transmittance sur le domaine électromagnétique. Cette grandeur est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente pour chaque longueur d'onde. En notant  $I_0$  l'intensité incidente et  $I$  l'intensité transmise, la transmittance s'exprime par  $T = I / I_0$ . On peut aussi définir l'absorbance ou densité optique O.D. du filtre par  $O.D. = -\log(T)$ . Si cette transmittance varie en fonction de la longueur d'onde, alors le filtre apparaît coloré. Si cette transmittance est indépendante de la longueur d'onde (non rigoureusement exact en réalité), le filtre est appelé une densité optique et il fonctionne comme un atténuateur de lumière.

La sélection spectrale est assez fine dans cette étude. Ainsi, nous avons opté pour des filtres interférentiels, aussi bien pour la technique T.L.A.F. que pour la méthode de chimiluminescence du  $BO_2^*$ .

### **6.2. Pour la fluorescence de l'indium**

Le phénomène de fluorescence atomique est précis spectralement. Des filtres de bande passante de 10 nm ont donc été choisis.

Le premier filtre utilisé pour la fluorescence est le filtre 03FIV004 de Melles Griot. Il est centré à 451,66 nm et possède une bande passante de 8,8 nm à mi-hauteur (en anglais, F.W.H.M. pour Full Width at Half Maximum). Sa transmittance maximale vaut 50 % (cf. Figure 36).

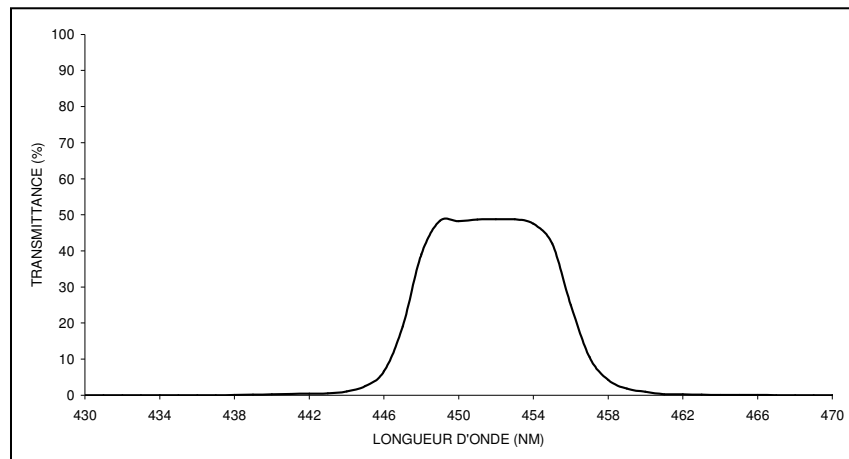


Figure 36 : Courbe de transmittance du filtre 03FIV004 de Melles Griot (données constructeur)

Le second filtre utilisé est le filtre F10-410-5-2.00 de CVI Laser. Il est centré à 410,72 nm et possède une bande passante de 10 nm à F.W.H.M.. Sa transmittance maximale vaut 30 % (cf. Figure 37).

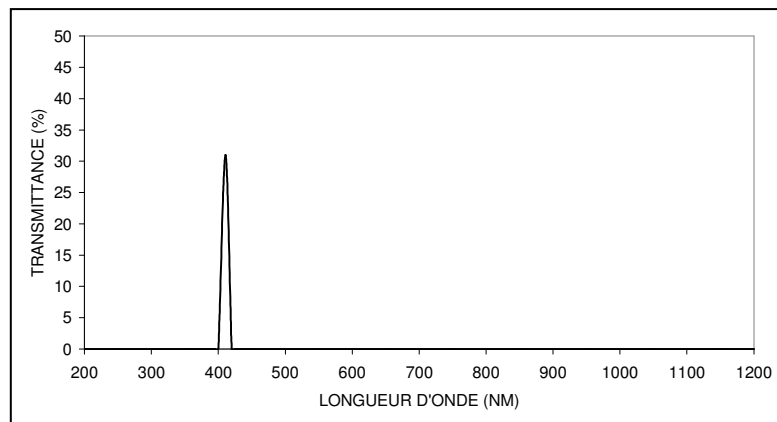


Figure 37 : Courbe de transmittance du filtre F10-410-5-2.00 de CVI Laser (données constructeur)

### 6.3. Pour la chimiluminescence du $BO_2^+$

Les bandes d'émission du dioxyde de bore excité sont situées à 520nm, 546nm et 580nm. La bande à 580nm a été retenue pour la sélection spectrale du rayonnement. Une étude détaillée du

rayonnement de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  est fournie dans le chapitre V, et les motivations du choix du filtre sont présentées dans le chapitre VI.2.

Ainsi, concernant la visualisation des émissions du  $\text{BO}_2^*$ , notre choix s'est porté sur le filtre 03FIV117 de Melles Griot. Il possède un maximum de transmission à 580 nm et une bande passante de 9,43 nm à F.W.H.M.. Sa transmittance maximale est 64 %. Sa densité optique sur les ailes est O.D. = 4 (cf. Figure 38).

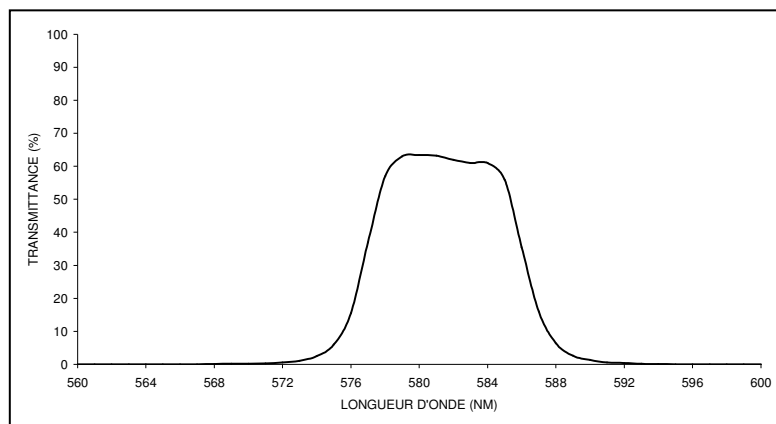


Figure 38 : Courbe de transmittance du filtre 03FIV117 de Melles Griot (données constructeur)

## **7. Les systèmes de détection**

### **7.1. Caméra ICCD**

La caméra utilisée dans cette étude est une caméra I.C.C.D. (en anglais, Intensified Charge Coupled Device) de marque Princeton Instruments. Il s'agit du modèle PI-MAX 512 UNIGEN. Cette caméra possède une dynamique de 16 bits et un taux de rafraîchissement de 1 MHz.

Le principe de la caméra intensifiée est rappelé ci-dessous. L'image est projetée via un objectif sur la fenêtre transparente d'un tube à vide (Werquin [2001]). La face interne de ce tube est recouverte d'une fine couche sensible, la photocathode, constituée de phosphore. Cette couche transforme les photons en électrons, lesquels sont accélérés dans le tube à vide vers une couche luminescente. L'intensificateur est complété d'un intermédiaire formé de microcanaux (en anglais, microchannel plate ou M.C.P.) afin d'augmenter le nombre d'électrons entre l'anode et la cathode (cf. Figure 39). On peut ainsi obtenir un facteur multiplicateur 1 000 voire 10 000 quand le gain analogique est à son maximum.

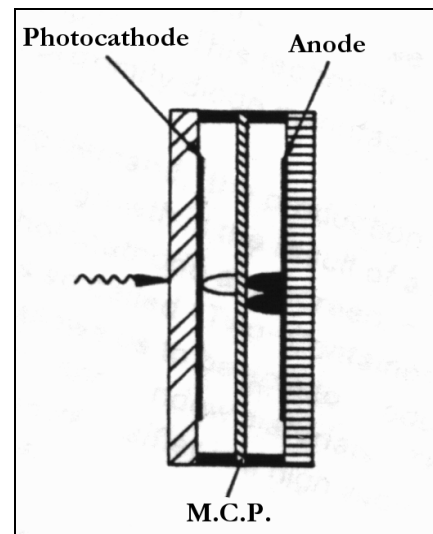


Figure 39 : Intensificateur avec M.C.P.

Finalement, le couplage entre l'intensificateur et le capteur C.C.D. est réalisé par l'intermédiaire de fibres optiques qui transportent une petite portion du signal pour former, en combinant plusieurs fibres, le niveau de gris sur un pixel.

L'efficacité quantique de l'intensificateur est donnée en fonction de la longueur d'onde sur la Figure 40. On constate que les efficacités aux longueurs d'onde utiles ( $\lambda = 410\text{nm}$ ,  $451\text{nm}$  et  $580\text{nm}$ ) sont optimisées pour nos études.

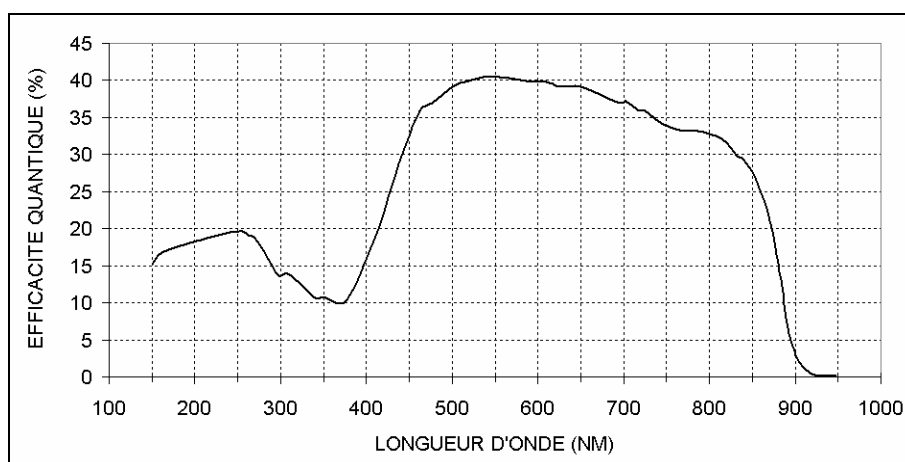


Figure 40 : Efficacité quantique de l'intensificateur en fonction de la longueur d'onde

L'écran C.C.D. de la caméra utilisée dans les expériences est composé de  $512 \times 512$  pixels<sup>2</sup>. La taille d'un pixel est de  $19 \mu\text{m}$ . L'intervalle entre deux pixels est d'environ  $5 \mu\text{m}$ .

L'utilisation d'une caméra pour faire de l'imagerie 2D nécessite la présence d'un objectif de focale  $F$  devant l'écran CCD de la caméra (cf. Figure 41). Pour un grandissement  $M$  donné, la distance à laquelle la caméra doit être placée est donnée par la relation (Eq. 70) :

$$M = \frac{F.D}{(D - B)^2} \quad (\text{Eq. 70})$$

où  $D$  est la distance objet-écran CCD

$B$  est la distance objectif-écran CCD

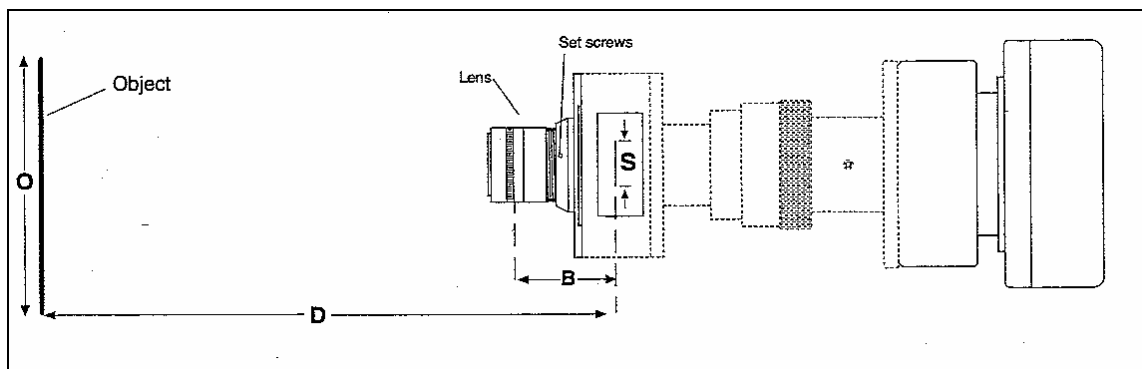


Figure 41 : Schéma du champ vu par la caméra selon l'objectif utilisé

Pour l'étude de la chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$ , le temps d'exposition de la caméra est optimisé pour avoir un maximum de signal avec un gain optimal. Dans nos expériences, les temps d'exposition sont de l'ordre de quelques centaines de millisecondes. Pour l'étude de la T.L.A.F., la caméra est synchronisée avec le tir laser.

## 7.2. Spectrographe-imageur

Un spectrographe permet de décomposer la lumière incidente en fonction de la longueur d'onde. Le spectrographe-imageur utilisé dans cette étude est le modèle SpectraPro 300i de Princeton Instruments. Il est caractérisé par sa focale  $f = 300 \text{ mm}$  et le nombre traits par millimètre de son

réseau. Le spectrographe que l'on utilise possède une tourelle motorisée de trois réseaux à 300 traits/mm, et 1800 traits/mm. Ils donnent des résolutions spectrales de 0,03nm/pixel.

La fente d'entrée du spectrographe est réglable en largeur à l'aide d'une vis micrométrique. Typiquement, l'ordre de grandeur de l'ouverture de la fente est de 200  $\mu\text{m}$ . Cette ouverture est supérieure au diamètre des fibres optiques du bundle / fente utilisé pour focaliser la lumière sur la fente. Ceci permet de « maximiser » la quantité de lumière reçue sur la cible CCD de la caméra placée en sortie de spectrographe.

## **8. Mesures de température par thermocouple fil fin**

Les mesures de température par thermocouple ont été utilisées pour :

- effectuer les mesures de température dans la flamme de référence dans la méthode T.L.A.F.
- comparer les sites de chimiluminescence aux profils de température dans la méthode de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$

La chaîne de mesure par thermocouple fil fin a été développée au laboratoire CORIA en partenariat avec Gaz De France (Taurin [2003]).

### **8.1. Généralités**

#### **8.1.1. L'effet Seebeck**

L'effet Seebeck est un effet thermoélectrique, découvert par le physicien allemand Seebeck en 1821. Dans un circuit fermé, composé de deux conducteurs différents, dont les jonctions sont placées à deux températures différentes, une différence de potentiel apparaît à la jonction de ces deux matériaux. Succinctement, si l'on place une des deux jonctions à une température donnée de référence (soudure froide), on constate que la mesure de la différence de potentiel permet de donner une information sur la température de la seconde jonction (soudure chaude). Mais de nombreux effets thermiques et aérodynamiques complexifient la mesure. Un bilan thermodynamique à la soudure chaude devient nécessaire pour quantifier les corrections à apporter à cette mesure de température.



### 8.1.2. Echanges thermiques entre le thermocouple et l'environnement

La température d'équilibre de la soudure chaude plongée dans un écoulement gazeux dépend des processus d'échange suivants :

- chaleur accumulée dans la portion de fil
- apport de chaleur par effet catalytique
- apport d'énergie par frottements
- échanges convectifs
- échanges conductifs
- échanges radiatifs

(les apports de chaleur par effet catalytique ou par frottements sont négligés dans la majorité des cas)

Le terme le plus critique est celui relatif aux échanges radiatifs. Il fait intervenir l'émissivité  $\epsilon$  du couple thermocouple, c'est-à-dire la capacité du thermocouple à absorber et à réémettre l'énergie rayonnée. Cet émissivité a fait l'objet de nombreuses études (Neveu [1994], Larass [2000]). Elle dépend notamment de la température  $T$  du milieu et peut se mettre sous la forme d'un polynôme de  $T$ .

### 8.2. La chaîne de mesure utilisée

Les mesures ont été effectuées avec un thermocouple ( $\varnothing=50\mu\text{m}$ ) Chauvin-Arnoux de type B (Pt-30%Rh / Pt-6%Rh). Le système d'acquisition et de traitement de signaux de température est composé d'un pré-amplificateur Stanford SR560, d'une carte d'acquisition DaqCard 6024E National Instruments et d'un PC. L'évolution temporelle de la température ainsi que certaines grandeurs statistiques utiles (moyenne, écart-type, minima et maxima) sont déduites de prises d'échantillons à la fréquence de 1kHz. Pour l'analyse et le post-traitement des données, notamment pour la correction des flux convectif et surtout radiatif, la chaîne utilise les propriétés du thermocouple (sensibilité du couple, forme – ici cylindrique – de la soudure,  $C_p$ , émissivité) qui sont des polynômes en fonction de la température. Pour l'émissivité par exemple,  $\epsilon$  est un polynôme d'ordre 6 avec pour coefficients ( $C_0=1,77673.10^{-2}$ ,  $C_1=1,28396.10^{-4}$ ,  $C_2=-1,63237.10^{-8}$ ,  $C_3=1,068361.10^{-12}$ ,  $C_4=-1,966.10^{-22}$ ,  $C_5=3.902022.10^{-26}$ ,  $C_6=-5,522026.10^{-30}$ ).

La soudure chaude est placée dans la flamme à l'aide d'un « Charly-Robot ». Grâce à ce système de déplacement, la précision sur la position du filament, placé entre les deux branches espacées de 10mm d'une fourche horizontale, est estimée à 0,1mm. La reproductibilité de la mesure est bonne : l'écart d'une mesure à l'autre est inférieur à 1%.

Etant donné la sensibilité mécanique de ce type de thermocouple vis-à-vis de la température, il est impossible d'atteindre des températures supérieures à 2100K. A une telle température, le filament s'évapore. C'est la raison pour laquelle un revêtement a été appliqué. Il se compose d'un mélange d'oxyde de béryllium  $\text{BeO}$  (4,5%) et d'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (95,5%). L'émissivité du thermocouple est donc modifiée. Des mesures avant et après la pose du revêtement sur le thermocouple permettent néanmoins de remonter à un facteur correctif sur l'émissivité. Ce facteur correctif est surtout sensible à hautes températures et seul le premier coefficient  $C_0$  est alors modifié. La précision sur la mesure de température est estimée à 10%.

## **9. Synthèse**

Le présent chapitre a fourni une description détaillée du dispositif expérimental mis en place dans les différentes manips, aussi bien pour la technique de chimiluminescence du dioxyde de bore que pour la technique Two-Line Atomic Fluorescence.

Une validation des systèmes d'alimentation et de contrôle de la richesse a été effectuée par chimiluminescence sur les espèces radicalaires  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*$ . L'ensemencement du milieu réactif a été discuté pour les deux diagnostics étudiés, ainsi que leur mise en œuvre pratique, que ce soit pour le trichlorure d'indium ou le triméthyle borate. Une description des systèmes d'excitation laser (laser Nd:YAG et laser à colorant accordable) a été fournie. Les différents filtres utilisés pour la chimiluminescence et la fluorescence induite par laser ont été présentés, ainsi que les moyens de détection de l'intensité lumineuse (spectrographe-imageur, et caméra ICCD). Enfin, la chaîne de mesure par thermocouple utilisée pour la mesure de la température a été décrite.

Ces différents postes (ensemencement, excitation et collection notamment) seront optimisés pour chacun des deux diagnostics dans les chapitres correspondants.



## **Chapitre IV :**

### **Mesure de la température par T.L.A.F.**

#### **1. Introduction**

La température joue un rôle crucial dans la compréhension des processus de combustion. Elle intervient parfois très fortement dans la cinétique chimique, la formation des polluants et des suies, les taux de dégagement de chaleur et l'efficacité globale du système de combustion. Les mesures de température nécessitent une bonne résolution spatiale et temporelle. De telles mesures sont en effet utilisées dans le domaine de la recherche fondamentale pour la validation des modèles ainsi que dans le domaine industriel pour la recherche plus appliquée dans les systèmes industriels sensibles. De nombreuses techniques de mesure de la température ont vu le jour, des méthodes intrusives type thermocouple aux diagnostics laser. Les mesures de température par thermocouple sont utilisées depuis de nombreuses années. Leur coût, leur facilité d'utilisation et leur robustesse font d'eux des éléments indispensables pour les expérimentateurs, notamment pour les industriels. Néanmoins les thermocouples souffrent d'inconvénients liés à leur nature intrusive : perturbation du milieu étudié, tenue en température et corrections des mesures de température (pertes par rayonnement, dépôts sur le fil). De plus, leur résolution spatiale et temporelle est limitée, contrairement aux diagnostics laser, lesquels se sont fortement développés ces vingt dernières années. Les techniques de mesure de température par laser peuvent être classées en deux grandes familles selon que la lumière collectée est cohérente ou incohérente. La Two-Line Atomic Fluorescence (T.L.A.F.) fait partie de la seconde catégorie et son étude fait l'objet de ce chapitre. Contrairement à la version originelle de la T.L.A.F. où les deux sondages par L.I.F. des deux niveaux inférieurs sont effectués quasi-instantanément par deux tirs lasers décalés avec un délai de 50ns pendant lequel un milieu turbulent reste mécaniquement et chimiquement figé, notre étude est réalisée sur des flammes laminaires stables selon deux séries de tirs lasers avec un délai de quelques heures entre les deux séries pour accorder le laser sur la deuxième raie spectrale. Sous l'hypothèse d'un nombre suffisant d'images

instantanées de fluorescence acquises pour chaque raie d'excitation de sorte que les moyennes de ces images soient convergées, cette stratégie sera validée.

Ainsi, nous présenterons les modifications de la théorie générale apportée pour notre mode de fonctionnement, puis dans la section suivante le montage expérimental (choix des colorants, génération de nappes, ...) sera décrit. Le traitement des images sera détaillé dans la section 4, puis les linéarités en concentration du traceur atomique et en énergie laser seront explorées pour déterminer les conditions optimales d'ensemencement et de puissance laser. Deux stratégies d'étalonnage et de correction de profils de nappe laser seront discutées (section 6 et 7), puis comparées dans la dernière section.

## 2. La théorie appliquée à nos expériences

Les notations utilisées dans ce chapitre sont identiques à celles du chapitre II. La Figure 42 rappelle les transitions d'excitation et de collection pour chacun des deux sondages utilisé dans la technique T.L.A.F.

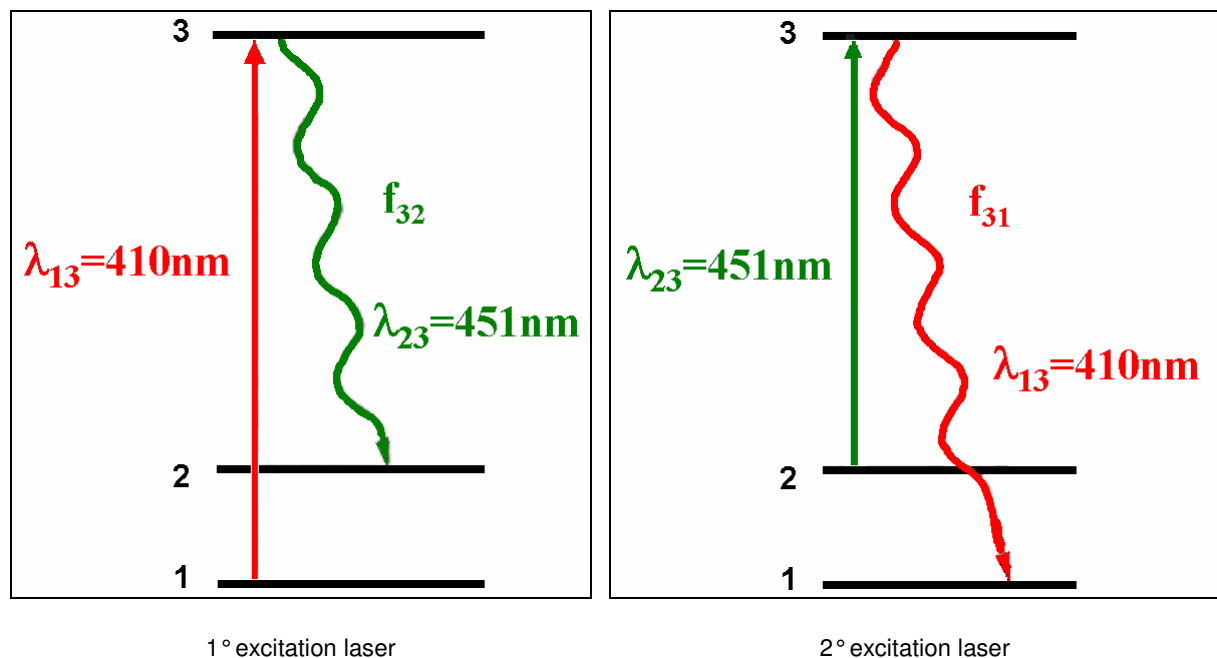


Figure 42 : Schéma des excitations et de détection pour chacun des deux sondages par L.I.F.

La zone de mesure est délimitée par une nappe laser qui se propage horizontalement selon l'abscisse  $x$  croissante et la coordonnée verticale transverse dans le plan de la nappe est repérée par la hauteur  $h$  au-dessus du brûleur.

On suppose ici que le laser n'est pas notablement atténué dans sa propagation. Par convention, les profils transverses (selon la direction  $h$ ) de la densité spectrale d'énergie des nappes laser  $U_v(h)$  sont normalisés à leur valeur crête. Le profil relatif de la densité spectrale d'énergie est noté  $l(h)$  (on a donc :  $l(h)=1$  là où  $U_v=U_{v_{\max}}$ ). On écrira donc  $U_v(h; x) = U_v^{\max} \cdot l(h)$ .

Une première excitation laser  $U_{v_{23}}$  amène les atomes du niveau 2 au niveau 3 et on détecte la fluorescence qu'elle a induite selon la transition radiative  $3 \rightarrow 1$  (la fluorescence de résonance selon la transition  $3 \rightarrow 2$  est rejetée par filtrage spectral). Après un délai de quelques heures nécessaires au changement de longueur d'onde du laser, une deuxième excitation laser  $U_{v_{13}}$  amène les atomes du niveau 1 au niveau 3 et on détecte cette fois la fluorescence induite selon la transition radiative  $3 \rightarrow 2$  (la fluorescence de résonance, cette fois selon la transition  $3 \rightarrow 1$ , étant rejetée par filtrage spectral).

Lors de la première excitation par la nappe laser  $U_{v_{23}}(h; x)$ , la puissance de fluorescence détectée  $f_{31}(h; x)$  s'écrit :

$$f_{31}(h; x) = C \cdot N_0(h; x) \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{k \cdot T(h; x)}\right) \cdot \nu_{31} \nu_{32}^{-3} \cdot \frac{U_{v_{23}}^{\max} \cdot I_{23}(h)}{Q_3(h; x)} \cdot a_{31}(h; x) \quad (\text{Eq. 71})$$

où  $C$  est une constante tenant compte notamment des dégénérescences et des coefficients d'Einstein (cf. Eq.44 du chapitre II.4.2)

$N_0$  est le nombre total d'atomes d'indium

le terme exponentiel rend compte de la fraction atomique qui se trouve sur le niveau 2 d'énergie  $E_2$

$a_{31}$  est la sensibilité globale du système de détection à la fréquence  $\nu_{13}$  de la fluorescence émise

Lors de la deuxième excitation par la nappe laser  $U_{\nu_{13}}(h; x)$ , la puissance de fluorescence collectée  $f_{32}(h; x)$  s'écrit de façon analogue :

$$f_{32}(h; x) = C.N_0(h; x) \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k.T(h; x)}\right) \cdot \nu_{32} \nu_{31}^{-3} \cdot \frac{U_{\nu_{13}}^{\max} I_{13}(h)}{Q_3(h; x)} \cdot a_{32}(h; x) \quad (\text{Eq. 72})$$

où  $C$  est une constante tenant compte des dégénérescences et des coefficients d'Einstein (cf. Eq.43 du chapitre II.4.2)

$N_0$  est le nombre total d'atomes d'indium

le terme exponentiel rend compte de la fraction atomique qui se trouve sur le niveau 1 d'énergie  $E_1$

$a_{32}$  est la sensibilité globale du système de détection à la fréquence  $\nu_{23}$  de la fluorescence émise

On suppose ici que les champs de concentration d'indium atomique et de température dans une flamme donnée ne sont pas modifiés entre les deux excitations, et que le gain  $a(h; x)$  de la détection est homogène.

## 2.1. Etalonnage en un point de référence

L'étalonnage du système optique (laser d'excitation, sensibilité du détecteur) est réalisé en un point particulier  $(h_0; x_0)$  du champ où la température locale  $T_0(h_0; x_0)$  d'une flamme de référence qu'on y a placée est connue (mesure préalable par thermocouple). Cependant pour mesurer une température en un autre point du champ  $(h \neq h_0)$ , il faut corriger les images des inhomogénéités transverses de nappes laser qui sont différentes pour les deux laser successivement utilisés.

Les deux profils relatifs  $l(h)$  des densités spectrales d'énergie laser sont préalablement mesurés en envoyant la nappe laser sur une cuve à colorant liquide placée dans la zone de mesure du système, la caméra étant munie d'un filtre spectral adapté (cf. chapitre IV.6.1).

En divisant chaque image de fluorescence  $f(h; x)$  (à laquelle le bruit a été préalablement soustrait) par le profil relatif  $l(h)$  de la nappe qui l'a excitée, on obtient une image corrigée et le rapport de ces images corrigées s'écrit :

$$\frac{f_{31}(h; x)/l_{23}(h)}{f_{32}(h; x)/l_{13}(h)} = \left(\frac{\nu_{13}}{\nu_{23}}\right)^4 \cdot \frac{U_{\nu_{23}}^{\max}}{U_{\nu_{13}}^{\max}} \cdot \frac{a_{31}}{a_{32}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k.T(h; x)}\right) \quad (\text{Eq. 73})$$

Le facteur pré-exponentiel (qui est ici une simple constante) de l'expression (Eq. 73) est ensuite déterminé en un point  $(h_0; x_0)$  d'une flamme où la température de référence  $T_r(h_0; x_0)$  est connue. Alors :

$$\left(\frac{v_{13}}{v_{23}}\right)^4 \cdot \frac{U_{v23}^{\max}}{U_{v13}^{\max}} \cdot \frac{a_{31}}{a_{32}} = \exp\left(+\frac{\Delta E_{21}}{k \cdot T_r(h_0; x_0)}\right) \cdot \frac{f_{r31}(h_0; x_0)}{f_{r32}(h_0; x_0)} \cdot \frac{l_{13}(h_0)}{l_{23}(h_0)} \quad (\text{Eq. 74})$$

Par suite de cette correction par les profils relatifs de nappes laser puis de cet étalonnage, en tout point  $(h; x)$  d'une flamme quelconque placée dans le champ de mesure du même dispositif optique, la relation (Eq. 73) s'écrit :

$$\frac{f_{31}(h; x)/l_{23}(h)}{f_{32}(h; x)/l_{13}(h)} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k \cdot T(h; x)}\right) \cdot \exp\left(+\frac{\Delta E_{21}}{k \cdot T_r(h_0; x_0)}\right) \cdot \frac{f_{r31}(h_0; x_0)}{f_{r32}(h_0; x_0)} \cdot \frac{l_{13}(h_0)}{l_{23}(h_0)} \quad (\text{Eq. 75})$$

d'où l'on déduit l'expression de la température en tout point  $(h; x)$  de la flamme :

$$T(h; x) = \frac{1}{\frac{1}{T_r(h_0; x_0)} + \frac{k}{\Delta E_{21}} \cdot \ln \left( \frac{\left( \frac{f_{32}(h; x)}{f_{r32}(h_0; x_0)} \right) \cdot \left( \frac{l_{32}(h)}{l_{32}(h_0)} \right)}{\left( \frac{f_{31}(h; x)}{f_{r31}(h_0; x_0)} \right) \cdot \left( \frac{l_{31}(h)}{l_{31}(h_0)} \right)} \right)} \quad (\text{Eq. 76})$$

## 2.2. Etalonnage avec un profil de référence

Dans cette méthode, l'étalonnage du système optique est réalisé globalement (à la fois pour les valeurs absolues des énergies des laser et des sensibilités du détecteur, et pour les profils de nappes laser). Pour faciliter l'explication de cet étalonnage, on choisit un profil vertical particulier  $(h; x_0)$  du champ où le profil de température  $T_r(h; x_0)$  d'une flamme de référence qu'on y a placée est connu (mesure préalable par thermocouple).

Le rapport des images de fluorescence s'écrit :



$$\frac{f_{31}(h; x)}{f_{32}(h; x)} = \left( \frac{v_{13}}{v_{23}} \right)^4 \cdot \frac{U_{v23}^{\max} \cdot I_{23}(h)}{U_{v13}^{\max} \cdot I_{13}(h)} \cdot \frac{a_{31}}{a_{32}} \cdot \exp\left( -\frac{\Delta E_{21}}{k \cdot T(h; x)} \right) \quad (\text{Eq. 77})$$

Le facteur pré-exponentiel (qui est ici une fonction de h) de cette expression est étalonné sur le profil vertical (h ;x<sub>0</sub>) d'une flamme de référence où le profil de température de référence T<sub>r</sub>(h ;x<sub>0</sub>) est connu. Alors :

$$\left( \frac{v_{13}}{v_{23}} \right)^4 \cdot \frac{U_{v23}^{\max} \cdot I_{23}(h)}{U_{v13}^{\max} \cdot I_{13}(h)} \cdot \frac{a_{31}}{a_{32}} = \exp\left( +\frac{\Delta E_{21}}{k \cdot T_r(h; x_0)} \right) \cdot \frac{f_{r31}(h; x_0)}{f_{r32}(h; x_0)} \quad (\text{Eq. 78})$$

Par suite de cet étalonnage global, en tout point (h ;x) d'une flamme quelconque placée dans le champ de mesure du même dispositif optique, la relation (Eq. 77) s'écrit :

$$\frac{f_{31}(h; x)}{f_{32}(h; x)} = \exp\left( -\frac{\Delta E_{21}}{k \cdot T(h; x)} \right) \cdot \exp\left( +\frac{\Delta E_{21}}{k \cdot T_r(h; x_0)} \right) \cdot \frac{f_{r31}(h; x_0)}{f_{r32}(h; x_0)} \quad (\text{Eq. 79})$$

d'où l'on déduit l'expression de la température en tout point (h ;x) de la flamme :

$$T(h; x) = \frac{1}{\frac{1}{T_r(h; x_0)} + \frac{k}{\Delta E_{21}} \cdot \ln \left( \frac{\left( \frac{f_{32}(h; x)}{f_{r32}(h; x_0)} \right)}{\left( \frac{f_{31}(h; x)}{f_{r31}(h; x_0)} \right)} \right)} \quad (\text{Eq. 80})$$

Remarque : Toute forme de profil (h ;x)<sub>r</sub> du champ où le profil de température d'une flamme de référence est connu est applicable pour cet étalonnage, par exemple une isotherme.

### 2.3. Comparaison des deux méthodes

La deuxième méthode est plus avantageuse que la première car l'étalonnage est fait globalement en une seule fois pour les valeurs absolues des énergies laser et des sensibilités du détecteur, et pour la variation spatiale des nappes laser.

En particulier cette correction des inhomogénéités transverses de nappe est faite dans les conditions rigoureusement identiques à celles de la mesure (longueurs d'onde, polarisation et accord spectral).

On remarque que si dans l'expression (Eq. 76) on remplace les références ponctuelles  $T_r(h_0; x_0)$ ,  $I_{23}(h_0)$  et  $I_{13}(h_0)$  par des références sur un profil vertical  $T_r(h; x_0)$ ,  $I_{23}(h)$  et  $I_{13}(h)$  respectivement, on retrouve exactement la relation (Eq. 80) puisque les rapports des profils relatifs de nappe disparaissent. Si maintenant on identifie les expressions (Eq. 76) et (Eq. 80) du profil de température  $T_r(h; x_0)$  obtenu dans la flamme de référence selon les deux méthodes, on obtient la correction relative équivalente de nappe effectuée in situ par la méthode globale :

$$\frac{I_{23}(h)/I_{23}(h_0)}{I_{13}(h)/I_{13}(h_0)} = \frac{f_{r31}(h; x_0)/f_{r31}(h_0; x_0)}{f_{r32}(h; x_0)/f_{r32}(h_0; x_0)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k} \left(\frac{1}{T_r(h; x_0)} - \frac{1}{T_r(h_0; x_0)}\right)\right) \quad (\text{Eq. 81})$$

### **3. Montage expérimental**

#### **3.1. Choix des colorants**

La technique T.L.A.F. utilise deux transitions énergétiques d'une même espèce, l'atome d'indium. Cela nécessite de disposer de deux sources de longueurs d'onde distinctes à  $\lambda = 410\text{nm}$  et  $\lambda = 451\text{nm}$  à l'aide de lasers à colorants.

##### **3.1.1. Généralités**

Un colorant est une molécule qui, excitée à une longueur d'onde, fluoresce sur une gamme de longueurs d'onde qui lui est spécifique (cf. Chapitre II.3.3.). La plupart des colorants émettent dans la gamme [400 nm ; 900 nm]. Les principales familles de colorants sont les Stilbènes, les Coumarins, les Rhodamines et les LD. Grossièrement, les longueurs d'onde d'émission sont respectivement situées à  $\lambda_{\text{stilbene}} = 420\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{coumarin}} = 450\text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{rhodamine}} = 600\text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{LD}} = 750\text{ nm}$  (cf. Figure 43).

La plupart des colorants sont très toxiques et doivent être manipulés avec beaucoup de prudence (leur caractère cancérigène est suspecté).

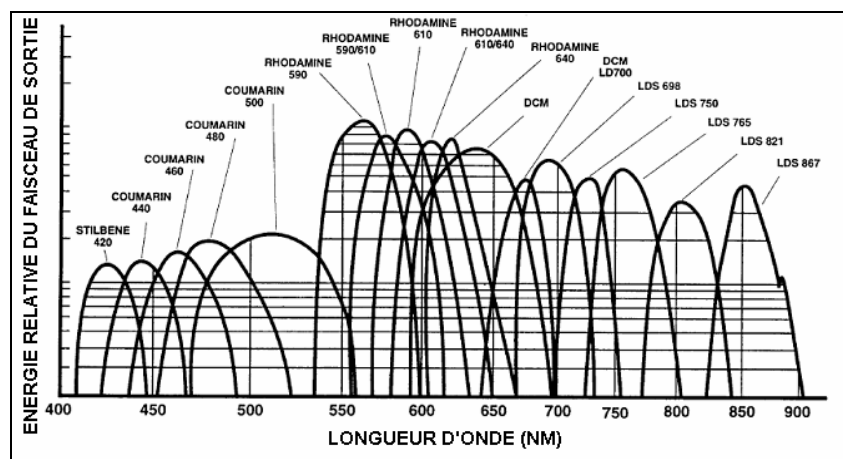


Figure 43 : Spectre d'émission de fluorescence pour quelques colorants dans la gamme [400 nm ; 900 nm]

(source : BFI OptiLas)

### 3.1.2. Revue bibliographique des stratégies

Plusieurs travaux ont utilisé la méthode T.L.A.F. couplée à l'atome d'indium (Haraguchi [1977], Alden [1983], Dec [1986], Engström [2000], Hult [2005], Joklik [1982], Kaminsky [1998], Nygren [2001]). Les expériences ont été menées avec différents moyens d'excitation résumés dans le Tableau 8.

Auteur	Laser de pompe	Laser	Colorants utilisés
Joklik	UV Argon Ion	Cw dye lasers	Stilbène 1 (410,18nm) Stilbène 3 (451,13nm)
Aldén	XeCl excimer	Dye laser	Stilbène 1 Stilbène 3
Dec	UV Argon Ion	Cw standing wave dye laser	Stilbène 1 Stilbène 3
Kaminski	Nd :YAG double cavité	Dye lasers	Coumarin 445 ?
Nygren	Nd :YAG	O.P.O. laser	/
Hult		Lasers à diode	/

Tableau 8 : Différents travaux utilisant la T.L.A.F. avec de l'indium

Si les premières expériences de T.L.A.F. datent des années 60, les premières utilisations de laser à colorant datent des années 80. Elles ont été réalisées avec des Stilbène. Le Stilbène 1 génère la longueur d'onde à  $\lambda = 410,18$  nm et le Stilbène 3 celle à  $\lambda = 451,13$  nm. En 1998, l'équipe de Clemens F. Kaminski, alors à l'Université de Lund en Suède, étudie la T.L.A.F. avec l'excitation à  $\lambda = 451,13$  nm réalisée à l'aide du Coumarin 445. Les dernières avancées dans cette technique ont lieu au Royaume Uni, à l'Université de Cambridge, où travaille maintenant C.F. Kaminski. Son équipe, composée de I.S. Burns et J. Hult notamment, utilise désormais des lasers diode à  $\lambda = 410,18$  nm et  $\lambda = 451,13$  nm (Burns [2004], Hult [2004], Hult [2005], Burns [2007]). Les faibles densités d'énergie requises pour cette méthode semblent compatibles avec l'utilisation de ce type de lasers en devenir, mais des développements restent à faire pour réaliser une cartographie du champ de température.

Etant donné les fortes instabilités des solutions de Stilbènes, leur utilisation ici a été écartée.

### 3.1.3. Application dans nos travaux

#### Excitation à $\lambda = 451,13$ nm :

Notre choix s'est porté sur le Coumarin 450. Il est pompé à l'aide du triplé du Nd:YAG à  $\lambda = 355$  nm. Sa gamme de fluorescence s'étend de  $\lambda = 430$  nm à  $\lambda = 480$  nm. Il est bien connu au laboratoire où il a déjà été utilisé dans de nombreuses applications. Le Coumarin 450 est dissous dans de l'éthanol. Il est assez instable et la solution doit être refaite très régulièrement (toutes les semaines au moins).

#### Excitation à $\lambda = 410,18$ nm :

Concernant la seconde excitation, peu de colorants permettent d'accéder directement à cette longueur d'onde. Le Stilbène 420 est très instable et l'Exalite 411 doit être dissous dans du dioxane qui est hautement toxique. Une stratégie de « mixing » de fréquence est donc utilisée ici. La longueur d'onde  $\lambda_{\text{colorant}}$  à laquelle doit émettre le laser à colorant est donnée par :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\text{colorant}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{fond}}} \quad (\text{Eq. 82})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde d'excitation souhaitée ( $\lambda = 410,18\text{nm}$ )

$\lambda_{\text{colorant}}$  est la longueur d'onde à laquelle doit émettre le laser à colorant

$\lambda_{\text{fond}}$  est la longueur d'onde du fondamental Nd :YAG ( $\lambda_{\text{fond}} = 1064\text{nm}$ )

Finalement, le laser à colorant doit pouvoir émettre à  $\lambda_{\text{colorant}} = 667 \text{ nm}$  après pompage par le doublé du Nd :YAG à  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

Pour des raisons de sécurité, notre choix initial était une LD 688 pompée à l'aide du doublé du Nd :YAG. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir une émission laser avec ce colorant. Nous avons alors opté pour du D.C.M. (4-dicyanométhylène-2-méthyl-6-p-diméthylaminostyryl-4H-pyr) qui émet également dans la gamme [600 nm ; 700 nm]. Cette stratégie d'excitation à  $\lambda = 410\text{nm}$  avec ce colorant est également utilisée dans des expériences plus fondamentales de spectroscopie atomique sur l'indium (Favilla [2007]). Le D.C.M. est dissout dans du méthanol. C'est un colorant assez stable (changement tous les mois).

Les spectres d'absorption et d'émission du Coumarin 450 et du D.C.M. sont représentés sur la Figure 44.

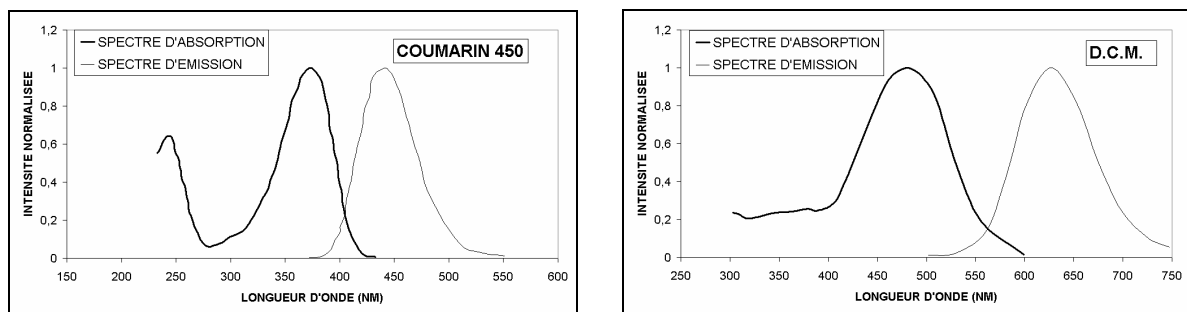


Figure 44 : Spectres d'absorption et d'émission du Coumarin 450 et du D.C.M.

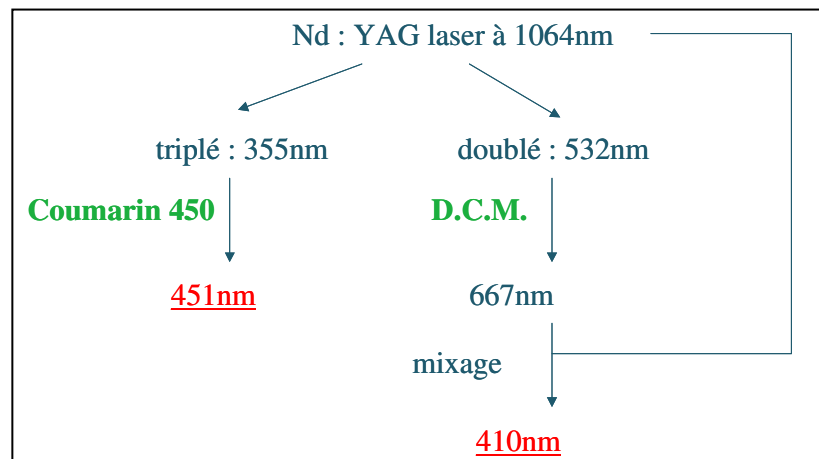


Figure 45 : Schéma récapitulatif pour l'obtention des deux faisceaux laser à  $\lambda = 410,18 \text{ nm}$  et  $\lambda = 451,13 \text{ nm}$

Finalement, deux configurations laser sont employées dans ces études (cf. Figure 45). Pour l'excitation à  $\lambda = 451,13 \text{ nm}$ , nous utilisons du Coumarin 450. Le colorant est pompé avec le triplé du Nd:YAG à  $\lambda = 355 \text{ nm}$  et le faisceau généré par le colorant aux alentours de  $\lambda = 450 \text{ nm}$  est utilisé directement. Pour l'excitation à  $\lambda = 410,18 \text{ nm}$ , nous utilisons de la D.C.M.. Le colorant est pompé avec le doublé du Nd:YAG à  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Le faisceau du colorant, situé aux alentours de  $\lambda = 667 \text{ nm}$ , est mélangé avec le fondamental du Nd:YAG à  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  pour créer un faisceau laser à  $\lambda = 410 \text{ nm}$ . Le faisceau fondamental du Nd:YAG à  $\lambda_{\text{fondamental}} = 1064 \text{ nm}$  emprunte une ligne à retard au sein du laser à colorant pour arriver en même temps que le faisceau colorant dans un cristal pour le mixage. Un deuxième cristal neutre permet de garder la direction des faisceaux pour une plus grande facilité d'utilisation (cf. Figure 46).

Comme une raie atomique est très fine spectralement, il est rare que le faisceau laser incident issu du laser à colorant soit immédiatement accordé avec la transition de l'atome. Ainsi, pour chaque excitation laser, il est nécessaire d'accorder ce faisceau en balayant les longueurs d'onde à l'aide du réseau du laser à colorants situé dans la cavité oscillatrice. La rotation de ce réseau change la valeur de la longueur d'onde du faisceau colorant qui sort de la cavité oscillatrice. En balayant en longueur d'onde et en visualisant le champ de la caméra, on recherche l'apparition de fluorescence. L'optimisation de l'intensité de fluorescence permet d'ajuster l'accord entre le faisceau laser et la transition de l'atome.

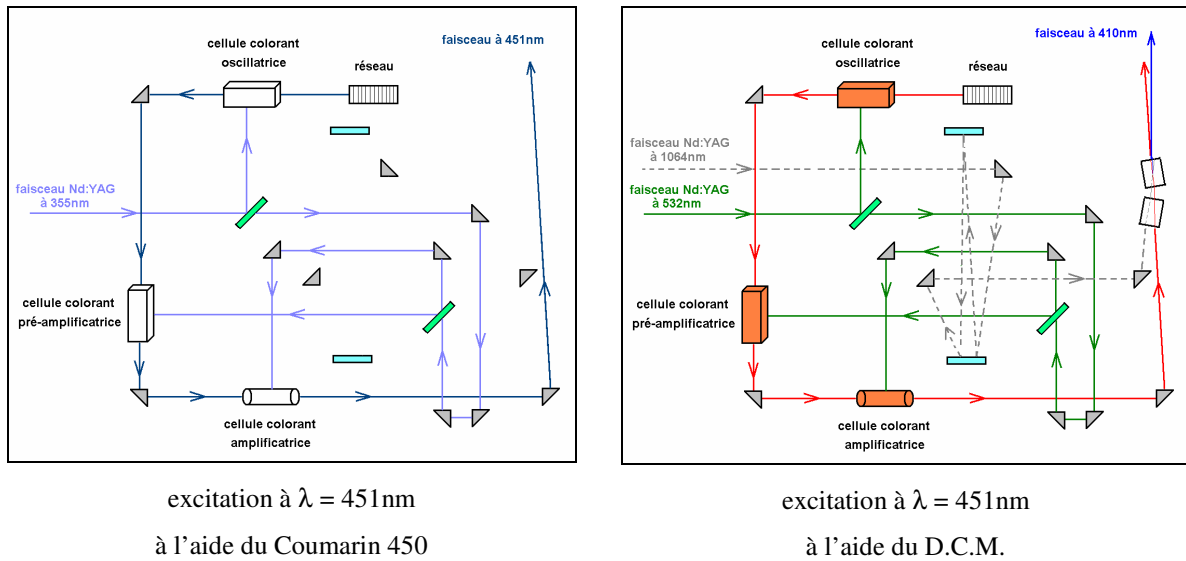


Figure 46 : Schéma de principe des pompages des deux colorants Coumarin 450 et D.C.M.

### 3.2. Nappes laser

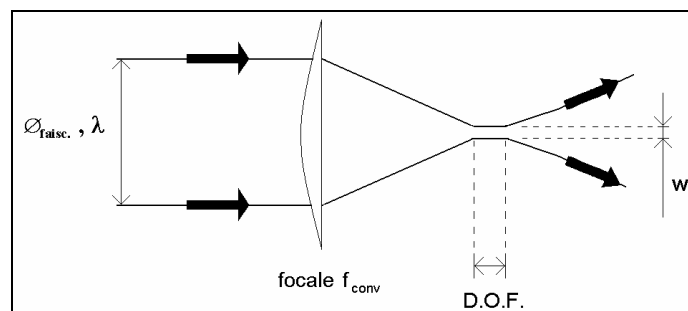


Figure 47 : Schéma de la propagation d'un faisceau laser à travers une lentille convergente  
telle que décrite par l'optique gaussienne

Pour effectuer des mesures en imagerie 2D, il est nécessaire d'exciter le milieu via un plan laser, appelé « nappe laser ». En sortie de laser à colorant, le faisceau possède une section circulaire caractérisée par son diamètre ( $\varnothing_{\text{faisc.}} = 5 \text{ mm}$ ). Pour transformer ce faisceau en nappe, deux éléments sont placés sur son chemin optique : une lentille circulaire plan-convexe convergente ( $f_{\text{conv.}} = 1500 \text{ mm}$ ) et une lentille cylindrique plan-concave divergente ( $f_{\text{div.}} = -50 \text{ mm}$ ). La première lentille fait converger le faisceau laser en un point. L'optique gaussienne indique cependant qu'il est impossible d'obtenir un point de focalisation infiniment petit. Au cours de son trajet post-lentille, le faisceau converge jusqu'à atteindre un rayon minimal de convergence

appelé « beam waist »  $w_0$  (cf. Figure 47). Ce rayon minimal de convergence dépend de la focale  $f_{\text{conv.}}$  de la lentille, du diamètre ( $\varnothing_{\text{faisc.}}$ ) du faisceau incident et de la longueur d'onde incidente  $\lambda$  sous la forme :

$$2.w_0 = \frac{4.\lambda}{\pi} \times \frac{f_{\text{conv.}}}{\varnothing_{\text{faisc.}}}$$

La dimension longitudinale spatiale pour laquelle le rayon du faisceau évolue peu et reste dans la gamme  $[-\sqrt{2}.w_0; \sqrt{2}.w_0]$  est appelée distance de focalisation D.O.F. (en anglais, distance of focus). Ce paramètre s'exprime sous la forme :

$$\text{D.O.F.} = \frac{8.\lambda}{\pi} \times \left( \frac{f_{\text{conv.}}}{\varnothing_{\text{faisc.}}} \right)^2$$

Le faisceau laser en cours de convergence traverse la lentille cylindrique divergente. Ceci a pour effet de faire diverger le faisceau dans une seule direction, la direction verticale dans notre cas. La nappe laser ainsi générée est caractérisée par son épaisseur  $e = 2.w_0$ , sa distance de focalisation D.O.F. et sa largeur  $l = \Delta h_{\text{nappe}}$ . Les caractéristiques de la nappe laser en fonction de la longueur d'onde incidente sont :

$$\begin{array}{l} \text{pour } \lambda = 451,13 \text{ nm :} \\ \text{pour } \lambda = 410,18 \text{ nm :} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} e = 180\mu\text{m} \\ \text{D.O.F.} = 100\text{mm} \\ e = 160\mu\text{m} \\ \text{D.O.F.} = 95\text{mm} \end{array} \right.$$

La largeur de la nappe est définie par la distance de la lentille cylindrique à la lentille sphérique. Plus la lentille cylindrique est proche de la lentille sphérique, plus le faisceau diverge tôt, et plus la largeur de la nappe est grande. Dans le même temps, la densité d'énergie dans le volume de mesure diminue. Il s'agit donc de trouver un bon compromis entre quantité d'énergie apportée dans le volume de mesure et homogénéité de la nappe.



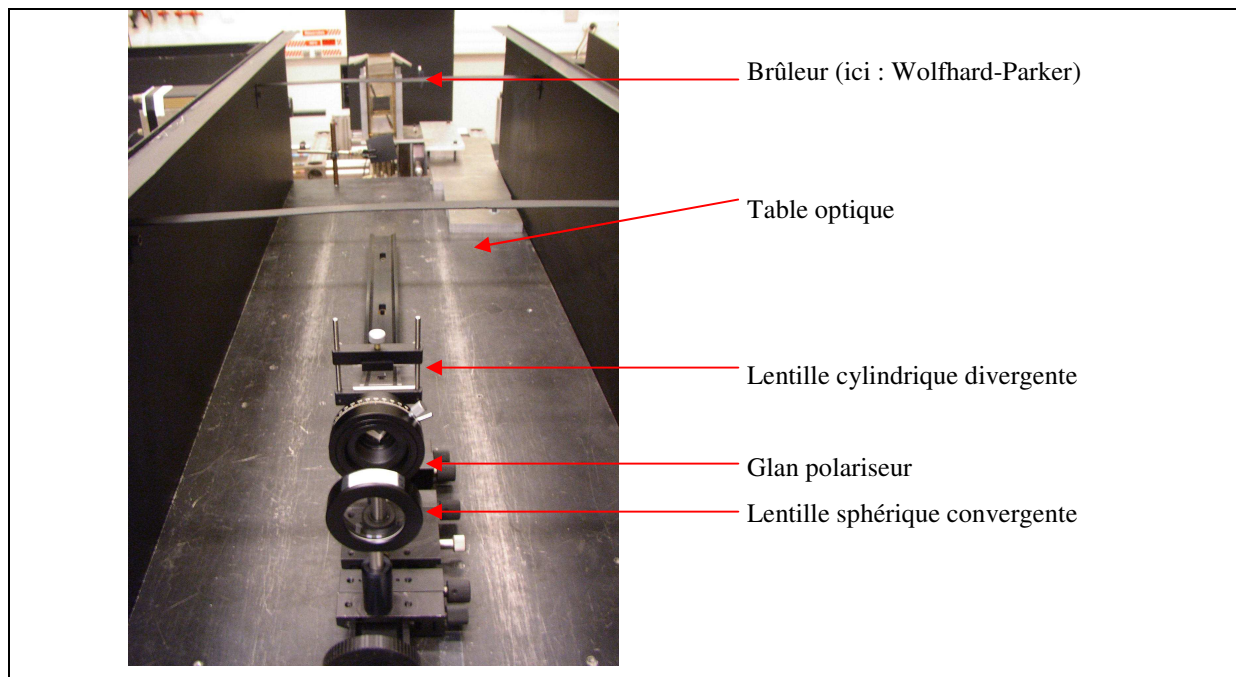


Figure 48 : Chemin et transformation du faisceau laser en nappe sur la table optique

### 3.3. Système de collection

La nappe laser excite les atomes d'indium présents dans un plan de la flamme. En réponse à cette excitation, ceux-ci fluorescent de façon isotrope. La détection du signal de fluorescence se fait alors avec une caméra équipée d'un objectif. La caméra est placée à  $90^\circ$  par rapport à la nappe laser. Un filtre optique dédié au rayonnement de fluorescence et placé devant l'objectif sélectionne le rayonnement transmis à l'écran CCD de la caméra (Figure 49).

Le réglage de l'objectif permet d'obtenir une image dont le champ représente  $58 \times 58 \text{ mm}^2$ , soit un grandissement de 4,7. Les filtres interférentiels précédemment décrits permettent de sélectionner la gamme de longueurs d'onde souhaitée.

Nous utilisons ici un objectif avec une ouverture de  $f/1,2$ . Les premières expériences ont été menées avec un objectif Nikon de 50 mm de focale et d'ouverture  $f/1,8$ . Les signaux obtenus étant trop faibles, un objectif Nikon de 50 mm de focale et d'ouverture  $f/1,2$  a finalement été choisi. Cela nous a permis d'augmenter d'un facteur  $\left(\frac{1,8}{1,2}\right)^2 \sim 2$  l'intensité des signaux.

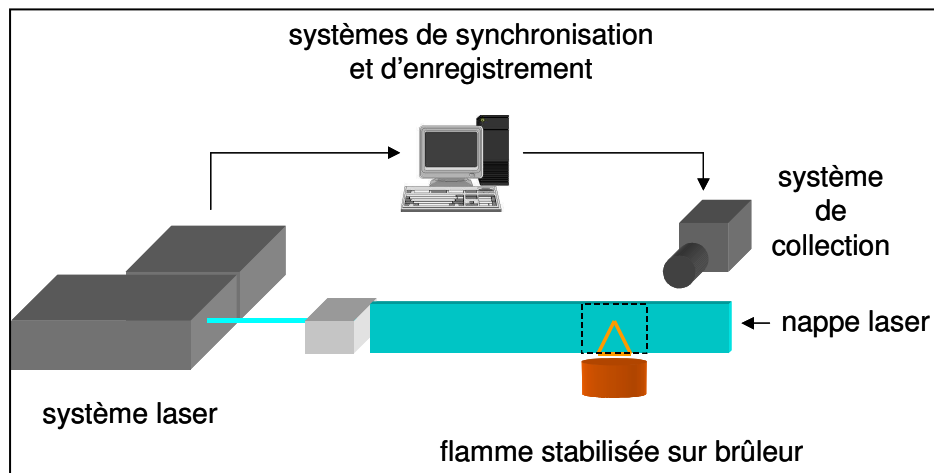


Figure 49 : Schéma expérimental de T.L.A.F.

### 3.4. Synchronisation de l'acquisition avec les tirs laser

Pour l'étude de la T.L.A.F., la caméra est synchronisée avec le tir laser via un générateur de délai PTG. Cette synchronisation est réalisée à l'aide d'une photodiode qui capte en diffusion l'évolution temporelle du faisceau laser. Un oscilloscope relié à la caméra permet de visualiser l'ouverture de la porte d'intensification. En ajustant le retard  $\Delta t_{\text{retard caméra}}$  et la durée d'ouverture  $\Delta t_{\text{ouverture caméra}}$  de la porte d'intensification de la caméra sur le pulse laser de durée  $\Delta t_{\text{laser}}$ , on obtient une synchronisation optimale :  $\Delta t_{\text{ouverture caméra}} \approx 2 \times \Delta t_{\text{laser}}$ , le début de l'ouverture de la porte caméra se produisant un peu avant l'arrivée du pulse. Typiquement, on a donc :  $\Delta t_{\text{retard caméra}} = 535 \text{ ns}$  et  $\Delta t_{\text{ouverture caméra}} = 20 \text{ ns}$  (cf. Figure 50).

Remarque : La caméra est refroidie par effet Peltier à  $-25^\circ\text{C}$ . Ce refroidissement est nécessaire afin de limiter le « courant noir » lié à l'émission spontanée d'électrons. Après la stabilisation thermique de la caméra, l'image du « courant noir » est systématiquement enregistrée et soustraite en début d'expérience pour ramener le signal à un niveau de gris proche de zéro. Ainsi, toutes les images enregistrées dans ce manuscrit l'ont été au minimum une heure après la mise sous tension des appareils électriques afin d'assurer leur stabilité en température.

La caméra n'est pas ouverte pour tous les tirs laser. Seul un tir laser sur trois est enregistré par la caméra.

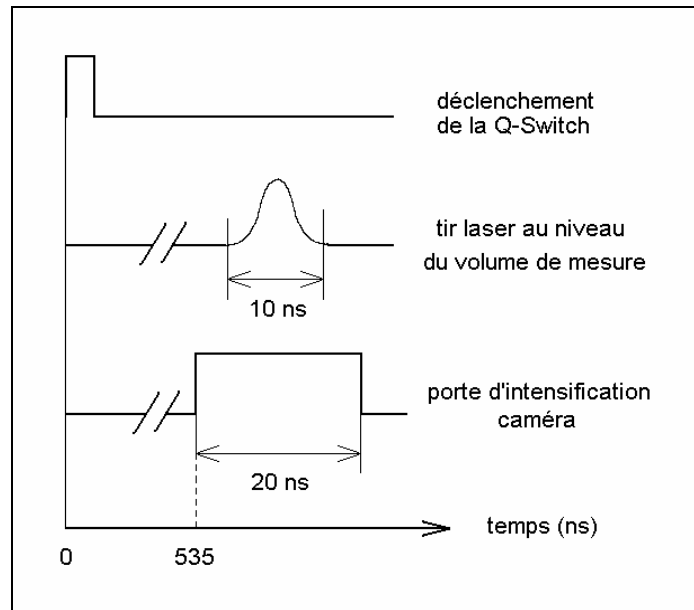


Figure 50 : Chronogramme de la synchronisation laser / caméra

## 4. Traitement des images

Le détecteur utilisé dans nos expériences est une caméra ICCD (cf. Chapitre III.7.1). La fluorescence émise par une partie du plan laser (cf. Chapitre IV.3.2) est collectée à  $90^\circ$ . L'image est formée sur un capteur bidimensionnel (ICCD) via un objectif et la sélection spectrale est réalisée par des filtres (cf. chapitre III.6.2). Les images obtenues après numérisation sont en fait la somme de différentes images comme nous allons le voir maintenant (Cessou [2000]).

L'amplitude du signal sur chaque élément du capteur (ou pixel) est exprimée en « coups » ou « niveaux de gris », unité de numérisation. La dynamique du capteur est donnée par le nombre de bits ; par exemple, pour une caméra 16 bits, la dynamique est de  $2^{16}$  coups soit 65536 coups.

Le nombre de coups sur un pixel est lié à un niveau de fond en absence de rayonnement et au nombre de photons traversant l'objectif. Le niveau de fond est couramment appelé « dark signal »  $D$ . Il est enregistré en absence de rayonnement sur le même nombre d'images que pour le signal, et moyenné :  $L_D$ . Quant au signal, lié au nombre de photons, il est décomposé selon la provenance des photons eux-mêmes. Les sources de photons sont au nombre de deux :

- les photons de fluorescence collectés,  $N_f: L_f$
- les photons produits par des phénomènes parasites P provoqués par le laser (diffusion élastique, fluorescence d'autres espèces,...) ou issus de la flamme elle-même (émission intrinsèque de la flamme) :  $L_p$

Le niveau de gris sur un pixel de l'image enregistrée peut donc être considéré comme la somme de trois contributions, la première relative au phénomène étudié, la seconde aux phénomènes parasites, et la troisième au bruit de fond :

$$I_{\text{pix}} = L_f + L_p + L_D \quad (\text{Eq. 83})$$

Dans notre cas,  $L_f$  : signal de fluorescence de l'atome d'indium  
 et  $(L_p + L_D)$  : totalité des bruits

L'équation (Eq. 83) nous indique comment corriger l'image brute pour obtenir la mesure de fluorescence. Pour avoir accès à la totalité des bruits, la stratégie la plus adaptée est de désaccorder le faisceau laser incident de quelques angströms par rapport à la résonance de l'espèce. Ainsi, le phénomène de fluorescence induite par laser de l'atome d'indium n'existe plus, mais toutes les autres espèces réagissent quand même au rayonnement laser très légèrement décalé. On acquiert donc, à conditions expérimentales identiques, des images en présence d'un faisceau laser désaccordé par rapport à la résonance de l'atome d'indium. Par cette technique, on prend en compte non seulement les phénomènes de fluorescence d'autres espèces présentes dans la flamme, mais aussi le phénomène de chimiluminescence de la flamme et le bruit de fond de la caméra. On soustrait ensuite à l'image brute  $L_{\text{pix}}$  une image  $(L_p + L_D)$  pour n'avoir finalement que la contribution de la fluorescence de l'atome d'indium. Par la suite, l'image  $L_{\text{pix}}$  sera notée « brute » et l'image  $L_f$  sera notée « nette ».

Selon la stratégie envisagée (cf. ChapitreIV.2), le traitement des images se décompose en plusieurs points :

1° . Méthode avec corrections des deux profils de nappes laser (1 point de référence) :

- étape 1 : moyennage des images brutes (sur 200 images) pour chaque acquisition de fluorescence
- étape 2 : soustraction des bruits moyens sur les images moyennes brutes de fluorescence → images nettes de fluorescence
- étape 3 : détermination des profils moyens des nappes laser et correction des images nettes de fluorescence par ces profils → images corrigées de fluorescence
- étape 4 : recadrage des images corrigées pour faire correspondre les deux images de fluorescence associées à chaque excitation laser (pour chacun des deux brûleurs)
- étape 5 : calcul du champ de température avec 1 point de température de référence

2° . Méthode avec correction globale des profils des nappes laser (1 profil de référence) :

- étape 1 : moyennage des images brutes (sur 200 images) pour chaque acquisition de fluorescence
- étape 2 : soustraction des bruits moyens sur les images brutes moyennes de fluorescence → images nettes de fluorescence
- étape 3 : recadrage des images nettes pour faire correspondre les images de fluorescence associées à chaque excitation laser (pour chacun des deux brûleurs)
- étape 4 : calcul du champ de température avec un profil de température de référence

Il a été vérifié qu'une moyenne sur 200 images brutes de fluorescence était suffisante pour considérer l'image brute moyenne représentative de l'écoulement.

Pour la dernière étape de calcul du champ de température, la flamme choisie pour les mesures de référence est la flamme de prémélange laminaire stabilisée sur brûleur Bunsen à  $\Phi = 1,15$  (rapport signal sur bruit le plus intéressant). Dans la flamme de prémélange servant à la référence, les mesures de température par T.L.A.F. seront comparées à des mesures de température par thermocouple fil fin sur un autre profil dans la même flamme. Dans la flamme de diffusion, le champ de température par T.L.A.F. sera lui aussi comparé à des mesures par thermocouple fil fin.

## **5. Vérification des hypothèses de la théorie et optimisations**

La théorie décrivant la Two-Line Atomic Fluorescence donne la température du milieu sous deux hypothèses : la linéarité de la fluorescence en fonction de la concentration, pour éviter les phénomènes d'absorption du faisceau laser et d'auto-absorption (ou piégeage) de la fluorescence, et la linéarité de la fluorescence en fonction de l'excitation laser, pour se placer dans le régime linéaire d'excitation. La vérification préalable des hypothèses de la théorie a été faite sur le brûleur Bunsen, lequel possède la géométrie la plus critique : une seule voie d'ensemencement pour ce brûleur (le jet central) contre deux pour le brûleur Wolfhard-Parker (les deux fentes latérales d'air).

### ***5.1. Linéarité du régime en concentration de traceur***

La linéarité en fonction de la concentration de l'espèce nous indique que nous pouvons négliger les phénomènes d'absorption et d'auto-absorption (ou piégeage, ou encore « trapping » en anglais).

#### **5.1.1. Protocole expérimental**

L'ensemencement contient  $V_0 = 150$  ml d'une « solution-mère » d'eau distillée et de trichlorure d'indium à la concentration  $[\text{InCl}_3] = 1080\text{mg/l}$ . Pour chaque concentration souhaitée, un volume  $V$  de la solution présente dans l'ensemencement est enlevé, et un même volume  $V$  d'eau distillée pure y est introduit. Cette opération est ainsi réalisée sans changer le débit d'ensemencement. Une mesure du volume de solution restant dans l'ensemencement nous renseigne sur le débit d'ensemencement :  $\dot{Q}_{\text{ens.}} = 15\text{ml/h}$ .

#### **5.1.2. Résultats**

On constate une évolution linéaire de la puissance de fluorescence normalisée par la puissance laser incidente en fonction de la concentration de l'ensemencement (cf. Figure 51). Les phénomènes d'auto-absorption et de trapping peuvent donc être négligés dans nos expériences.

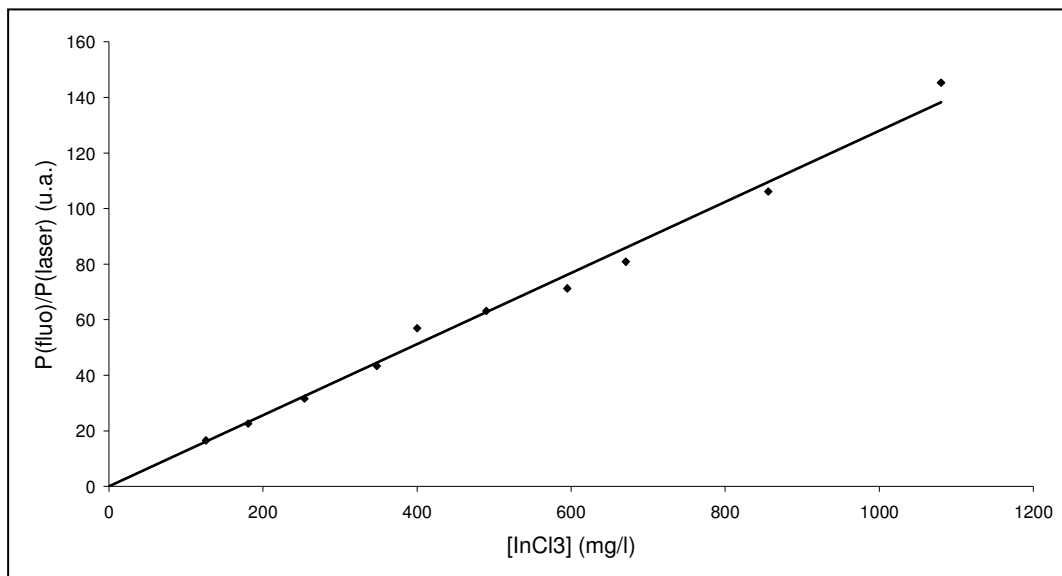


Figure 51 : Puissance de fluorescence normalisée par la puissance laser en fonction de la concentration en  $\text{InCl}_3$ ensemencée pour l'excitation à 410 nm

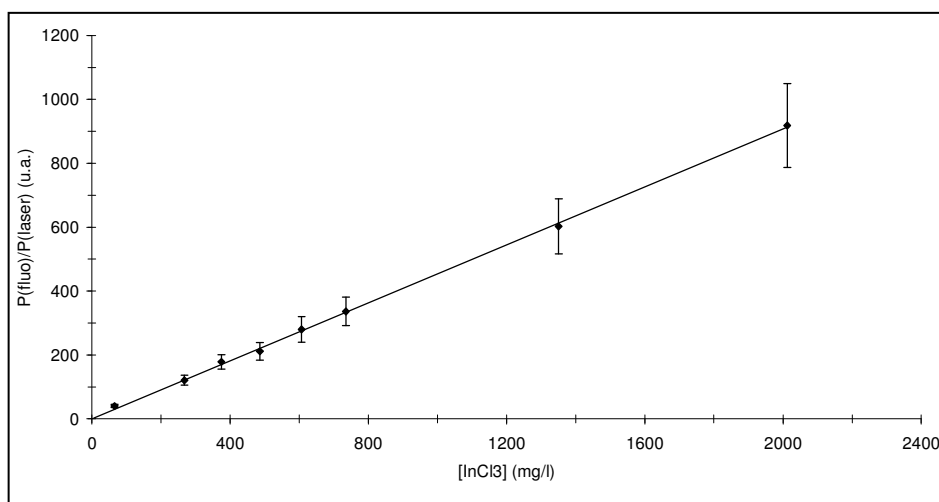


Figure 52 : Puissance de fluorescence normalisée par la puissance laser en fonction de la concentration en  $\text{InCl}_3$ ensemencée pour l'excitation à 451 nm

Pour des concentrations supérieures, des solutions de différentes concentrations ont été introduites dans l'ensemencéur :  $C_{\text{InCl}_3} = 1000, 1500, 2000, 3000$  mg/l. Les coupes radiales au voisinage du maximum de densité spectrale d'énergie incidente sont présentées pour les différentes concentrations en trichlorure d'indium.

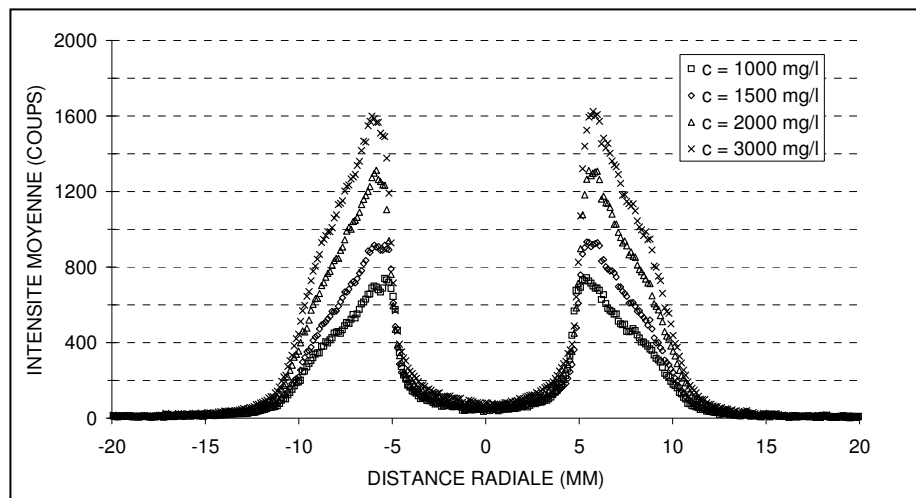


Figure 53 : Intensité de fluorescence en fonction de la concentration en  $\text{InCl}_3$ ensemencée pour l'excitation à 451 nm

Au-delà de la concentration  $C_{\text{InCl}_3} = 3000\text{mg/l}$ , un précipité métallique brillant apparaît, et le phénomène d'absorption aussi.

Par la suite, une concentration de  $C_{\text{InCl}_3} = 3000\text{mg/l}$  sera utilisée. Le débit d'ensemencement est stabilisé à  $\dot{Q}_{\text{ens.}} = 15\text{ml/h}$  (écarts relatifs de 5%).

## 5.2. Régime linéaire en puissance laser incidente

Dans nos expériences, la densité spectrale d'énergie  $U_V$  apportée dans le volume de mesure doit être faible par rapport au taux de relaxation. Ceci signifie que la fluorescence émise par l'espèce doit varier linéairement en fonction de l'énergie laser apportée dans le volume de mesure. Ceci assure alors que nous ne sommes pas en régime de saturation.

Cette hypothèse de linéarité dépend des transitions de l'espèce et de la densité spectrale d'énergie dans le volume de mesure. Pour chaque acquisition, on sélectionne la partie de l'image où se situe le maximum d'émission de fluorescence. Ainsi, on sera sûr que dans toutes les parties de l'image, la relation de linéarité sera applicable.



### 5.2.1. Protocole expérimental

En sortie de laser à colorant, le faisceau laser est polarisé horizontalement pour minimiser le rayonnement de diffusion de Mie à  $90^\circ$ . Nous avons donc utilisé un glan-polariseur pour diminuer l'énergie du faisceau laser. Un calque est interposé à  $45^\circ$  sur le chemin optique du faisceau. Il permet de renvoyer une fraction de celui-ci vers la caméra. Les images de diffusion de Mie du calque sont enregistrées pour différentes positions angulaires du polariseur. Nous obtenons donc l'atténuation relative du faisceau incident par rapport à la position angulaire du glan-polariseur (cf. Figure 54).

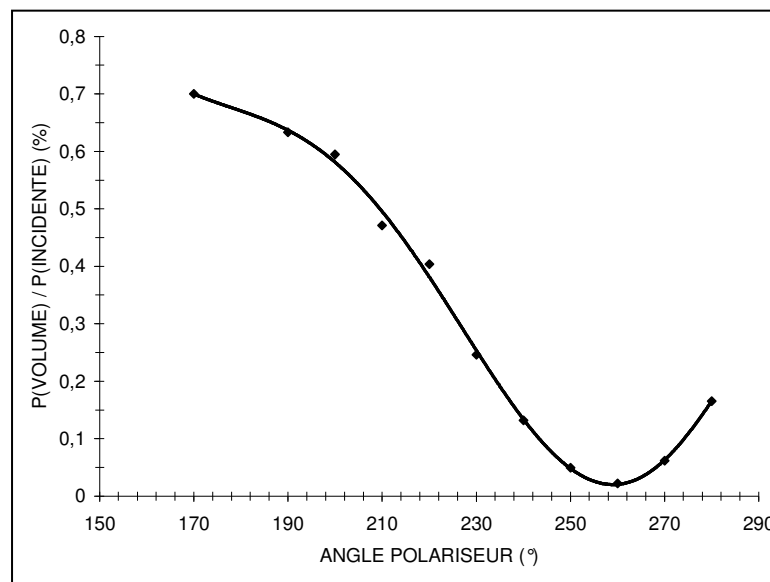


Figure 54 : Atténuation relative du faisceau laser incident en fonction de l'angle du glan-polariseur

Il est à présent possible de savoir la puissance laser dans le volume de mesure en fonction de l'angle du glan-polariseur par une mesure de la puissance du faisceau incident sans atténuation.

### 5.2.2. Résultats

On peut constater sur les résultats expérimentaux qu'il y a une évolution linéaire de la puissance de fluorescence en fonction de la puissance laser incidente à  $\lambda_{exc} = 410\text{nm}$  jusqu'à  $P_{laser} = 1,4\text{ mW}$  (cf. Figure 55).

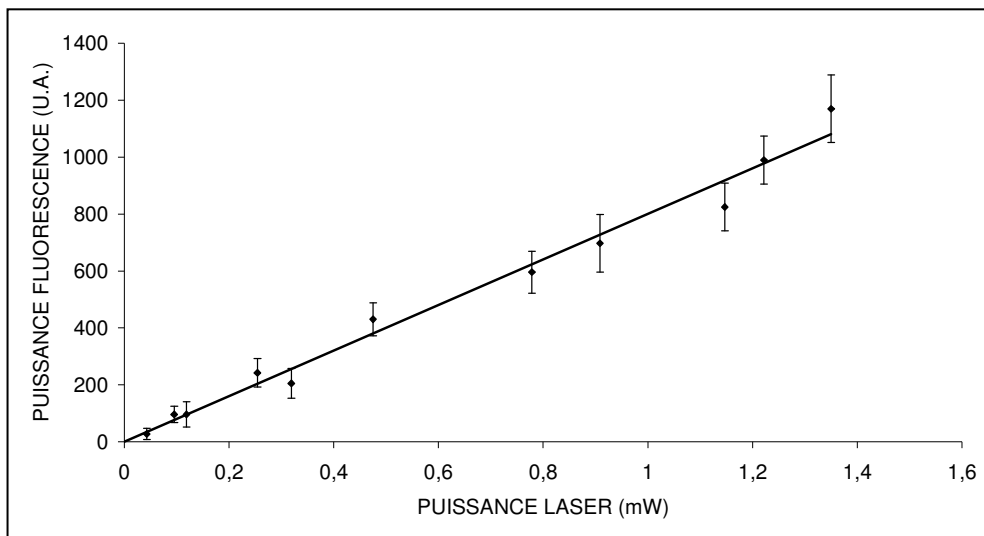


Figure 55 : Puissance de fluorescence en fonction de la puissance laser incidente pour l'excitation à  $\lambda = 410\text{nm}$

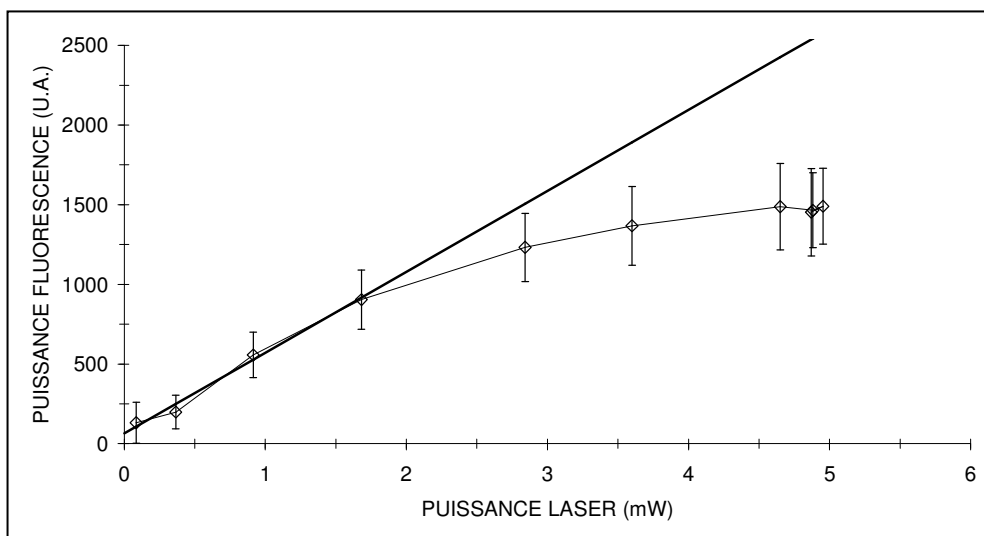


Figure 56 : Puissance de fluorescence en fonction de la puissance laser incidente pour l'excitation à  $\lambda = 451\text{nm}$

On constate sur la Figure 56 que la courbe représentant l'évolution de la puissance de fluorescence en fonction de l'intensité laser du faisceau à  $\lambda_{\text{exc}} = 451\text{nm}$  possède deux parties distinctes. Dans la première partie, pour des puissances de faisceau inférieures à 1,7 mW, l'atome d'indium répond donc de façon linéaire à l'excitation laser. Dans la seconde partie, la courbe

s'infléchit pour atteindre une valeur maximale quelle que soit la puissance du faisceau incident : le régime de saturation est atteint.

Ainsi, pour rester dans le cadre de la technique T.L.A.F. qui nécessite une excitation de l'espèce sondée dans le régime linéaire, la puissance du faisceau laser doit être inférieure à 1,4 mW pour chacune des deux excitations laser à  $\lambda_{\text{exc}} = 410\text{nm}$  et à  $\lambda_{\text{exc}} = 451\text{nm}$ . Les énergies par pulse laser sont donc de l'ordre de  $E_{\text{exc}} = 150 \mu\text{J}$ . Les énergies par pulse mesurées ici sont du même ordre de grandeur que celles données par Kaminski [1998] (écart probablement dû à la différence des montages optiques).

## **6. Méthode d'étalonnage en un point de référence**

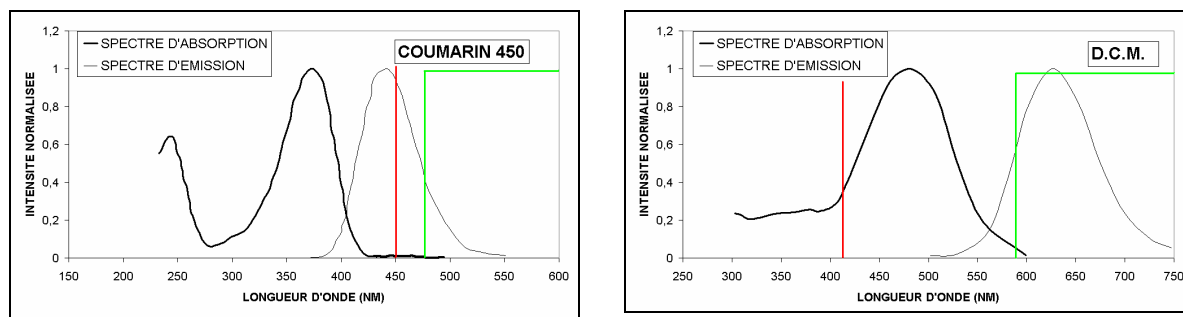
### ***6.1. Acquisitions des profils de nappe laser***

#### **6.1.1. Protocole expérimental**

Les profils de nappe laser ont été déterminés en utilisant la fluorescence d'un colorant contenu dans une cuve. La cuve utilisée est un prisme droit de section carrée  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 44\text{mm}$ . Etant donné la taille du champ couvert par le système T.L.A.F. ( $58 \times 58 \text{mm}^2$ ), plusieurs positions de cellules sont nécessaires à la reconstruction du profil transverse de nappe laser sur la hauteur du champ. Trois positions ont été utilisées, de telle sorte qu'il y ait une zone de recouvrement suffisante entre chaque position de cellule.

Pour l'excitation à  $\lambda = 451\text{nm}$ , la cuve contient du Coumarin450 dissout dans de l'éthanol en quantité infime. La fluorescence est détectée via un filtre passe-haut à  $\lambda_{\text{coupure}} = 475 \text{nm}$ . Pour l'excitation à  $\lambda = 410\text{nm}$ , la cuve contient du DCM dissout dans du méthanol en quantité infime. La fluorescence est détectée via un filtre passe-haut à  $\lambda_{\text{coupure}} = 590 \text{nm}$ .

Ces couples ne sont peut-être pas les plus adaptés à l'expérience, mais d'après les spectres d'absorption et d'émission des colorants, la collection de la fluorescence s'effectue bien dans une zone du spectre où l'auto-absorption n'intervient pas (cf. Figure 57).



excitation à  $\lambda = 451\text{nm}$

(transition 2 $\rightarrow$ 3)

excitation à  $\lambda = 410\text{nm}$

(transition 1 $\rightarrow$ 3)

Figure 57 : Stratégie de correction de nappe selon l'excitation laser ;

en rouge, l'excitation laser ;

en vert la transmission schématique du filtre pour détecter la fluorescence du colorant

### 6.1.2. Exemple de profils de nappe

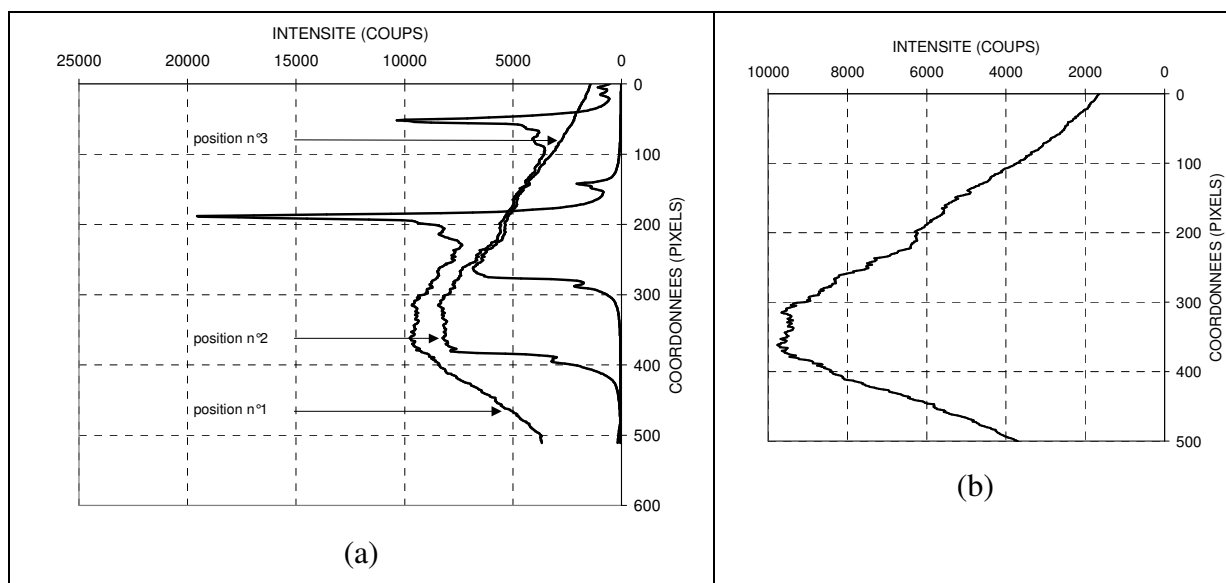


Figure 58 : Exemple de reconstruction de nappe laser à l'aide de trois positions de cellule

(a) : les courbes d'intensités de fluorescence du colorant pour les trois positions

(b) : le profil global de nappe

La nappe laser se propage de la droite vers la gauche. Pour chaque position de la cellule, on trace l'intensité de fluorescence du colorant en fonction des coordonnées pixels de l'image sur la hauteur. Les trois courbes obtenues possèdent des zones de recouvrement (position 1 avec position 2 ; position 2 avec position 3). Néanmoins ces courbes sont légèrement décalées en

intensité du fait des conditions d'expériences (cf. Figure 58 (a)). Il est cependant possible de trouver deux facteurs correctifs moyen pour chaque zone de recouvrement de telle sorte que le profil global de nappe soit reconstruit sur la totalité de la hauteur de l'image (cf. Figure 58 (b)).

## 6.2. Fluorescences corrigées par la nappe et problèmes rencontrés

Les images nettes de fluorescence sont ensuite corrigées par le profil global de nappe. Pour cela, on divise les images nettes de fluorescence par le profil global de nappe. La Figure 59 (a) et (b) montre les images nettes de fluorescence corrigées par le profil global de nappe laser associé : ce sont les images corrigées de fluorescence dans la flamme de prémélange stabilisée sur brûleur Bunsen. Les champs des Figure 59 (a) et Figure 59 (b) représentent les fluorescences sur une hauteur de 45mm au-dessus du brûleur.

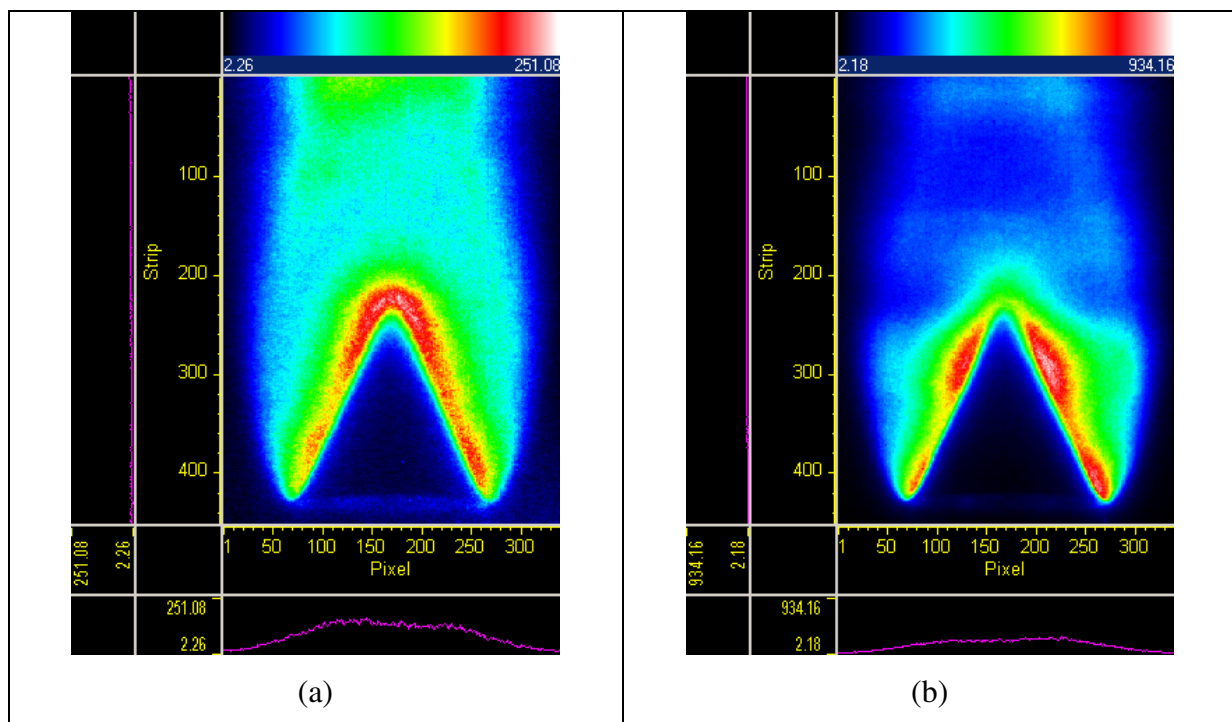


Figure 59 : Images de fluorescence corrigées par le profil de nappe laser associé

(a) : pour la fluorescence à  $\lambda_{flu0} = 410 \text{ nm}$

(b) : pour la fluorescence à  $\lambda_{flu0} = 451 \text{ nm}$

On constate sur les figures ci-dessus que l'image (b) de fluorescence  $f_{32}$  à  $\lambda_{\text{fluo}} = 451 \text{ nm}$  corrigée par le profil de nappe laser à  $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$  n'est pas acceptable physiquement. En effet, en émettant l'hypothèse d'un ensemencement relativement homogène en atomes d'indium dans le champ imagé et d'après la relation (Eq. 72), l'image corrigée de fluorescence doit être représentative (à un facteur près) de la température du milieu (cf. (Eq. 44)).

$$\frac{f_{32}(h; x)}{I_{13}(h)} = C \cdot \frac{U_{v13}^{\max}}{Q_3} \times \exp\left(-\frac{E_1}{k.T(h; x)}\right) \quad (\text{Eq. 84})$$

où  $C$  est une constante qui dépend de la concentration en atomes d'indium, de la sensibilité de la détection et des fréquences d'excitation et de fluorescence

Ainsi, le champ de fluorescence corrigée devrait être constant au voisinage du front de flamme, ce qui n'est pas le cas dans la Figure 59 (b). Il en découle que la correction de nappe n'a pas fonctionné.

La correction de nappe est donc très sensible, et comme certaines corrections n'ont pas fonctionné, le doute s'est insinué sur les images de fluorescence corrigées qui pourraient paraître acceptables physiquement. Ainsi, la deuxième stratégie doit être utilisée pour voir si l'on peut effectivement s'affranchir de la correction successive des deux nappes laser.

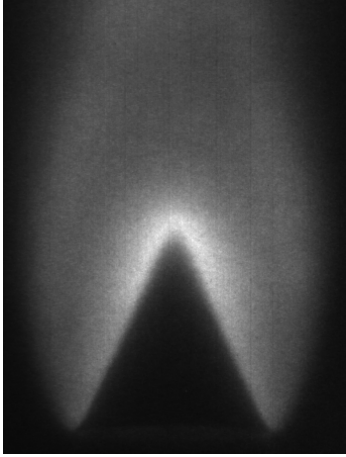
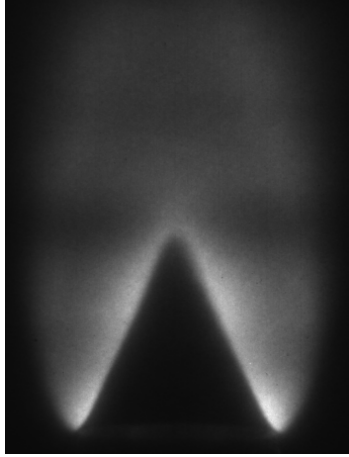
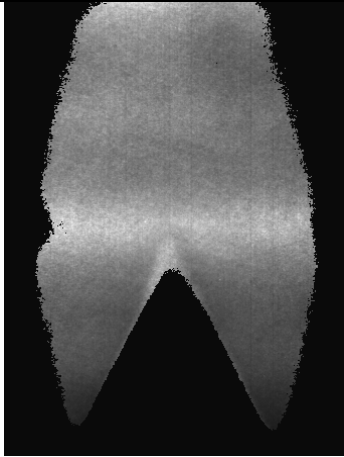
## **7. Méthode d'étalonnage avec un profil de référence**

### ***7.1. Rapport des images de fluorescence***

Dans cette stratégie, l'étalonnage du système optique est réalisé globalement. Pour ce faire, on utilise une correction globale des deux profils de nappes laser. Dans la pratique, on effectue le rapport des images nettes de fluorescence, après les avoir préalablement recalées avec une mire spécialement réalisée à cet effet.

L'important à cette étape du post-traitement est de pouvoir reconstituer sur la totalité de l'image le profil relatif global des deux nappes. L'abscisse  $x_{\text{ref}} = -10\text{mm}$ , c'est-à-dire l'abscisse de la lèvre du brûleur (ici lèvre gauche), doit pouvoir permettre d'effectuer une mesure de référence à cette

abscisse car le rapport des fluorescences est défini sur une bonne partie du champ (toute la hauteur de la nappe).

	Image de fluorescence à $\lambda = 410\text{nm}$	Image de fluorescence à $\lambda = 451\text{nm}$
Images nettes de fluorescence		
<div style="border: 1px solid black; width: 100%; margin: 0 auto; padding: 5px;"> <p style="text-align: center; margin: 0;"><b>RAPPORT</b></p> <p style="text-align: center; margin: 0;">↓</p> </div>		
rapport des images de fluorescence recalées		

Remarque : Au lieu de prendre un profil de température de référence parfaitement vertical (ici en  $x_{\text{ref}} = -10\text{mm}$ ), il est possible de prendre n'importe quel profil pourvu que celui-ci puisse être associé à une valeur du rapport des fluorescences et qu'il décrive la totalité de la hauteur de l'image. Par exemple, un autre profil possible serait de prendre un profil brisé en deux parties. Une première partie suivrait le front de flamme des lèvres du brûleur jusqu'au sommet de la flamme (droite inclinée). Une deuxième partie serait parfaitement verticale dans l'axe du brûleur.

## 7.2. Mesure de référence dans la flamme de prémélange

Les mesures par thermocouple fil fin revêtu ont été effectuées dans la flamme de prémélange stabilisée sur le brûleur Bunsen (cf. Figure 60).

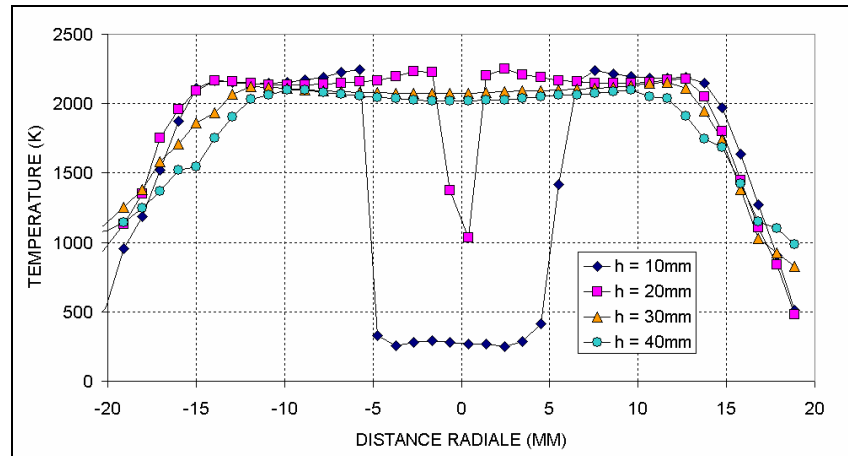


Figure 60 : Profils de température par thermocouple fil fin ( $\varnothing=50\mu\text{m}$ ) dans la flamme de prémélange  $\text{CH}_4/\text{air}$  stabilisée sur brûleur Bunsen ( $\varnothing=20\text{mm}$ )

On constate que à la distance radiale de  $x_{\text{ref}} = -10\text{mm}$ , c'est à dire à l'aplomb des lèvres du brûleur, la température est constante jusqu'à une hauteur de  $h = 40\text{mm}$ . Aux quatre hauteurs  $h = 10\text{mm}$  à  $40\text{mm}$ , la température est constante et voisine de  $2130\text{K}$   $\left(\frac{\sigma_{T_{\text{ref}}}}{T_{\text{ref}}} = 1,34\%\right)$ . Comme le

champ imagé ne dépasse pas la hauteur  $h = 50\text{mm}$ , on va utiliser cette valeur constante de  $T_{\text{ref}}$  pour déterminer le profil correctif  $\left(\frac{f_{r31}(h; x_0)}{f_{r32}(h; x_0)}\right)$  de la relation (Eq. 80) avec  $T_r(h; x_0) = C^{\text{te}} = 2130\text{K}$

lié aux inhomogénéités des nappes laser et aux caractéristiques du système de collection. On a alors lissé les mesures ponctuelles du thermocouple sur tout le profil vertical de référence où on a donc  $T_{\text{ref}}(h; x_{\text{ref}} = 10\text{mm}) = 2130\text{K}$  (cf. Figure 61).



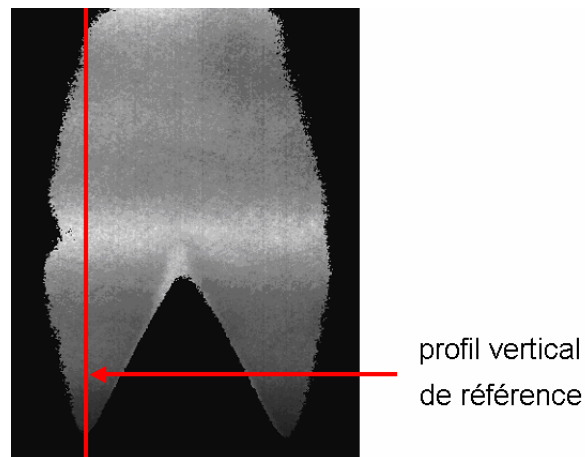


Figure 61 : Position du profil de température de référence où l'on considère  $T_{\text{réf}} = 2130\text{K}$   
sur l'image du rapport entre les deux fluorescences

Le champ de température que l'on déduit du profil de température de référence est décrit Figure 62.

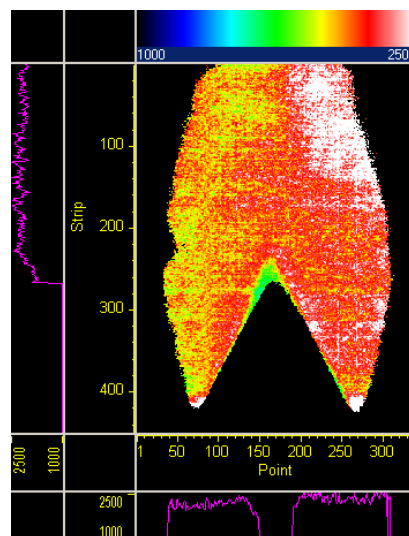


Figure 62 : Champ de température mesuré par T.L.A.F.  
dans la flamme de prémélange stabilisée sur brûleur Bunsen

Pour valider le champ de température dans la flamme de prémélange, il est nécessaire de comparer les résultats obtenus par T.L.A.F. à des mesures par thermocouple dans une autre zone de la flamme. Prenons le profil de température sur l'axe du brûleur en  $x = 0\text{mm}$ . Les résultats des comparaisons sont donnés dans la Figure 63.

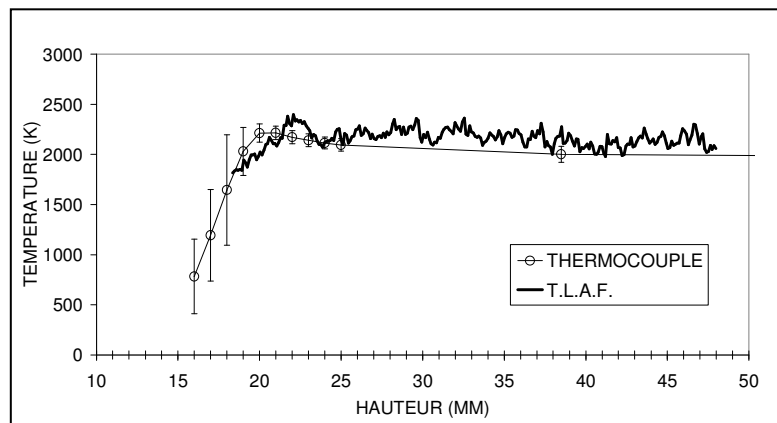


Figure 63 : Comparaison mesures de température thermocouple/T.L.A.F. sur l'axe du brûleur Bunsen pour la flamme de prémélange

On constate que les résultats sont en bon accord entre ceux donnés par le thermocouple et ceux donnés par la technique T.L.A.F. La technique T.L.A.F. donne une température moyenne dans les gaz brûlés sur l'axe de  $T^{\text{T.L.A.F.}}=2150\text{K}$ , alors que celle donnée par le thermocouple est de  $T^{\text{Tc}}=2000\text{K}$ . L'écart entre les deux techniques de mesure (thermocouple et T.L.A.F.) est de  $\Delta T = 150\text{ K}$ , soit une erreur relative de  $\Delta T/T = 7,5\%$ . Les signaux de fluorescences de l'atome d'indium n'apparaissent dans nos expériences sur l'axe du brûleur qu'à partir de la hauteur  $h = 18\text{mm}$ . C'est la raison pour laquelle les températures ne sont mesurables qu'en aval de cette hauteur. Cela s'explique par la présence d'un seuil thermique de génération d'atomes d'indium inerrant à la technique d'ensemencement en atomes (cf. Chapitre III section 4.1.3, p.87).

### 7.3. Mesures dans la flamme de diffusion

Après avoir étalonné la chaîne de mesure dans la flamme de prémélange stabilisée sur brûleur Bunsen, nous allons maintenant mesurer la température dans la flamme de diffusion stabilisée sur brûleur Wolfhard-Parker (où aucune mesure de référence n'a été effectuée). Les mesures de température obtenues par T.L.A.F. seront comparées à celles effectuées par thermocouple fil fin.

L'image du champ de température par T.L.A.F. est décrite dans la Figure 64.

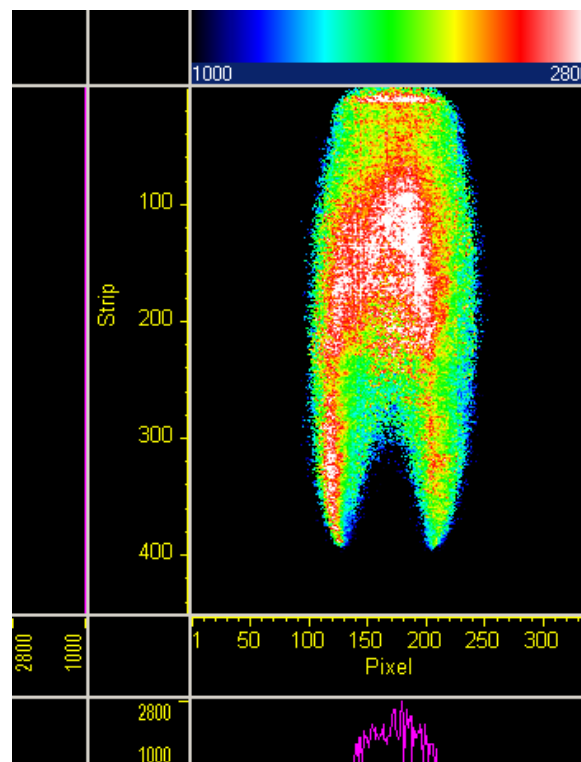


Figure 64 : Champ de température mesuré par T.L.A.F.

dans la flamme de diffusion stabilisée sur brûleur Wolfhard-Parker

Trois hauteurs ont été étudiées sur cette flamme :  $h = 3, 10$  et  $15$  mm.

### 7.3.1. Hauteur sur brûleur = 3mm

Les profils de température de T.L.A.F. sont comparés à ceux mesurés par thermocouple à la hauteur  $h = 3$  mm dans la flamme de diffusion (cf. Figure 65). La température maximale mesurée par thermocouple vaut  $T_{\max}^{\text{Tc}} = 2310$  K. La température maximale mesurée par T.L.A.F. varie entre  $T_{\max 1}^{\text{T.L.A.F.}} = 2050$  K et  $T_{\max 2}^{\text{T.L.A.F.}} = 2500$  K. L'écart moyen entre les deux techniques vaut  $\Delta T = 300$  K, soit un écart relatif de  $\Delta T / T_{\max}^{\text{Tc}} = 13\%$ . Il est à noter la zone relativement restreinte de la mesure de température par T.L.A.F. (de l'ordre de 2 mm pour chaque front de flamme). Ces mesures sont faites à basse altitude sur le brûleur, et l'ensemencement en atomes d'indium provient des fentes d'air. Ainsi, les atomes d'indium n'ont pas eu le temps de diffuser vers la fente centrale du brûleur, expliquant la zone centrale dans le graphique pour laquelle aucune température T.L.A.F. n'a pu être mesurée. Les résultats sont néanmoins assez satisfaisants dans la mesure où le maximum de température est bien représenté (surtout dans la partie gauche du brûleur), ainsi que le gradient de température à l'intérieur de la zone réactive (zone riche).

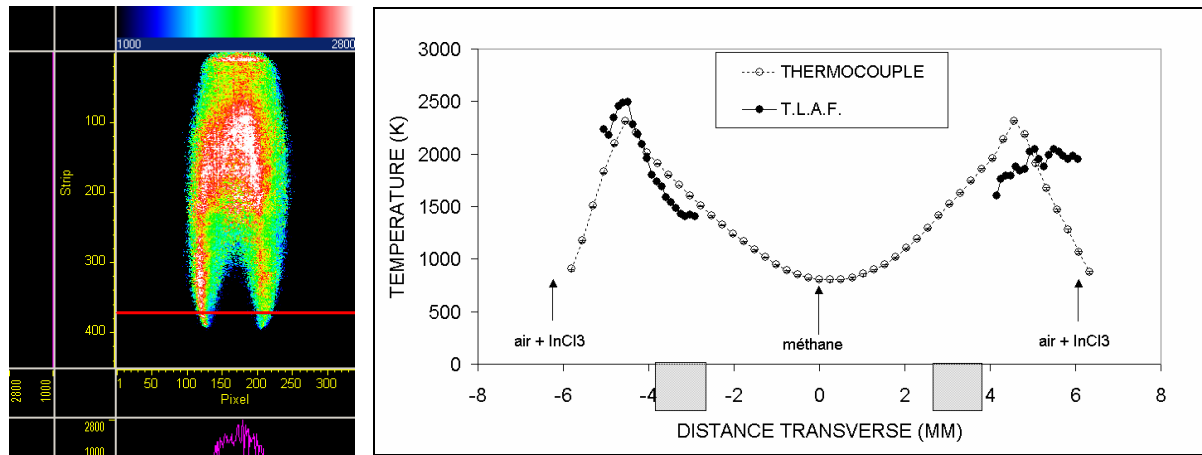


Figure 65 : Comparaison mesures de température thermocouple/T.L.A.F. à la hauteur  $h = 3\text{mm}$  dans la flamme de diffusion stabilisée sur brûleur Wolfhard-Parker

### 7.3.2. Hauteur sur brûleur = 10mm

A la hauteur  $h = 10\text{mm}$  dans la flamme de diffusion (cf. Figure 66), la température maximale mesurée par thermocouple vaut  $T_{\text{max}}^{\text{Tc}} = 2420\text{K}$ . La température maximale mesurée par T.L.A.F. varie entre  $T_{\text{max1}}^{\text{T.L.A.F.}} = 2280\text{K}$  et  $T_{\text{max2}}^{\text{T.L.A.F.}} = 2750\text{K}$ . L'écart moyen entre les deux techniques vaut  $\Delta T = 235\text{K}$ , soit un écart relatif de  $\Delta T/T_{\text{max}}^{\text{Tc}} = 10\%$ . La zone de la mesure de température par T.L.A.F. s'est agrandie. Elle est de l'ordre de 4 mm pour chaque front de flamme. Les atomes d'indium ont à présent eu le temps de diffuser davantage vers l'axe du brûleur. Néanmoins, il persiste une zone centrale pour laquelle aucune température T.L.A.F. n'a pu être mesurée. Les résultats sont assez satisfaisants dans la mesure où le maximum de température est bien représenté (cette fois-ci surtout dans la partie droite du brûleur), ainsi que le gradient de température à l'intérieur de la zone réactive (zone riche). Dans les parties du graphe comprises entre  $x = -4\text{mm}$  et  $x = -1\text{mm}$  d'une part, et entre  $x = 3\text{mm}$  et  $x = 5\text{mm}$  d'autre part, l'écart moyen entre  $T^{\text{Tc}}$  et  $T^{\text{T.L.A.F.}}$  est de l'ordre de  $\Delta T = 100\text{K}$ . L'écart relatif moyen est alors de l'ordre de  $\Delta T/T^{\text{Tc}} = 5\%$ .

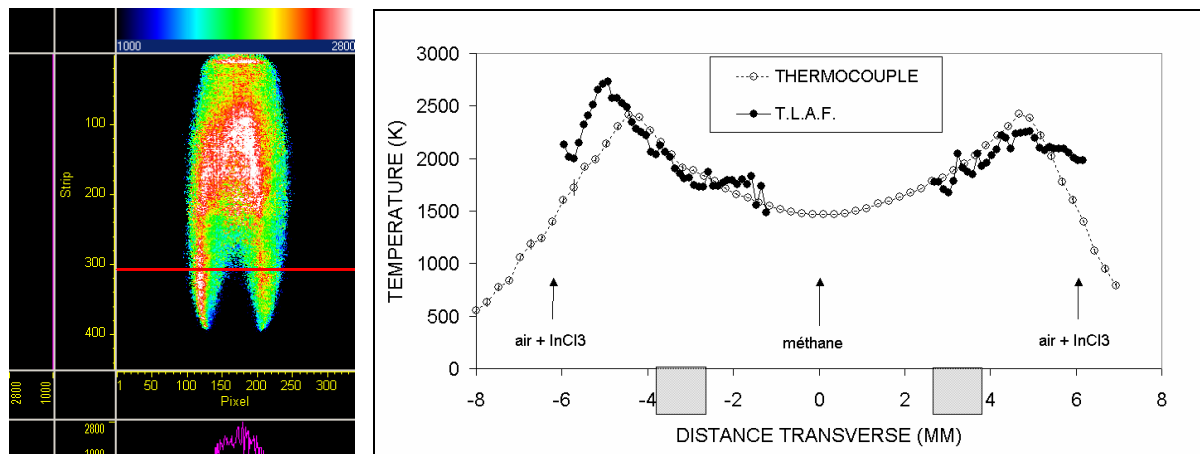


Figure 66 : Comparaison mesures de température thermocouple/T.L.A.F. à la hauteur  $h = 10\text{mm}$  dans la flamme de diffusion stabilisée sur brûleur Wolfhard-Parker

### 7.3.3. Hauteur sur brûleur = 15mm

A la hauteur  $h = 15\text{ mm}$ , les mesures par thermocouple n'ont pu être réalisées sur tout le profil de la flamme de diffusion. En effet, à l'abscisse  $x = 3\text{ mm}$ , un dépôt de suies a enrobé le thermocouple fil fin, modifiant ainsi son émissivité. Les données mesurées n'ont pas pu être traitées par le programme de correction. Ainsi, seule une portion du profil de température mesuré par thermocouple est disponible (cf. Figure 67).

Dans cette portion de la flamme (comprise entre  $x = 3\text{ mm}$  et  $x = 7\text{ mm}$ ) où la mesure de température par thermocouple est possible, la température maximale mesurée vaut  $T_{\text{max}}^{\text{Tc}} = 2290\text{ K}$ . La mesure de température par T.L.A.F. est possible sur tout le profil. Les atomes d'indium ont à présent eu le temps de diffuser sur l'axe du brûleur. La température maximale mesurée par T.L.A.F. varie entre  $T_{\text{max1}}^{\text{T.L.A.F.}} = 2290\text{ K}$  et  $T_{\text{max2}}^{\text{T.L.A.F.}} = 2500\text{ K}$ . L'écart moyen entre les deux techniques vaut  $\Delta T = 210\text{ K}$ , soit un écart relatif de  $\Delta T/T_{\text{max}}^{\text{Tc}} = 9\%$ . Les résultats obtenus sont satisfaisants dans la mesure où le maximum de température est bien représenté en valeur ( $\Delta T/T_{\text{max}}^{\text{Tc}} = 9\%$ ) et en position. De plus, il est à noter que les mesures de température par T.L.A.F. sont possibles dans les zones de présence de suies où les mesures de température par thermocouple fil fin échouent. On peut supposer, à la vue des profils entre  $x = 3\text{ mm}$  et  $x = 5\text{ mm}$ , que les mesures de températures données par la technique T.L.A.F. dans la zone des suies sont cohérentes et on peut être confiant sur le potentiel de cette technique dans les zones suitées.

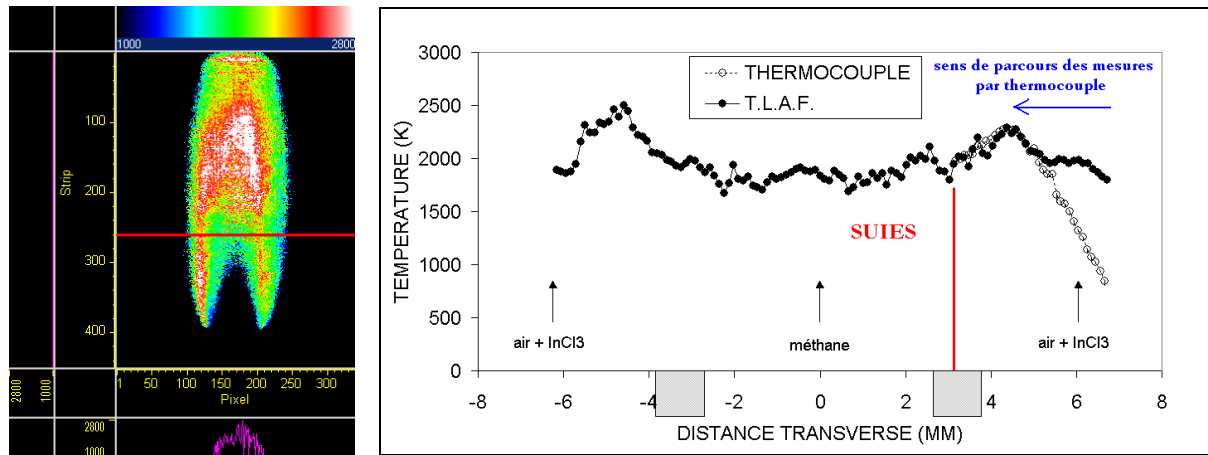


Figure 67 : Comparaison mesures de température thermocouple/T.L.A.F. à la hauteur  $h = 15\text{mm}$  dans la flamme de diffusion stabilisée sur brûleur Wolfhard-Parker

Sur la partie droite du profil de température, on constate cependant un décrochage entre la température mesurée par T.L.A.F. et celle mesurée par thermocouple. Ce décrochage se situe en limite de bruit.

#### 7.3.4. Discussion

Sur les profils de température dans la flamme de diffusion (figures 66 à 68), on constate que la température mesurée par TLAF de la zone réactive de droite est toujours inférieure à celle de gauche. Sur ces représentations le laser se propage toujours de la droite vers la gauche. Il est alors légitime de se demander si cette dissymétrie systématique des profils de température ne serait pas induite par une absorption non négligeable du laser d'excitation lors de sa propagation dans la flamme. La figure 69 montre les profils transverses de fluorescence à 410 nm et 451 nm dans la flamme de diffusion à 10 mm au dessus du brûleur Wolfhard-Parker ; ces profils étant symétriques, l'écart de température observé entre mesures par T.L.A.F. et thermocouple ne peut pas être imputé à un effet d'absorption du laser. Cela est aussi confirmé par les tests préliminaires effectués pour un même niveau d'ensemencement dans une flamme de prémélange (figures 52 et 53 – page 122) qui montraient un régime linéaire de la fluorescence en fonction du taux d'ensemencement, ce qui est le gage d'une absorption négligeable des rayonnements. De surcroît, les profils radiaux de fluorescence dans cette flamme de prémélange (figure 54 – page 123)

montraient une parfaite symétrie axiale qui témoigne d'une absence d'atténuation du laser d'excitation.

Finalement l'écart systématique de symétrie observé entre les profils radiaux de température mesurés par TLAF et par thermocouple est probablement dû à la perturbation aérothermique induite par l'ouverture en forme de fente pratiquée du côté où le thermocouple est introduit alors que la mesure laser est effectuée à travers les hublots sans ouverture de la chambre.

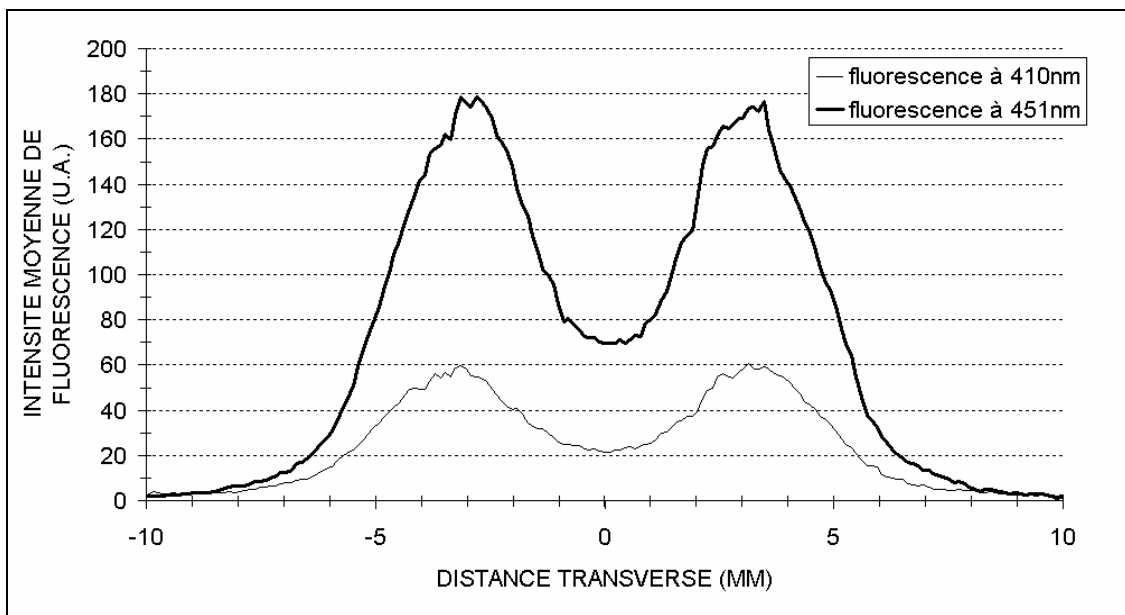


Figure 68 : Profils transverses de fluorescence à  $\lambda = 410\text{nm}$  et à  $\lambda = 451\text{nm}$  dans la flamme de diffusion à 10mm au-dessus du brûleur Wolfhard-Parker

#### 7.4. Calcul de l'incertitude sur la mesure de température par T.L.A.F.

L'expression de la température telle que décrite chapitre IV.2.2 (pour l'étalonnage avec un profil de référence) est rappelée ci-dessous :

$$T(h; x) = \frac{1}{\frac{1}{T_r(h; x_0)} + \frac{k}{\Delta E_{21}} \cdot \ln \left( \frac{\left( \frac{f_{32}(h; x)}{f_{r32}(h; x_0)} \right)}{\left( \frac{f_{31}(h; x)}{f_{r31}(h; x_0)} \right)} \right)} \quad (\text{Eq. 10})$$

Notons  $R(h; x) = \left( \frac{f_{32}(h; x)}{f_{31}(h; x)} \right)$  et  $R_r(h; x) = \left( \frac{f_{r32}(h; x)}{f_{r31}(h; x)} \right)$ . Alors la relation (Eq. 80) s'écrit :

$$T(h; x) = \frac{1}{\frac{1}{T_r(h; x_0)} + \frac{k}{\Delta E_{21}} [\ln(R(h; x)) - \ln(R_r(h; x))]} \quad (\text{Eq. 85})$$

L'incertitude relative de la mesure de la température par T.L.A.F. peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\Delta T}{T} = T \times \left[ \frac{\Delta T_r}{T_r} + \frac{k}{\Delta E_{21}} \times \left( \frac{\Delta R_r}{R_r} + \frac{\Delta R}{R} \right) \right] \quad (\text{Eq. 86})$$

On rappelle que dans le cas de l'atome d'indium,  $\Delta E_{21} = 2213 \text{ cm}^{-1}$  pour les deux niveaux d'énergie considérés.

L'incertitude relative sur la température dépend donc des incertitudes relatives sur la température de référence et sur les rapports de fluorescence.

Dans notre cas, les rapports de fluorescence sont des rapports d'images moyennes. Ainsi, comme les moyennes sont convergées, les sources d'incertitude proviennent soit de l'inhomogénéité du capteur, soit de l'ensemencement. L'incertitude sur le rapport des fluorescences sera donc la somme de l'incertitude sur l'inhomogénéité du capteur et de l'ensemencement.

#### Incetitude sur la mesure de la température de référence :

La température de référence est  $T_{\text{réf}} = 2130\text{K}$  avec une erreur relative estimée de  $\Delta T_{\text{réf}}/T_{\text{réf}} = 1,5\%$  (précision des mesures par thermocouple).

#### Incetitude sur les rapports de fluorescence :

Pour estimer l'incertitude provenant de l'inhomogénéité du capteur, on prend différents profils de référence sur l'image du rapport des fluorescences. Ainsi, l'incertitude provenant de



l'inhomogénéité du capteur est estimée à 4%. L'incertitude provenant de l'ensemencement est directement issu des mesures de débits d'ensemencement. Cette incertitude est estimée à 5%.

Finalement, l'incertitude sur les rapports de fluorescence est estimée à  $\Delta R_{\text{réf}}/R_{\text{réf}} = 9\%$  et  $\Delta R/R = 9\%$ . Pour les deux températures extrêmes rencontrées dans les flammes étudiées (1500K et 2300K), l'erreur globale estimée sur la mesure de température par T.L.A.F. est :

$$T = 1500 \text{ K} : \Delta T/T = 10 \% (\Delta T = 150 \text{ K})$$

$$T = 2300 \text{ K} : \Delta T/T = 15 \% (\Delta T = 350 \text{ K})$$

## 8. Comparaison et analyse critique des deux stratégies

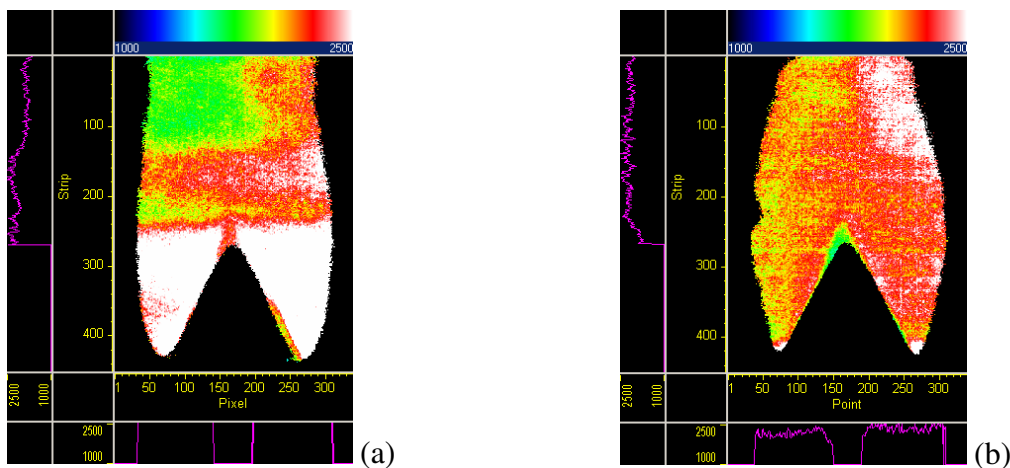


Figure 69 : Comparaison des champs de température obtenus par les deux stratégies d'étalonnage

(a) avec deux corrections de nappes et 1 point de référence

(b) avec une correction globale et 1 profil de température de référence

Nous allons comparer les deux champs de température obtenus dans la flamme de prémélange avec les deux méthodes d'étalonnage, sans préjuger de la qualité de la correction des images de fluorescence par les profils des deux nappes laser. Dans le cas de la première méthode, la référence est prise au point ( $h_{\text{ref}}=20\text{mm}$  ;  $x_{\text{ref}}=10\text{mm}$ ). Dans le cas de la deuxième méthode, la référence est prise sur le profil de température situé à la même abscisse  $x_{\text{ref}}=10\text{mm}$ . On constate une inhomogénéité spatiale (sur la hauteur) du champ de température obtenu avec l'étalonnage en un point (cf. Figure 69 (a)). Ces inhomogénéités spatiales sont typiques d'erreurs provenant de la correction des images de fluorescence par les profils de nappes laser associés.

On rappelle ici la formule (Eq. 81) de comparaison des deux méthodes d'étalonnage obtenue au chapitre IV.2.3.

$$\frac{I_{23}(h)/I_{23}(h_0)}{I_{13}(h)/I_{13}(h_0)} = \frac{f_{r31}(h; x_0)/f_{r31}(h_0; x_0)}{f_{r32}(h; x_0)/f_{r32}(h_0; x_0)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k} \left(\frac{1}{T_r(h; x_0)} - \frac{1}{T_r(h_0; x_0)}\right)\right) \quad (\text{Eq. 87})$$

Dans nos conditions expérimentales où le profil vertical de référence a été pris dans la flamme de prémélange à  $x_0 = 10\text{mm}$  où la température  $T_r(h; x_0)$  est pratiquement constante, et où la référence ponctuelle de température a été prise sur ce même profil à  $x_0 = 10\text{mm}$ , le terme exponentiel se réduit à 1.

La Figure 70 présente le rapport des profils relatifs de l'irradiance laser sur la nappe obtenu par les deux méthodes, en gras par la mesure préliminaire avec une cuve à colorant, en fin avec l'équivalent donné par l'expression (Eq. 81) tel qu'il est pris en compte par la deuxième méthode. On constate que les deux courbes ne se superposent pas exactement sur toute la hauteur de l'image. Seul le point de référence ponctuel est valable.

Pour prouver ce qui est avancé, comparons en valeur absolue le rapport des profils des nappes laser avec celui des fluorescences, les deux rapports étant normalisés par rapport à leur valeur au point de référence ( $h_{\text{ref}}=20\text{mm}$ ;  $x_{\text{ref}}=10\text{mm}$ ). En ce point de référence situé à l'ordonnée pixel n°215, les températures données par les deux stratégies sont identiques. Plus bas sur le brûleur, (c'est-à-dire pour des ordonnées pixel supérieures), le rapport relatif aux profils est supérieur, induisant une surestimation de la température. Une surestimation du rapport des fluorescences de l'ordre de 25% entraîne une surestimation de la température de l'ordre de 600 K (pour  $h = 15\text{ mm}$ ). Plus haut sur le brûleur, le rapport relatif aux profils est sous-estimé. Ainsi, une sous-estimation du rapport des fluorescences de l'ordre de 40% entraîne une sous-estimation de la température de l'ordre de 280 K.

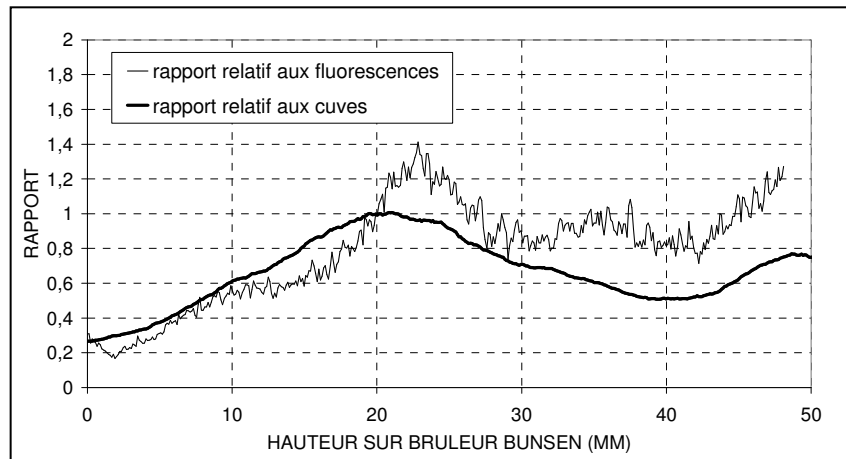


Figure 70 : Comparaison entre l'étalonnage de la première stratégie liée aux cuves et celui de la deuxième stratégie liée aux fluorescences

## 9. Synthèse sur la partie T.L.A.F.

Le diagnostic optique par T.L.A.F. pour la mesure de la température a été étudié dans ce chapitre dans le cadre de flammes laminaires de prémélange et de diffusion. Ce diagnostic, basé sur le sondage de deux niveaux énergétiques d'une espèce atomique, ici l'indium, sur un même niveau supérieur d'énergie, permet la mesure de la température dans les gaz brûlés d'une flamme. Cette technique est indépendante du quenching, dans la mesure où l'on effectue le rapport des fluorescences émises par une espèce située sur le même niveau énergétique supérieur. La T.L.A.F. nécessite cependant un étalonnage du système de mesure, qui peut être réalisé dans une flamme de référence dont on connaît la température. Deux méthodes d'étalonnage (en un point ou sur un profil) ont été étudiées. Ceci a mis en évidence le caractère sensible de la correction des nappes lasers. L'étalonnage dans une flamme de référence dont un profil de température est connu englobe en une seule correction les paramètres expérimentaux liés à l'excitation et à la collection.

Les mesures par T.L.A.F. dans la flamme de prémélange (référence) et dans la flamme de diffusion ont été comparées à des mesures par thermocouple fil fin. Sous la condition de présence suffisante d'atomes d'indium (génération d'indium via du trichlorure d'indium), les températures mesurées par T.L.A.F. sont en accord avec celles données par thermocouple. Les écarts relatifs varient de 5 % à 13 % pour des températures de 1500K et 2300K respectivement.

Les mesures de température, impossibles par thermocouple dans les zones suitées, sont réalisables par la technique T.L.A.F., c'est là un avantage notable de cette méthode.

On remarque également que toutes les températures mesurées par T.L.A.F. sont supérieures à 1400K, ce qui confirme que la génération d'atomes d'indium à partir de trichlorure d'indium n'est effective qu'à partir de 1400K (Mofolo [2002]).

Finalement, la technique T.L.A.F. semble adaptée à la cartographie de la température dans les gaz brûlés d'une flamme, même dans les zones de suies telles qu'on peut les rencontrer dans les moteurs Diesel. Sous réserve d'une quantité de signal suffisante (qui est en partie due aux conditions délicates d'ensemencement), cette technique semble être envisageable pour effectuer des mesures locales et instantanées du champ de température dans un « moteur optique » ou une machine à compression rapide (avec deux caméras et deux lasers synchronisés). L'applicabilité de la T.L.A.F. dans le cadre d'un milieu diphasique turbulent à haute pression sera discutée dans le chapitre VII de ce manuscrit.



# Chapitre V :

## Etudes spectroscopiques préliminaires sur la chimiluminescence du $\text{BO}_2^*$

### 1. Introduction

La détection des conditions locales et instantanées qui génèrent la formation du NO thermique peut être de grand intérêt dans la majorité des systèmes industriels de combustion. Dans le cas des moteurs à combustion interne, la géométrie de la chambre de combustion joue un rôle essentiel dans le déroulement de la combustion, notamment pour les moteurs Diesel où la géométrie du bol est primordiale. La création du NO thermique conditionne en partie les niveaux de rejet de NOx en sortie de chambre. Si des techniques de visualisation du champ de concentration de NO existent (cf. chapitre I), aucune à notre connaissance ne permet d'accéder aux lieux où NO est créé. Dans le chapitre II, nous avons présenté le principe d'une méthode originale de détection basée sur la chimiluminescence d'un traceur, le dioxyde de bore excité  $\text{BO}_2^*$ , dont l'intensité est un indicateur fidèle de la vitesse de formation du NO thermique (pour rappel,  $I(\text{BO}_2^*) \equiv [\text{BO}] \cdot [\text{O}] \cdot \exp(-25000/T)$  et  $d[\text{NO}]/dt \equiv [\text{N}_2] \cdot [\text{O}] \cdot \exp(-38000/T)$ ). Le développement d'un diagnostic optique nécessite des études préliminaires spectroscopiques pour confirmer ou infirmer son potentiel et déterminer ses limites d'application : c'est le sujet de ce chapitre V. Après avoir décrit le dispositif expérimental mis en place (section 2), les protocoles de mesure des émissions de chimiluminescence du traceur sont présentés (section 3). Deux types de flamme sont étudiés sur des brûleurs de laboratoire : la flamme de prémélange plane (section 4), et la flamme de diffusion (section 5).

### 2. Dispositif expérimental

#### *2.1. Montage optique*

Le montage optique pour l'étude spectroscopique de faisabilité de la méthode de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  se compose comme suit. La caméra CCD intensifiée PI-MAX est

montée en sortie du spectrographe-imageur Acton Research SpectraPro 300i. La caméra et le spectrographe sont pilotés par un contrôleur ST133 de Princeton Instrument (cf. Chapitre III). Un PC permet de contrôler les deux appareils et il sert aussi à l'enregistrement des données. Une lentille plan-convexe convergente (focale = 85mm,  $\varnothing = 10\text{mm}$ ) assure la collection du rayonnement chimiluminescent de la flamme. La lentille focalise la lumière sur un bundle/fente de fibres optiques (ensemble de dix-neuf fibres optiques de  $\varnothing = 200\ \mu\text{m}$  de 2 m de long, réparties de façon homogène à une extrémité sur un disque et à l'autre sur une fente). Le bundle/fente transmet le rayonnement vers la fente d'entrée du spectrographe. L'ouverture de la lentille convergente est réduite par un filtre spatial placé en amont de la lentille et centré sur son axe. Il est constitué de deux diaphragmes de diamètre  $\varnothing = 1\text{mm}$  (espace entre les deux filtres de 50mm) placés devant la lentille. Le rayonnement de chimiluminescence issu de la flamme et collecté par le système est donc intégré spatialement sur un pinceau. Le volume de mesure est dimensionné par la taille des diaphragmes (cf. Figure 71 et Figure 72).

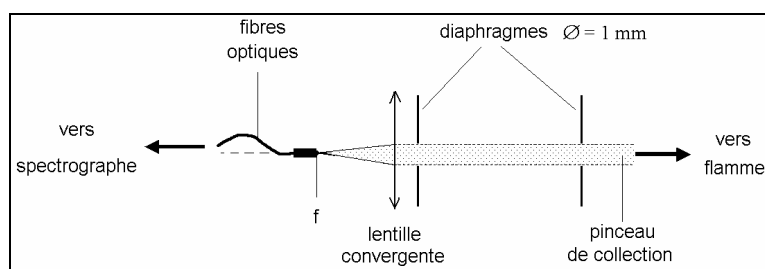


Figure 71 : Schéma du montage optique utilisé en spectroscopie

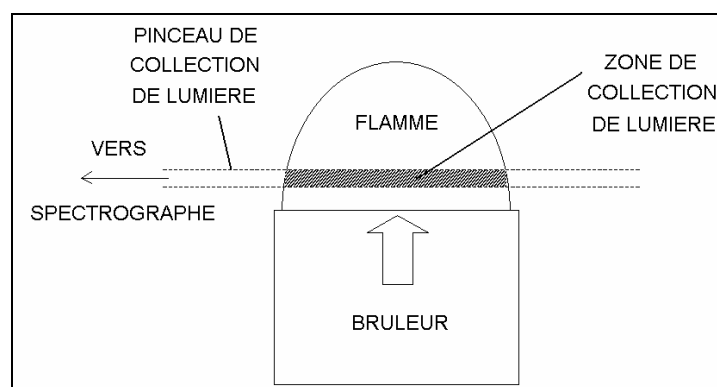


Figure 72 : Vue schématique de l'intersection entre le pinceau de collection du rayonnement et la zone d'émission de chimiluminescence dans la flamme de prémélange sur brûleur McKenna

## 2.2. Configurations des expériences

L'étude spectroscopique de flamme laminaire a été menée pour deux régimes de combustion. En régime de combustion prémélangée, les expériences ont été réalisées sur deux géométries de flamme : la flamme plate stabilisée au-dessus d'un brûleur McKenna et la flamme conique stabilisée sur un bec Bunsen alimenté en prémélange. En régime de combustion non-prémélangée (flammes dites de diffusion), nous n'avons pas réutilisé le bec Bunsen avec une alimentation en méthane pur car la zone réactive étant conique, l'intensité du signal de chimiluminescence détecté dans une direction donnée était trop faible par rapport au bruit. Nous avons préféré utiliser un brûleur Wolfhard-Parker dont la géométrie permet de considérer une flamme non-prémélangée unidimensionnelle avec une intégration du rayonnement de chimiluminescence sur une épaisseur suffisante (longueur des fentes du brûleur  $\approx 48\text{mm}$ ).

Les Figure 73, Figure 74 et Figure 75 schématisent les montages expérimentaux avec les trois brûleurs utilisés. Les grandeurs caractéristiques des brûleurs sont présentées dans le Chapitre III.2.

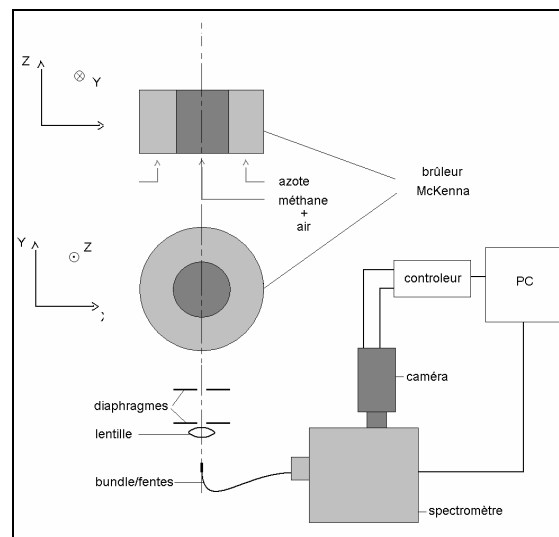


Figure 73 : Schéma du montage optique en spectroscopie pour le brûleur McKenna



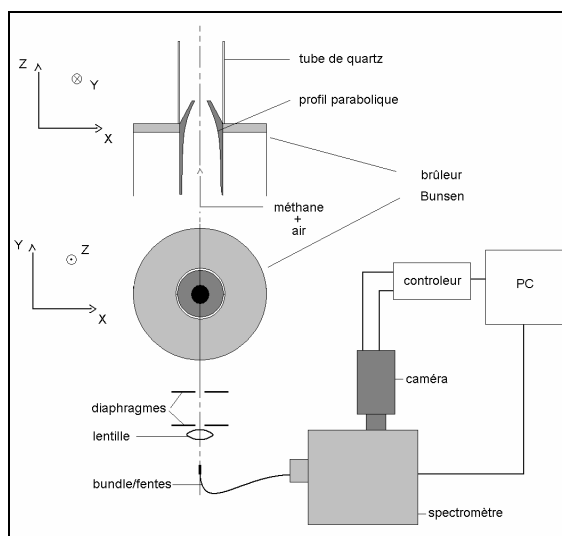


Figure 74 : Schéma du montage optique en spectroscopie pour le brûleur Bunsen

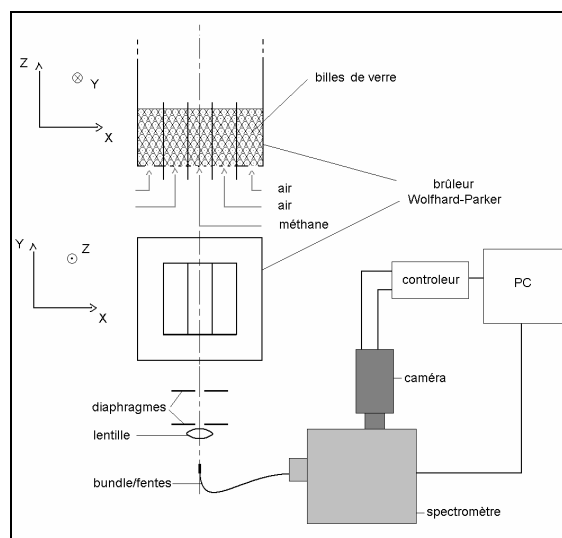


Figure 75 : Schéma du montage optique en spectroscopie pour le brûleur Wolfhard-Parker

### **3. Emissions de chimiluminescence du $\text{BO}_2^*$**

On rappelle que la chimiluminescence est le phénomène par lequel des molécules, créées ou portées à un état excité par une réaction chimique, retournent sur leur état fondamental en restituant une partie de l'énergie en excès sous forme d'émission spontanée de lumière (cf. Chapitre II.3.1).

### 3.1. Spectres d'absorption et d'émission du $\text{BO}_2^*$

#### 3.1.1. Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption du  $\text{BO}_2^*$  a été étudié en détails par Johns (Johns [1961]). Les principales longueurs d'onde d'absorption sont situées à 450 nm, 472 nm, 493 nm, 520 nm, 545,6 nm (bande  $(000)^2\Pi_{3/2}-(000)^2\Pi_{3/2}$  du système  $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ).

#### 3.1.2. Spectre d'émission

En revanche, les transitions aux longueurs d'onde 580 nm, 603 nm, 620 nm et 638 nm (bande  $(0,0,0)^2\Pi_{3/2}-(1,0,0)^2\Pi_{3/2}$  du système  $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ ) n'ont été observées qu'en émission (fluorescence excitée par flash).

Cette section a pour but d'étudier certaines de ces émissions et leurs interférences avec les émissions de lumière des autres espèces présentes dans le milieu réactionnel (chimiluminescence d'autres espèces, radiations de corps noir,...).

Le spectre d'émission de chimiluminescence de la flamme est enregistré sur la gamme [250nm-600nm]. Il fait apparaître les chimiluminescences de plusieurs espèces.

Pour illustrer cela, prenons l'exemple d'une flamme de prémélange riche ( $\Phi = 1,10$ )  $\text{CH}_4/\text{air}$ ensemencée en T.M.B. (cf. chapitre III.4.2). Le volume de mesure est ici localisé dans la zone de réaction ( $h = 0,5$  mm). Les principales espèces émettrices sont  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$ ,  $\text{C}_2^*$ ,  $\text{CO}_2^*$  et  $\text{BO}_2^*$  (cf. Figure 76).

Les pics ou bandes associés aux émissions des différentes espèces se superposent à un rayonnement de fond continu lié à l'émission du  $\text{CO}_2^*$  (Slack [1985], Samaniego [1995]). Dans les mêmes conditions expérimentales, on collecte le rayonnement issu de la même flamme, mais non ensemencée en T.M.B. cette fois-ci. Le spectre associé est présenté sur la Figure 77.

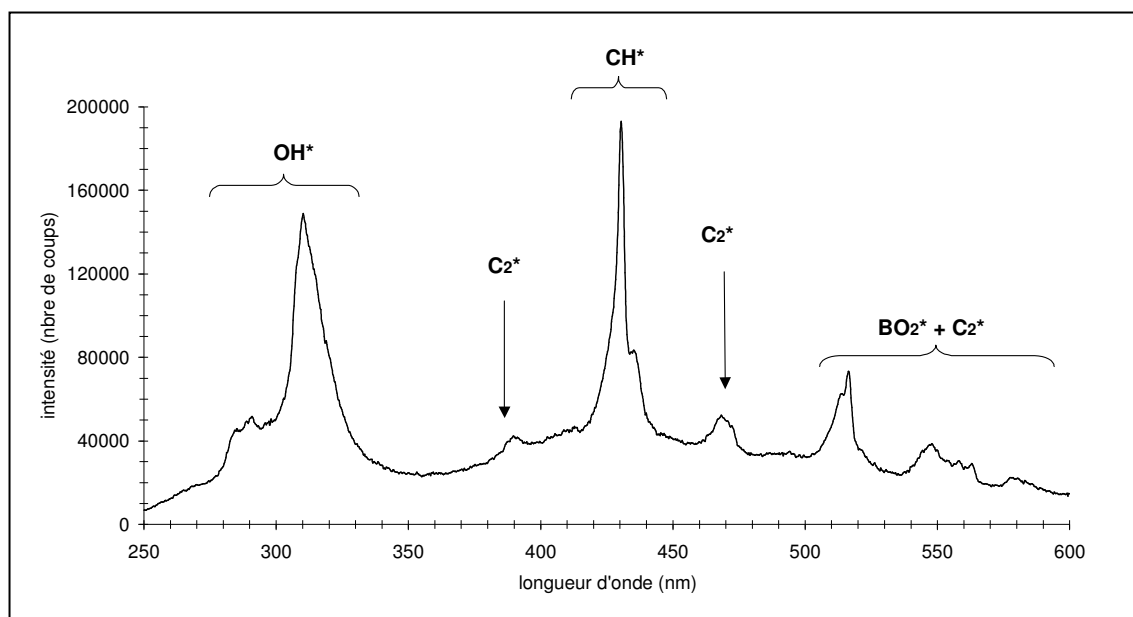


Figure 76 : Spectre d'une flamme de prémélange  $\text{CH}_4/\text{air}$   
dans la zone de réaction ( $\Phi = 1,10$ ) avec ensemencement en T.M.B.

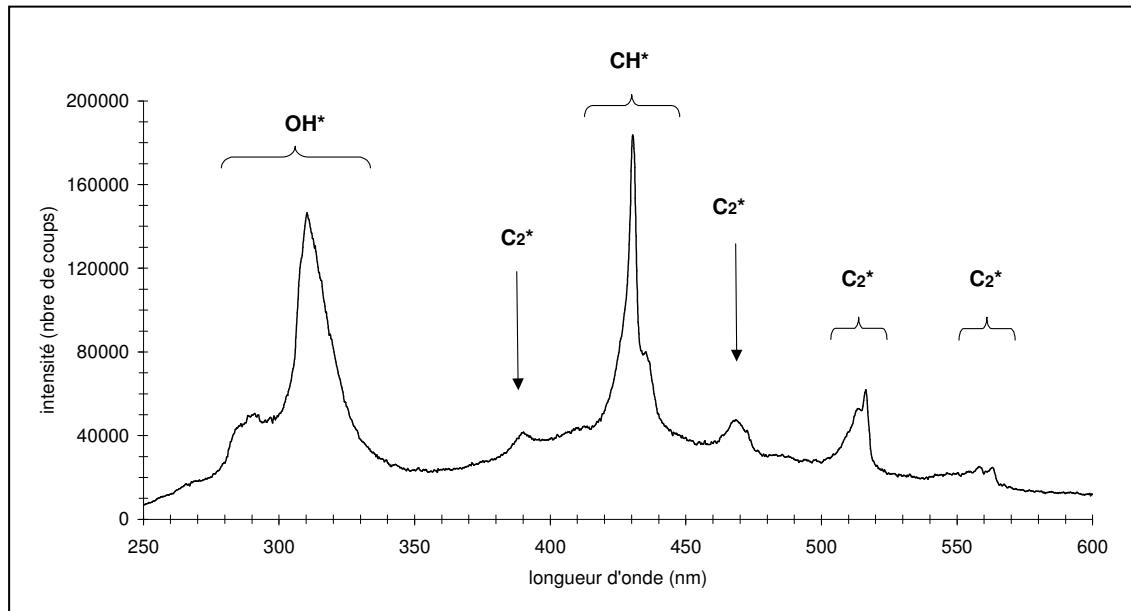


Figure 77 : Exemple d'un spectre d'émission d'une flamme de prémélange  $\text{CH}_4/\text{air}$  à  $\Phi = 1,10$   
dans la zone de réaction sans ensemencement

Dans le cas idéal où l'ensemencement ne perturbe pas le milieu étudié, les émissions de chimiluminescence des espèces naturellement présentes dans la flamme sont identiques pour les

spectres avec et sans ensemencement. Il est alors possible de soustraire ces deux spectres obtenus dans les mêmes conditions expérimentales pour la même flamme avec ensemencement et sans ensemencement (exemple à  $\Phi = 1,10$  dans la zone de réaction, Figure 76 et Figure 77). On obtient alors le spectre relatif à l'émission de chimiluminescence engendrée par l'ensemencement, dans le cas présent le spectre d'émission du  $\text{BO}_2^*$  (cf. Figure 78).

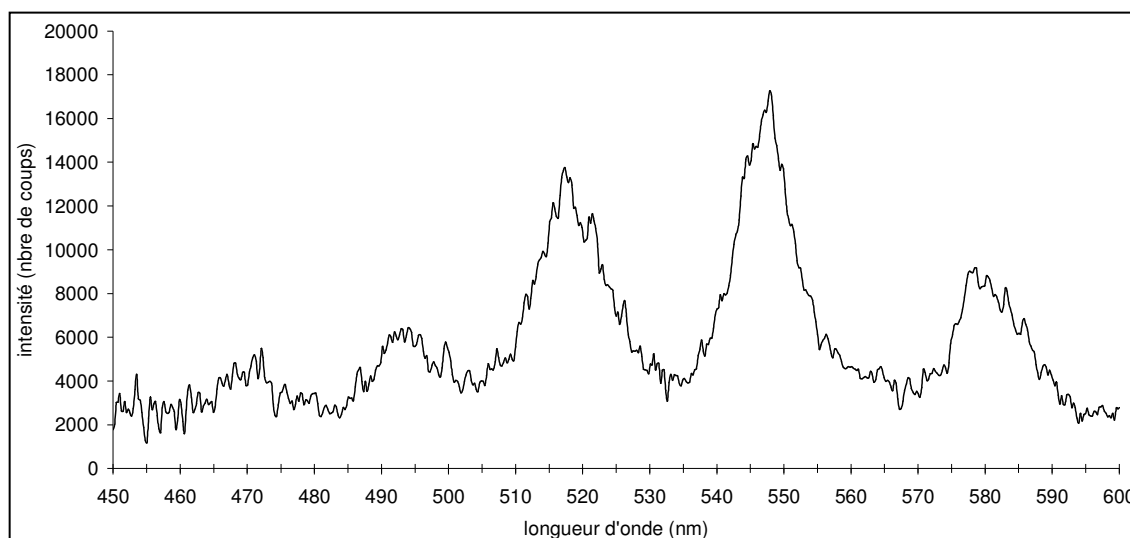


Figure 78 : Exemple des émissions spectrales du  $\text{BO}_2^*$  pour une flamme de prémélange  $\text{CH}_4/\text{air}$  dans la zone de réaction ( $\Phi = 1,10$ ) dans la gamme [450nm-600nm]

### 3.1.3. Caractère intrusif du traceur

Pour les flammes de prémélange riches ( $\Phi > 1$ ), les émissions de  $\text{C}_2^*$  augmentent notablement (cf. Chapitre III.3.3.2). Dans ce cas, des irrégularités apparaissent dans le spectre d'émission du  $\text{BO}_2^*$ . Ces dernières traduisent une influence de l'ensemencement sur la chimie de la flamme. On constate alors que les répartitions énergétiques des états excités des espèces  $\text{C}_2^*$  et  $\text{CH}^*$  diffèrent selon qu'il y a ou non présence de  $\text{BO}_2^*$  : avec ensemencement, les pics des raies d'émission de  $\text{CH}^*$  et  $\text{C}_2^*$  se décalent très légèrement. Ces irrégularités sont présentes uniquement dans les zones de présence de  $\text{C}_2^*$  et  $\text{CH}^*$ , lesquelles sont majoritairement localisées dans la zone de réaction située en proche paroi ( $h < 1$  mm). De plus, elles restent relativement minimales : dans cette zone, les émissions de  $\text{BO}_2^*$  sont très faibles. Nous en déduisons que dans le cas de la flamme étudiée ici (flamme de prémélange laminaire méthane/air), les perturbations de l'ensemencement sur la chimie de la flamme sont faibles.

Pour chaque point de mesure, les spectres avec ensemencement et sans ensemencement ont été enregistrés. Cela donne accès aux émissions de  $\text{BO}_2^*$  dans la bande [250nm-600nm]. Les résultats présentés dans cette partie sont donc relatifs à l'émission de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  dans la bande [250nm-600nm]. Pour des commodités d'acquisition du signal (résolution spectrale notamment), la fenêtre spectrale utilisée pour le calcul de l'émission de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  est [480nm-600nm]. Elle prend en compte les quatre principales raies situées à  $\lambda = 493\text{nm}$ ,  $\lambda = 520\text{nm}$ ,  $\lambda = 548\text{nm}$  et  $\lambda = 580\text{nm}$  (cf. Figure 78). Les émissions du  $\text{BO}_2^*$  dans cette bande du spectre [480nm-600nm] représente environ 80% de l'émission totale du  $\text{BO}_2^*$ .

### 3.2. Mesure de l'intensité d'une raie

Le protocole de mesure de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est décrit dans ce paragraphe. Il fait appel à deux spectres, un spectre avec ensemencement, et un autre sans ensemencement. Ce protocole permet de soustraire le bruit lié à l'émission intrinsèque de la flamme, le spectre sans ensemencement étant le spectre de bruit.

Dans le cas d'une espèce émettrice naturellement présente dans la flamme, un tel protocole n'est pas applicable. En effet, l'intensité mesurée par le spectrographe aux longueurs d'onde d'émission de l'espèce considérée est la somme du signal et du bruit, le bruit étant défini par la somme des intensités de toutes les autres espèces émettant à ces longueurs d'onde. Il est alors nécessaire d'analyser les spectres enregistrés pour obtenir le signal voulu.

Prenons l'exemple du radical  $\text{CH}^*$ . Le protocole décrit précédemment n'est pas applicable pour la simple raison que  $\text{CH}^*$  émet naturellement dans la flamme. Pour avoir accès au signal de  $\text{CH}^*$ , il faut étudier une raie du spectre enregistré, celle à  $\lambda_0 = 431\text{nm}$  par exemple. Aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = \lambda_0 - \Delta\lambda_1$  et  $\lambda_2 = \lambda_0 + \Delta\lambda_2$ , on a les intensités du spectre  $I_1$  et  $I_2$  respectivement. Le signal  $I(\text{CH}^*)$  et le bruit  $I(\text{bruit})$  contribuent à chacune de ces intensités  $I_1$  et  $I_2$ . On a donc :

$$\begin{aligned} I_1 &= I_1(\text{CH}^*) + I_1(\text{bruit}) \\ I_2 &= I_2(\text{CH}^*) + I_2(\text{bruit}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 88})$$

Si  $\Delta\lambda_1$  et  $\Delta\lambda_2$  sont choisis de telle sorte que  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont situées aux bords externes de la raie, alors  $I_1 = I_1(\text{bruit})$  et  $I_2 = I_2(\text{bruit})$ . A présent, si la raie est suffisamment fine pour que l'on puisse

considérer que dans l'intervalle  $[\lambda_1; \lambda_2]$  le bruit évolue linéairement, alors l'aire de la raie est donnée par :

$$A_{\text{raie}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda - A_{\text{bruit}} \quad (\text{Eq. 89})$$

avec  $A_{\text{bruit}} = \frac{I_2 + I_1}{2} \cdot \Delta\lambda$  où  $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$

Le premier terme du membre de gauche cette relation (Eq. 89) représente l'aire totale située sous la courbe du spectre entre les longueurs d'onde  $\lambda_2$  et  $\lambda_1$  (aire gris clair + aire gris foncé) (cf. Figure 79). Cette aire correspond à la somme des intensités émises par toutes les espèces dans la gamme  $[\lambda_1; \lambda_2]$ . Le second terme du membre de gauche de la relation représente l'aire comprise dans le trapèze formé par les intensités  $I_1$  et  $I_2$  (aire gris clair). L'intensité du bruit peut donc être approchée par la mesure de cette aire en gris clair. Finalement, l'expression de l'intensité du signal  $I_{\text{signal}}$  correspond à l'aire en gris foncé.

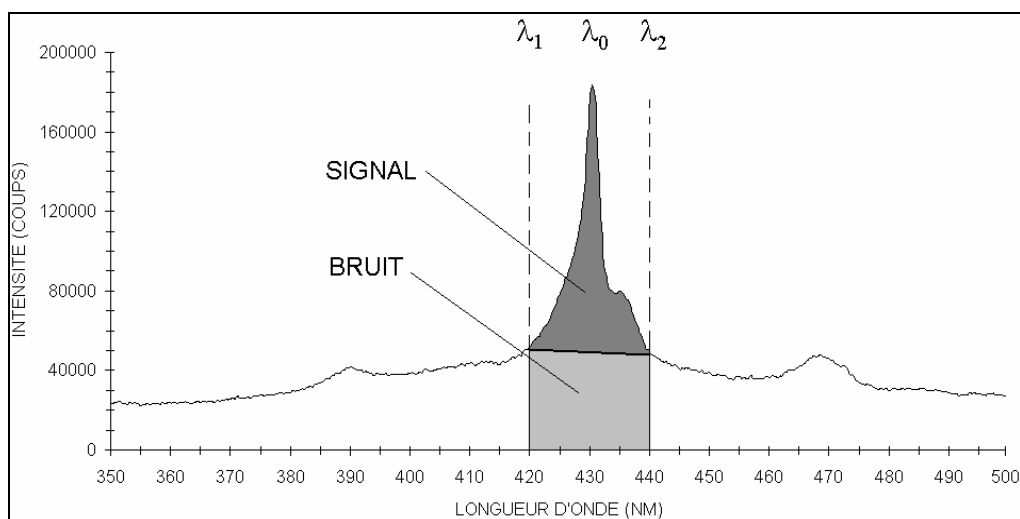


Figure 79 : Protocole de calcul de l'intensité d'une raie ; exemple de la raie de  $\text{CH}^*$  à 431 nm

Ce protocole de mesure des intensités de chimiluminescence sera appliqué pour toutes les raies étudiées.

## 4. Etudes dans la flamme de prémélange plane

### 4.1 Résultats expérimentaux

#### 4.1.1. Le brûleur de type McKenna

La flamme de prémélange laminaire  $\text{CH}_4/\text{air}$  stabilisée sur un brûleur de type McKenna est étudiée dans cette partie. La description du brûleur est faite au chapitre III. On rappelle qu'il s'agit d'un poreux permettant la stabilisation d'une flamme plane très légèrement au-dessus de la surface du brûleur (hauteur de stabilisation  $< 0,5\text{mm}$ ). Les profils des intensités de chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  et de  $\text{BO}_2^*$  ont été obtenus pour différentes richesses et différentes hauteurs sur le brûleur, avec et sans ensemencement, selon les protocoles décrits dans la partie V.3.2. L'acquisition des spectres avec et sans ensemencement nous permet d'extraire le signal issu uniquement de  $\text{BO}_2^*$ , comme il a été vu dans la partie précédente. Les distances sont mesurées à partir de la surface du brûleur. La convolution spatiale avec la fenêtre de résolution ( $\Delta h=1\text{mm}$ ) du système optique explique les valeurs non nulles à l'origine, que nous avons tenu à montrer.

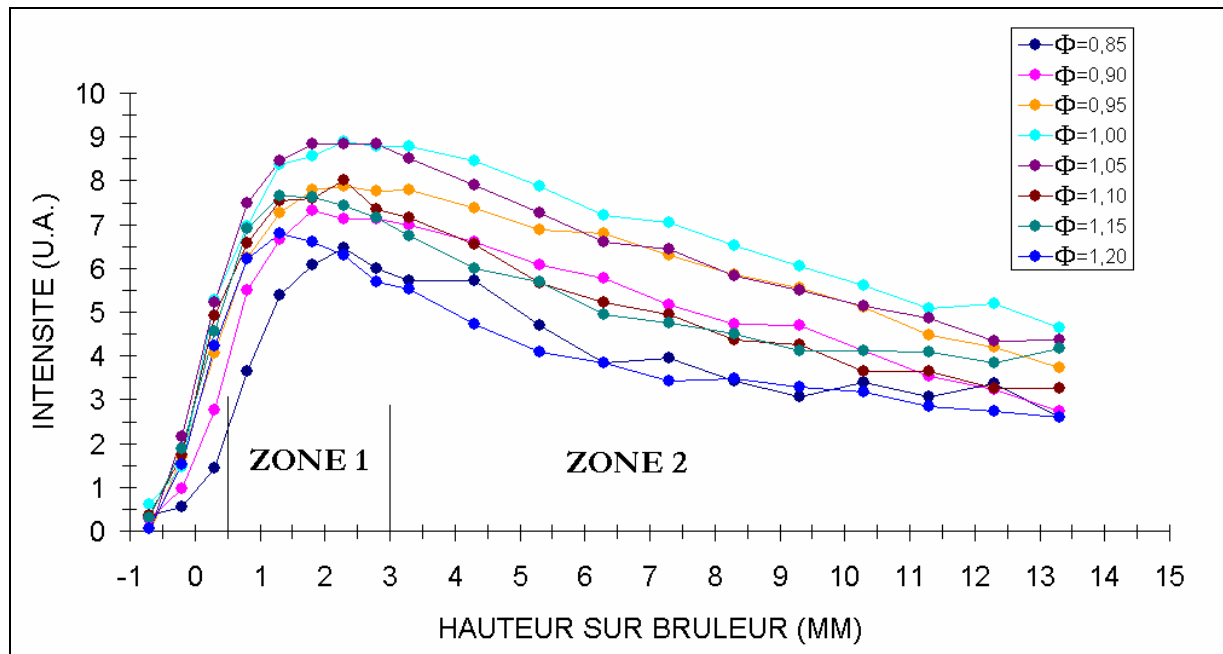


Figure 80: Evolution du profil de  $\text{BO}_2^*$  en fonction de la richesse dans la flamme de prémélange plane  $\text{CH}_4/\text{air}$

Les profils d'émission de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  à différentes richesses ( $\Phi = 0,85$  à  $\Phi = 1,20$ ) en fonction de la hauteur sur le brûleur sont représentés sur la Figure 80. Lors de ces

expériences à différentes richesses où le triméthylborate est introduit sur le circuit d'arrivée du méthane avant le prémélange, le réglage du by-pass d'injection du T.M.B. a été rajusté à chaque fois pour que le taux d'ensemencement du prémélange ne soit pas modifié par les changements de richesse. On peut distinguer deux zones :

- la zone 1 (hauteur = 1 à 3mm) contient les maxima des profils de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  ; on constate d'une part que les maxima des profils se décalent vers la base du brûleur avec l'augmentation de la richesse, et d'autre part que l'intensité crête en  $\text{BO}_2^*$  est maximale pour les flammes légèrement riches ( $\Phi = 1,00$  et  $\Phi = 1,05$ ).
- la zone 2 correspond à la zone des gaz brûlés (hauteur > 3mm) ; on observe que l'intensité de  $\text{BO}_2^*$  décroît lentement avec la hauteur. Cette décroissance relative ne varie pratiquement pas avec la richesse du prémélange.

#### 4.1.2. Le brûleur de type bec Bunsen en prémélange stœchiométrique

Pour vérifier que les résultats obtenus sur le brûleur McKenna ne dépendent pas de la géométrie de la flamme, le brûleur de type Bunsen a été utilisé pour stabiliser une flamme de prémélange à richesse  $\Phi = 1,00$ . Au-dessus du bec Bunsen, les profils transversaux de chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  et de  $\text{BO}_2^*$  ont été enregistrés à mi-hauteur entre la base de la flamme et le sommet du cône de flamme à la hauteur  $h = 10\text{mm}$ . Étant donné la géométrie axisymétrique de la flamme conique, il est nécessaire de transformer les données par l'intermédiaire d'une inversion d'Abel. Pour une géométrie à symétrie axiale, cet outil mathématique permet, à partir d'un profil transverse intégré  $P_h(x) = \int f_h(x; y) dy$ , de calculer le profil radial correspondant  $f_h(r)$ . La Figure 81 présente les profils radiaux de  $\text{CH}^*$  et  $\text{BO}_2^*$  obtenus pour le bec Bunsen après inversion d'Abel (inversion délicate à réaliser étant donné la sensibilité de la méthode au profil intégré). L'axe du brûleur correspond à l'abscisse  $r = 0\text{mm}$ .



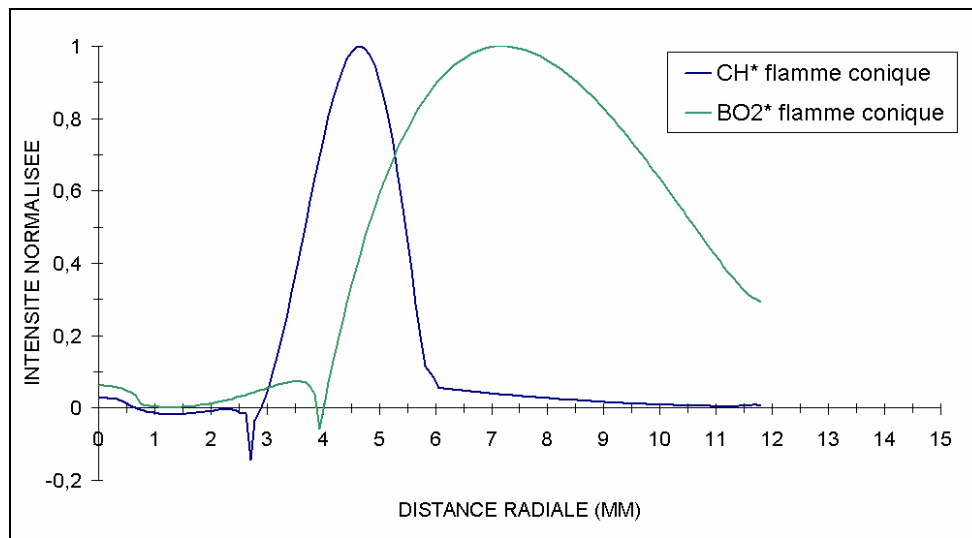


Figure 81 : Profils radiaux de chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  et  $\text{BO}_2^*$  reconstruits par inversion d'Abel sur le brûleur Bunsen ; flamme de prémélange laminaire  $\text{CH}_4/\text{air}$  à  $\Phi = 1,00$  ( $h=10\text{mm}$ )

Afin de comparer ces profils à ceux obtenus précédemment au travers de la flamme plate du brûleur McKenna, il faut considérer la traversée du front de flamme par les gaz en configuration d'une flamme oblique. Les lignes de courant à la traversée d'un tel front de flamme sont schématisées sur la Figure 82.

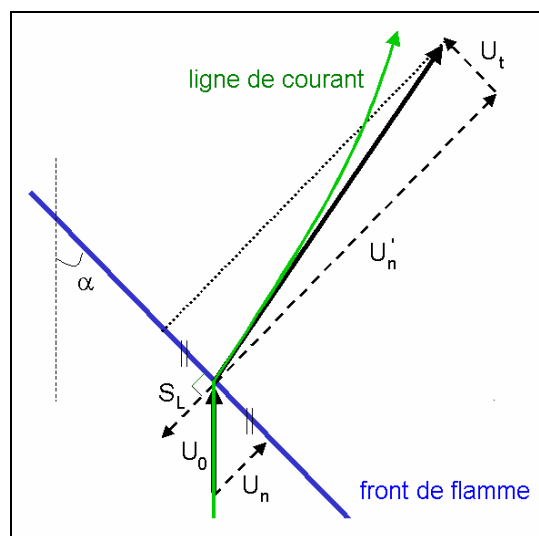


Figure 82 : Schéma des lignes de courant à la traversée d'un onde de déflagration oblique

Le front de flamme s'adapte à l'écoulement en s'inclinant pour que la composante normale  $U_n$  à l'onde de déflagration du vecteur vitesse des gaz frais incidents  $\vec{U}_0$  s'oppose exactement à la

vitesse  $S_L$  de déflagration du prémélange (Lewis [1961]). Par rapport à la verticale, le front de flamme prend l'angle  $\alpha$  tel que  $\sin\alpha = S_L/U_0$ . La composante de vitesse tangentielle au front réactif étant inchangée, la conservation du flux de masse à la traversée de la flamme ( $\rho_0 S_L = \rho' U_n'$ ) induit une déflexion des lignes de courant selon un angle de réfraction  $\beta$  tel que  $\tan\beta = \rho_0/\rho' \cdot \tan\alpha$ , qui tend rapidement vers  $90^\circ$  dès que  $\alpha$  dépasse  $50^\circ$  puisque  $\rho_0/\rho' \approx 6$ . Comme cela est suggéré sur la Figure 82, ces relations sont locales, et en aval les lignes de courant ainsi réfractés sont progressivement infléchies dans la direction initiale par l'influence croissante (thermique et aérodynamique) de l'écoulement externe.

Pour ramener les profils radiaux à travers la flamme conique aux profils normaux au travers une flamme plate de prémélange, il faut donc multiplier la coordonnée radiale par  $\cos\alpha$  où  $\alpha$  est l'orientation locale du front. Dans une deuxième étape, pour recaler les origines, on utilise les maxima des profils d'émission de  $\text{CH}^*$  comme indicateur de la zone réactive.

#### 4.1.3. Comparaison des profils obtenus dans les deux configurations

Sur la Figure 83, les symboles représentent les profils de  $\text{CH}^*$  et  $\text{BO}_2^*$  directement obtenus sur la flamme plate du brûleur type McKenna, les traits continus représentent les profils normaux équivalents obtenus à partir des profils mesurés sur la flamme conique de bec Bunsen. On constate que les maxima de  $\text{BO}_2^*$  sont spatialement proches dans les deux cas (abscisse = 2,5 mm à 0,3 mm près). Néanmoins, la décroissance de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est plus rapide dans le cas des données issues du bec Bunsen. Cela peut être expliqué par les pertes thermiques et aérodynamiques, plus rapides dans le cas d'une flamme conique de bec Bunsen que dans celui d'une flamme plane. En effet, la dilution des gaz brûlés par les gaz frais qui s'écoulent ou sont entraînés dans le sillage du bec Bunsen est beaucoup plus importante que dans le cas du brûleur McKenna à flamme plate. De l'autre côté (vers l'amont), la montée plus lente et retardée du profil de  $\text{CH}^*$  dans le cas de la flamme plate est explicable par la présence immédiate du brûleur poreux refroidi qui agit comme un puits thermique.

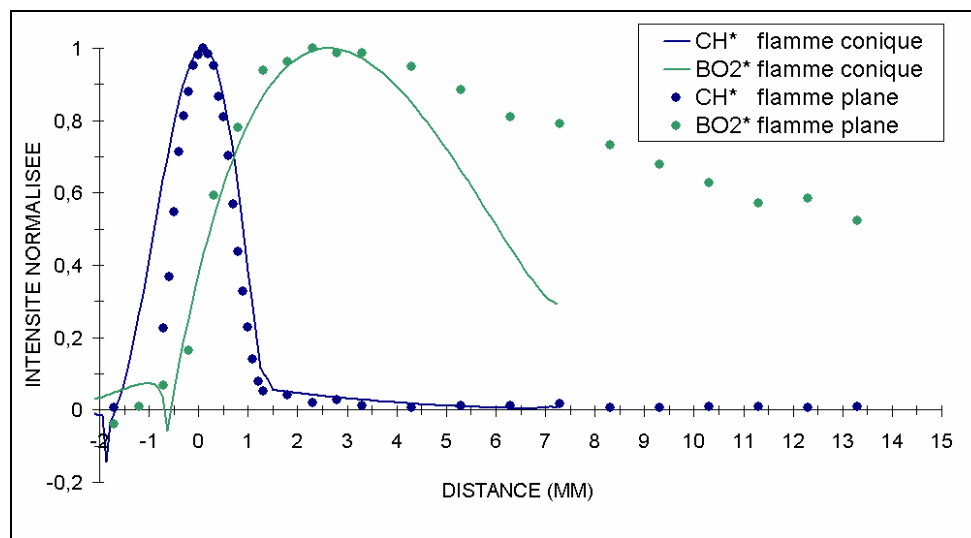


Figure 83 : Comparaison entre les profils normaux au front de flamme

des intensités de chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  et  $\text{BO}_2^*$  sur les brûleurs Bunsen et McKenna à  $\Phi = 1.00$

Cependant, cette comparaison indique la même répartition des chimiluminescences de  $\text{CH}^*$  et  $\text{BO}_2^*$  dans les deux cas, c'est-à-dire :

- le maximum de l'intensité de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est décalé de la même distance vers l'aval (gaz brûlés) par rapport à celui de la chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  qui marque la zone réactive ;
- l'intensité de chimiluminescence décroît dans la zone des gaz brûlés.

Finalement, la configuration d'une flamme plate stabilisée sur un brûleur McKenna est préférable car malgré la perturbation thermique initiale induite par la présence immédiate du brûleur, l'écoulement aval n'est pas perturbé par le milieu externe comme cela est hélas le cas dans la configuration du bec Bunsen. Dans la suite c'est la configuration d'une flamme plate qui sera utilisée pour la comparaison.

## 4.2. Simulations numériques

Les résultats expérimentaux obtenus sur la flamme plane du brûleur McKenna sont maintenant comparés avec des simulations numériques effectuées avec le code PREMIX de CHEMKIN.

#### 4.2.1. Présentation succincte du code de calcul PREMIX

Le code de calcul PREMIX de CHEMKIN a été utilisé pour comparer nos résultats à des simulations numériques. Ce code a été développé afin de se rapprocher aux plus près des résultats expérimentaux connus concernant les flammes de prémélange laminaire  $\text{CH}_4/\text{air}$ . Ainsi, son utilisation paraît ici adéquate. Il simule une flamme de prémélange laminaire en 1D adiabatique. Les valeurs d'entrée du code sont les fractions molaires des espèces, le débit massique, et la température et la pression des gaz en entrée. Il fournit notamment en données de sortie les profils de la température et des fractions massiques des différentes espèces.

Le mécanisme de réactions utilisé ici est le G.R.I. 3.0.

#### 4.2.2. Calcul de la vitesse de formation du NO thermique

L'expression de la vitesse de formation du NO thermique est donnée en  $\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$  à partir de la relation suivante (Peters [1978], Turns [1995]) expliquée au chapitre II.5.3 :

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1,4 \cdot 10^8 \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}] \cdot \exp\left(-\frac{37750}{T}\right) \quad (\text{Eq. 90})$$

La concentration molaire  $c_i$  de l'espèce  $i$  est reliée à sa fraction massique  $Y_i$  en fonction des concentrations molaires  $c_i$  et des masses molaires  $M_i$  des espèces présentes :  $Y_i = \frac{c_i M_i}{\sum_j (c_j M_j)}$ .

Sous l'hypothèse des gaz parfaits, l'expression de la concentration molaire  $c_i$  en fonction de la fraction massique  $Y_i$  de l'espèce  $i$  devient  $c_i = \frac{L_0}{N_A} \cdot \frac{Y_i / M_i}{\sum_j \left(\frac{Y_j}{M_j}\right)} \cdot \left(\frac{P/T}{P_0/T_0}\right)$ , où  $N_A$  est le nombre

d'Avogadro et  $L_0$  est le nombre de Loschmidt (nombre de molécules dans le volume molaire standard). Finalement l'expression de la vitesse de formation du NO thermique (en  $\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$ ) s'exprime par :

$$\boxed{\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1,4 \cdot 10^8 \cdot \left(\frac{L_0}{N_A} \cdot \frac{P}{P_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \cdot \frac{Y_{\text{N}_2} / M_{\text{N}_2}}{\sum_j (Y_j / M_j)} \cdot \frac{Y_{\text{O}} / M_{\text{O}}}{\sum_j (Y_j / M_j)} \cdot \exp\left(-\frac{37750}{T}\right)} \quad (\text{Eq. 91})$$

Pour obtenir la vitesse de formation du NO thermique selon cette expression, nous avons utilisé les profils des fractions massiques d'azote et d'oxygène atomique fournis par le code PREMIX de ChemKin en régime adiabatique. De la même façon, nous avons utilisé le profil de température fourni par PREMIX en adiabatique avec un recalage en abscisse de telle sorte que  $T(x=0)=400\text{K}$  (les profils expérimentaux par thermocouple n'ont pas permis de faire converger le code, la description de la montée en température étant insuffisante).

Sur la Figure 84 sont représentés les profils de  $d[\text{NO}]/dt$  calculés à partir des fractions massiques de  $\text{N}_2$  et de  $\text{O}$ , et de la température  $T$ .

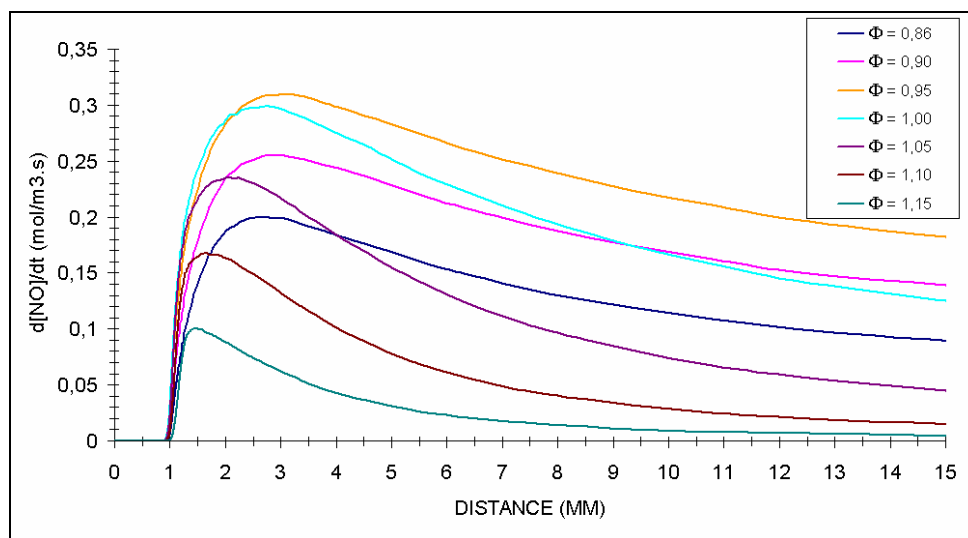


Figure 84 : Evolution du profil simulé du  $d[\text{NO}]/dt$  reconstruit en fonction de la richesse

On constate que :

- la vitesse de formation de NO est maximal pour les richesses proches de la stœchiométrie, mais néanmoins très légèrement pauvres ( $\Phi = 0,95$ ).
- quelle que soit la richesse, la vitesse de formation du NO thermique décroît dans les gaz brûlés, la décroissance étant nettement plus forte pour les flammes riches (décroissance relative quatre fois supérieure entre  $\Phi = 1,10$  et  $\Phi = 0,90$ ).

### 4.3. Comparaison mesures/calculs

Les résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie vont être à présent comparés avec les simulations numériques de CHEMKIN pour juger de la pertinence de la méthode à décrire les lieux de formation du NO thermique pour la flamme de prémélange laminaire méthane/air.

#### 4.3.1. Intensité des maxima de $\text{I}(\text{BO}_2^*)$ et de $d[\text{NO}]/dt$

Les maxima de l'intensité de  $\text{BO}_2^*$  obtenue expérimentalement  $\text{I}(\text{BO}_2^*)$  et de la vitesse de formation du NO thermique calculée numériquement  $d[\text{NO}]/dt$  sont représentés sur la Figure 85 en fonction de la richesse.

La vitesse de formation du NO thermique en fonction de la richesse possède une forme « en cloche ». Il atteint un maximum pour des mélanges très proches de la stœchiométrie côté pauvre ( $\Phi \sim 0,95$ ). La chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  possède une forme « en cloche » également. Elle est maximale pour des mélanges très proches de la stœchiométrie, mais côté riche ( $\Phi \sim 1,05$ ). Les évolutions sont relativement similaires, sauf en régime riche où la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  surestime très notablement la vitesse de formation de NO.

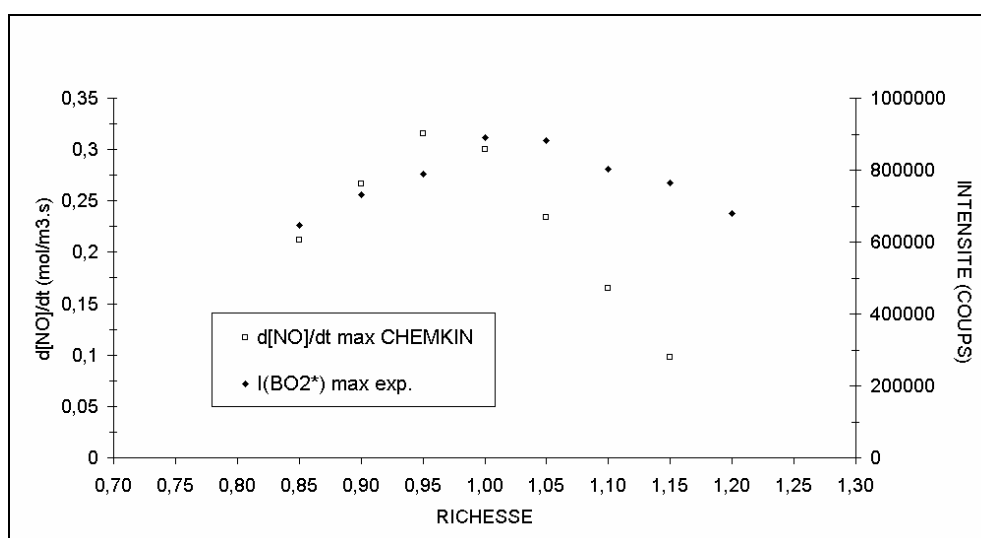


Figure 85 : Comparaison des maxima de  $\text{I}(\text{BO}_2^*)$  et de  $d[\text{NO}]/dt$  en fonction de la richesse pour une flamme plate de prémélange laminaire méthane/air

Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par Annen et al. (Annen [2000]), nous avons reporté sur un même graphe les résultats normalisés par rapport à leur maximum respectif (cf. Figure 86). Annen et al. ont effectué des simulations des taux de production de  $\text{BO}_2^*$  et de NO dans un réacteur parfaitement prémélangé pour différentes richesses d'un mélange méthane/air sous  $P = 8 \text{ atm}$ . Leurs résultats sont ici comparés aux nôtres en relatif. Ils sont en accord sur un léger décalage en richesse entre les maxima de  $d[\text{NO}]/dt$  et  $I(\text{BO}_2^*)$ . Côté riche, la chimiluminescence décroît beaucoup moins vite que la vitesse de formation prévue pour NO, le degré de surestimation par la chimiluminescence est du même ordre.

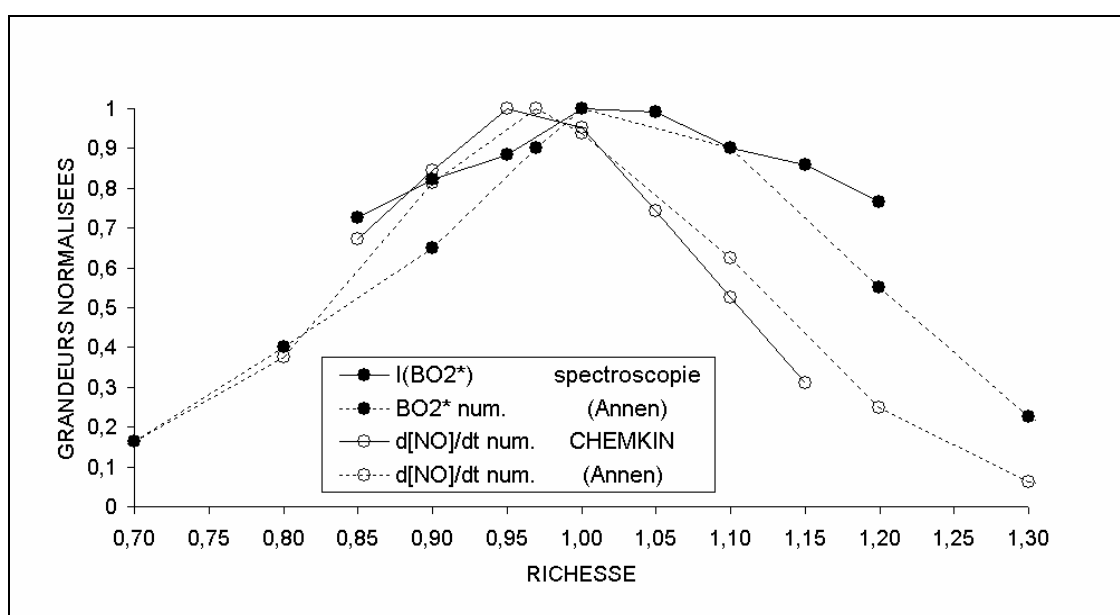


Figure 86 : Comparaison qualitative entre les résultats obtenus dans cette étude et ceux de Annen & al. sur la vitesse de formation  $d[\text{NO}]/dt$  et  $I(\text{BO}_2^*)$  dans une flamme de prémélange méthane/air.

#### 4.3.2. Positions des maxima par rapport à la zone de réaction

Pour comparer spatialement nos résultats aux simulations numériques, il a fallu trouver une référence commune. La référence la plus objective est la position du maximum de chimiluminescence de  $\text{CH}^*$ , qui est souvent choisie (seulement en terme de position) comme caractéristique de la zone réactive. Par ailleurs, de nombreuses études montrent que le radical CH tel qu'il peut être mesuré sur son état fondamental par L.I.F. est également un bon indicateur de la position de la zone réactive, car aussitôt qu'il est créé il est consommé dans le front de flamme et disparaît dans les gaz brûlés contrairement au radical OH. Néanmoins, de très légers écarts ont

pu être décelés entre les pics des profils de chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  et de concentration en CH sur son état fondamental (Blévin [1999]). L'intensité de l'émission de  $\text{CH}^*$  n'est pas utilisée dans notre démarche car elle n'a rien de commun avec la concentration du radical CH sur son état fondamental, comme cela a été dit p.59 (Eq. 56). La Figure 87 montre les positions relatives des maxima de  $I(\text{BO}_2^*)$  mesurée et de  $d[\text{NO}]/dt$  calculés numériquement par rapport au maximum de la fraction massique de CH en fonction de la richesse. On constate que les évolutions des positions relatives du maximum de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  et du maximum de la vitesse de formation du NO thermique (calculé via PREMIX) par rapport à la zone de réaction sont très voisines (résolution spatiale des expériences = 0,5mm). Pour les prémélanges pauvres, cette position varie peu :  $h=1,67\text{mm}$  pour le  $d[\text{NO}]/dt$  (écart-type = 0,07mm) ;  $h=2,11\text{mm}$  pour l'intensité de  $\text{BO}_2^*$  (écart-type = 0,04mm). Pour les prémélanges riches, cette position se rapproche de la zone de réaction avec l'augmentation de la richesse.

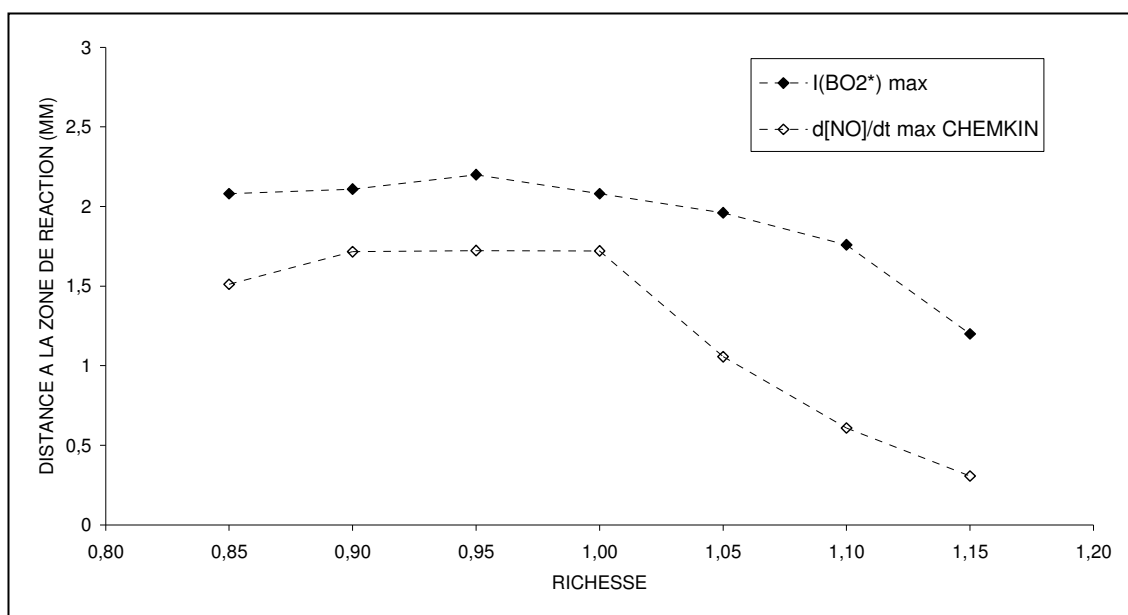


Figure 87 : Positions relatives des maxima de  $I(\text{BO}_2^*)$  expérimentale et  $d[\text{NO}]/dt$  numérique CHEMKIN par rapport à la zone de réaction pour la flamme de prémélange à différentes richesses.



### 4.3.3. Comparaison des profils relatifs de $I(\text{BO}_2^*)$ et de $d[\text{NO}]/dt$

Les résultats expérimentaux de  $I(\text{BO}_2^*)$  et les simulations numériques  $d[\text{NO}]/dt$  données par PREMIX sont à présent comparés qualitativement (cf. Figure 88). Les grandeurs mesurées ou calculées ont été normalisées par rapport à leur maximum. Seuls les résultats concernant les richesses  $\Phi=0.85$ ,  $\Phi=1.00$  et  $\Phi=1.15$  sont présentés par souci de clarté.

Pour une richesse donnée, on trace les profils normalisés expérimentaux  $I(\text{CH}^*)$  et  $I(\text{BO}_2^*)$ . On leur superpose ensuite les profils simulés de  $[\text{CH}]$  et de  $d[\text{NO}]/dt$  de telle sorte que les positions des maxima de  $I(\text{CH}^*)$  et  $[\text{CH}]$  coïncident, et on compare les évolutions relatives des profils de  $I(\text{BO}_2^*)$  et de  $d[\text{NO}]/dt$ . Là encore, la chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  n'est utilisée que comme un repère spatial par comparaison avec la position du pic de concentration de CH sur son état fondamental pour recaler entre elles les abscisses des différents profils. Mais comme nous l'avons dit p.59 (Eq. 56), l'intensité d'émission de  $\text{CH}^*$  n'est pas liée à la concentration de CH. La température dans les gaz brûlés a également été mesurée par thermocouple ; elle est comparée à la température obtenue par le code CHEMKIN.

La Figure 88 regroupe les graphes obtenus pour les trois richesses considérées :

- Dans la zone proche brûleur (en aval immédiat du front de flamme) la position des maxima de  $I(\text{BO}_2^*)$  et de  $d[\text{NO}]/dt$  est très proche quelle que soit la richesse (voir aussi Figure 87). L'évolution de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est une bonne représentation qualitative de la vitesse de formation du NO thermique,  $d[\text{NO}]_{\text{th}}/dt$ .
- Dans les gaz brûlés, les évolutions relatives de l'intensité de  $\text{BO}_2^*$  et de  $d[\text{NO}]/dt$  sont proches pour les richesses  $\Phi=0,85$  jusqu'à  $\Phi=1,00$ . La chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  décrit bien la décroissance de la vitesse de formation du NO thermique. En revanche, pour les richesses allant de la stœchiométrie jusqu'à  $\Phi=1,15$ , on observe un écart important en intensité relative entre  $I(\text{BO}_2^*)$  et  $d[\text{NO}]/dt$ , et cet écart s'accroît au fur et à mesure que la richesse augmente. Par ailleurs, en plus de cette déformation entre les profils de  $\text{BO}_2^*$  et de  $d[\text{NO}]/dt$  en flamme riche, il faut aussi considérer l'écart entre les valeurs crêtes pour ces deux grandeurs dans des flammes riches (cf. Figure 85) qui vient encore amplifier la surestimation avec laquelle la chimiluminescence du dioxyde de bore simule la vitesse de formation de NO thermique calculée par ChemKin.

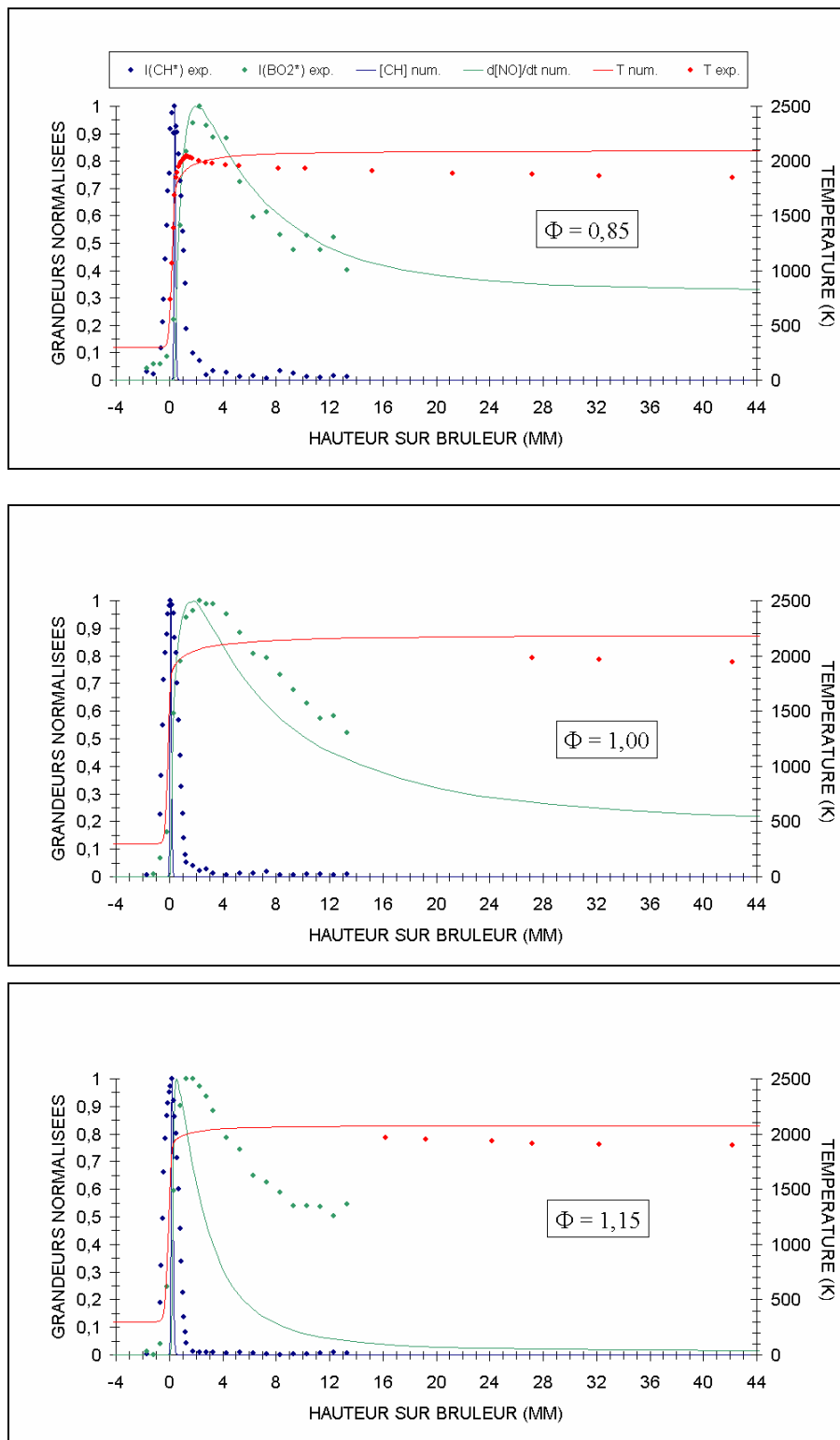


Figure 88 : Comparaison entre les profils expérimentaux et numériques de  $\text{BO}_2^*$ ,  $d[\text{NO}]/dt$  et des températures sur le brûleur McKenna à différentes richesses

Les profils en bleu de  $\text{CH}^*$  et  $\text{CH}$  ne sont utilisés que pour recalibrer les abscisses (voir texte)

#### 4.3.5. Discussion

##### Influence de la température :

On pourrait tenter d'expliquer le décalage mentionné précédemment par une diminution de la température expérimentale dans les gaz brûlés supérieure à celle des calculs qui concerne une flamme adiabatique. En réalité, les températures mesurées sont en général légèrement inférieures (d'environ 7%) à celles du code de calcul Premix, mais dans les trois cas de richesse considérés (cf. Figure 88), les profils de température donnés par le thermocouple restent pratiquement constants jusqu'à 40mm en aval du brûleur. De plus, c'est dans la flamme riche ( $\Phi = 1,15$ ) que le niveau de température des gaz brûlés est le plus proche du niveau prévu par le code Premix. Finalement, il ne semble pas que la température puisse être la cause du désaccord entre la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  et la vitesse de formation du NO thermique dans les flammes riches.

##### Influence de la concentration en oxygène atomique :

En plus d'une forte dépendance à la température, l'intérêt de la simulation expérimentale in situ réalisée par la chimiluminescence de l'oxyde de bore est qu'elle reproduit le rôle de la concentration en oxygène atomique. Cette espèce est très difficile à mesurer (Barlow [1996], Kohse-Höinghaus [1994]) et à modéliser. L'estimation de la concentration en oxygène atomique passe souvent par des hypothèses d'équilibres partiels de certaines réactions élémentaires, telle que  $\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ . A titre d'indication, la fraction molaire d'oxygène atomique peut être six fois supérieure à la valeur prévue par le plein équilibre (Barlow [1996]). L'estimation de la concentration en oxygène atomique est donc très délicate.

Sur la Figure 89 nous avons porté les profils de  $\text{O}_2$ , de O et de T prévus par le code Premix de ChemKin pour trois richesses de flamme plate adiabatique méthane/air. On constate que lorsque la richesse passe de  $\Phi = 0,86$  à  $\Phi = 1,15$ , c'est essentiellement le profil de l'oxygène atomique qui est modifié, les prévisions calculant une diminution d'une part plus importante dans les gaz brûlés, et d'autre part plus sévère quand la richesse passe de  $\Phi = 1,00$  à  $\Phi = 1,15$  que lorsqu'elle passe de  $\Phi = 0,86$  à  $\Phi = 1,00$ . Comparativement, les profils de  $[\text{O}_2]$  et de la température restent inchangés à 7% près. Il est donc probable que l'écart entre la simulation expérimentale in situ réalisée par la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  et les calculs du code Premix soit dû à un désaccord sur la concentration en oxygène atomique en flamme riche.

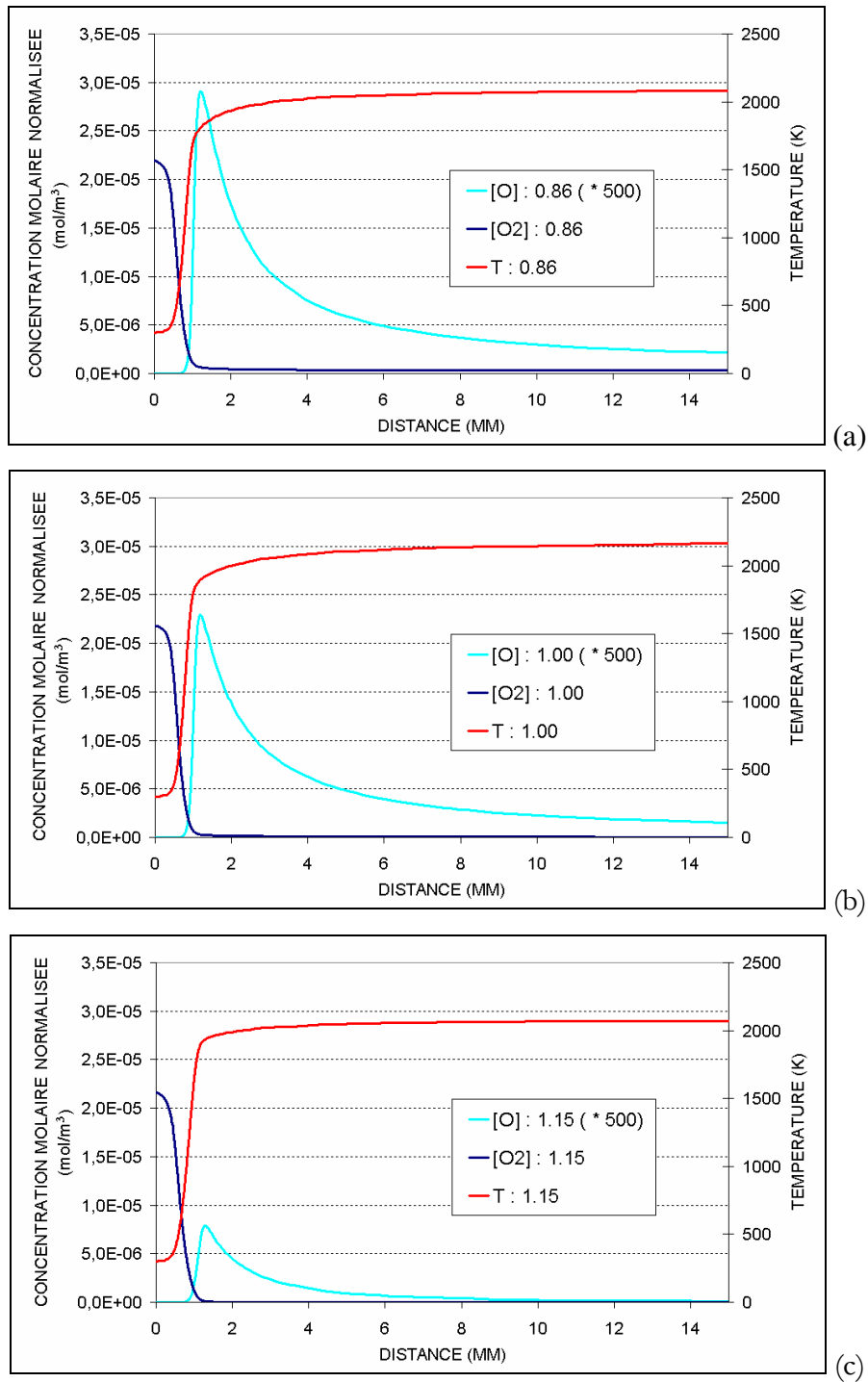
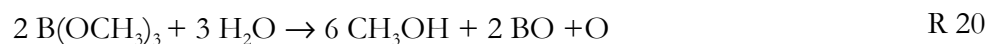


Figure 89 : Profils des concentrations molaires (en mol/m<sup>3</sup>) normalisées de  $\text{O}_2$ , de  $\text{O}$  et de  $\text{T}$  calculés par le code Premix pour trois richesses différentes ((a) :  $\Phi = 0,86$ , (b) :  $\Phi = 1,00$ , (c) :  $\Phi = 1,15$ )

### Décomposition du T.M.B.

Le dernier élément à prendre en compte dans la comparaison est la présence nécessaire de BO alors que celle équivalente de l'azote est naturellement assurée. Le T.M.B. de formule  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  se dissocie dans le front de flamme pour générer du BO. Or il a été évoqué que la décomposition du T.M.B. s'accompagnerait de la production de méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Gronert [2002]). Ainsi, en posant une réaction chimique simplifiée avec l'eau, nous obtiendrions :



La décomposition du T.M.B. pourrait donc s'accompagner de la génération d'oxygène atomique. En prémélange pauvre, cet effet d'apport d'oxygène atomique serait peut-être masqué par l'excès de comburant dans les gaz brûlés. Cependant, en régime riche où l'oxygène atomique est censé être absent, l'ensemencement pourrait générer un apport artificiel d'oxygène atomique qui serait responsable d'une partie de la différence entre l'intensité de chimiluminescence et la vitesse de formation de NO simulée par ChemKin dans les gaz brûlés des flammes riches.

Par ailleurs, il se pourrait que la décomposition du T.M.B. soit favorisée dans les flammes riches, mais cela n'est qu'une hypothèse.

## **5. Etudes dans la flamme de diffusion 1D**

### ***5.1. Résultats expérimentaux***

Les mesures ont été effectuées à trois hauteurs différentes sur le brûleur :  $h = 3\text{mm}$ ,  $10\text{mm}$  et  $15\text{mm}$ . Les spectres sont enregistrés sur la gamme  $[380\text{nm}; 650\text{nm}]$ , ce qui permet d'avoir les profils transverses de  $\text{CH}^*$ ,  $\text{BO}_2^*$  et des suies en utilisant la procédure décrite dans la section 3.2 – p.152 de ce chapitre.

#### **5.1.1. Profils transverses de $\text{CH}^*$**

Le schéma du brûleur est décrit dans le chapitre III.2.3 consacré aux dispositifs expérimentaux. Brièvement, on rappelle que le méthane est le gaz porteur pour le T.M.B. gazeux. Le débit de méthane est  $\dot{Q}_{\text{CH}_4} = 0,4\text{g}/\text{min}$ . Le coflow d'air primaire est  $\dot{Q}_{\text{air}} = 13,5\text{g}/\text{min}$ . L'axe de collection

de la lumière est parallèle à la longueur des fentes, et le rayonnement de chimiluminescence est donc intégré sur toute la longueur des fentes. Le même système optique que pour la flamme de prémélange est mis en place ici (diaphragmes de 1mm, lentille, fibres optiques, spectrographe, caméra). Des mesures préliminaires ont été effectuées pour déterminer l'axe de symétrie du brûleur (parallèle à l'axe x). La précision sur la détermination de cet axe est estimée à 0,02mm. Seuls les demi-profils transverses sont présentés ici.

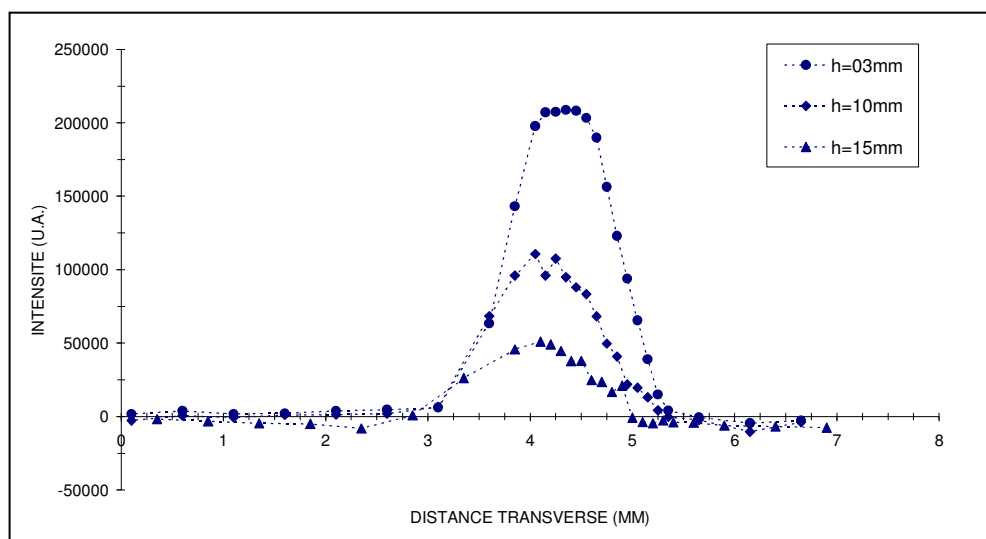


Figure 90 : Profils transverses de  $\text{CH}^*$  pour la flamme de diffusion  $\text{CH}_4/\text{air}$  à différentes hauteurs sur le brûleur Wolfhard-Parker

On constate (cf. Figure 90) que l'intensité de  $\text{CH}^*$  diminue avec la hauteur, résultats en accord avec ceux de Walsh et al. (Walsh [2005]). Leurs résultats portent sur une étude en imagerie de la chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  dans une flamme de diffusion laminaire axisymétrique liftée. Les configurations ne sont certes pas identiques, mais une comparaison reste possible. Le combustible situé dans le jet central est du méthane dilué avec 35% d'azote. Un coflow d'air stabilise la flamme. De  $h = 3\text{mm}$  à  $10\text{mm}$ , l'intensité de chimiluminescence diminue de moitié environ dans nos expériences ainsi que dans celles de Walsh et al., et les tendances sont identiques entre les hauteurs  $h = 3\text{mm}$  et  $15\text{mm}$  (diminution de 75% de l'intensité d'émission de  $\text{CH}^*$ ). Nos mesures montrent que la position des maxima de l'intensité d'émission de  $\text{CH}^*$  est située vers 4,2mm.

### 5.1.2. Profils transverses de $\text{BO}_2^*$

Concernant l'évolution de l'intensité de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  (cf. Figure 91), on constate une augmentation franche de celle-ci de  $h = 3\text{mm}$  à  $15\text{mm}$ , contrastant avec la diminution de l'intensité d'émission de  $\text{CH}^*$ . Nos mesures sur la chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  montrent que la position des maxima de l'intensité de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  se situe aux alentours de  $4,6\text{mm}$ .

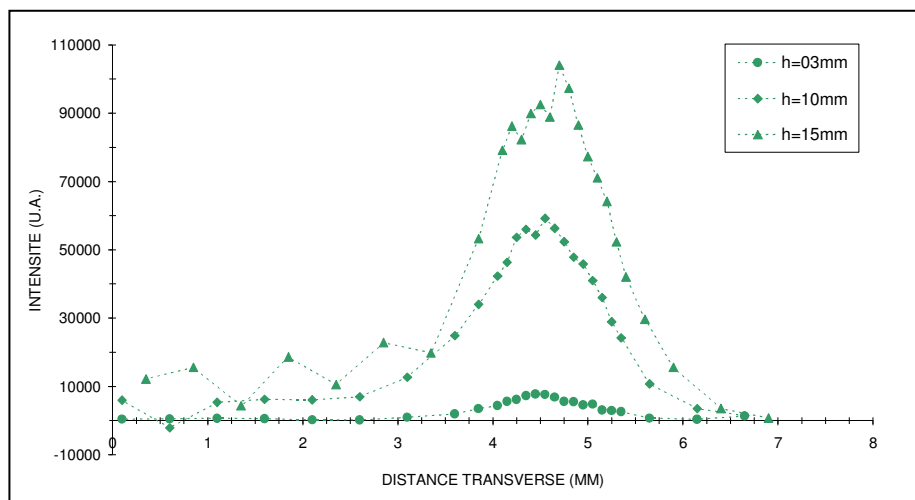


Figure 91 : Profils transverses de  $\text{BO}_2^*$  pour la flamme de diffusion  $\text{CH}_4/\text{air}$

à différentes hauteurs sur le brûleur Wolfhard-Parker

### 5.1.3. Profils transverses des suies

Cette flamme de diffusion est génératrice de suies (Haudiquert [1996]). Les suies rayonnent sur une large gamme de longueurs d'onde. En première approximation, on peut considérer que le rayonnement des suies est de type corps gris. La bande  $[640\text{nm} ; 650\text{nm}]$  a été choisie comme descriptive du rayonnement des suies. Les profils transverses sont présentés sur la Figure 92. On constate que le rayonnement devient intense dans le visible à partir de la hauteur  $15\text{mm}$ , et que la position du maximum des émissions diffère sensiblement de celle de  $I(\text{CH}^*)$  et de celle de  $I(\text{BO}_2^*)$ , et qu'elle se situe aux alentours de  $3\text{mm}$  pour les hauteurs  $h = 10\text{mm}$  et  $15\text{mm}$ . Cela indique que les lieux de formation des suies et du  $\text{BO}_2^*$  sont différents. Ceci est favorable à notre diagnostic dans la mesure où les interférences entre les émissions des suies et celles du  $\text{BO}_2^*$  seront ainsi limitées dans cette étude.

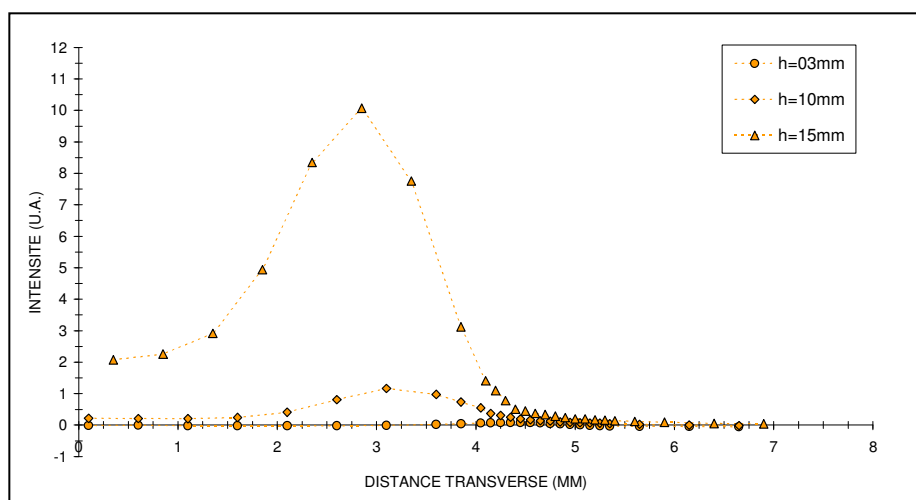


Figure 92 : Profils transverses de l'intégration du spectre des suies entre 640nm et 650nm pour la flamme de diffusion  $\text{CH}_4/\text{air}$  sur brûleur Wolfhard-Parker

#### 5.1.4. Influence de l'ensemencement sur la génération des suies

L'introduction de T.M.B. dans le milieu réactif pourrait avoir des conséquences sur la formation des suies. Le bore est un atome métallique, et il est connu que les additifs métalliques dans un milieu réactif en présence de suies peuvent soit diminuer la formation des suies, soit augmenter leur oxydation (Haynes [1979], Wieschnowsky [1988]).

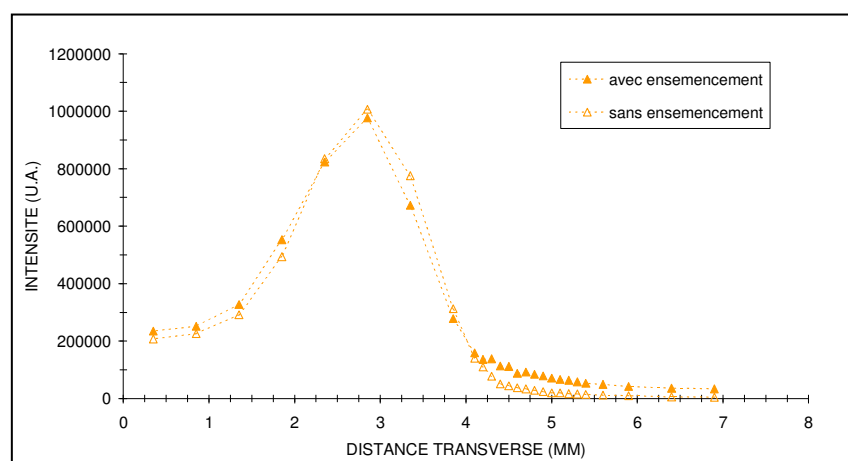


Figure 93 : Profils transverses d'émissions de suies entre 640nm et 650nm pour la hauteur  $h=15\text{mm}$  avec et sans ensemencement en T.M.B.



Dans nos expériences, un soin particulier a été apporté à l'ensemencement de telle sorte qu'il n'y ait pas de différence détectable dans les émissions de suies entre les cas avec ensemencement en T.M.B. et les cas sans ensemencement (cf. Figure 93).

## 5.2. Comparaisons avec la littérature

### 5.2.1. Profils des suies

Des comparaisons entre expériences et simulations numériques sur une flamme de diffusion laminaire méthane/air axisymétrique montrent que le maximum du profil de température est décalé par rapport au maximum de la fraction volumique de suies (Smooke [1999], Liu [2004]) ce qui est en accord avec nos résultats.

### 5.2.2. Comparaison entre $I(\text{BO}_2^*)$ et $d[\text{NO}_{\text{therm.}}]/dt$ calculé

Rappelons que la position des maxima d'intensité de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  se situe vers 4,6mm de l'axe, soit un décalage d'environ 0,5mm avec les maxima d'émission  $\text{CH}^*$  (cf. Figure 90 et Figure 91). La bibliographie sur la formation de NO dans les flammes de brûleur Wolfhard-Parker n'est pas très fournie. Le travail de référence dans ce domaine est celui de K. Smyth, qui a effectué des mesures par L.I.F. ( $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi (0,0)$ ) de concentration de NO. Par une analyse des gradients de flux de NO, l'auteur peut remonter à la vitesse globale de formation de NO, mais les incertitudes ne permettent pas de déterminer en détail le poids des différents mécanismes (thermique/précoce) de production (Smyth [1996]).

Blévins et al. (Blévins [1999]) ont étudié expérimentalement une flamme de diffusion laminaire méthane/air en partiellement prémélangé ( $\Phi=1.6$ ,  $\Phi=2.0$  et  $\Phi=3.5$ ) stabilisée sur un brûleur axisymétrique. Ils observent un décalage spatial entre le maximum de la chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  et celui de la température (cf. Figure 94), ce dernier se situant plus vers l'extérieur du jet, côté oxydant. Nos résultats indiquent donc que la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est maximale au voisinage du maximum de température. D'autre part, la vitesse de formation du NO thermique est maximale au voisinage immédiat du maximum de température (Sohn [2002], Fuse [2002]).

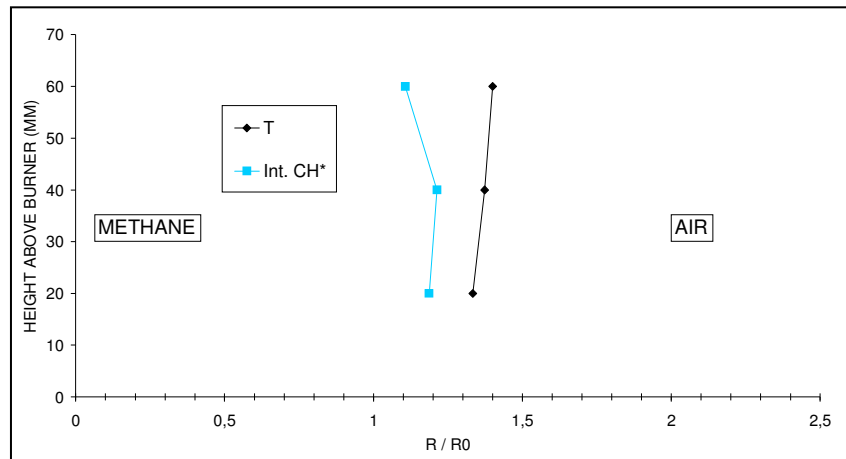


Figure 94 : Position des maxima de  $I(\text{CH}^*)$  et  $T$  en fonction de la hauteur sur le brûleur pour une flamme de diffusion laminaire axisymétrique méthane/air en partiellement prémélangé ( $\Phi=3.5$ )

Lee et al. (Lee [2004]) ont réalisé une étude expérimentale et numérique d'un jet co-axial pour une flamme  $\text{CH}_4/\text{air}$  de différentes richesses. Les résultats présentés ci-dessous (cf. Figure 95) correspondent aux simulations numériques d'une flamme de richesse  $\Phi=2,5$ . Les profils de la fraction molaire de CH, de la température  $T$  et de la vitesse de formation du NO thermique  $d[\text{NO}_{\text{therm}}]/dt$  (entre autres) sont représentés pour une hauteur de 20mm sur le brûleur.

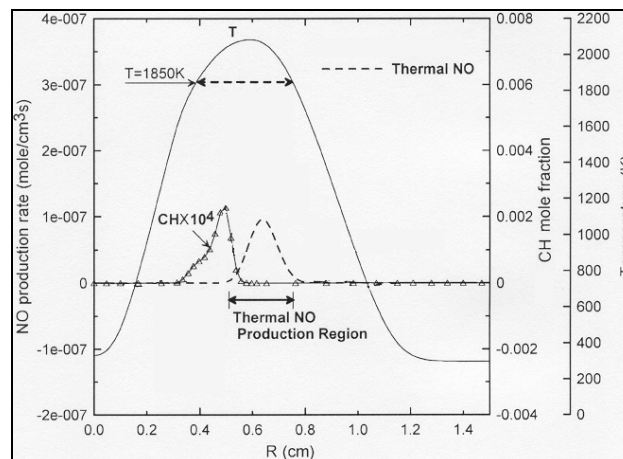


Figure 95 : Profils radiaux du taux de production du NO total et thermique, de la température, et de la fraction molaire de CH pour une flamme de richesse  $\Phi=2,5$  à  $h=20\text{mm}$  sur le brûleur

Ces simulations montrent clairement le décalage spatial existant entre le pic de fraction molaire de CH et celui du  $d[\text{NO}_{\text{therm}}]/dt$ , et la correspondance entre ce dernier et le maximum de température. Les décalages de position entre les pics de  $\text{CH}^*$  et  $\text{BO}_2^*$  (Figure 90 et Figure 91)

indiquent donc que les lieux de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  correspondent aux zones de formation du  $\text{NO}$  thermique pour la flamme de diffusion laminaire  $\text{CH}_4/\text{air}$ . (le pic d'émission de  $\text{CH}^*$  n'est pas utilisé en terme d'intensité mais seulement pour indiquer la position de la zone réactive)

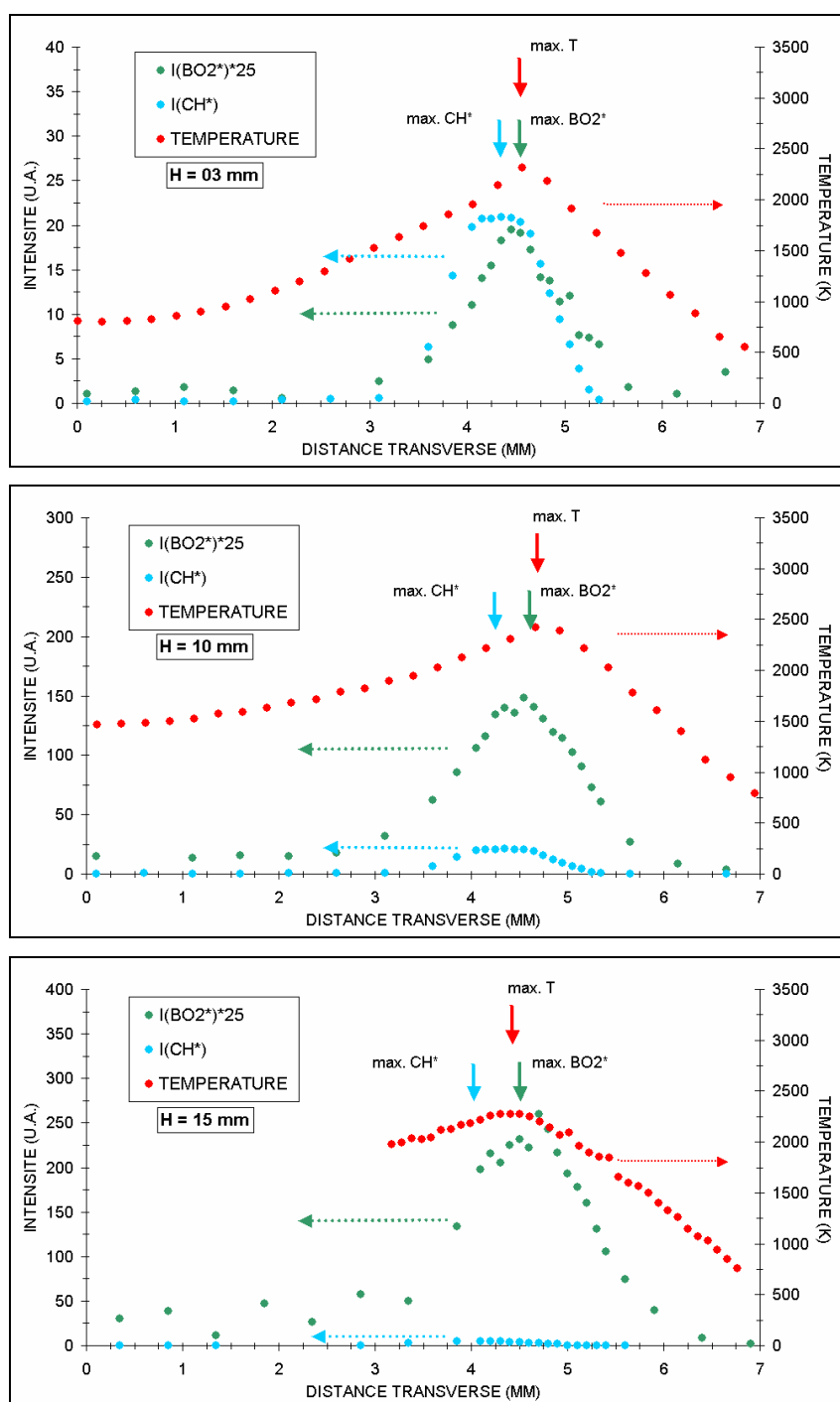


Figure 96 : Profils transverses de  $I(\text{CH}^*)$ ,  $I(\text{BO}_2^*)$  et de la température pour trois hauteurs :  $h=3\text{mm}$ ,  $10\text{mm}$  et  $15\text{mm}$ , sur le brûleur Wolfhard-Parker ; flamme de diffusion laminaire méthane/air.

Afin de valider ces comparaisons qualitatives, les profils de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  vont être maintenant comparés aux profils de température obtenus par thermocouple pour les trois hauteurs :  $h = 3\text{ mm}$ ,  $10\text{ mm}$  et  $15\text{ mm}$  (cf. Figure 96).

On constate bien que le maximum de la chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  est atteint au voisinage du maximum du profil de la température. Les lieux de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  correspondent donc bien a priori aux lieux de formation du NO thermique pour la flamme de diffusion laminaire  $\text{CH}_4/\text{air}$ .

## **6. Synthèse**

L'étude spectroscopique de faisabilité de la méthode de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  comme indicatrice de la vitesse de formation du NO thermique a été menée sur des flammes laminares méthane/air de prémélange et de diffusion à température initiale ambiante et pression atmosphérique.

Dans la flamme de prémélange stabilisée sur brûleur poreux, la chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  a été étudiée et comparée à des simulations avec le code de calcul PREMIX de CHEMKIN. Les comparaisons montrent que la chimiluminescence décrit l'évolution de la vitesse de formation du NO thermique de façon convenable, et même très bien pour les prémélanges pauvres. Cependant, dans les flammes riches, la vitesse de formation calculée par le code est inférieure à celle qui est simulée par la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$ , surtout en aval dans les gaz brûlés. L'analyse des différents profils montre que l'écart constaté réside probablement dans un désaccord entre les méthodes sur la concentration en oxygène atomique dans les gaz brûlés des flammes riches. Un apport artificiel d'oxygène atomique par l'ensemencement a aussi été évoqué comme cause possible du désaccord en régime riche.

Dans la flamme de diffusion, la chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  a été comparée qualitativement à la vitesse de formation du NO thermique. Les émissions de  $\text{BO}_2^*$  sont localisées au voisinage immédiat du maximum de température. De plus, cette localisation est cohérente avec les régions de production du NO thermique prévues par Lee et al. (Lee [1996]).

Cette étude spectroscopique a donc montré la faisabilité de la méthode de chimiluminescence dans le cas de flammes laminares de laboratoire. Les désaccords observés dans les gaz brûlés des flammes riches ne seraient pas trop pénalisant pour une application en moteur Diesel où

différents auteurs (ter Meulen [2007], Kohse-Höinghaus [2005]) indiquent que le NO thermique est surtout formé dans la zone pauvre de la flamme de diffusion à la périphérie du spray en évaporation. L'application de cette technique dans le domaine industriel passe nécessairement par l'utilisation de l'imagerie. Cela permettrait en effet d'accéder directement à un champ d'intensité indicatrice fidèle de la vitesse de formation du NO thermique.

## **Chapitre VI :**

### **Imagerie de la chimiluminescence de $\text{BO}_2^*$**

### **1. Introduction**

Des informations sous forme d'images instantanées (phasées avec l'angle vilebrequin) étant indispensables pour détecter les phénomènes instationnaires dans les moteurs à combustion interne, l'étude spectroscopique réalisée dans le chapitre précédent sera mise à profit pour le choix des caractéristiques d'un filtre spectral adapté à la sélection de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$ . Ce filtre sera disposé devant la caméra pour acquérir des images instantanées des zones de production du NO thermique.

La section suivante traite de cet aspect et insiste sur le problème d'interférences, notamment dans le cas de présence de suies. Après une présentation du dispositif expérimental mis en place, les acquisitions dans la flamme plane de prémélange sur le brûleur McKenna puis dans la flamme de diffusion stabilisée sur le brûleur Wolfhard-Parker sont décrites, et les résultats sont commentés et comparés. Finalement, la dernière section discute du potentiel et des limitations de cette méthode.

### **2. Détermination du filtrage**

Pour réaliser un diagnostic d'imagerie instantanée sans utiliser un spectrographe, il est nécessaire de placer un filtre optique (cf. chapitre III.6.1) devant la caméra CCD pour sélectionner une partie du spectre d'émission de la flamme qui contiendra l'information que l'on souhaite obtenir et rejettera les contributions indésirables.

## **2.1. Etude comparative des différentes raies d'émissions du $\text{BO}_2^*$**

### **2.1.1. Comparaison des différents profils**

Dans cette sous-partie, on considère les spectres d'émission de  $\text{BO}_2^*$  (donc après la soustraction du spectre avec ensemencement par le spectre sans ensemencement) pour la flamme de prémélange stabilisée sur brûleur McKenna. Le filtre optique réel destiné à être placé devant l'objectif de la caméra est ici simulé numériquement par un filtre optique idéal. Ce dernier est modélisé par un filtre passe-bande de transmittance unité dans la fenêtre de transmission et de transmittance nulle ailleurs.

Les paramètres à déterminer dans le choix d'un filtre réel passe-bande sont :

- la position du centre du filtre sur le spectre électromagnétique
- la largeur de sa bande passante (gamme de transmission)
- la valeur de sa transmittance, au centre de la bande et en dehors (obligatoirement non nulle à la différence d'un filtre idéal).

La recherche d'un filtre adapté aux émissions de  $\text{BO}_2^*$  a été l'objet d'un soin particulier et de nombreux tests ont été réalisés pour tenter de déterminer la meilleure fenêtre spectrale pour la collection du rayonnement de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$ .

Dans un premier temps, trois des principales raies d'émission de  $\text{BO}_2^*$  sont considérées individuellement. Leur comportement en intensité est comparé à celui de l'intensité totale de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  intégrée sur toute la gamme [480nm ; 600nm]. Les filtres idéaux sont centrés sur les trois principales raies du  $\text{BO}_2^*$ . Des gammes de transmission à [505nm ; 535nm] (raie à  $\lambda = 520\text{nm}$ ), [535nm ; 565nm] (raie à  $\lambda = 546\text{nm}$ ) et [565nm ; 595nm] (raie à  $\lambda = 580\text{nm}$ ) ont été choisies.

Pour chacune des raies considérées, le résultat est similaire. Ainsi, pour plus de clarté, prenons l'exemple de la simulation du filtre idéal à  $\lambda = 580\text{nm}$  (cf. Figure 97).

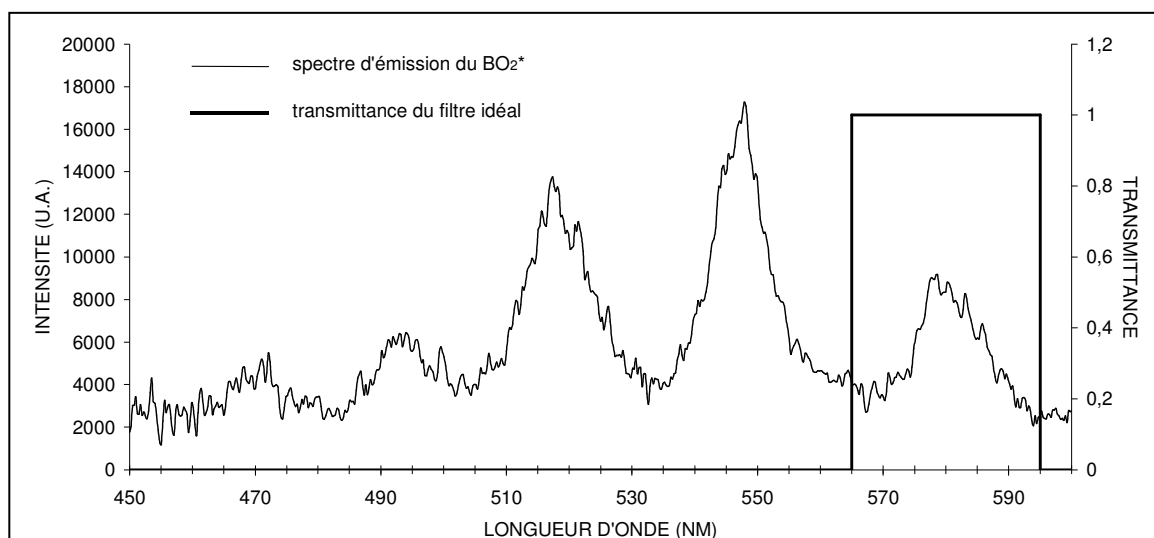


Figure 97 : Spectre d'émission de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$  et transmittance du filtre idéal  
à  $\lambda = 580\text{nm}$  de bande passante  $\Delta\lambda_{30} = 30\text{nm}$

Les évolutions des profils en fonction de la richesse sont présentées sur la Figure 98 pour la gamme [480 nm ; 600 nm] (traits pleins) et la gamme [565 nm ; 595 nm] (traits pointillés).

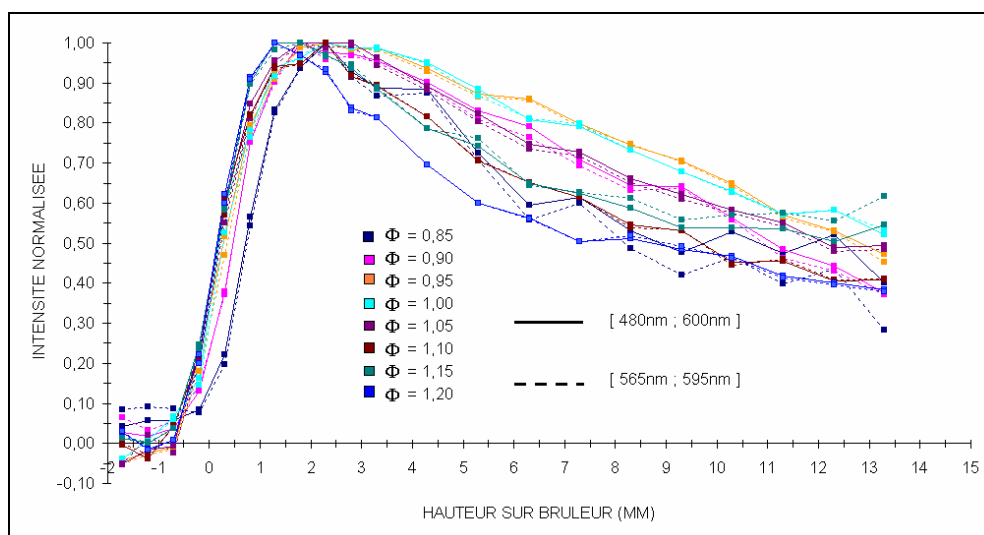


Figure 98 : Profils de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  ; comparaison entre la gamme totale à [480nm ; 600nm]  
et la gamme à [565nm ; 595nm] pour différentes richesses

On constate que l'évolution de l'intensité de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  dans la gamme [565 nm ; 595 nm] est identique à celle de  $\text{BO}_2^*$  intégrée sur toute la gamme [480 nm ; 600 nm], et



ce quelle que soit la richesse  $\Phi$  du prémélange ( $0,85 < \Phi < 1,20$ ). Les écarts relatifs entre les deux types d'intensité normalisée sont majoritairement inférieurs à 5 % dans la zone [0,8 mm ; 9,3 mm].

Cette analyse détaillée pour un filtre idéal autour de  $\lambda = 580\text{nm}$  est identique avec chacun des deux autres filtres associés aux raies étudiées pour lesquelles nous avons fait les mêmes simulations. Ainsi, le choix de la fenêtre spectrale ne dépend pas de la raie d'émission du  $\text{BO}_2^*$  considérée, et chacune des raies d'émission est donc représentative de l'émission totale de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$ .

Remarque : Les valeurs négatives de l'intensité sur certains graphes correspondent à de légères variations expérimentales du bruit de fond qui apparaissent lors de la soustraction des spectres.

### 2.1.2. Les interférences possibles

Pour le choix du filtre spectral réel approprié, il est à présent nécessaire de prendre en compte les interférences du signal avec les émissions des autres espèces présentes dans la flamme. En effet, à un filtre spectral réel donné correspond une bande passante. Le filtre spectral placé devant la caméra transmet alors tous les photons dont la longueur d'onde se situe dans cette bande passante. Ainsi, non seulement sont transmis les photons issus de la chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$ , mais aussi ceux issus de la chimiluminescence des autres espèces présentes dans le volume de mesure et émettant dans cette gamme de longueur d'onde. L'intensité de l'émission de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est alors qualifiée de « signal », et la somme des intensités de toutes les autres espèces de « bruit ».

L'étude spectroscopique menée dans le chapitre précédent (cf. chapitre V) nous permet de quantifier le signal par rapport au bruit en fonction de la position et de la largeur de la bande-passante du filtre.

Dans le cas des flammes étudiées ici (flammes de prémélange et de diffusion laminaire méthane/air), il est apparu que plusieurs espèces peuvent engendrer des interférences dans la zone d'émission du  $\text{BO}_2^*$  (zone des gaz brûlés :  $h > 1\text{ mm}$ ). Il s'agit des espèces  $\text{C}_2^*$ ,  $\text{CO}_2^*$  et des suies.

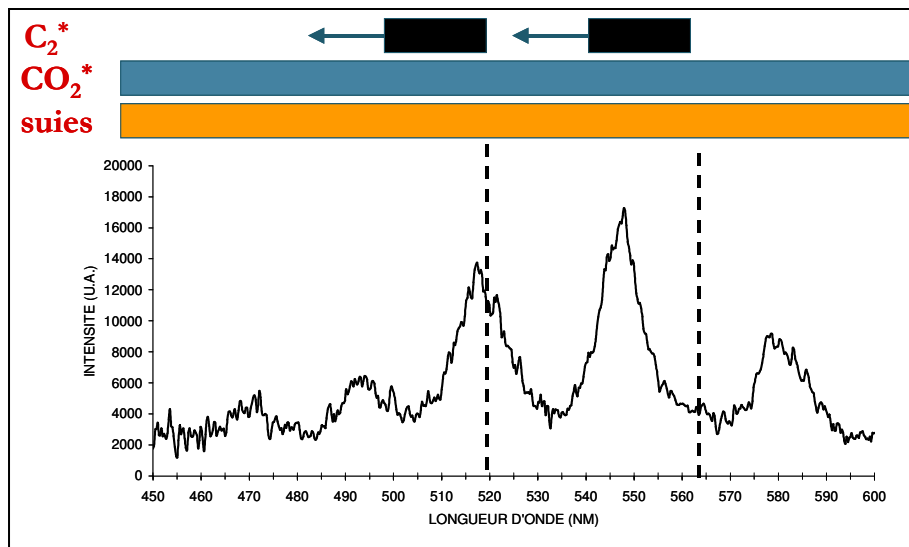


Figure 99 : Spectre d'émission du  $\text{BO}_2^*$  et zones d'interférences des espèces  $\text{C}_2^*$ ,  $\text{CO}_2^*$  et suies

Considérons les émissions des espèces citées précédemment dans la gamme [450 nm ; 600 nm] (cf. Figure 99) :

- $\text{C}_2^*$  possède deux têtes de bande : l'une à  $\lambda = 518$  nm et l'autre à  $\lambda = 563$  nm. La bande la plus intense des deux est celle située à  $\lambda = 518$  nm. Il faut également garder à l'esprit qu'une augmentation de pression a tendance à élargir la bande davantage vers l'ultraviolet (U.V.) que vers l'infrarouge (I.R.)
- $\text{CO}_2^*$  émet sur toute la gamme ; l'intensité d'émission décroît pour les longueurs d'onde vers l'I.R. Les émissions de chimiluminescence de  $\text{CO}_2^*$  ont des intensités relativement faibles par rapport aux autres espèces.
- Les suies émettent dans toute la gamme [450 nm ; 600 nm] en fonction de la température. En première approximation, ces émissions sont assimilables à un rayonnement de corps gris.

En raison des interférences liées à la présence de têtes de bandes de  $\text{C}_2^*$  au niveau des raies du  $\text{BO}_2^*$  à  $\lambda = 520$  nm et  $\lambda = 546$  nm, la raie la plus appropriée pour des études en imagerie en présence de  $\text{C}_2^*$  semble être celle à  $\lambda = 580$  nm. Une étude approfondie lui est donc consacrée.

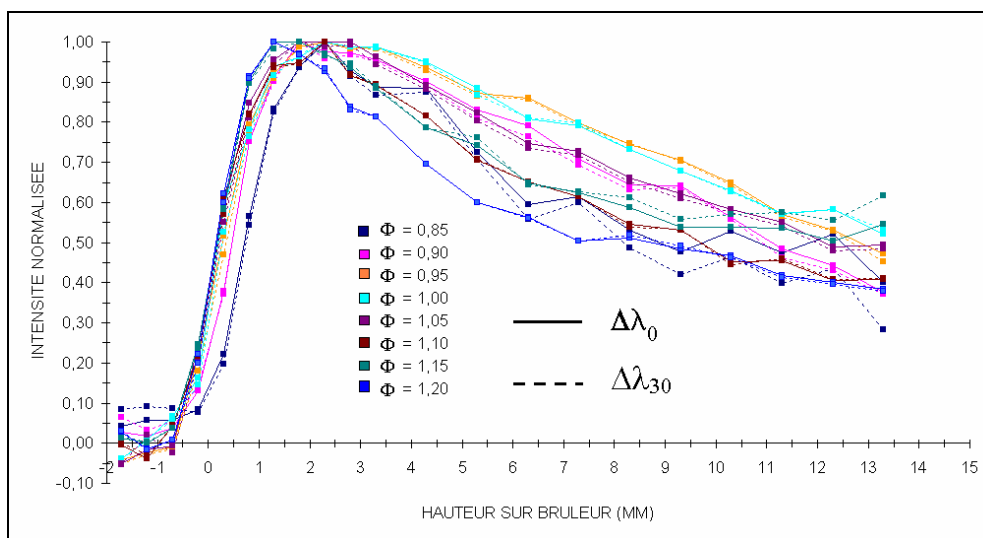
Les filtres idéaux passe-bande simulés sont tous centrés à  $\lambda = 580 \text{ nm}$ . Il est nécessaire à cette étape du choix du filtre spectral de s'intéresser à la largeur de la bande passante du filtre. Ainsi, trois largeurs spectrales de bande passante sont étudiées :  $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ ,  $20 \text{ nm}$  et  $30 \text{ nm}$ .

## 2.2. Choix du filtre spectral

### 2.2.1. Influence de la bande passante

Le présent paragraphe a pour objet l'étude d'un filtre idéal passe-bande centré à  $580 \text{ nm}$ . L'intensité simulée du rayonnement qu'il transmet est comparée à celle intégrée sur toute la bande  $\Delta\lambda_0 = [450 \text{ nm}; 600 \text{ nm}]$  en fonction de sa largeur spectrale :  $\Delta\lambda_{10} = 10 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{20} = 20 \text{ nm}$  et  $\Delta\lambda_{30} = 30 \text{ nm}$ .

La Figure 100 représente les profils normalisés de l'intensité de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  sur la hauteur du brûleur transmise à travers les filtres idéaux centrés à  $\lambda = 580 \text{ nm}$  avec  $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ ,  $20 \text{ nm}$  et  $30 \text{ nm}$ . On constate que les profils donnés par chacun des trois filtres décrivent bien l'évolution spatiale de la chimiluminescence totale du  $\text{BO}_2^*$ . Les écarts relatifs sur les profils normalisés sont en grande majorité inférieurs à 3%, sauf dans les régions de très faible signal. Un rétrécissement plus important de la bande passante des filtres idéaux choisis ne modifie pas cette conclusion dans la limite d'une quantité de signal suffisante.



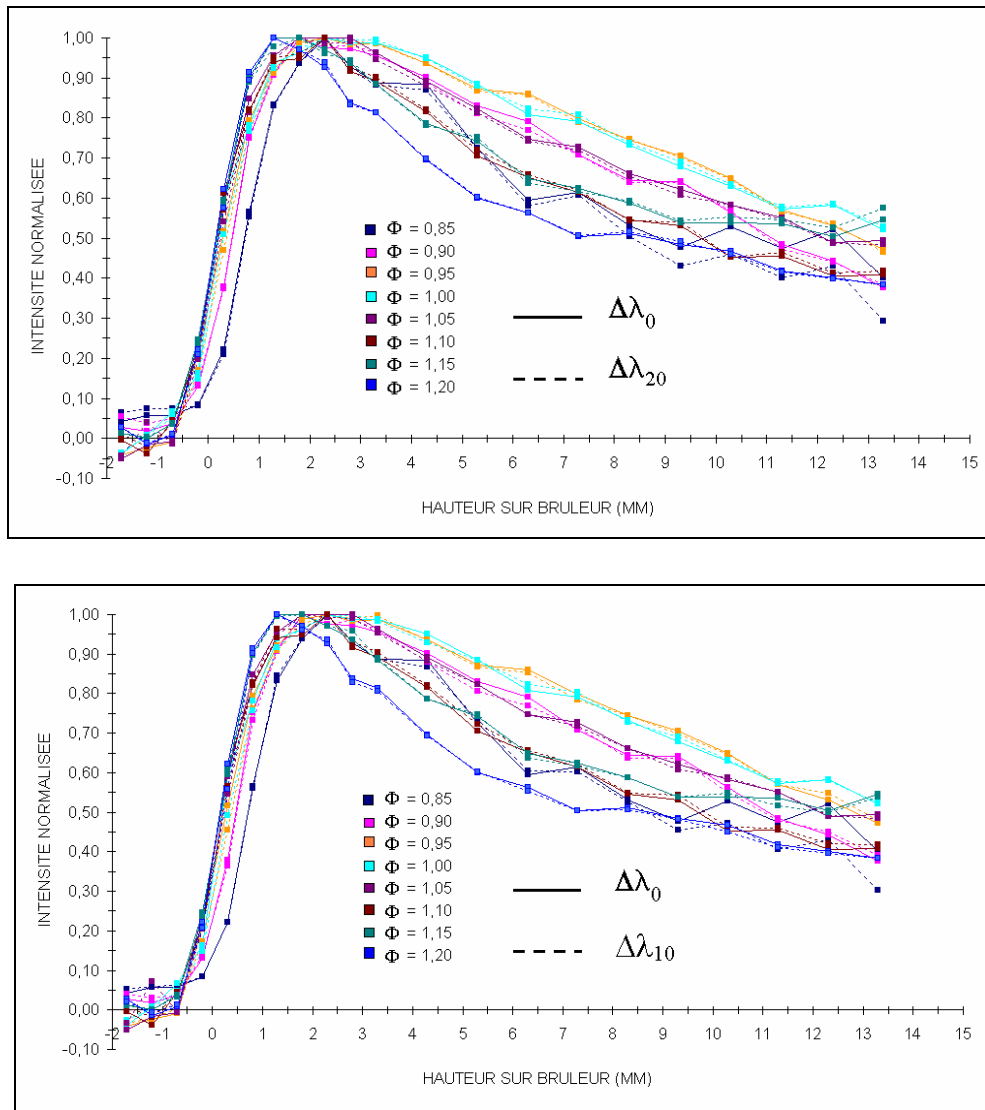


Figure 100 : Profils de  $\text{BO}_2^*$  ; comparaison émission totale / fenêtres 565nm-595nm(en haut), 570nm-590nm(milieu)

et 575nm-585nm (en bas) en fonction de la richesse pour le brûleur McKenna

### 2.2.2. Rapport Signal / Bruit

Un autre paramètre important dans le choix d'un filtre est le rapport signal sur bruit SNR (en anglais, Signal to Noise Ratio). Cette grandeur est définie comme étant le rapport entre l'information que l'on souhaite obtenir et les interférences avec cette information. Dans notre cas, seul  $\text{CO}_2^*$  interfère. Le rapport SNR est donc défini comme le rapport entre l'intensité de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  et celle de  $\text{CO}_2^*$  dans la fenêtre simulée. C'est donc aussi l'inverse de l'erreur relative de l'intensité mesurée :

$$\text{SNR} = \frac{\bar{I}(\text{BO}_2^*)}{\bar{I}(\text{CO}_2^*)} = \frac{1}{e_{\text{rel.}}}$$

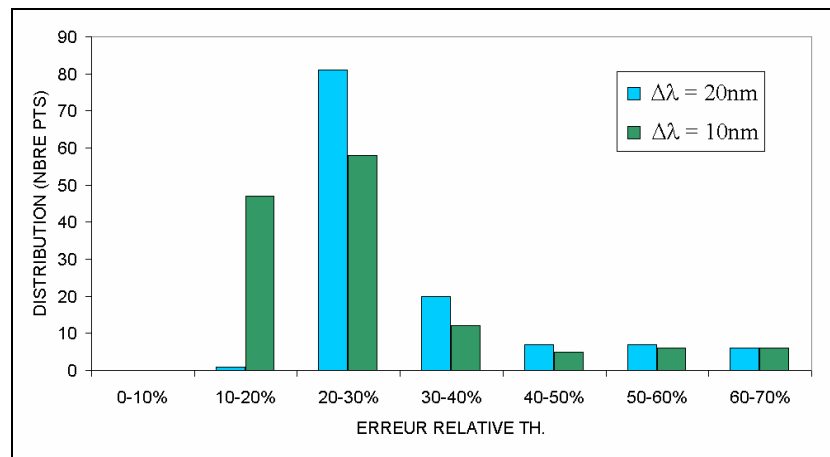


Figure 101 : Distribution numérique des erreurs relatives pour les deux filtres de largeur spectrale  $\Delta\lambda = 20\text{nm}$  (en bleu) et  $\Delta\lambda = 10\text{nm}$  (en vert) sur un panel recouvrant diverses richesses et positions

La Figure 101 donne les distributions numériques de l'erreur relative comprise dans différentes gammes pour les deux largeurs spectrales  $\Delta\lambda = 20\text{nm}$  et  $\Delta\lambda = 10\text{nm}$  centrées sur 580nm. Ces distributions numériques de l'erreur moyenne ont été obtenues à partir de l'ensemble des données de la Figure 100 qui recouvre huit richesses régulièrement réparties de  $\Phi = 0,85$  à  $\Phi = 1,15$  et de positions de 0mm à 13mm au-dessus du brûleur. Pour les deux gammes spectrales simulées, les erreurs relatives  $e_{\text{rel}}$  sont majoritairement de l'ordre de 20-30 %, surtout dans les gaz brûlés où se situe le signal. En aval immédiat de la flamme, la présence du maximum de chimiluminescence de  $\text{CO}_2^*$  augmente davantage ces erreurs. On remarque que la gamme à  $\Delta\lambda = 10\text{nm}$  donne des erreurs relatives plus faibles encore car environ 35 % des points sont dans la gamme  $e_{\text{rel.}} = 10-20 \%$ .

Cependant, la diminution du signal en intensité est d'autant plus importante que le filtre est mince. Ainsi, notre choix doit être un compromis entre le niveau de signal et le rapport SNR. Cela nous amène à retenir le filtre spectral avec la bande passante  $\Delta\lambda = 10\text{nm}$ , car l'intensité de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est assez importante et les erreurs relatives sont minimales.

### **3. Dispositif expérimental**

#### **3.1. Caméra et objectif**

La caméra utilisée pour les études en imagerie est identique à celle qui a servi pour les études en spectroscopie. Il s'agit de la caméra ICCD de Princeton Instrument PI-MAX 512 UNIGEN de résolution  $512 \times 512$  pixels<sup>2</sup>. Elle possède une dynamique de 16 bits et un taux de rafraîchissement de 1 MHz (cf. Chapitre III.4.1).

Le choix de l'objectif a été guidé par la volonté de pouvoir comparer les résultats à ceux du chapitre V. En spectroscopie, les mesures les plus éloignées du brûleur portent sur des hauteurs allant de 17 à 18 mm au-dessus du poreux. Ainsi, la dimension verticale du champ de mesure dans l'étude en imagerie doit être d'environ  $20 \times 20$  mm<sup>2</sup>. En tenant compte de la jonction inter-pixel, la taille d'un pixel est de  $24 \mu\text{m}$  (données constructeur). L'écran CCD comportant  $512 \times 512$  pixel<sup>2</sup>, la taille de l'écran est donc de  $12,29 \times 12,29$  mm<sup>2</sup>. Le grandissement  $M$ , défini par  $M = \frac{S}{O}$ , où  $S$  est la taille de l'écran CCD et  $O$  est la taille de l'objet, vaut donc  $M = 0,62$ . L'objectif utilisé est un objectif Nikon de 50 mm de focale avec une ouverture de  $f/1,8$ . Dans notre cas (cf. Chapitre III.4.1), on obtient alors la relation entre la taille du pixel et la taille physique : 1 pixel représente  $44,38 \mu\text{m}$ . Le plan de mise au point de la caméra passe par l'axe du brûleur. Dans nos expériences, le gain électronique de l'intensification est de 180 (gain maximal = 255). Le temps d'exposition est  $\Delta t_{\text{expo.}} = 1$  msec pour la flamme de prémélange et  $\Delta t_{\text{expo.}} = 25$  msec pour la flamme de diffusion. Pour chaque richesse étudiée, une centaine d'images sont enregistrées puis moyennées. Le post-traitement permet d'obtenir une image moyenne pour chaque richesse. Les profils des intensités sont obtenus en effectuant le profil vertical moyen pour chaque image moyenne, c'est-à-dire donc pour chaque richesse.

#### **3.2. Filtres $\text{CH}^*$ et $\text{BO}_2^*$**

Le filtre utilisé pour détecter la chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  est le filtre BG12 de Melles Griot. Sa bande passante se situe entre  $\lambda = 369$  nm et  $\lambda = 444$  nm. Sa transmittance maximale vaut 0,65% et son O.D. (en anglais Optical Density) est de 4 sur les ailes. Ce filtre est généralement utilisé pour visualiser les fronts de flammes dont le  $\text{CH}^*$  et le  $\text{CO}_2^*$  sont représentatifs.

Concernant le filtrage de l'émission de chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$ , notre choix s'est porté sur le filtre 03FIV117 de Melles Griot (cf. chapitre III.6.3). C'est un filtre interférentiel passe-bande. Il possède un maximum de transmission de 64% à  $\lambda = 580$  nm et une bande passante de 10 nm. La densité optique sur les ailes est O.D. = 4. D'après les études faites en spectroscopie, il transmet donc les rayonnements de  $\text{BO}_2^*$ , de  $\text{CO}_2^*$  et ceux des suies. Par la suite, nous utiliserons la notation « Img  $\text{BO}_2^*$  » pour faire référence à ce filtre.

Pour la flamme de prémélange, l'attention sera apportée à un ensemencement assurant un rapport S/N suffisant, et à l'effet du rapport S/N sur le profil obtenu. Pour la flamme de diffusion, nous porterons attention à l'interférence possible avec le rayonnement des suies. Par la suite, nous utiliserons la notation « Img  $\text{CH}^*$  » pour faire référence à ce filtre.

## **4. Acquisitions dans la flamme de prémélange plane**

Dans cette partie, nous avons voulu nous comparer aux résultats de spectroscopie qui présentent des résultats intégrés sur toute la largeur du brûleur. Pour ce faire, nous avons considéré que la largeur imagée sur l'écran CCD est représentative de ce qui se passe sur toute la largeur du brûleur (21 mm de largeur imagée pour 32,5 mm de diamètre de brûleur). Considérons l'image moyenne obtenue pour une richesse donnée. Pour obtenir les profils des intensités transmises par les filtres Img  $\text{CH}^*$  et Img  $\text{BO}_2^*$  en fonction de la hauteur sur le brûleur, le profil vertical moyen (moyenne de toutes les colonnes) est extrait de chaque image.

### ***4.1. Mise en évidence du rôle de l'ensemencement dans le rapport signal/bruit***

Afin de mieux comprendre le rôle de l'ensemencement et son impact immédiat sur le rapport SNR, nous avons fait varier l'ensemencement pour la flamme de prémélange stabilisée sur brûleur McKenna à la richesse 0,85. Pour chaque ensemencement, le profil moyen de l'intensité de chimiluminescence transmise par le filtre Img  $\text{BO}_2^*$  est représenté (cf. Figure 102).

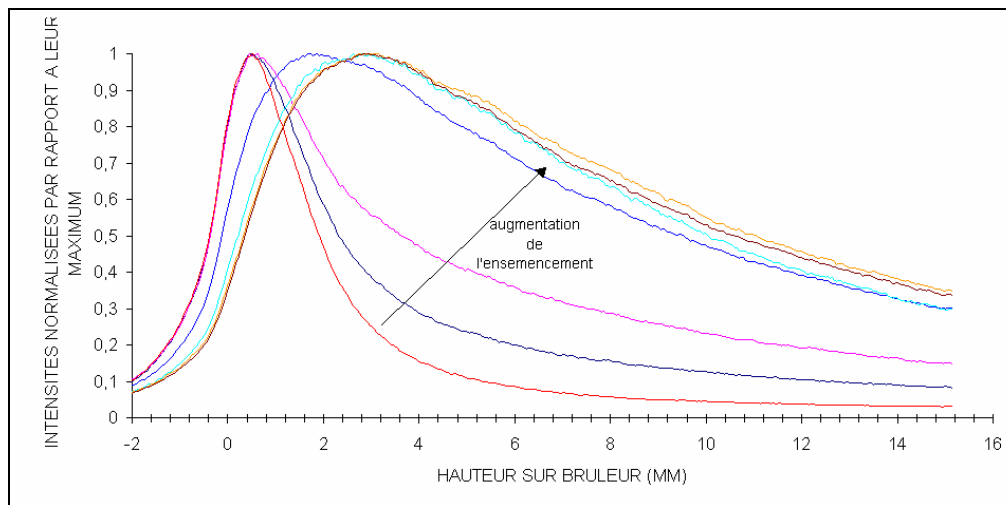


Figure 102 : Profils moyens des intensités de chimiluminescence transmises par le filtre 03FIV117

normalisées par rapport à leur maximum, pour la flamme de prémélange plane stabilisée sur brûleur McKenna  
(richesse = 0,85)

On constate que l'allure du profil change sensiblement. En effet, pour des ensemencements insuffisants, le rapport SNR est faible : on détecte majoritairement le rayonnement du  $\text{CO}_2^*$ , dont le maximum d'émission se situe très proche de la zone de réaction (courbes rouge à mauve). En revanche, lorsque l'ensemencement devient plus important, le rapport SNR augmente et on détecte majoritairement le rayonnement du  $\text{BO}_2^*$  à  $\lambda = 580\text{nm}$ . Cette étude a été menée pour chaque richesse, et un ensemencement identique à chaque richesse a été adopté afin de se situer dans une gamme de rapport SNR suffisant. Ainsi, nous sommes sûrs que les profils de l'intensité récoltée ne sont que faiblement bruités par les émissions de chimiluminescence du  $\text{CO}_2^*$ .

## 4.2. Acquisition des images

L'ensemencement est stable et l'écoulement est laminaire. Ainsi, pour chacun des deux filtres ( $\text{CH}^*$  et  $\text{BO}_2^*$ ) et pour chaque richesse ( $\Phi = 0,85$  à  $\Phi = 1,15$ ), une centaine d'images sont enregistrées puis moyennées. A partir de ces images moyennes, on calcule le profil des intensités de chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  et  $\text{BO}_2^*$ . A titre de d'exemples, voici trois images moyennes ( $Ri = 0,85, 1,00$  et  $1,15$ ) transmises par les filtres  $\text{Img CH}^*$  et  $\text{Img BO}_2^*$  (cf. Figure 103). La base du brûleur se situe à peu près au tiers inférieur de l'image. L'écoulement est dirigé du bas vers le haut.



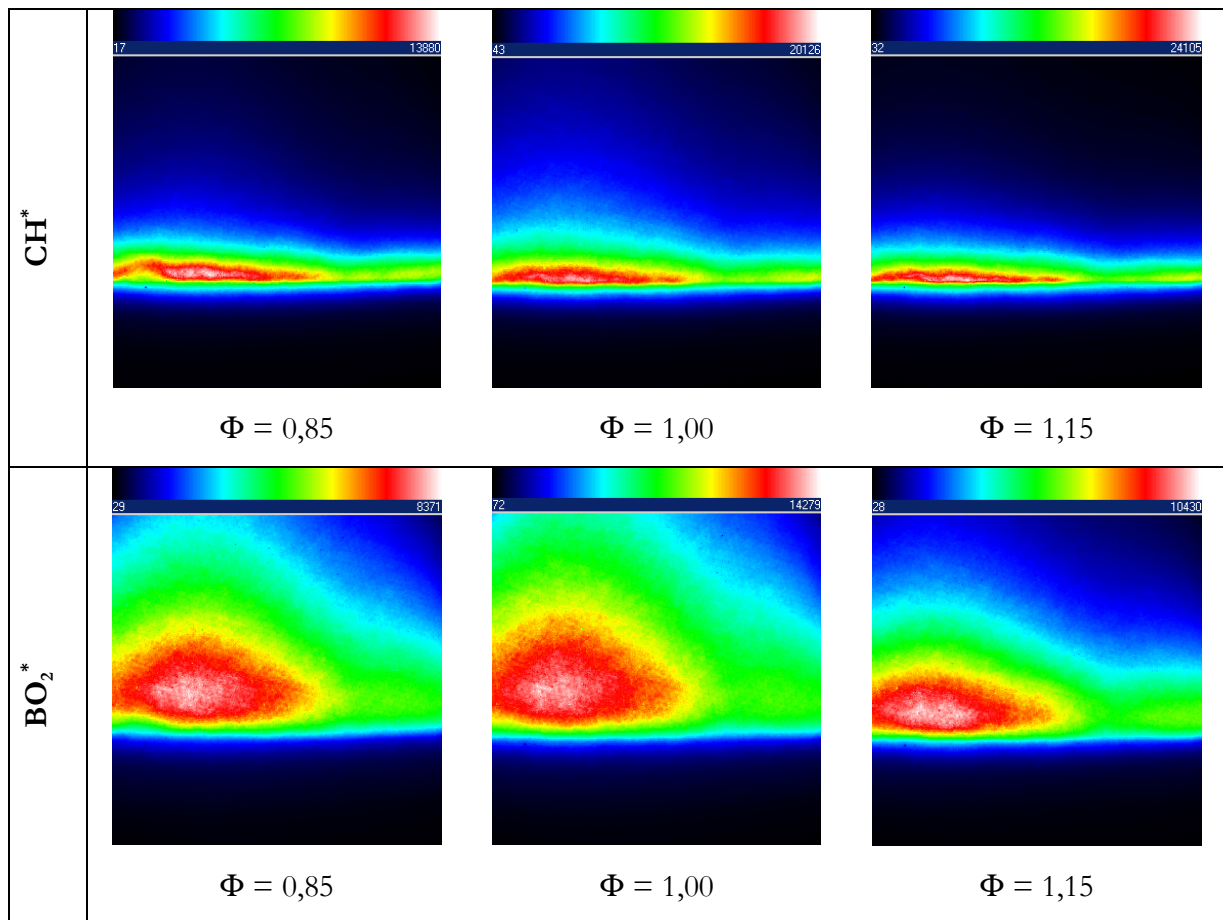


Figure 103 : Images moyennes des émissions de  $\text{CH}^*$  (ligne du haut) et de  $\text{BO}_2^*$  (ligne du bas) pour la flamme de prémélange sur brûleur McKenna à trois richesses :  $\Phi = 0,85$ ,  $1,00$  et  $1,15$  (de la gauche vers la droite)

Comme on peut le constater sur les images de la chimiluminescence de  $\text{CH}^*$ , non seulement le front de flamme n'est pas homogène en hauteur, mais aussi il n'est pas parfaitement plat. En effet, la flamme est légèrement plissée. Ceci est dû aux aspérités en surface du poreux qui engendrent des inhomogénéités locales de vitesse. En toute rigueur, il faut prendre en compte ces plissements de la flamme dans le calcul du profil des intensités de chimiluminescence des espèces. Les travaux de Thoman [2000], Luque [2001] et Pillier [2003] ont montré que la flamme stabilisée sur un brûleur McKenna n'est pas monodimensionnelle. Ils ont effectué des mesures de concentration du radical  $\text{CH}$  par fluorescence induite par laser dans des flammes basse pression (stabilisation de la flamme à quelques millimètres du brûleur). La prise en compte des inhomogénéités de la flamme induit une incertitude finale sur la concentration de 15 % à 30 %. Le fort grandissement utilisé dans nos expériences sur les flammes à pression atmosphérique accentue ces inhomogénéités, comme le montre la boursouffure de flamme sur la gauche de

l'image. La partie droite de l'image représente le front de flamme le plus homogène spatialement. Ainsi, les profils sont calculés sur la partie droite de l'image. L'évolution verticale du profil de l'intensité de chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  et de  $\text{BO}_2^*$  est calculée en intégrant le signal sur toutes les colonnes de pixels de cette partie droite de l'image.

### **4.3. Comparaison avec les résultats de spectroscopie**

En reportant sur un même graphe les profils normalisés par rapport à leur maximum :

- des intensités de  $\text{CH}^*$  obtenues en spectroscopie et en imagerie (spect.  $\text{CH}^*$ , Img  $\text{CH}^*$ ) ;
- des intensités de  $\text{BO}_2^*$  obtenues en spectroscopie et en imagerie (spect.  $\text{BO}_2^*$  et Img  $\text{BO}_2^*$ ) ;
- de la concentration en CH et de la vitesse de formation du NO thermique obtenues numériquement (ChemKin [CH] et ChemKin  $d[\text{NO}]/dt$ ) ;

on obtient, pour les richesses 0.85, 1.00 et 1.15, les évolutions de la Figure 104. Les profils relatifs à CH (en noir) ne servent ici qu'à recalcr les abscisses.

On constate que l'on retrouve bien par l'imagerie (en rouge) les évolutions obtenues en spectroscopie (en vert). Le rayonnement transmis par le filtre Img  $\text{BO}_2^*$  dans les conditions de l'expérience décrit bien l'évolution de la vitesse de formation du NO thermique calculée (en bleu) pour les régimes pauvres. Pour le graphe obtenu en régime riche ( $\Phi = 1,15$ ), on remarque un écart entre la courbe obtenue en spectroscopie (en vert) et celle obtenue en imagerie (en rouge). Cette différence montre l'influence d'un coflow. En effet, l'excès de combustible existant en régime riche brûle avec l'air ambiant entraîné en aval immédiat de la flamme de prémélange. Ainsi, pour les expériences en imagerie, un coflow d'azote autour de l'écoulement principal a été mis en place. Il permet de séparer la flamme de prémélange normalement présente de la flamme de diffusion qui se développe en aval. Les résultats obtenus en imagerie sont donc plus proches des conditions de simulations numériques que ceux obtenus en spectroscopie. Bien que les écarts entre les calculs et les mesures sont moins importants, ils persistent en régime riche.

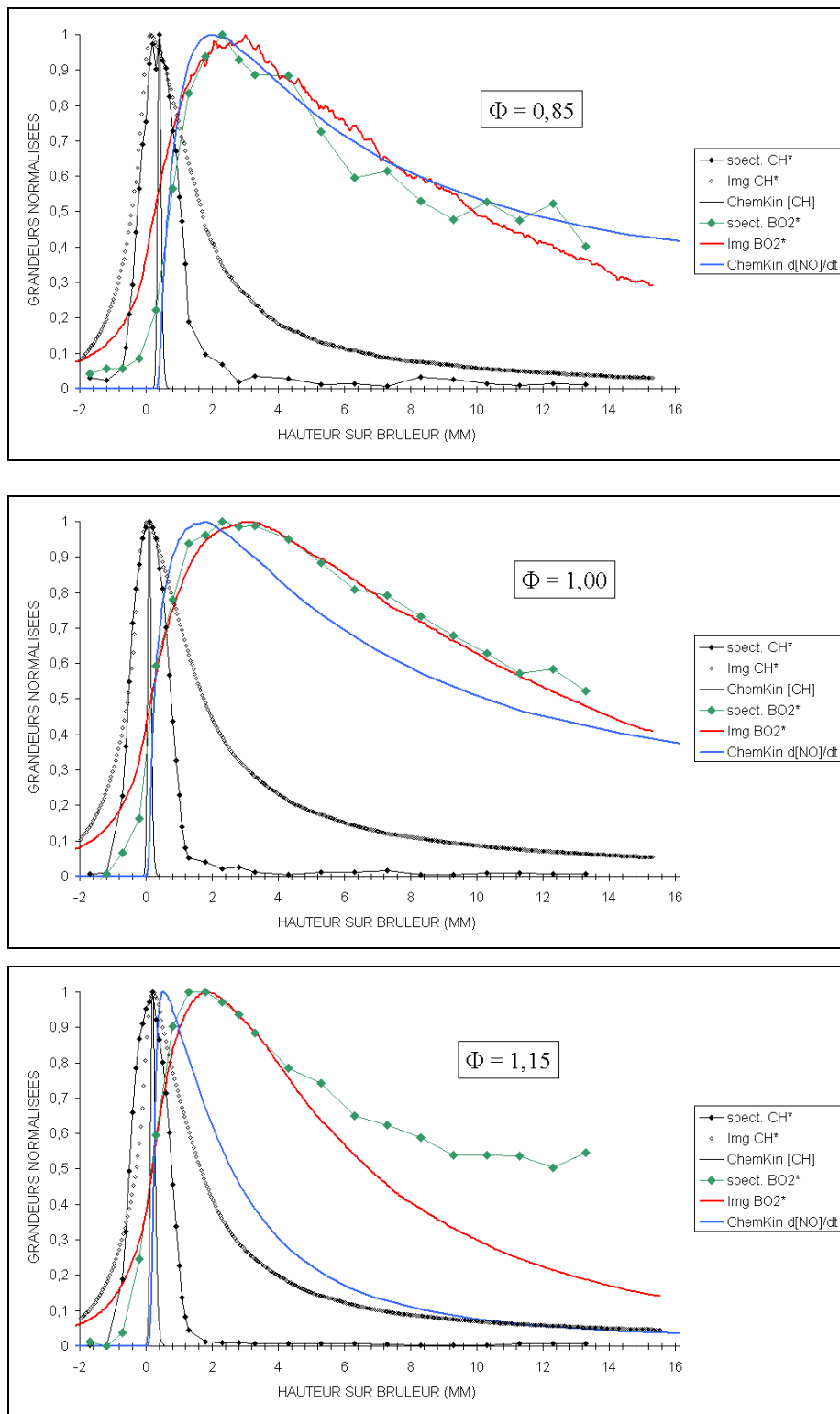


Figure 104 : Comparaison entre profils expérimentaux sur le brûleur McKenna (spectroscopie en vert et imagerie en rouge) et numériques (CHEMKIN en bleu) à différentes richesses ( $\Phi = 0.85, 1.00$  et  $1.15$ )

#### 4.4. Comparaison avec les résultats de bibliographie

A présent, les évolutions des maxima d'intensités de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  sont comparés à la vitesse de formation du NO thermique calculée en fonction de la richesse (cf. Figure 105).

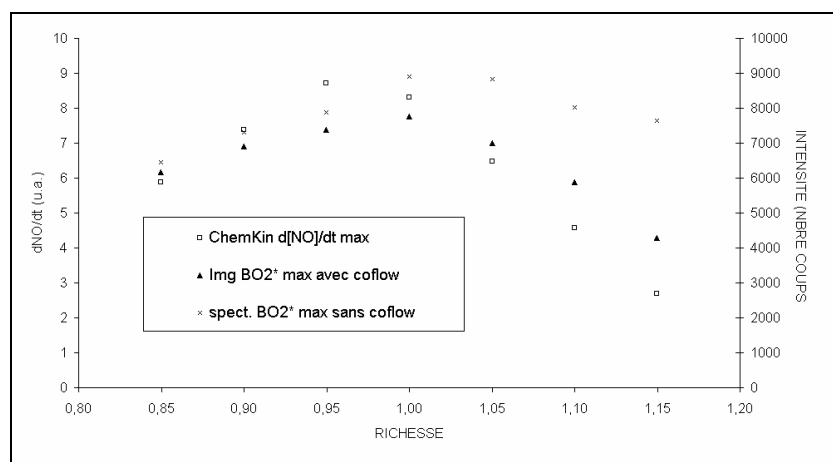


Figure 105 : Evolution des maxima des émissions de  $\text{BO}_2^*$  (spectroscopie et imagerie) et de la vitesse de formation du NO thermique en fonction de la richesse pour la flamme de prémélange plane sur brûleur McKenna

L'évolution des maxima de l'intensité transmise par le filtre  $\text{Img BO}_2^*$  est bien en accord avec l'évolution de la vitesse de formation du NO thermique donnée par CHEMKIN. On obtient un maximum aux alentours de la stœchiométrie pour la vitesse de formation du NO thermique ( $\Phi = 0,95$ ) et pour l'intensité de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  ( $\Phi = 1,00$ ).

Concernant l'évolution de la position relative de ces maxima par rapport au maximum de l'émission de chimiluminescence de  $\text{CH}^*$  en fonction de la richesse, on constate que l'évolution est similaire à un décalage de 2mm près. Ce décalage peut être dû au champ de température différent dans les conditions expérimentales et simulées.

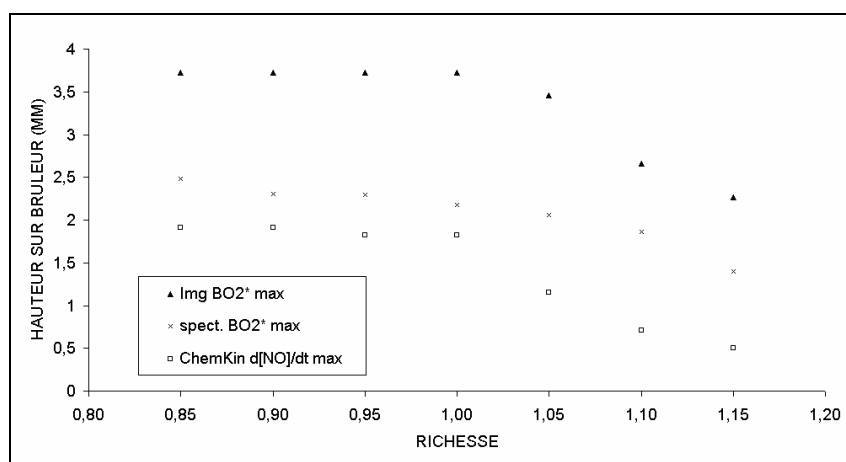


Figure 106 : Evolution de la position des maxima d'émission de  $\text{BO}_2^*$  (spectroscopie et imagerie) et de la vitesse de formation calculée du NO thermique par rapport à la base du brûleur en fonction de la richesse

## 5. Acquisitions dans la flamme de diffusion 1D

De la même façon que pour la flamme de prémélange stabilisée sur brûleur McKenna, une centaine d'images sont enregistrées puis moyennées. La flamme de diffusion sur brûleur Wolfhard-Parker a également été étudiée en imagerie. Pour des raisons de résolution spatiale, seul un front de flamme est imagé sur l'écran CCD de la caméra.

### **5.1. Problèmes du rayonnement des suies**

La Figure 107 montre le champ des intensités reçues par la caméra au travers des filtres  $\text{Img CH}^*$  et  $\text{Img BO}_2^*$  sur un demi-espace (l'axe de symétrie du brûleur est à l'extrême gauche de l'image). On constate que le front de  $\text{CH}^*$  typique de la zone de réaction est bien visualisé. Néanmoins, le filtre spectral  $\text{Img CH}^*$ , en plus du rayonnement de  $\text{CH}^*$ , transmet aussi une partie du rayonnement des suies dans la zone spectrale proche de 440nm. Pour le filtre spectral  $\text{Img BO}_2^*$  dédié à la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$ , le rayonnement des suies interfèrent avec l'émission de  $\text{BO}_2^*$ , conformément aux prévisions de l'étude spectroscopique (cf. Figure 108) (voir la section 3.2 de ce chapitre pour les propriétés des filtres).

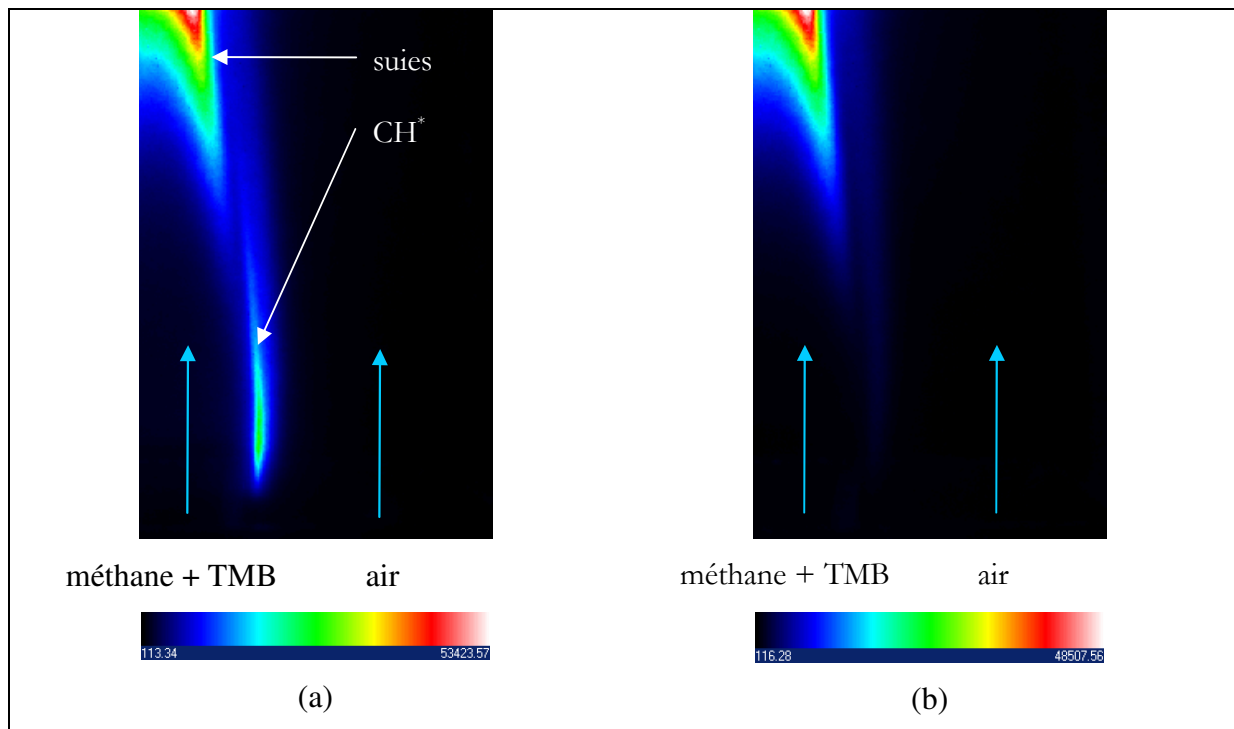


Figure 107 : Images transmises par les filtres  $\text{Im}g \text{CH}^*$  (a) et  $\text{Im}g \text{BO}_2^*$  (b) de la flamme de diffusion laminaire méthane/air stabilisée sur brûleur Wolfhard-Parker

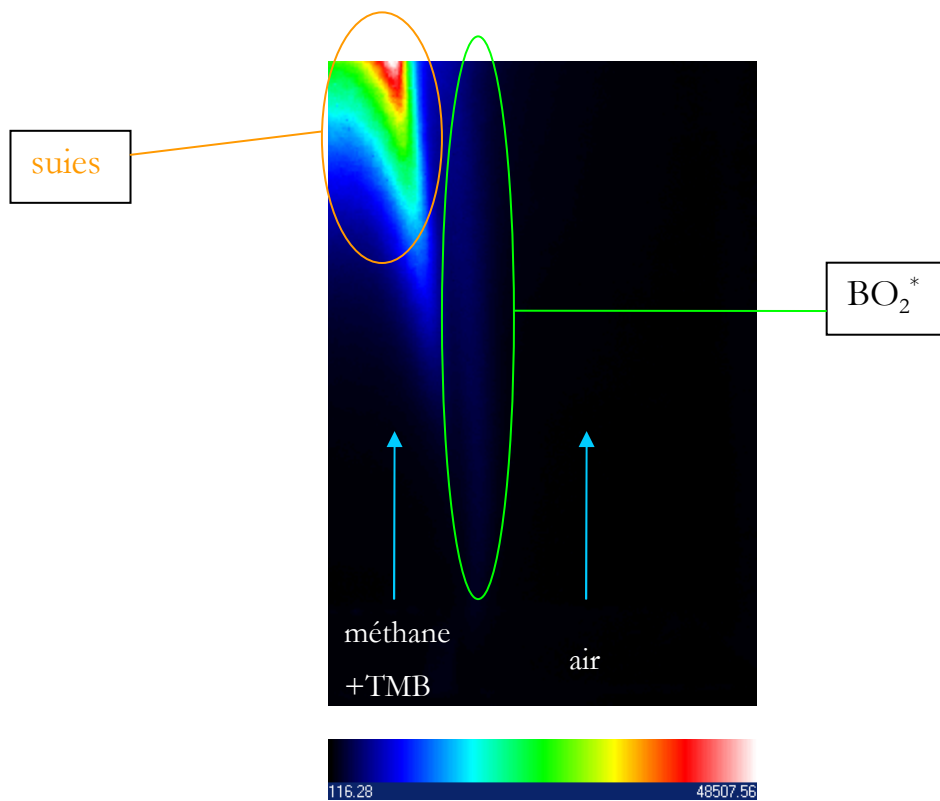


Figure 108 : Image transmise par le filtre  $\text{Im}g \text{BO}_2^*$  de la flamme de diffusion laminaire méthane/air stabilisée sur brûleur Wolfhard-Parker. Cercle vert :  $\text{BO}_2^*$  ; cercle orange : suies. (zoom de la Figure 107 (b))

Le cercle vert correspond au rayonnement supposé du  $\text{BO}_2^*$ , et le cercle orange au rayonnement supposé des suies. On constate dans ce cas précis que le rayonnement des suies est important vis à vis du rayonnement de  $\text{BO}_2^*$  (facteur 10), mais que les deux rayonnements sont issus de zones spatialement différentes.

Dans la suite de ce mémoire, le filtre  $\text{Img CH}^*$  ne sera plus utilisé et c'est l'image à travers un filtre sélectionnant uniquement le rayonnement des suies (noté  $\text{Img suies}$ ) qui sera soustraite à l'image à travers le filtre  $\text{Img BO}_2^*$ .

## 5.2. Stratégie de traitement des images

### 5.2.1. Acquisitions des images de chimiluminescence

A priori, il n'est donc pas possible de distinguer quelle zone correspond au rayonnement du  $\text{BO}_2^*$  sur les images acquises au travers du filtre  $\text{Img BO}_2^*$  (Figure 108). L'utilisation d'un filtre spécifique au rayonnement des suies est ici nécessaire. Un filtre passe-haut à une longueur d'onde de coupure de  $\lambda = 590\text{nm}$  (OG590 de Melles Griot) a été choisi. Par la suite, nous utiliserons la notation «  $\text{Img suies}$  » pour faire référence à ce filtre spécifique au rayonnement des suies.

Etant donné les différences de bande-passante des filtres  $\text{Img BO}_2^*$  et  $\text{Img CH}^*$ , les images sont acquises pour différents temps d'exposition de l'écran CCD. Le temps d'exposition pour l'image du filtre  $\text{Img BO}_2^*$  est de  $\Delta t_{\text{expo } 03\text{FIV}117} = 25 \text{ msec}$ . Le temps d'exposition pour l'image du filtre  $\text{Img suies}$  est de  $\Delta t_{\text{expo } \text{OG}590} = 0,15 \text{ msec}$ . Dans les deux cas, le temps d'exposition est optimisé afin d'utiliser la plus grande plage de la dynamique de la caméra (cf. Figure 109). On fait donc en sorte que l'intensité maximale sur un pixel soit la plus proche possible de 60000 coups.

Le filtre  $\text{Img suies}$  transmet uniquement le rayonnement issu de la zone des suies. Ainsi, un post-traitement des images brutes est envisageable afin de diminuer la valeur du bruit, c'est-à-dire des suies, sur l'image issue du filtre dédié à la chimiluminescence du  $\text{BO}_2^*$ . L'idée du traitement est de faire correspondre les intensités d'émissions de suies à travers les deux filtres  $\text{Img BO}_2^*$  et  $\text{Img suies}$  afin de soustraire la seconde à la première pour éliminer les émissions de suies de l'image à travers le filtre  $\text{Img BO}_2^*$ .

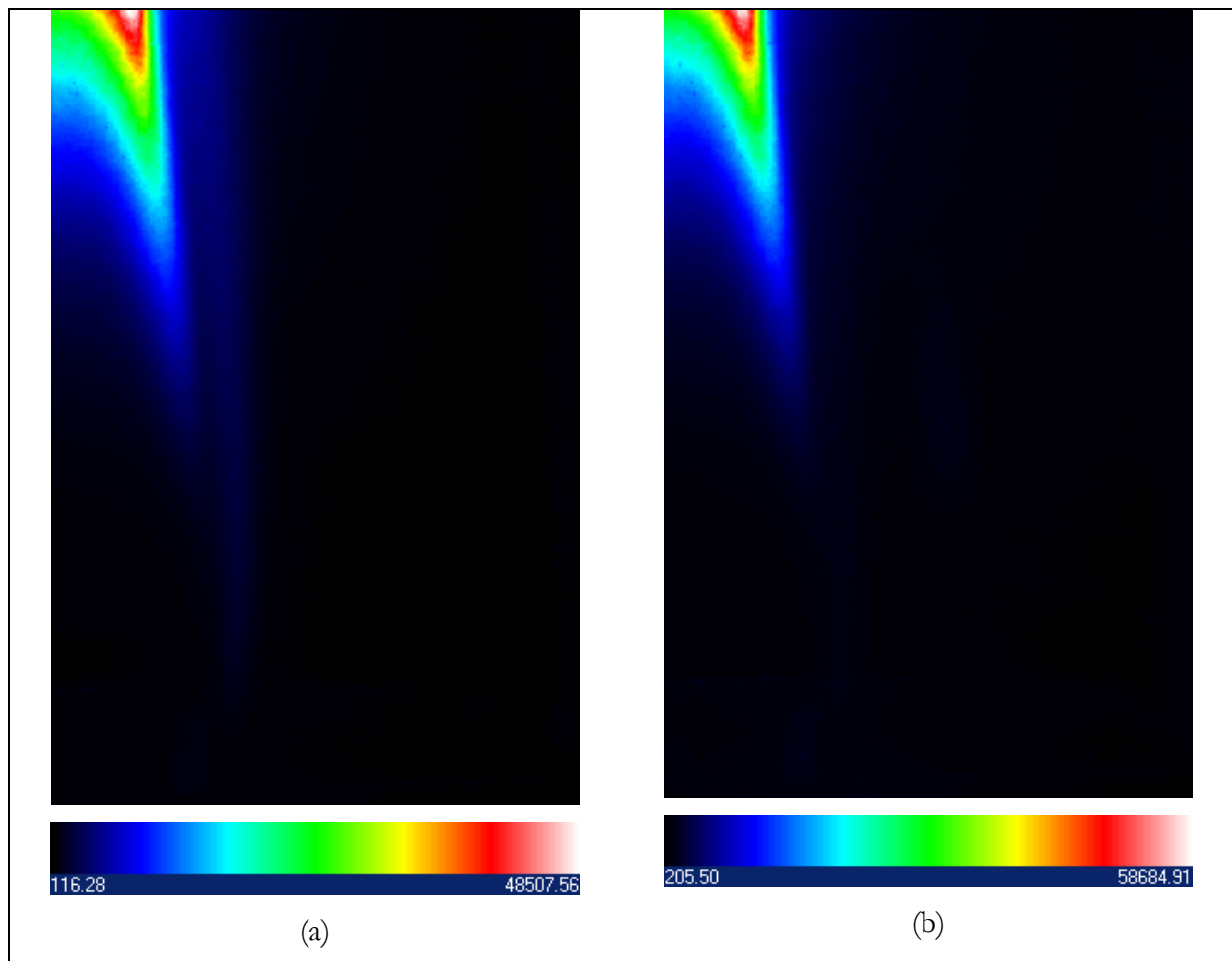


Figure 109 : Image de la flamme de diffusion laminaire méthane/air stabilisée sur brûleur Wolfhard-Parker

(a) vue à travers le filtre spectral  $\text{Im}g \text{BO}_2^*$  ( $\text{BO}_2^*$  +suies)

(b) vue à travers le filtre spectral  $\text{Im}g$  suies (suies)

### 5.2.2. Filtrage du rayonnement des suies

Les deux images (a) et (b) de la Figure 109 n'ayant pas le même niveau de signal dans la zone des suies, il est nécessaire de pondérer l'émission des suies vue au travers du filtre  $\text{Im}g$  suies par un rapport  $\alpha$  pour soustraire ce signal à l'image vue au travers du filtre  $\text{Im}g \text{BO}_2^*$ . On procède donc de la façon suivante. Pour avoir accès à un rapport moyen, on divise l'image (a) par l'image (b). Un histogramme des niveaux de gris est calculé dans la zone d'émission des suies définies par l'image (b). Il donne une distribution des niveaux de gris en fonction du nombre de pixels. La valeur moyenne de ce rapport  $\alpha$  est définie par le maximum de cette distribution. On prend donc comme valeur moyenne  $\alpha = 0,73$  (cf. Figure 110).



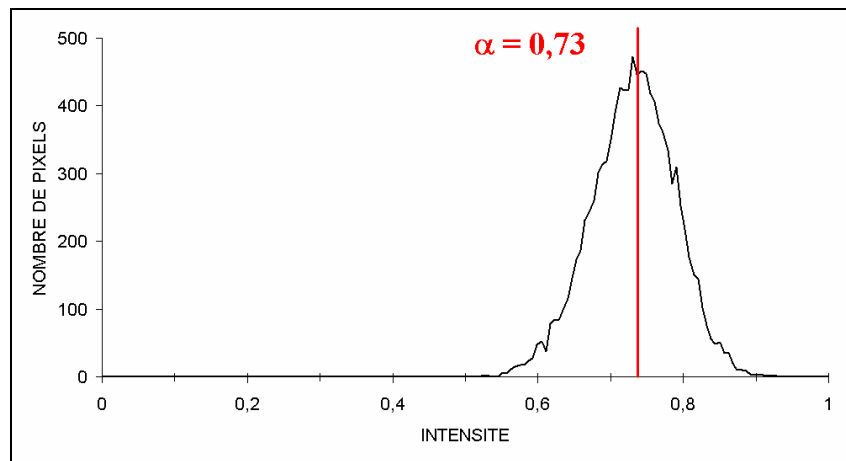


Figure 110 : Histogramme des niveaux de gris calculé dans la zone d'émission des suies  
du rapport entre les images transmises par les filtres  $\text{Img BO}_2^*$  et  $\text{Img suies}$

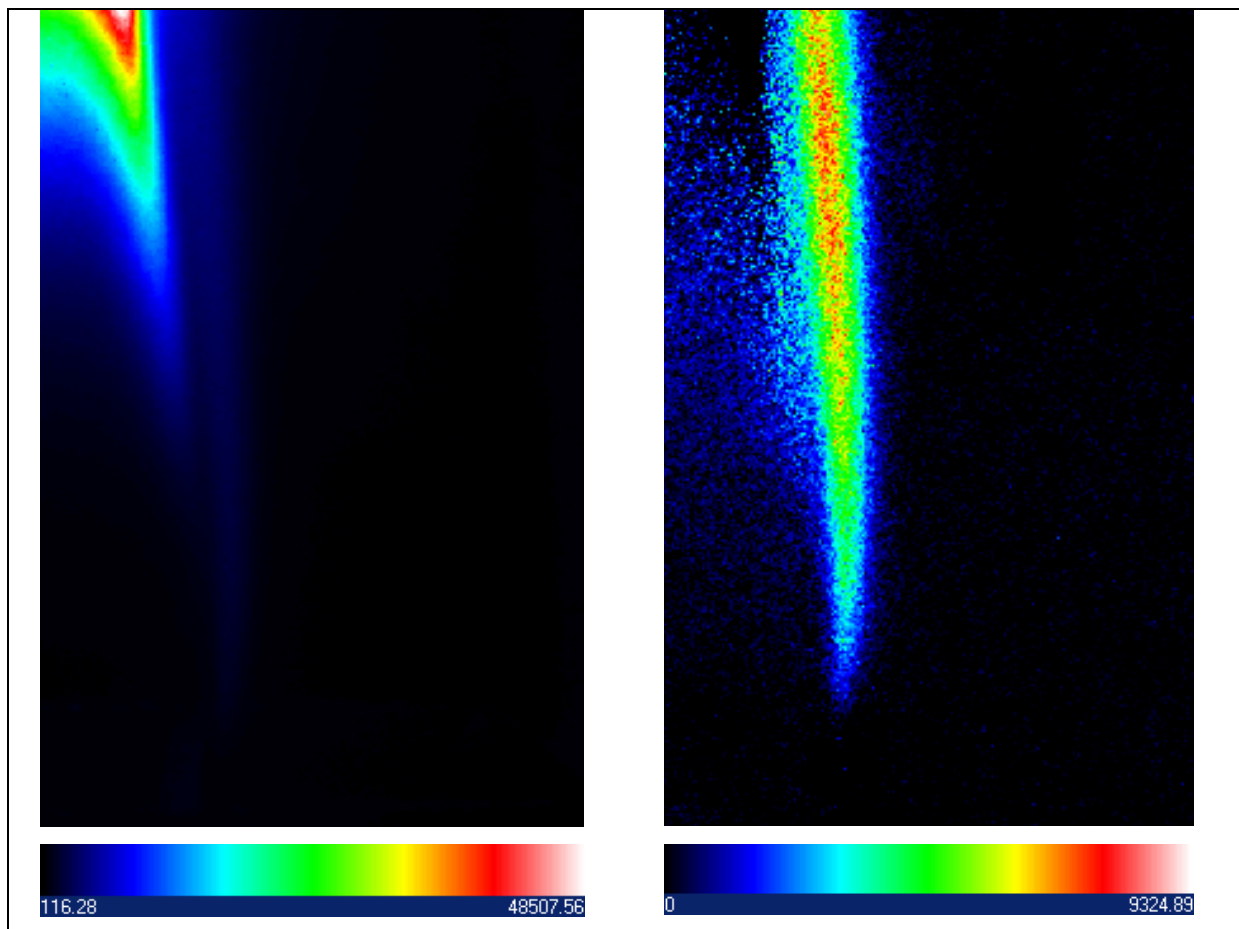


Figure 111 : Image transmise par le filtre  $\text{Img BO}_2^*$

**sans post-traitement**

Figure 112 : Image transmise par le filtre  $\text{Img BO}_2^*$

**après post-traitement et seuillage à 0** pour éliminer  
les intensités négatives parasites

On multiplie alors l'image transmise par le filtre Img suies par le rapport  $\alpha$ . Ceci nous donne l'image des émissions de suies recalées sur l'image transmise par le filtre Img  $\text{BO}_2^*$ . On soustrait finalement cette image recalée à l'image transmise par le filtre Img  $\text{BO}_2^*$ . La valeur du rapport étant une valeur moyenne, il apparaît lors de la soustraction des valeurs d'intensités négatives non physiques qui dégradent la clarté de l'image. On effectue alors un seuillage à 0.

Finalement, on peut comparer l'image brute vue à travers le filtre Img  $\text{BO}_2^*$  (cf. Figure 111), et cette image après traitement, c'est-à-dire après soustraction des suies (cf. Figure 112). Le bruit dû au rayonnement des suies est fortement diminué alors que le rayonnement de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est conservé.

### 5.3. Résultats expérimentaux

#### 5.3.1. Influence de l'ensemencement

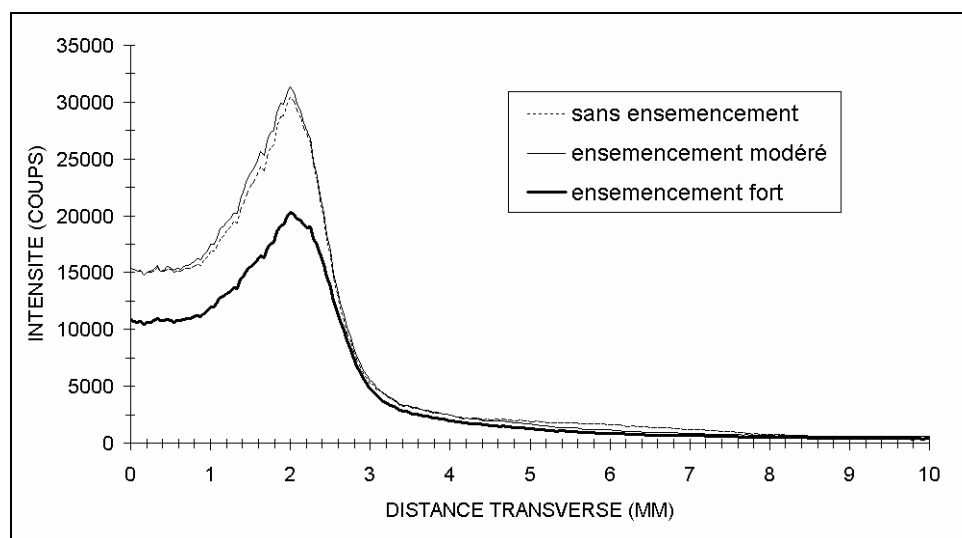


Figure 113 : Profil horizontal à  $h=15\text{mm}$  au-dessus du brûleur des intensités du rayonnement des suies selon l'ensemencement pour la flamme de diffusion laminaire méthane/air stabilisée sur le brûleur Wolfhard-Parker

Comme vu à la section 5.1.4. du chapitre V, l'introduction d'un additif métallique tel que le T.M.B. dans le milieu réactif peut soit diminuer la formation des suies, soit augmenter leur taux d'oxydation (Haynes [1979], Wieschnowsky [1988]). Les résultats obtenus en imagerie confirment ces hypothèses, avec une réduction des émissions de suies d'un facteur 0,7 (cf. Figure 113). Un soin particulier doit donc être apporté à l'ensemencement pour ne pas perturber la chimie de la flamme, comme nous l'avons vu précédemment.

### 5.3.2. Régions de production du NO thermique ( $d[\text{NO}]/dt$ )

La Figure 114 rappelle les résultats de simulations numériques obtenus par Lee [2004] dans une flamme de diffusion laminaire méthane/air.

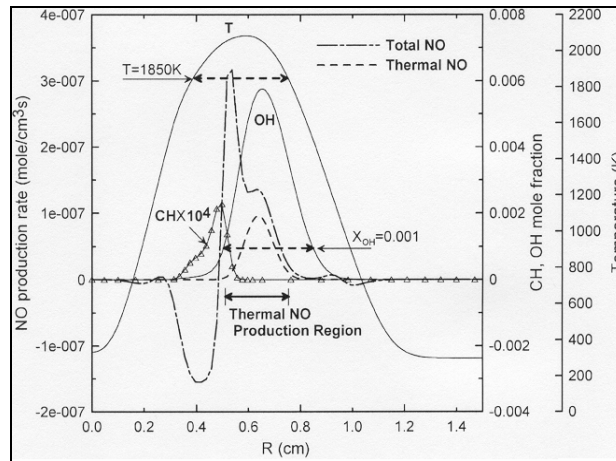


Figure 114 : Profils radiaux du taux de production du NO total et thermique, de la température, et des concentrations des radicaux OH et CH pour une flamme de richesse  $\Phi=2.5$  à  $h=20\text{mm}$  sur le brûleur (Lee [2004])

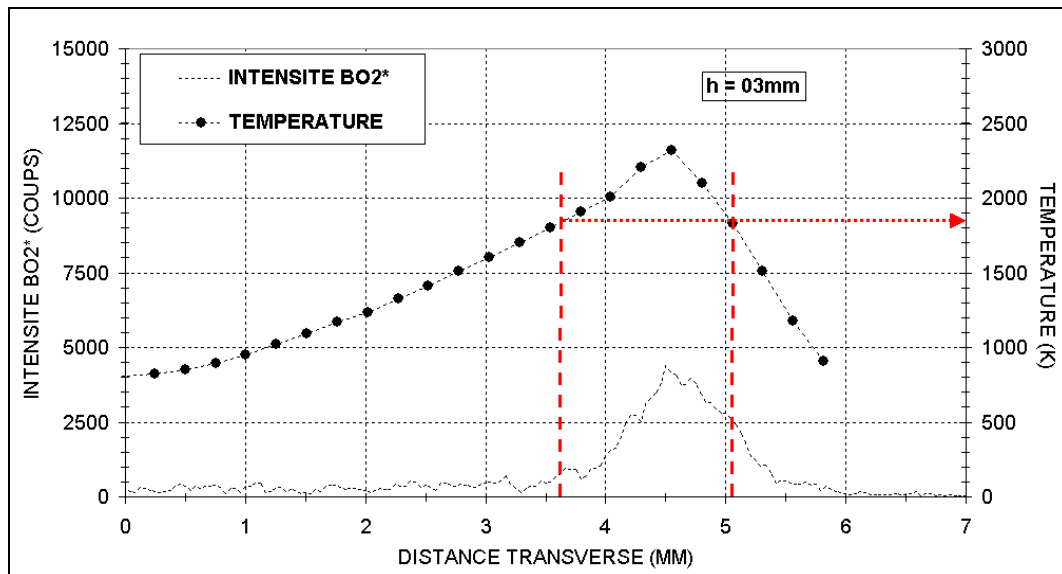


Figure 115 : Profils transversaux de l'intensité de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  obtenue en imagerie à travers le filtre  $\text{Img BO}_2^*$  après post-traitement et de la température à  $h = 3\text{mm}$  pour la flamme de diffusion laminaire méthane/air stabilisée sur le brûleur Wolfhard-Parker.

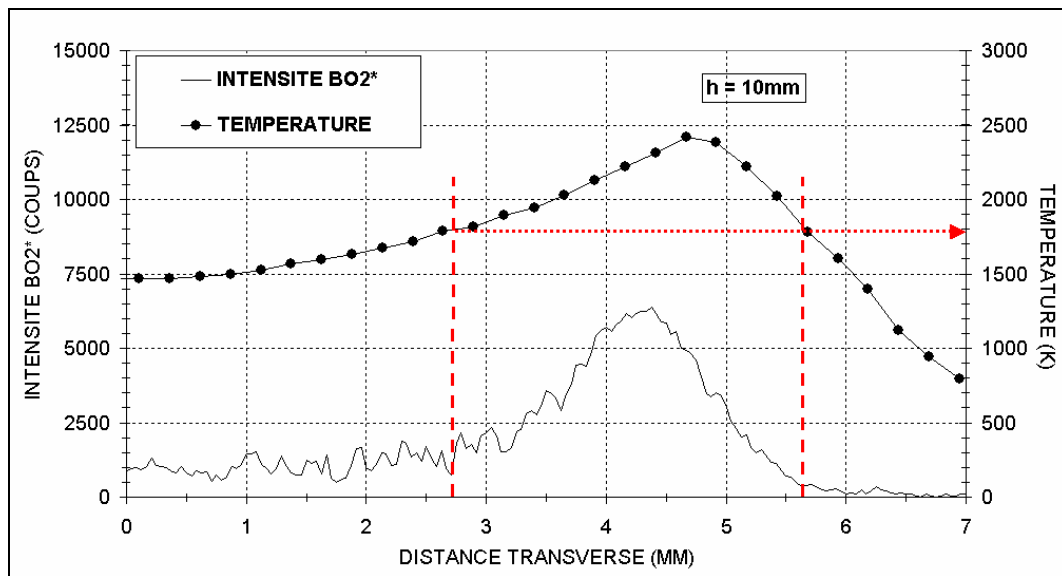


Figure 116 : Profils transversaux de l'intensité de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  obtenue en imagerie à travers le filtre  $\text{Img BO}_2^*$  après post-traitement et de la température à  $h = 10\text{mm}$  pour la flamme de diffusion laminaire méthane/air stabilisée sur le brûleur Wolfhard-Parker.

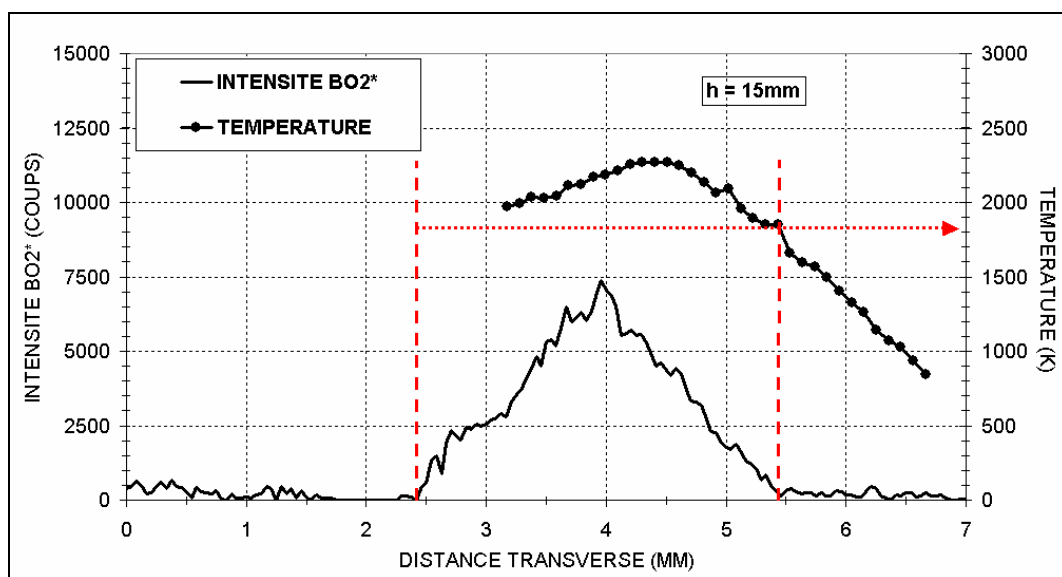


Figure 117 : Profils transversaux de l'intensité de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  obtenue en imagerie à travers le filtre  $\text{Img BO}_2^*$  après post-traitement et de la température à  $h = 15\text{mm}$  pour la flamme de diffusion laminaire méthane/air stabilisée sur le brûleur Wolfhard-Parker.

Les Figure 115 à Figure 117 présentent les profils transversaux de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  obtenus en imagerie pour  $h = 3, 10$  et  $15\text{mm}$  respectivement. Les profils de température  $T_c$  obtenus par thermocouple fil fin  $y$  sont aussi reportés. On constate que la chimiluminescence de

$\text{BO}_2^*$  se produit bien dans les zones de fortes températures. De plus, dans tous les cas cette chimiluminescence n'est détectable (au-dessus du bruit) que lorsque la température dépasse un seuil de même niveau  $T_c \approx 1800 \text{ K}$ . En effet, pour estimer la croissance rapide de la vitesse de formation de NO à partir de 1800 K, nous avons porté dans le tableau suivant son évolution relative en supposant des fractions molaires constantes pour O et  $\text{N}_2$  suivant une loi en  $T^{-2} \cdot \exp(-38000/T)$ .

Température	1800 K	2000 K	2400 K
Evolution relative	2%	20%	1

Tableau 9 : Evolution relative de la vitesse de formation calculée du NO thermique en fonction de la température

A la vue des figures 116 à 118, on peut admettre que si le niveau 1 est attribué au signal de chimiluminescence maximum, le niveau 2% est celui du bruit duquel le signal doit émerger pour être détecté. En considérant ainsi que le mécanisme de Zeldovich n'est réellement effectif que pour des températures supérieures à 1850 K, on peut en déduire que la cartographie de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est réellement représentative des zones de production du NO thermique.

## **6. Analyse critique de la méthode**

L'étude d'une technique de cartographie des zones de production du NO thermique a fait l'objet des chapitres V et VI de ce manuscrit. Cette méthode originale a été développée sur des flammes laminaires stabilisée sur des brûleurs de laboratoire. Le présent paragraphe effectue une analyse critique de cette méthode. Tout d'abord, nous mettrons l'accent sur son potentiel, puis nous nous intéresserons à ces limitations.

### ***6.1. Potentiel***

Dans le cadre de flammes laminaires de laboratoire, la chimiluminescence du dioxyde de bore a montré qu'elle est un bon indicateur de la vitesse de formation du NO thermique. Cette chimiluminescence se produit lors de la conjonction locale de présence d'oxygène atomique et d'une température élevée. Ces conditions sont aussi celles nécessaires à la création du NO thermique. Les études spectroscopiques et d'imagerie menées dans cette étude ont montré que la

chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  se produit pour des températures supérieures à 1800 K, seuil de température à partir duquel le mécanisme de NO thermique devient très actif. Pour ces raisons, la cartographie de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est indicatrice de la vitesse de formation du NO thermique.

Basée sur le principe de la chimiluminescence, cette technique ne nécessite pas de moyen d'excitation externe de type laser, contrairement à la L.I.F. sur NO. Cette méthode est donc relativement peu coûteuse et facile à mettre en place.

## **6.2. Limitations**

Au cours de notre étude, des limitations de cette technique sont apparues. La principale limitation qui a pu être observée sur les flammes de laboratoire étudiées est le problème du rayonnement des suies. Situées en partie dans la bande spectrale d'émission du  $\text{BO}_2^*$ , les émissions des suies doivent être prises en considération. Un protocole a été étudié pour pallier ce problème. Il a donné des résultats satisfaisants. Néanmoins, en configuration industrielle, la géométrie sera en trois dimensions. Un nouveau problème de superposition spatiale des émissions de suies et de dioxyde de bore excité se posera. Il est difficile d'anticiper, mais il est très probable que certaines régions du milieu ne pourront être étudiées.

L'écart qui subsiste en régime riche entre la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  et la vitesse de formation de NO calculé par ChemKin peut non seulement provenir d'une dissociation plus efficace en régime riche du T.M.B. en BO, mais aussi d'un désaccord entre calculs et expériences à propos de la concentration en oxygène atomique dans les flammes riches. Cependant la détermination de la concentration en oxygène atomique est souvent très délicate. Là est l'intérêt de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  qui intègre la sensibilité aux hautes températures et la présence simultanée d'oxygène atomique, deux des conditions essentielles à la formation du NO thermique.

## **7. Synthèse sur la cartographie de $\text{BO}_2^*$ indicateur de la vitesse de formation du NO thermique**

Après une étude spectroscopique détaillée des émissions de chimiluminescence du dioxyde de bore, il est apparu que la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  peut être un indicateur de la vitesse de vréation du NO thermique. Des comparaisons expériences/simulations ont confirmé cela sur des flammes laminares méthane/air à pression atmosphérique. Les écarts observés dans les flammes riches sont imputables à un désaccord sur la concentration en oxygène atomique, concentration qui est souvent sous-estimée dans les codes de calculs. Néanmoins, dans les conditions d'un moteur Diesel, les travaux de Ter Meulen et al. et Dec et al. indiquent que NO n'est pas formé dans la zone prémélangée riche du spray en évaporation, ce qui atténue les seules réserves que nous pouvions faire sur la qualité avec laquelle la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  simule expérimentalement la vitesse de formation de NO (cf. chapitre VII). Une étude sur la sélection spectrale du rayonnement de chimiluminescence a été menée pour une application en imagerie de cette technique.

Par la suite, les études réalisées en imagerie ont montré que la cartographie des sites d'émission de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  était similaire à celle des régions de production du NO thermique. On a vérifié que la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  ne se produit que dans les zones où la température est supérieure à 1800 K, seuil au-delà duquel le mécanisme du NO thermique devient très actif.

Finalement, l'imagerie de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est un indicateur fidèle des conditions locales et simultanées de température et de concentration en oxygène atomique qui génèrent la formation du NO thermique.

## **Chapitre VII :**

### **Applicabilité en combustion confinée haute pression**

### **1. Introduction**

Deux diagnostics optiques (T.L.A.F. : mesure de la température ; chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  : détection des zones de production du NO thermique) ont été étudiés dans ce travail de thèse en vue de leur application dans un moteur transparent ou une machine à compression rapide (M.C.R.) pour cartographier les conditions locales et instationnaires responsables de la formation des oxydes d'azote. Leur faisabilité a été démontrée dans des conditions de laboratoire (flamme laminaire méthane/air à pression atmosphérique). Le chapitre VII discute de leur applicabilité en combustion confinée haute pression.

La première section de ce chapitre traite des dispositifs expérimentaux proposés pour les deux diagnostics, ainsi que de la formation du NO thermique. La section suivante indique les problèmes spécifiques à la haute pression. Les applicabilités des deux diagnostics seront discutées dans les sections 4 et 5 : des recommandations seront données sur leur mise en oeuvre.

### **2. Montages expérimentaux sur moteur ou sur machine à compression rapide**

#### ***2.1. Dispositions instrumentales***

Comme il a été dit dans les chapitres IV et VI sur les deux diagnostics optiques étudiés ici, la T.L.A.F. et la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$ , deux filtres spectraux sont nécessaires pour déterminer, d'une part le champ de température (T.L.A.F.) et d'autre part les zones de production du NO thermique (chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$ ). La T.L.A.F. demande deux filtres spectraux pour transmettre les rayonnements de fluorescence de l'atome d'indium à  $\lambda = 410 \text{ nm}$  et



$\lambda = 451 \text{ nm}$  induits par deux excitations laser successives. La chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  nécessite également deux filtres spectraux pour détecter d'une part le rayonnement de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  à  $\lambda = 580 \text{ nm}$  et d'autre part le rayonnement thermique indésirable des suies à  $\lambda > 600 \text{ nm}$  qu'il faudra lui soustraire. Dans les deux cas, les deux images détectées aux travers des deux filtres spectraux doivent être acquises simultanément (ou quasi-simultanément à 50ns près pour la T.L.A.F.) et il faudra donc disposer deux caméras C.C.D. sur les voies transmise et réfléchiée par une lame dichroïque.

Les accès optiques dans un moteur ou une M.C.R. sont restreints pour éviter une dégradation de la tenue mécanique ainsi qu'une mauvaise étanchéité du système. Les accès optiques sont situés au niveau de la chemise pour le faisceau laser d'excitation et au niveau de la tête de piston transparente pour la transmission de la lumière émise (fluorescence ou chimiluminescence). Les deux montages expérimentaux proposés pour la T.L.A.F. et la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  sont illustrés Figure 118 et Figure 119 respectivement.

Dans le cas d'un banc moteur optique, les caméras (et les excitations laser le cas échéant) devront être phasées avec l'angle vilebrequin pour acquérir des images instantanées sur plusieurs cycles. Dans le cas d'une machine à compression rapide, le suivi de la combustion sur un seul essai (« run ») risque d'être difficile.

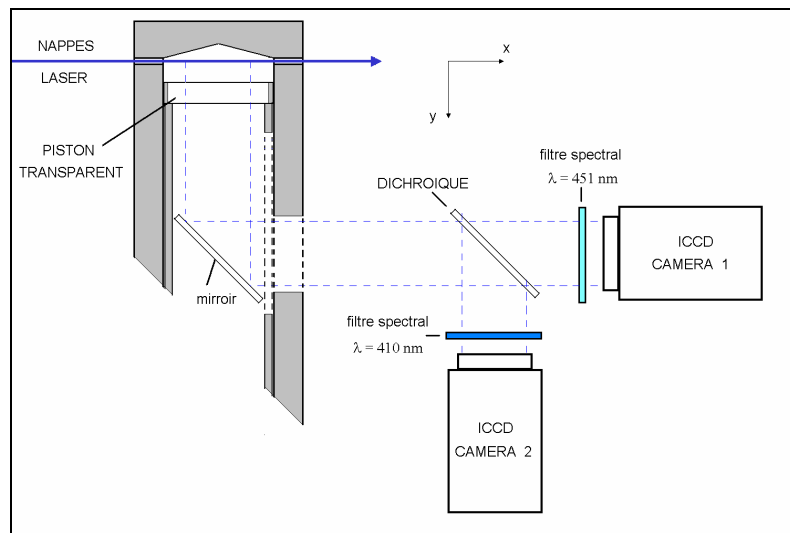


Figure 118 : Disposition instrumentale pour la technique T.L.A.F. sur banc moteur ou M.C.R.

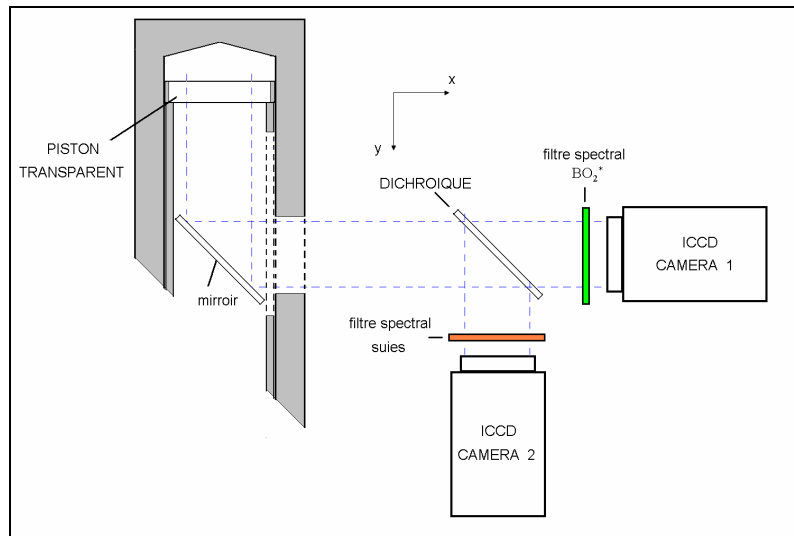


Figure 119 : Disposition instrumentale pour la technique de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^+$  sur banc moteur ou M.C.R.

## 2.2. Formation de NO et combustion Diesel

### 2.2.1. Spray Diesel et formation locale du NO thermique

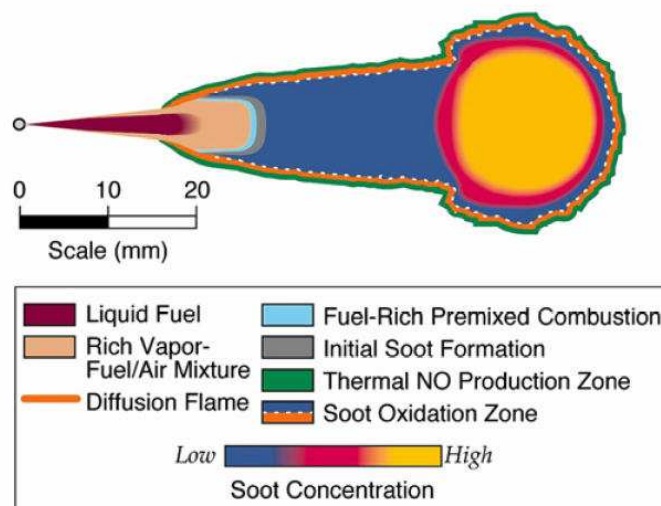


Figure 120 : Vue schématique de la combustion et des émissions pour un spray réactif dans un moteur Diesel

à injection directe ; la zone verte correspond à la zone supposée de formation du NO thermique

(Kohse-Höinghaus [2005])

L'injection directe dans un moteur Diesel est réalisée par un injecteur multi-trous ( 5 à 7 buses d'injection). La phase d'auto-inflammation pour une buse d'injection est décrite de façon

schématique sur la Figure 120. La vaporisation du jet s'effectue à environ 20mm de la sortie de l'injecteur. Dans la direction axiale de l'écoulement, on distingue alors trois zones. Une première zone de prémélange riche s'étendant sur quelques millimètres se terminant par une flamme de prémélange riche (en beige et en bleu respectivement), puis une zone de production et d'oxydation des suies (en bleu foncé). Finalement, en bout de jet, on observe une zone dominée par le rayonnement thermique très intense des suies (en jaune). Dans la direction radiale de l'écoulement, on distingue une flamme de diffusion entre la phase vapeur Diesel et l'air contenu dans la chambre (en orange). Les zones de production du NO thermique sont situées en périphérie du jet (en vert).

### 2.2.2. Formation globale de NO sur un cycle moteur

D'après les travaux menés par Mitsubishi (Nakagawa [1997]) avec de la L.I.F. sur NO, la distribution de NO est localisée légèrement à l'extérieur de la flamme mais assez proche des régions de présence de OH, et les régions de formation de NO se situent en proche périphérie de la zone de luminescence de flamme. D'une façon globale, la concentration en NO tend à augmenter dans la dernière partie du processus de combustion.

Ces études sont confirmées par l'équipe de Sandia National Laboratories (Dec [1998]). Dec et al. ont également utilisé la L.I.F. sur NO dans un moteur Diesel à injection directe. Ils ont montré que le NO n'est pas formé dans la zone prémélangée (trop riche) mais à la périphérie du jet (partie prémélange pauvre de la flamme de diffusion) et reste dans cette zone. Cela procure un avantage intéressant pour l'utilisation de la méthode de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  qui décrit bien la vitesse de formation du NO thermique dans les flammes prémélangées pauvres et stœchiométrique (cf. chapitre 5 section 4). En moyenne, sur un cycle moteur (cf. Figure 121), ils constatent qu'un tiers du NO est formé après la fin du dégagement de chaleur apparent car la température est élevée ( $T > 1900\text{K}$ ); mais cela dépend beaucoup des conditions de fonctionnement moteurs. La partie centrale de la courbe du vitesse de formation de NO est incertaine. Néanmoins, la forme générale de l'augmentation rapide de la production de NO et sa diminution plus lente à la fin du taux de dégagement de chaleur apparent est assez précise d'après les auteurs. Ainsi, la formation de NO doit continuer dans les gaz brûlés (hautes températures) après la disparition de la flamme de diffusion.

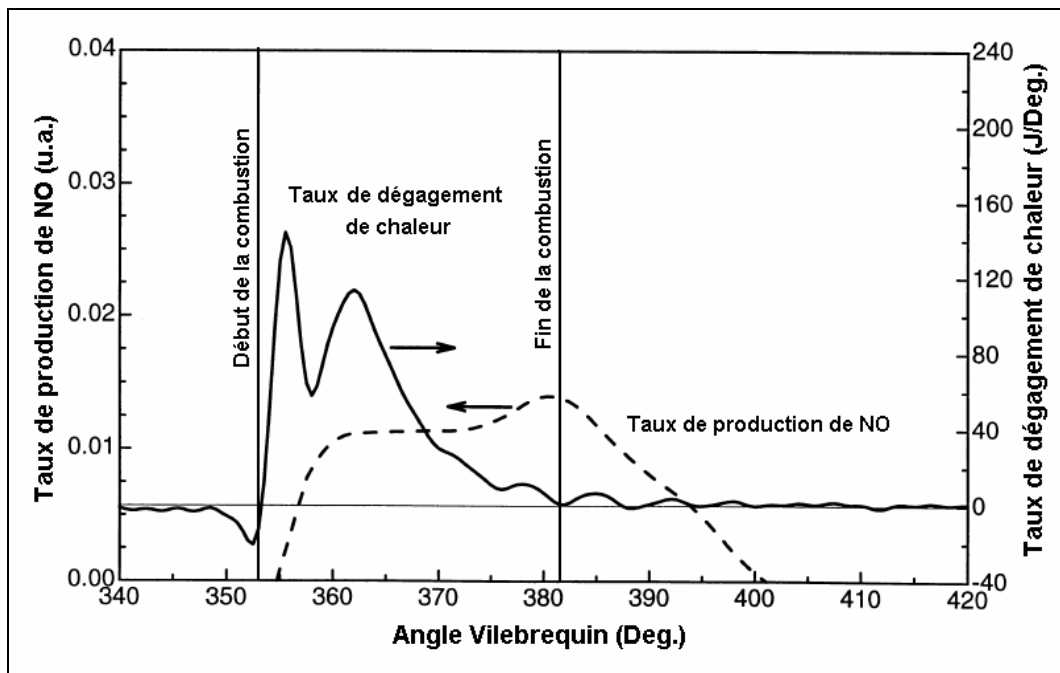


Figure 121 : Estimation du taux de production de NO lors d'une combustion Diesel (Dec [1998])

### 2.3. Instantanéité des mesures

L'applicabilité des techniques T.L.A.F. et de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  dans un moteur à combustion interne requiert des mesures bidimensionnelles instantanées. En comparaison avec les travaux menés dans cette présente étude, une discussion est nécessaire pour évaluer les différents avantages et inconvénients auxquels on pourrait s'attendre.

#### 2.3.1. L'ensemencement

Une attention toute particulière a été portée dans nos études à la stabilité de l'ensemencement. En effet, pour la technique T.L.A.F., les deux raies n'ont pas été excitées de façon simultanée, mais avec un délai de quelques heures nécessaire au changement de longueur d'onde entre les deux excitations. L'ensemencement a donc été arrêté, et il était nécessaire à la reprise de s'assurer de son fonctionnement reproductible pour les deux excitations. Ce problème de reproductibilité de l'ensemencement amont disparaît lorsque l'on effectue les mesures de façon instantanée car l'écoulement est dans ce cas figé mécaniquement et chimiquement (délai de quelques dizaines de nanosecondes entre les deux excitations laser). Pour la technique de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$ ,

la stabilité de l'ensemencement en T.M.B. était également très importante (une chambre de tranquillisation a été introduite dans le cas d'un fonctionnement discontinu du bulleur lié à la fréquence de libération des bulles). Dans le cas d'un moteur à combustion interne, ces ensemencements devront être phasés de façon maîtrisée avec l'injection. En plus de ces exigences concernant l'ensemencement amont en  $\text{InCl}_3$  et en T.M.B., il faudra s'assurer de l'efficacité locale en concentration de dopants actifs, l'atome d'indium et le monoxyde de bore respectivement.

### **2.3.2. L'excitation (dans le cas de la T.L.A.F.)**

Nous avons étudié la technique T.L.A.F. dans le cadre d'écoulements laminaires. Lors de mesures en chambre de combustion moteur, l'écoulement est fortement turbulent. Ainsi, il sera nécessaire de superposer de façon très précise les deux nappes laser correspondant aux deux excitations de telle sorte que les caméras associées aux deux excitations voient la même partie de flamme, c'est à dire que les conditions thermodynamiques soient identiques pour l'émission de fluorescence. L'utilisation de fentes de diffraction placées dans le plan de la nappe permet de réaliser un tel alignement avec une précision appréciable.

### **2.3.3. La collection et la détection**

L'utilisation de deux caméras pour la cartographie instantanée du champ de température ou des zones de production du NO thermique est indispensable. Ces deux caméras n'auront nécessairement pas les mêmes caractéristiques en terme de sensibilité et de rendement quantique pixel à pixel. Dans le cas de la T.L.A.F., ces différences n'ont a priori pas d'incidence sur le calcul de la température, car la mesure de la température de référence intègre ces paramètres. Dans le cas de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  en revanche, cette sensibilité peut poser problème. En effet, pour obtenir la cartographie instantanée des zones de production du NO thermique, il est nécessaire de soustraire deux images pour éliminer le bruit lié au rayonnement thermique des suies. Il faudra donc s'assurer que les sensibilités des photocathodes en fonction de la longueur d'onde sont très semblables pour les deux caméras. L'utilisation de deux caméras identiques sera donc très souhaitable. De plus, le recalage des deux images issues des deux caméras sera crucial, surtout dans les zones à fort gradient de température pour la T.L.A.F.

### **3. Problèmes spécifiques à la haute pression**

La fluorescence induite par laser est un moyen très efficace pour la détection locale et instantanée des espèces en faible concentration. Néanmoins, les mesures quantitatives des concentrations et des températures qui seront déduites des distributions de populations sont rendues difficiles par différents phénomènes : taux de quenching collisionnel local (insuffisamment connus) et incertitudes sur la densité spectrale laser au point de mesure et sur la fluorescence émise par rapport à la fluorescence détectée. Ces deux dernières erreurs proviennent de l'absorption du laser sur son chemin jusqu'au point de mesure et de l'auto-absorption de la fluorescence entre ce point de mesure et sa détection (piégeage ou « trapping » de la fluorescence).

Ici, nous n'avons considéré que le phénomène d'absorption comme responsable de l'atténuation des faisceaux ; en réalité, il faudra aussi prévoir d'éventuelles atténuations supplémentaires non-résonnantes dues à la diffusion de ces faisceaux par les particules (on parle alors du phénomène d'extinction).

Les principaux problèmes rencontrés lors de la L.I.F. sur un spray dans un moteur sont de façon générale les suivants :

- un taux de quenching variable (problème contourné par la T.L.A.F. où ce taux de relaxation collisionnelle disparaît dans le ratio des deux fluorescences)
- l'élargissement des raies spectrales d'absorption
- l'atténuation du faisceau laser par absorption et par extinction due aux suies ou à la phase liquide du spray
- les émissions naturelles des suies et des espèces chimiques excitées

#### ***3.1. Absorption du laser et piégeage de la fluorescence***

Pour étudier les phénomènes de l'atténuation du faisceau laser par absorption avant qu'il atteigne le point de mesure, et ceux de l'auto-absorption de la fluorescence entre son émission et sa détection, il est nécessaire de prendre en compte les profils spectraux du laser et des raies d'absorption. Intuitivement, on perçoit que des convolutions spectrales vont intervenir, mais pour étudier les phénomènes il est préférable de baser l'analyse sur le point de vue classique de l'absorption valable tant que l'on reste dans le régime linéaire de faible excitation laser.

### 3.1.1. Transmission du laser

Globalement, la fluorescence peut être considérée comme une récupération partielle de l'énergie laser perdue  $\Delta U$  par absorption sur la longueur  $\Delta x$  du faisceau laser qui se trouve conjuguée à l'orifice du détecteur (ou à la partie concernée de la caméra) (cf. Figure 118). L'énergie absorbée est utilisée pour exciter des atomes sur un niveau supérieur 3. Ces atomes se dés excitent à leur tour par émission de fluorescence (au taux  $A$ ) et par collisions (au taux  $Q$ ).

La récupération de l'énergie absorbée par le milieu est partielle pour deux raisons :

- on n'en récupère qu'une fraction  $A/(A+Q) \approx A/Q$  (rendement quantique ou facteur de Stern-Volmer) à cause des dés excitations non-radiatives dues aux collisions ;
- on ne collecte la fluorescence que dans un angle solide  $\Omega$  par rapport aux  $4\pi$  sr dans laquelle elle est émise.

Finalement, l'énergie de fluorescence  $U_{\text{fluo}}$  émise dans  $\Omega$  est donnée par la relation :

$$U_{\text{fluo}} = \Delta U \times \frac{A}{Q} \times \frac{\Omega}{4\pi} \quad (\text{Eq. 92})$$

Calculons maintenant cette énergie laser perdue  $\Delta U$  sur une distance  $\Delta x$  autour de  $x$ .

Le faisceau laser, accordé sur une transition énergétique de l'atome d'indium de fréquence  $\nu_0$  ( $\nu_0 = \nu_{13}$  ou  $\nu_{23}$  selon les cas), est caractérisé en tout point d'abscisse  $x$  par sa densité spectrale d'énergie  $U_\nu(x) = U_{\nu_0}(x) \cdot L(\nu)$  avec  $L(\nu_0) = 1$ . A son entrée dans la chambre de combustion en  $x_0$ , sa distribution spectrale d'énergie est illustrée par la Figure 122 (a).

Le milieu est caractérisé en tout point d'abscisse  $x$  par un coefficient d'absorption  $k_\nu(x) = k_{\nu_0}(x) \cdot f(\nu)$  avec  $f(\nu_0) = 1$  (raie d'absorption de l'espèce). La distribution spectrale du coefficient d'absorption est illustré par la Figure 122 (b).

Après un trajet  $x-x_0$  dans la chambre de combustion, le profil spectral du laser est modifié par absorption selon la loi de Beer-Lambert :

$$U_v(x) = U_v(x_0) \times \exp\left(-\int_{x_0}^x k_{v0}(x') \cdot f(v) dx'\right) \quad (\text{Eq. 93})$$

où on suppose que la fonction  $f$ , profil de la raie, est une constante du milieu.

La distribution spectrale d'énergie du faisceau laser au point  $x$  est alors illustrée par la Figure 122 (c).

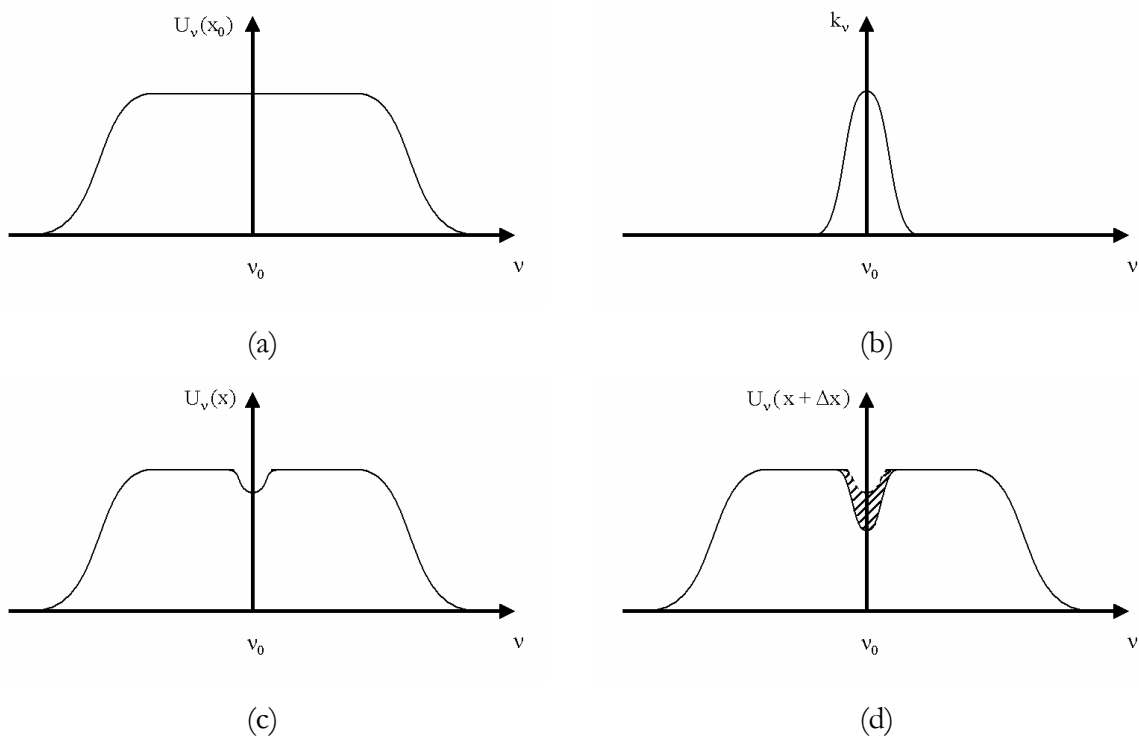


Figure 122 : Distributions spectrales (a) du faisceau laser avant absorption, (b) du coefficient d'absorption, (c) du faisceau laser après absorption en  $x$ , (d) du faisceau laser après absorption en  $x+\Delta x$

En effectuant la différence des énergies spectrales du laser entre les positions  $x$  et  $x+\Delta x$  (Eq. 93), l'expression de la perte  $\Delta U_v(x) = U_v(x) - U_v(x+\Delta x)$  est :

$$\Delta U_v(x) = U_{v0}(x_0) \cdot L(v) \cdot \exp\left(-f(v) \cdot \int_{x_0}^x k_{v0}(x') dx'\right) \left[1 - \exp\left(-f(v) \cdot \int_x^{x+\Delta x} k_{v0}(x') dx'\right)\right] \quad (\text{Eq. 94})$$



Pour des petites distances  $\Delta x$ , un développement limité au premier ordre du terme exponentiel donne :

$$\Delta U_{\nu}(x) = U_{\nu 0}(x_0) \cdot L(\nu) \cdot \exp\left(-f(\nu) \cdot \int_{x_0}^x k_{\nu 0}(x') dx'\right) \cdot f(\nu) \cdot k_{\nu 0}(x) \cdot \Delta x \quad (\text{Eq. 95})$$

En intégrant sur les fréquences  $\nu$ , l'énergie perdue sur  $\Delta x$  autour de  $x$  vaut :

$$\Delta U(x) = U_{\nu 0}(x_0) \cdot k_{\nu 0}(x) \cdot \Delta x \cdot \int L(\nu) \cdot f(\nu) \cdot \exp\left(-f(\nu) \cdot \int_{x_0}^x k_{\nu 0}(x') dx'\right) d\nu \quad (\text{Eq. 96})$$

Cette énergie perdue est représentée par l'aire hachurée entre les deux profils spectraux de la Figure 122 (d). Comme  $k_{\nu}(x) = k_{\nu 0}(x) \cdot f(\nu)$ , on a aussi :

$$\Delta U(x) = U_{\nu 0}(x_0) \cdot \int k_{\nu}(x) d\nu \cdot \Delta x \cdot \frac{\int L(\nu) \cdot f(\nu) \cdot \exp\left(-f(\nu) \cdot \int_{x_0}^x k_{\nu 0}(x') dx'\right) d\nu}{\int f(\nu) d\nu} \quad (\text{Eq. 97})$$

où on a pu mettre en évidence l'aire de la raie  $\int k_{\nu}(x) d\nu = \frac{h\nu_0}{c} N_i(x) \cdot B_{i3}$  (voir chapitre II section 2.3 Eq.24). En supposant que le laser est nettement plus large que la raie (i.e.  $L(\nu) \cdot f(\nu) \approx f(\nu)$ ), on obtient :

$$\Delta U(x) = U_{\nu 0}(x_0) \cdot \frac{h\nu_0}{c} \cdot N_i \cdot B_{i3} \cdot \Delta x \cdot \frac{\int f(\nu) \cdot \exp\left(-f(\nu) \cdot \int_{x_0}^x k_{\nu 0}(x') dx'\right) d\nu}{\int f(\nu) d\nu} \quad (\text{Eq. 98})$$

L'énergie de la fluorescence émise dans l'angle solide  $\Omega$  par unité de volume donnée par la relation (Eq. 92) s'exprime par :

$$U_{\text{fluo}}(x) = h\nu_0 \cdot N_i(x) \cdot B_{i3} \cdot U_{\nu_0}(x_0) \cdot \frac{\Delta x}{c} \cdot \frac{A}{Q} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \underbrace{\frac{\int f(\nu) \cdot \exp\left(-f(\nu) \cdot \int_{x_0}^x k_{\nu_0}(x') dx'\right) \cdot d\nu}{\int f(\nu) \cdot d\nu}}_{\text{(Eq. 99)}} \quad (\text{Eq. 99})$$

Cette expression de la fluorescence émise est rigoureusement équivalente à la relation (Eq. 42) qui donne la puissance de fluorescence (en effet  $\Delta x/c$  représente en régime stationnaire la durée de l'émission de fluorescence). Le facteur adimensionnel sous l'accolade traduit l'absorption subie par le laser avant d'atteindre le point  $x$  considéré. Ce facteur a été étudié et paramétré (Stepowski [1987]) sous la forme  $h(\alpha) = \frac{\int f(\nu) \cdot \exp(-(\alpha)f(\nu)) d\nu}{\int f(\nu) \cdot d\nu}$  en fonction de  $\alpha$ .

### 3.1.2. Piégeage de la fluorescence par auto-absorption

La fluorescence par désexcitation radiative au taux  $A$  est émise sur une raie de profil  $f(\nu)$  avec  $f(\nu_0)=1$  ( $\nu_0=\nu_{23}$  ou  $\nu_{13}$  selon les cas). Cette émission est absorbée sur son chemin à travers la chambre de combustion du point d'émission au piston selon la direction  $y$  (cf. Figure 118). Le profil initial est modifié lors de sa propagation selon la loi (cf. (Eq. 93)) :

$$f_{\nu}(y) = f_{\nu}(y_0) \times \exp\left(-\int_{y_0}^y k_{\nu_0}(y') \cdot f(\nu) dy'\right) \quad (\text{Eq. 100})$$

Globalement, on a donc une transmission relative  $\frac{\int f(\nu) \cdot \exp\left(-f(\nu) \cdot \int_{y_0}^y k'_{\nu_0}(y') dy'\right) \cdot d\nu}{\int f(\nu) \cdot d\nu}$  où

$$k'_{\nu_0} = \frac{h\nu}{c \cdot \Delta\nu_{\text{raie}}} \cdot N_j \cdot B_{j3} . \text{ Cette atténuation relative de la fluorescence par auto-absorption est}$$

donc similaire à l'atténuation de la fluorescence émise due à l'absorption subie par le laser avant qu'il n'atteigne le point de mesure (terme sous l'accolade de l'(Eq. 99)).

*Remarque :* Notons au passage que cette atténuation relative s'appliquerait aussi au cas d'un rayonnement émis par chimiluminescence ; cependant, dans le cas de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  sur la bande d'émission à  $\lambda = 580\text{nm}$  utilisée dans nos travaux, l'absorption est négligeable (Johns [1961]).

Finalement, la puissance de fluorescence émise de  $2 \leftarrow 3$  à la suite de l'excitation laser  $1 \rightarrow 3$  (cf. équation (Eq. 44) du chapitre II) et détectée à travers le piston transparent se met sous la forme :

$$f_{32} = \frac{g_3}{g_1} \cdot N_1 \cdot \frac{c^3 \cdot \nu_{23}}{8\pi \cdot \nu_{13}^3} \cdot A_{31} A_{32} \cdot \frac{U_{\nu_{13}}}{Q_3} a_{32} \cdot \frac{\int f(\nu) \cdot \exp(-\alpha_{13}(x) \cdot f(\nu)) \cdot d\nu}{\int f(\nu) \cdot d\nu} \cdot \frac{\int f(\nu) \cdot \exp(-\alpha_{23}(y) \cdot f(\nu)) \cdot d\nu}{\int f(\nu) \cdot d\nu} \quad (\text{Eq. 101})$$

$$\text{où } \alpha_{13}(x) = \frac{h\nu_{13} \cdot B_{13}}{c \cdot \Delta\nu} \int_{x_0}^x N_1 dx \quad \text{et} \quad \alpha_{23}(y) = \frac{h\nu_{23} \cdot B_{23}}{c \cdot \Delta\nu} \int_{y_0}^y N_2 dy$$

De la même façon, la puissance de fluorescence émise de  $1 \leftarrow 3$  à la suite de l'excitation laser  $2 \rightarrow 3$  (cf. équation (Eq. 45) du chapitre II) et détectée à travers le piston transparent se met sous la forme :

$$f_{31} = \frac{g_3}{g_2} \cdot N_2 \cdot \frac{c^3 \cdot \nu_{13}}{8\pi \cdot \nu_{23}^3} \cdot A_{31} A_{32} \cdot \frac{U_{\nu_{23}}}{Q_3} a_{31} \cdot \frac{\int f(\nu) \cdot \exp(-\alpha_{23}(x) \cdot f(\nu)) \cdot d\nu}{\int f(\nu) \cdot d\nu} \cdot \frac{\int f(\nu) \cdot \exp(-\alpha_{13}(y) \cdot f(\nu)) \cdot d\nu}{\int f(\nu) \cdot d\nu} \quad (\text{Eq. 102})$$

$$\text{où } \alpha_{23}(x) = \frac{h\nu_{23} \cdot B_{23}}{c \cdot \Delta\nu} \int_{x_0}^x N_2 dx \quad \text{et} \quad \alpha_{13}(y) = \frac{h\nu_{13} \cdot B_{13}}{c \cdot \Delta\nu} \int_{y_0}^y N_1 dy$$

Les termes  $\alpha_{13}(x)$  et  $\alpha_{23}(x)$  sont relatifs à l'absorption du faisceau laser ; les termes  $\alpha_{23}(y)$  et  $\alpha_{13}(y)$  sont relatifs au piégeage de la fluorescence.

Les facteurs de transmission pour le laser et la fluorescence sont notés :

$$T_{ij}^{\text{laser}}(x) = \frac{\int f(\nu) \cdot \exp(-\alpha_{ij}(x) \cdot f(\nu)) \cdot d\nu}{\int f(\nu) \cdot d\nu} \quad (\text{Eq. 103})$$

$$T_{ij}^{\text{fluo}}(y) = \frac{\int f(\nu) \cdot \exp(-\alpha_{ij}(y) \cdot f(\nu)) \cdot d\nu}{\int f(\nu) \cdot d\nu} \quad (\text{Eq. 104})$$

L'expression du rapport des fluorescences détectées de la relation 48 du chapitre II s'exprime alors par :

$$\boxed{\left(\frac{f_{31}}{f_{32}}\right)_{\text{corrigé}} = \left(\frac{f_{31}}{f_{32}}\right)_{\text{avec atténuation}} \cdot C(x; y)} \quad (\text{Eq. 105})$$

$$\text{avec } C(x; y) = \frac{T_{13}^{\text{laser}}(x) \cdot T_{23}^{\text{fluo}}(y)}{T_{23}^{\text{laser}}(x) \cdot T_{13}^{\text{fluo}}(y)}$$

où  $x$  représente la distance parcourue par le faisceau laser dans le milieu avant d'atteindre le volume de mesure, et  $y$  représente la distance parcourue par le faisceau laser du volume de mesure au piston.  $C(x; y)$  sera appelé facteur global de correction.

Par un développement limité au cinquième ordre des termes exponentiels dans les intégrales des équations (Eq. 103) et (Eq. 104), le facteur de transmission  $T_{ij}(x)$  s'écrit :

$$T_{ij}(x) = 1 - \alpha_{ij}(x) + \frac{3}{4} [\alpha_{ij}(x)]^2 - \frac{5}{12} [\alpha_{ij}(x)]^3 + \dots \quad (\text{Eq. 106})$$

où  $\alpha_{ij}(x) = \frac{h \cdot \nu_{ij}}{\pi \cdot c \cdot \Delta \nu_{\text{coll}}} \cdot \int_{x_0}^x N_i(x') \cdot B_{ij} \cdot dx'$  dans le cas d'un profil lorentzien de largeur  $\Delta \nu_{\text{coll}}$  donné.

La largeur  $\Delta \nu_{\text{coll}}$  croît avec la fréquence de collisions comme  $P \cdot T^{-1/2}$ . Le rapport entre cette largeur de lorentzienne et la largeur  $\Delta \nu_D$  de la gaussienne d'élargissement Doppler (« damping ratio ») est donc proportionnel à  $P/T$ . Ainsi, on voit clairement l'influence prépondérante de la pression vis-à-vis de la température sur l'élargissement des raies dans des moteurs à combustion interne.

Ce qui est intéressant de voir ici est que l'atténuation relative par trapping de la fluorescence est similaire à l'absorption subie par le faisceau sur son chemin jusqu'au point de mesure. Dans l'annexe 1 nous présentons les résultats d'un calcul très simplifié qui illustrent de façon relative comment le facteur global de correction pour ces atténuations peut évoluer avec la pression et la température en fonction de la montée du piston dans un moteur Diesel.

### 3.2. Elargissement des raies et interférences

Comme il a été vu au chapitre II section 2.2, les principaux facteurs agissant sur l'élargissement des raies sont la température et la pression. L'élargissement dû à la température induit une forme de raie gaussienne, alors que l'élargissement par pression induit une forme de raie lorentzienne. Etant donné les fortes pressions ( $P > 150 \text{ bar}$ ) rencontrées lors d'une combustion Diesel, l'élargissement par collisions prédomine et la forme des raies est de type Lorentz. Cela signifie que les « ailes » de la raie d'absorption deviennent de plus en plus prépondérantes. L'hypothèse que la largeur spectrale du laser est grande devant la largeur de raie d'absorption n'est alors plus valide (Hult [2004], Burns [2006]). Plus précisément, les raies à  $\lambda = 410,18 \text{ nm}$  et  $\lambda = 451,13 \text{ nm}$  possèdent des structures hyperfines (quatre pour  $\lambda = 410,18 \text{ nm}$  et six pour  $\lambda = 451,13 \text{ nm}$ ) induisant des élargissements de raies plus importants que ceux annoncés par Dec et al. (2GHz, Dec [1986]). Pour la transition à  $\lambda = 410,18 \text{ nm}$  à pression atmosphérique, l'élargissement de Voigt est estimé à  $\Delta\nu = 25 \text{ GHz}$ , et pour la transition à  $\lambda = 410,18 \text{ nm}$ , l'élargissement est estimé à  $\Delta\nu = 40 \text{ GHz}$ . Sachant que le laser utilisé dans notre étude possède une largeur spectrale d'environ 3000GHz, les approximations faites dans cette étude sont valides (largeurs spectrales du laser bien plus grandes que les largeurs spectrales des raies d'absorption de l'indium). Néanmoins, pour une utilisation en combustion haute pression, l'utilisation de ce même laser ne serait plus valable au-delà d'une pression de l'ordre de 40bar (proportionnalité de la largeur lorentzienne avec la pression). Pour obtenir des températures aux très hautes pressions rencontrées dans les nouveaux moteurs Diesel avec une optimisation du rayonnement de fluorescence détecté, il faudrait alors un laser de largeur spectrale voisine de  $\Delta\lambda = 9 \text{ \AA}$  pour exciter toute la raie. Néanmoins, l'utilisation d'un laser avec une largeur spectrale plus petite poserait le seul inconvénient d'une faiblesse du signal.

De plus, pour des espèces moléculaires, le recouvrement spectral des raies dû à l'élargissement par pression peut induire des interférences très sévères. En effet, certaines espèces n'absorbant pas le rayonnement laser incident à pression atmosphérique peuvent, sous l'effet de la pression et de la température, devenir absorbantes (cf.  $\text{O}_2$ ). De plus, l'effet de la pression a tendance à développer les bandes dans la région vers l'U.V.

## **4. Applicabilité de la T.L.A.F.**

### **4.1. Ensemencement**

Dans nos travaux, l'ensemencement en atomes d'indium a été réalisé via l'air. En effet, le maximum de température est atteint proche de la stœchiométrie, pour laquelle il y a dix fois plus d'air que de méthane en volume. Néanmoins, dans les conditions moteurs, il est difficile d'ensemencer l'air avec lequel on remplit la chambre.

Pour la technique de T.L.A.F. appliquée dans un moteur essence (ZODIAC [1997], Kaminski [1998], Engström [1999]), l'ensemencement en  $\text{InCl}_3$  a été réalisé via le fioul. Une première tentative de dissoudre directement le sel de trichlorure d'indium avait été essayée. Aucun signal n'avait pu être détecté, et cela a été expliqué par des réactions de recombinaison de l'indium au sein même de l'injecteur. Ainsi, une pré-dissolution du sel dans une solution d'isopropanol a été effectuée et la solution obtenue a ensuite été mélangée à l'iso-octane. Les résultats obtenus ont alors été satisfaisants.

### **4.2. Mesure de référence**

#### **4.2.1. Considérations géométriques**

La principale difficulté de la mise en oeuvre de la technique T.L.A.F. sur banc moteur à laquelle on peut être confronté est la mesure de la température de référence. Idéalement, cette mesure de référence doit être effectuée en plaçant une flamme de référence dont la température est connue à l'endroit de la mesure. Non seulement cela permet de conserver les dispositions spatiales de chaque élément de la chaîne de mesure et donc les angles de collection et les grandissements sur chaque caméra, mais aussi les déformations éventuelles subies par les nappes laser à la traversée des hublots latéraux sont prises en compte. De plus, la stabilité mécanique du système de collection (support des caméras) et le délai entre la mesure de référence et la mesure moteur (conservation des profils de nappes) sont ainsi optimisés. Néanmoins, les accessibilités optiques sur moteur étant limitées, cette méthode est très difficilement réalisable en pratique. Pour une disposition de nappe laser parallèle au toit de la chambre, la détection de la fluorescence s'effectue à travers le piston transparent et il est difficile de placer un brûleur dans la chambre sans gêner la collection de la fluorescence. La stratégie possible pour préserver les conditions et

configurations de mesure est d'ôter la tête de culasse, et – piston en position basse – d'introduire par le dessus et le long de la chemise le tube recourbé d'un chamuleau air/acétylène générant une flamme de prémélange selon un jet ascendant incliné à  $45^\circ$  qui vienne intercepter la nappe laser sans pour autant venir « lécher » les parois (cf. Figure 123). La procédure est donc très délicate.

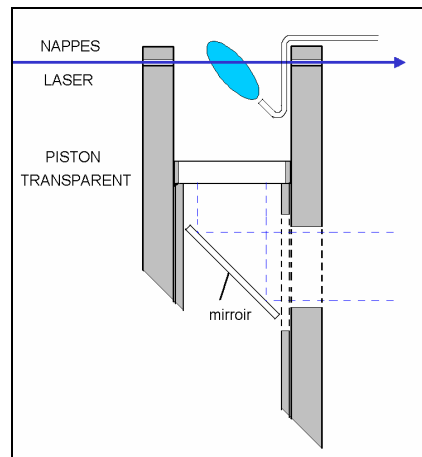


Figure 123 : Schéma du dispositif proposé pour la mesure de référence sur moteur

Pour la mesure de référence sur une machine à compression rapide, le schéma est différent. Le piston est placé horizontalement par rapport au référentiel lié au banc. Ainsi, pour effectuer des mesures parallèles au plan de la tête de piston, les nappes laser doivent être verticales : la mesure de température de référence est donc facilitée, et une configuration comme celle utilisée dans ce présent travail peut être utilisée.

#### 4.2.2. Correction des profils de nappe et choix de la méthode d'étalonnage

Dans le chapitre IV section 2.1, nous avons vu que si l'étalonnage de la chaîne dans une flamme de référence était effectué en un point il fallait prévoir une correction des profils de nappe pour faire des mesures de températures sur tout le champ. Néanmoins, nous avons proposé et développé une deuxième méthode (chapitre IV section 2.2) où l'étalonnage en température ayant été effectué sur un profil (selon  $h$ ) de température connue de la flamme de référence, la correction des profils de nappe laser n'était plus nécessaire si on admettait une reproductibilité de ces profils de nappe entre la phase d'étalonnage et la phase de mesure (cette deuxième méthode a montré ses avantages pour des mesures moyennes dans des flammes laminaires stables).

Les profils de nappe peuvent évoluer lors d'une campagne de mesure avec des dérives notables se produisant sur quelques heures. Comme il est impossible de concevoir un ré-étalonnage quotidien de la chaîne, la méthode la plus réaliste serait de faire un étalonnage hebdomadaire en valeur absolue en un point d'une flamme de référence et d'effectuer des corrections de nappe le plus régulièrement possible. Ces corrections des profils de nappe peuvent être réalisés soit in situ mais en valeur moyenne en remplissant la chambre avec un gaz traceur homogène (biacétyl, acétone) avant et /ou après chaque série de mesure, soit en externe mais de façon instantanée avec un système de prélèvement par lames dichroïques et de détection par barrettes de diodes donnant les profils de nappes à chaque tir laser. Cela implique un dispositif expérimental plus complexe et plus lourd à mettre en œuvre.

### 4.3. Incertitudes de mesure

Les calculs d'incertitude effectués dans le cadre de nos travaux au chapitre IV portent sur les valeurs absolues déduites de grandeurs moyennes. En chambre de combustion, ces incertitudes portent sur des valeurs instantanées. Il faudra effectuer une étude tir à tir avec prise en considération de la dispersion des données instantanées. L'erreur de mesure sur la température déduite des signaux de fluorescence sera donc une somme d'erreurs induites par la mesure des fluorescences  $F_{31}$  et  $F_{32}$  et par la mesure des intensités laser  $I_{23}$  et  $I_{13}$  :

$$\frac{\sigma_T}{T} = \frac{k.T}{\Delta E_{21}} \left[ \left( \frac{\sigma_{F_{31}}}{F_{31}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{I_{23}}}{I_{23}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{F_{32}}}{F_{32}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{I_{13}}}{I_{13}} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 107})$$

Pour les expériences menées sur banc moteur dans le cadre du projet européen ZODIAC [1997], un moteur à injection indirecte essence a été utilisé (Kaminski [1998]). Les acquisitions de fluorescences ont été effectuées tous les cinq cycles, lorsque la combustion initiée par étincelle a lieu. Les images de noir ont été enregistrées avant et après chaque série de mesures en synchronisant les caméras sur un cycle sans combustion. Les profils des nappes lasers ont été déterminés avant et après chaque campagne de mesure en remplissant la chambre d'un acétaldéhyde. Les corrections de nappes sont donc effectuées en moyenne, ce qui implique que les fluctuations et les dérives dans les deux profils contribuent aux erreurs dans la détermination de la température. L'intensité globale tir à tir des faisceaux a été enregistrée à l'aide d'une



photodiode. Les images de température pour un même angle vilebrequin sont ensuite moyennées sur 30 séries.

Les erreurs introduites par les profils moyens de nappes laser ont été estimées par les déviations standard des profils lors de la mesure avec l'acétaldéhyde. Les déviations standard étaient de l'ordre de 9%, ce qui induit une erreur maximale sur la température de l'ordre de 7% à 2800 K. Finalement, les erreurs maximales annoncées dans le calcul de la température sont estimées à 14% pour une température maximale de 2800 K. La précision sur la température pourrait être améliorée d'après les auteurs au prix d'un dispositif expérimental plus complexe en enregistrant les profils de nappes laser instantanés, comme il a été suggéré section 4.2.2 de ce chapitre.

## **4.4. Récents développements**

### **4.4.1. Travaux de l'équipe de Cambridge**

Après avoir développé la technique T.L.A.F. sur un banc moteur essence dans le cadre du projet européen ZODIAC [1997], l'équipe de Kaminski située maintenant à Cambridge en Angleterre (auparavant à Lund en Suède) a dirigé ses travaux vers une analyse spectroscopique (Burns [2006]). L'emploi de lasers diode a permis à cette équipe de travailler sur les structures hyper-fines de chacune des deux raies importantes de l'indium. L'utilisation de lasers à diode modifiés (cf. section suivante) permet l'enregistrement des spectres de fluorescence avec une grande résolution (largeur spectrale des lasers inférieure à 8MHz). Les spectres expérimentaux obtenus montrent un bon accord avec les spectres théoriques ajustés basés sur la somme de profils de Voigt représentant chaque structure hyper-fine de la transition considérée. La température est ainsi déduite des spectres théoriques ajustés. Néanmoins, ces mesures restent ponctuelles. La prochaine étape du développement de leur technique est la mesure dans des flammes turbulentes.

### **4.4.2. Lasers à diode**

Les lasers à diode bleue semblent être une alternative intéressante car peu coûteuse comparée à l'utilisation de lasers à colorant accordables. Les lasers à diode se sont développés dans les années 90 et leur commercialisation n'a été effective qu'en 1999 par l'entreprise japonaise Nichia Chemical Industries. Les lasers à diode bleue, disponibles dans la gamme spectrale [370nm-480nm], ont été utilisés pour des études spectroscopiques atomiques et moléculaires

(Leinen [2000]). Utilisées à présent pour les études spectroscopiques sur la T.L.A.F., leur utilisation en imagerie paraît difficile à l'heure actuelle, étant donnée la faible irradiance disponible.

## **5. Applicabilité de la chimiluminescence de $\text{BO}_2^*$**

### **5.1. Ensemencement**

Dans la méthode de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$ , le dopant actif BO simule l'azote dans la réaction initiatrice du mécanisme de Zeldovich. Ainsi, l'idéal serait de pouvoir ensemercer l'air, d'où provient l'azote, en T.M.B. Le caractère hygroscopique du T.M.B. ne permet pas un tel ensemenement, et de ce point de vue un dopage en T.M.B. via le fioul est préférable.

Des tests de miscibilité du triméthylborate (T.M.B.) générateur de BO avec deux combustibles de type Diesel ont été réalisés dans le but d'ensemencer la molécule dans la chambre de combustion. Les deux solvants utilisés sont le n-heptane et le gazole. Nous avons donc ajouté du T.M.B. liquide dans un bûcher contenant le solvant. La miscibilité du T.M.B. avec le n-heptane et le gazole a pu être constatée. Par curiosité, nous avons également versé un peu d'eau dans le mélange réalisé (solvant+soluté). Il se forme alors instantanément un précipité blanc, que l'on suppose être de l'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$  (Turns [1989], Yetter [1988], Yetter [1991]). Ceci confirme le caractère très hygroscopique du T.M.B.

### **5.2. Discussion**

#### **5.2.1. Intégration spatiale de la mesure**

La seule réserve que l'on peut formuler à l'encontre de cette technique est le fait qu'elle n'est pas locale. En effet, la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est intégrée sur la profondeur du champ de mesure : elle n'est pas située dans un plan, comme peut l'être un signal de L.I.F. Néanmoins, cela peut au contraire être un avantage. Le signal de L.I.F. nous donne accès à une information bidimensionnelle quantifiable localisée dans le plan laser, alors que la chimiluminescence donne une image plus intégrée où on est sûr de détecter à chaque instant toute zone éventuelle de production de NO thermique.

### 5.2.2. Intensité du signal et non-intrusivité

Un autre aspect important dans la mise en œuvre de cette méthode sur banc moteur est l'intensité du signal collecté mis en perspective avec sa non-intrusivité vis-à-vis de la chimie. Nous avons vu que l'ajout d'atomes métalliques dans un écoulement réactif peut changer fortement la production et l'oxydation des suies (cf. chapitre VI section 5.3.1). Une étude préalable devra donc être menée pour déterminer la concentration optimale de traceur sans perturber notablement la chimie de la combustion.

## **6. Synthèse**

L'applicabilité des deux diagnostics optiques étudiés dans ce travail a été discutée dans ce chapitre. La complexité des bancs d'expériences pour des mesures instantanées indique que leur mise en œuvre (en particulier pour la T.L.A.F.) nécessitera un important travail d'équipe, avec un soin particulier pour réaliser les ensemencements maîtrisés et phasés dans des conditions de pression aval difficiles.

Les problèmes supplémentaires liés à la haute pression ont aussi été discutés. Les principaux problèmes reposent sur l'absorption du faisceau laser et le trapping de la fluorescence, et sur l'élargissement des raies d'absorption et d'émission des espèces. Dans le cas de la T.L.A.F., les phénomènes d'absorption et de trapping ont été présentés et discutés. Ces phénomènes seront inévitables et devront faire l'objet d'un soin particulier. Concernant les élargissements spectraux, il est à espérer qu'ils n'induisent pas d'erreurs trop importantes dans les mesures, aussi bien quantitatives (méthode T.L.A.F.) que qualitatives (méthode de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$ ).

## Conclusions et perspectives

Réduire la formation des émissions d'oxydes d'azote dans les moteurs à combustion interne constitue l'objectif à terme de ces travaux de recherche menés en collaboration entre le CORIA et Renault s.a.s. Pour déterminer les conditions locales et instationnaires de création du NO thermique (très sensible à la conjonction locale d'une température élevée et d'une concentration en oxygène atomique) en milieu réactif confiné haute pression, deux diagnostics optiques ont été étudiés sur des flammes laminaires de laboratoire avec pour objectif leur applicabilité sur un moteur transparent ou sur une machine à compression rapide (M.C.R.). Ils permettent d'une part la cartographie du champ de température avec une méthode de fluorescence atomique sur deux raies (T.L.A.F.), et d'autre part la cartographie des régions de production du NO thermique avec la méthode de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  dont l'intensité dépend de la concentration en oxygène atomique et de la température de façon analogue à la vitesse de formation du NO thermique. Dans les deux cas, le milieu réactif doit êtreensemencé avec un traceur, ce qui n'est pas si aisé, surtout dans un moteur. Cependant ces traceurs délivrent des émissions plus intenses que les molécules naturellement présentes dans le milieu et sur des zones spectrales moins sensibles aux interférences et aux élargissements spectraux induits par la haute pression des flammes.

Pour la mesure bidimensionnelle du champ de température, la technique de « two-line atomic fluorescence » a été étudiée. Les principaux avantages de cette technique, basée sur la mesure de deux fluorescences non-résonnantes induites par deux excitations laser successives d'un traceur atomique (indium), sont l'indépendance de la mesure au taux de quenching collisionnel (via le rapport des deux fluorescences), une mesure bidimensionnelle (et potentiellement instantanée) de la température, et une large gamme de températures accessibles ( $1400\text{K} < T < 2600\text{K}$ ) liée directement au choix du traceur utilisé. Après avoir déterminé les conditions optimales d'excitation laser, d'ensemencement et de collection (conditions sur lesquelles la marge de manœuvre est assez réduite), cette technique a été utilisée pour mesurer la température dans une flamme de diffusion avec suies. L'étalonnage de la chaîne de mesure dans une flamme de prémélange a fait l'objet d'un soin particulier pour déterminer le facteur correctif tenant compte

des systèmes d'excitation et de détection. Deux méthodes ont été proposées : soit une référence ponctuelle (approche classique) si les profils énergétiques des nappes laser peuvent être corrigés séparément, soit une référence sur un profil si les nappes laser sont stables entre les deux mesures (flamme de prémélange et flamme de diffusion). Nos travaux ont utilisé la deuxième méthode qui minimise les erreurs induites par la double correction des deux nappes. Comparées à des mesures effectuées par thermocouple, les mesures de température par T.L.A.F. obtenues dans la flamme de diffusion sont satisfaisantes. Pour les deux températures extrêmes rencontrées dans les flammes étudiées (1400K et 2300K), l'incertitude globale estimée sur la mesure de température par T.L.A.F. est de 10% à  $T = 1500$  K et de 15% à  $T = 2300$  K. Les erreurs entre les deux techniques de mesure de la température (thermocouple et T.L.A.F.) sont de l'ordre de 10 à 13%.

Pour la détection des zones de production du NO thermique, une méthode originale a été étudiée. Cette méthode est basée sur la chimiluminescence d'un traceur qui simule in situ la vitesse de formation du NO thermique. En effet, l'oxyde de bore BO réagit avec l'oxygène atomique dans les mêmes conditions chimique et thermique que le fait l'azote dans la réaction initiatrice du mécanisme de Zeldovich, créant ainsi du dioxyde de bore sous une forme excitée qui relaxe quasi-instantanément par collisions en émettant néanmoins un rayonnement de chimiluminescence lors de sa brève existence sous forme excitée. Une étude spectroscopique de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  a permis de montrer la bonne qualité de la simulation effectuée pour les zones pauvres à stœchiométriques en comparaison avec les résultats de calculs numériques effectués avec le code PREMIX de ChemKin. Les écarts entre les profils relatifs de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  et de la vitesse de formation du NO thermique calculé par ChemKin pour les régimes riches ont été discutés. Ces écarts en prémélanges riches pourraient être dûs à un désaccord entre expériences et calculs sur la concentration en oxygène atomique. Néanmoins, cela n'est pas trop grave car dans les conditions d'un moteur Diesel plusieurs travaux indiquent que NO est formé dans la zone pauvre de la flamme de diffusion du spray en évaporation. Une étude sur la sélection spectrale du rayonnement de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  a été menée pour une application en imagerie de cette technique. Dans une flamme de diffusion avec suies, un post-traitement des images a été rendu nécessaire par les fortes interférences du rayonnement thermique des suies. Ces études en imagerie effectuées ont montré que la cartographie des zones d'émission de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  était similaire à celle des zones de production du NO thermique. La chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  se produit dans les zones où la température est supérieure à 1800 K, seuil au-delà duquel le mécanisme du NO thermique devient très actif.

Finalement, l'imagerie de la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  est un indicateur fidèle des conditions locales et simultanées de température et de concentration en oxygène atomique qui génèrent la formation du NO thermique.

A ce jour, les seuls travaux reportés sur ce thème, par Annen et al. aux Etats-Unis et par Timmermann et al. à Coventry Angleterre, sont très confidentiels (brevet en cours) et ne donnent que des résultats très qualitatifs sans jamais mentionner la dépendance en température et en énergie d'activation de la réaction qui génère la chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  comme cela a pu être fait dans la présente étude.

Pour des raisons conjoncturelles, il n'a pas été possible de confronter l'un des deux diagnostics au milieu confiné à haute pression d'une machine à compression rapide (M.C.R.) Néanmoins, leur applicabilité dans un tel milieu a été discuté dans le dernier chapitre de ce mémoire.

### Perspectives

La mise en œuvre de ces deux diagnostics sur un moteur optique ou sur une M.C.R. constitue une suite logique au travail mené dans cette thèse.

Si l'implantation de la technique T.L.A.F. a déjà été réalisée sur un moteur essence dans le cadre d'un programme de recherche soutenu par la Commission européenne, ce travail de développement doit faire l'objet d'une thèse sur trois ans. Les moyens techniques pour des mesures bidimensionnelles et instantanées sont très imposants (et coûteux), et la récente réorientation des travaux sur la T.L.A.F. dans la communauté scientifique suggère une mise en œuvre plus complexe qu'il n'y paraît. L'utilisation de lasers spécialement dédiés à cette technique (lasers à diode bleu) doit permettre de diminuer sensiblement le coût de mise en œuvre de la T.L.A.F. sur banc.

Le développement de la technique de chimiluminescence de  $\text{BO}_2^*$  comme indicatrice de la vitesse de formation du NO thermique peut être envisagé sans problème sur un moteur optique ou une M.C.R. Le coût d'une telle implantation sur banc est très faible comparée à d'autres méthodes optiques par L.I.F. Pour des études amont, la quantification de l'émission de chimiluminescence avec la formation du NO thermique peut être une voie d'amélioration de la technique, de même qu'une étude détaillée du processus de création du traceur BO à partir de la moléculeensemencée.



## Références bibliographiques

1. Akihama [1998] Akihama K., Fujikawa T. et Hattori Y., S.A.E. paper n°981430, 1998
2. Alden [1983] Aldén M., Grafström P., Lundberg H. et Svanberg S., Optics Letters, Vol.8 n°5, pp.241-243, 1983
3. Alkemade [1970] Alkemade C.Th.J., Pure and Applied Chemistry, Vol.23, n°1, pp.73-98, 1970
4. Allen [1975] Allen J.D., Combustion and Flame, Vol.24, pp.133-136, 1975
5. Andresen [1990] Andresen P., Meijer G., Schlüter H., Voges H., Koch A., Hentschel W., Opperman W. et Rothe E., Applied Optics, Vol.29, n°16, pp.2392-2404, 1990
6. Annen [2000] Annen K.D., Brown R.C., Stickler D.B., de Pijper A. and Pickens A., United Engineering Foundation Conference Lean combustion technology and its control, Santa Fe, New Mexico, 2000
7. Barlow [1996] Barlow R.S. and Fiechtner G.J., Proceedings of the Combustion Institute, Vol.26, pp.2199-2205, 1996
8. Bazile [1994] Bazile R., « Développement de diagnostics laser appliqués à l'étude des dynamiques de formation et de vaporisation d'un spray réactif, thèse de doctorat, Université de Rouen, France, nov. 1994
9. Berg [2000] Berg P.A., Hill D.A., Noble A.R., Smith G.P., Jeffries J.B. et Crosley D.R., Combustion and Flame, Vol.121, pp.223-235, 2000
10. Bessler [2001] Bessler W.G., Schulz C., Hartmann M. et Schenk M., S.A.E. paper n°2001-01-1978, 2001
11. Bessler [2005] Bessler W.G., Hofmann M., Zimmermann F., Suck G., Jakobs J., Nicklitzsch S., Lee T., Wolfrum J. et Schulz C., Proc. Comb. Inst., Vol.30, pp.2667-2674, 2005
12. Blévin [1999] Blevins L.G., Renfro M.W., Lyle K.H., Laurendeau N.M. et Gore J.P., Combustion and Flame, Vol.118, pp.684-696, 1999
13. Burns [2004] Burns I.S., Hult J. et Kaminski C.F., 'Spectroscopic use of a



- novel blue diode laser in a wavelength region around 450nm', Applied Physics B, Vol.79, 2004, pp.491-495
14. Burns [2006] Burns I.S., "A sensor for combustion thermometry based on blue diode lasers", Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, 2006.
15. Burns [2007] Burns I.S., Hult J., Hartung G. et Kaminski C.F., 'A thermometry technique based on atomic lineshapes using diode laser L.I.F. in flames', Proc. Comb. Inst., Vol.31, 2007, pp.775-782
16. Cattolica [1981] Cattolica R., Applied Optics, Vol.20, n°7, pp.1156-1166, 1981
17. Cessou [2000] Cessou A., "Diagnostics laser en combustion", cours de l'école de combustion du G.F.C., Mont Saint Odile, France, 24-30 mai 2000.
18. Chow [1990] Chow J., Beaudet R.A., Schulz W., Weyer K. et Walther H., Chemical Physics, Vol.140, pp.307-316, 1990
19. Cottureau [1986] Cottureau M.J., Applied Optics, Vol.25, pp.744-748, 1986
20. Crutzen [1979] Crutzen P.J., "The role of NO and NO<sub>2</sub> in the chemistry of the troposphere and stratosphere", Annual Review of Earth and Planetary Sciences, Vol.7, 1979, pp.443-473
21. Daily [1997] Daily J.W., Progress in Energy and Combustion Science, Vol.23, pp.133-199, 1997
22. Dandy [1992] Dandy D.S. et Vosen S.R., Combustion Science and Technology, Vol.82, pp.131-150, 1992
23. Darabiha [1997] Darabiha N., "Cinétique chimique polluants combustion diphasique", rapport laboratoire EM2C, CNRS, Paris, 1997
24. Dayma [2006] Dayma G., Proc. Comb. Inst., doi:10.1016/j.proci.2006.07.143, 2006
25. Dec [1986] Dec J.E. et Keller J.O., Proc. Comb. Inst., Vol.21, pp.1737-1745, 1986
26. Dec [1998] Dec J.E. et Canaan R.E., S.A.E. paper n°980147, 1998
27. Desgroux [1991] Desgroux P. et Cottureau M.J., "Local OH concentration measurement in atmospheric pressure flames by a laser-saturated fluorescence method: two-optical path laser-induced

- fluorescence”, *Applied Optics*, Vol.30, n°1, 1991, pp.90-97
28. de Soete [1976] De Soete G. et Feugier A., « Aspects physiques et chimiques de la combustion », Editions Technip., 1976
29. de Soete [1996] De Soete G., « Kinetics of combustion and combustion related nitrogen chemistry », cours de D.E.A. “Energétique et Aérothermochimie », Université de Rouen, 1996-1997
30. DiRosa [1996] DiRosa M.D., Klavuhn K.G. and Hanson R.K., *Combustion Science and Technology*, Vol.118, pp.257-283, 1996
31. Docquier [2000] Docquier N., Belhafaoui S., Lacas F., Darabiha N. et Rolon C., *Proc. Comb. Inst.*, Vol.28, pp.1765-1774, 2000
32. Docquier [2002] Docquier N., Lacas F., Candel S., *Proc. Comb. Inst.*, Vol.29, pp.139-145, 2002
33. Dyakov [2006] Dyakov I.V., *Fuel*, article in press, 2006
34. Eckbreth [1988] Eckbreth A.C., “Laser diagnostics for combustion – Temperature and Species”, *Energy and Engineering Science Series*, Abacus Press, 1988
35. Egolfopoulos [1989] Egolfopoulos F.N., Cho P. et Law C.K., *Combustion and Flame*, Vol.76, pp.375-391, 1989
36. Eineke [1998] Eineke S., Schulz C., Sick V., Dreizler A., Schießl, Maas U., *S.A.E. Technical Papers* n°982468, 1998
37. El Bakali [2006] El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J.F. et da Costa I., “NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin<sup>®</sup>3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt-NO formation”, *Fuel*, Vol.85, 2006, pp.896-909
38. Engström [1999] Engström J., Kaminski C.F., Aldén M., Josefsson G. et Magnusson I., “ Experimental Investigations of flow and temperature fields in an SI engine and comparison with numerical analysis”, *S.A.E. Paper* n°1999-01-3541,1999
39. Engström [2000] Engström J., Nygren J., Aldén M. et Kaminski C.F., *Optics Letters*, Vol.25 n°19, pp.1469-1471, 2000
40. Favilla [2007] Favilla E., Barsanti S. et Bicchi P., *Radiation Physics and Chemistry*, Vol.76, pp.440-444, 2007
41. Fenimore [1971] Fenimore C.P., *Proc. Comb. Inst.*, Vol.13, pp.373-379, 1971

42. Fujimori [2000] Fujimori T., Hamano Y. et Sato J., Proc. Comb. Inst., Vol.28, pp.455-461,2000
43. Fuse [2002] Fuse R., Kobayashi H., Ju Y., Maruta K. et Niioaka T., International Journal of Thermal Sciences, Vol.41, pp.693-698, 2002
44. Gasnot [1999] Gasnot L., Desgroux P., Pauwels J-F et Sochet L.R., Combustion and Flame, Vol.117, Issues 1-2, pp.291-306, 1999
45. Gilbert [1960] Gilbert P.T., Symposium on spectroscopy, ASTM special technical publication, Vol.269, pp.73-156, 1960
46. Glassman [1987] Glassman I., "Combustion – Second Edition", Academic Press Inc., 1987
47. Gronert [2002] Gronert S. et O'Hair R.A., "Gas phase reactions of trimethyl borate with phosphates and their non-covalent complexes", J. Am. Soc. Mass Spectrom., Vol.13, n°9, 2002, pp.1088-1098
48. Grossman [1996] Grossman F., Monkhouse P.B., Ridder M., Sick V. et Wolfrum J., Applied Physics B, Vol.62, pp.249-253, 1996
49. Handbook [1961] Handbook of Chemistry and Physics, 43<sup>th</sup> Edition, CRC Press, 1961
50. Handbook [1984] Handbook of Chemistry and Physics, 64<sup>th</sup> Edition, CRC Press, 1984
51. Haraguchi [1977] Haraguchi H., Smith B., Weeks S., Johnson D.J. et Winefordner J.D., Applied Spectroscopy, Vol.31, n°2, pp.156-163, 1977
52. Hardalupas [2004] (a) Hardalupas Y., Orain M., Panoutsos C.S., Taylor A.M.K.P., Olofsson J., Seyfried H., Richter M., Hult J., Alden M., Hermann F. et Klingmann J., Applied Thermal Engineering, Vol.24, pp.1619-1632, 2004
53. Hardalupas [2004] (b) Hardalupas Y., Orain M., Combustion and Flame, Vol.139, pp.188-207, 2004
54. Haudiquert [1996] Haudiquert-Talbaut M., thèse de doctorat, Université de Rouen, France, 1996
55. Haynes [1979] Haynes B.S., Jander H. et Wagner H.G., Proc. Comb. Inst., Vol.17, pp.1365-, 1979

56. Heywood [1988] Heywood J.B., "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGraw-Hill series, 1988
57. Higgins [2001] Higgins B., McQuay M.Q., Lacas F. et Candel S., Fuel, Vol.80, pp.1583-1591, 2001
58. Hildenbrand [1998] Hildenbrand F., Schulz C., Sick V., Josefsson G., Magnusson I., Andersson O. et Alden M., S.A.E. paper n°980148, 1998
59. Hildenbrand [1999] Hildenbrand F., Schulz C., Hartmann M., Puchner F. et Wawrschin G., S.A.E. paper n°1999-01-3545, 1999
60. Hildenbrand [2001] Hildenbrand F., Schulz C., Keller F., König G. et Wagner E., S.A.E. paper n°2001-01-3500, 2001
61. Hult [2004] Hult J., Burns I.S. et Kaminski C.F., Optics Letters, Vol.29, n°8, pp.827-829, 2004
62. Hult [2005] Hult J., Burns I.S. et Kaminski C.F., Proc. Comb. Inst., "Two-line atomic fluorescence flame thermometry using diode lasers", Vol.30, 2005, pp.1535-1543
63. Ikeda [2000] Ikeda Y., Kojima J., Nakajima T., Akamatsu F. et Katsuki M., Proc. Comb. Inst., Vol.28, pp.343-350, 2000
64. Ikeda [2002] Ikeda Y., Kojima J. et Nakajima T., A.I.A.A., 40<sup>th</sup> Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, 2002
65. Jamette [2001] Jamette P., Ricordeau V., Deschamps B. et Desgroux P., S.A.E. paper n°2001-01-1926, 2001
66. Johns [1961] Johns J.W.C., Canadian Journal of Physics, Vol.39, pp.1738-1768, 1961
67. Joklik [1982] Joklik R.G. et Daily J.W., Applied Optics, Vol.21 n°22, pp.4158-4162, 1982
68. Joklik [1991] Joklik R.G., Horvath J. et Semerjian H.G., Applied Optics, Vol.30, n°12, pp.1497-1504, 1991
69. Kaminski [1998] Kaminski C.F., Engström J. et Aldén M., "Quasi-instantaneous two-dimensionnal temperature measurements in a spark ignition engine using 2-line atomic fluorescence", Proc. Comb. Inst., Vol.27, 1998, pp.85-93
70. Kaskan [1959] Kaskan W.E. et Millikan R.C., Journal of Chemical Physics, Vol.32, pp.1273-1274, 1959

71. Kaskan [1961] Kaskan W.E., MacKenzie J.D. et Millikan R.C., *Journal of Chemical Physics*, Vol.34, Issue 2, 1961, pp.570-574
72. Kohse-Höinghaus [1994] Kohse-Höinghaus K., “Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems“, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.30, n°3, 1994
73. Kohse-Höinghaus [2005] Kohse-Höinghaus K., Barlow R.S., Alden M. et Wolfrum J., “Combustion at the focus: laser diagnostics and control“, *Proc. Comb. Inst.*, Vol.30, 2005, pp.89-123
74. Kim [2006] Kim W., *Proc. Comb. Inst.*, doi:10.1016/j.proci.2006.07.107, 2006
75. Klassen [1995] Klassen M.S., Thomsen D.D., Reisel J.R. et Laurendeau N.M., *Combustion Science and Technology*, Vol.110-111, 1995, pp.229-247
76. Kojima [2005] Kojima J., Ikeda Y. et Nakajima T., *Combustion and Flame*, Vol.140, 2005, pp.34-45
77. Larass [2000] Larass N., “Caractérisation expérimentale des champs thermiques et dynamiques de la combustion dans une chaudière domestique modèle », thèse de doctorat, Université de Rouen, 2000
78. Laufer [1996] Laufer G., “Introduction to optics and lasers in engineering”, Cambridge University Press, 1996.
79. Lee [1987] Lee M.P., *Optics Letters*, Vol.12, n°2, 1987, pp.75-77
80. Lee [2004] Lee C.E., Oh C.B. et Kim J.H., “Numerical and experimental investigations of the NO<sub>x</sub> emissions characteristics of CH<sub>4</sub>-air co-flow jet flames”, *Fuel*, Vol.83, 2004, pp.2323-2334
81. Legrix [2004] Legrix L., thèse de doctorat, Université de Rouen, France, 2004
82. Leinen [2000] Leinen H., Glässner D., Metcalf H., Wynands R., Haubrich D. et Meschde D., „GaN diode lasers: a spectroscopist’s view“, *Applied Physics B*, Vol.70, 2000, pp.567-571
83. Lewis [1961] Lewis B. et von Elbe G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases – second edition*, Academic Press, New-York and London, 1961
84. Liu [2004] Liu F., Guo H. et Smallwood G.J., *Combustion and Flame*,

- Vol.138, 2004, pp.136-154
85. Lucht [1978] Lucht R.P., Peterson R.C. et Laurendeau N.M., "Fundamentals of absorption spectroscopy for selected diatomic flame radicals", Report No. PURDU-CL-78-06, National Science Foundation, 1978
86. Luque [2001] Luque J., Jeffries J.B., Smith G.P., Crosley D.R.R. et Scherer J.J., *Combustion and Flame*, Vol.126, 2001, pp.1725-1735
87. Maurey [2001] Maurey C., thèse de doctorat, Université de Rouen, France, 2001.
88. Meunier [1998] Meunier Ph., *Fuel*, Vol.77, n°15, 1998, pp.1705-1714
89. Miller [1989] Miller J.A. et Bowman C.T., *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.15, Issue 4, 1989, pp.287-338
90. Mofolo [2001] Mofolo R.M., Katskov D.A., Tittarelli P. et Grotti M., *Spectrochimica Acta : Part B*, Vol.56, 2001, pp.375-391
91. Mofolo [2002] Mofolo R.M., Canario C.M., Katskov D.A. et Tittarelli P., *Spectrochimica Acta : Part B*, Vol.57, 2002, pp.423-438
92. Moskaleva [2000] Moskaleva L.V., Xia W.S. et Lin M.C., "The CH+N<sub>2</sub> reaction over the ground electronic doublet potential energy surface: a detailed transition state research", *Chemical Physics Letters*, Vol.331, 2000, pp.269-277
93. Nakagawa [1997] Nakagawa H., Endo H., Deguchi Y., Noda M., Oikawa H. et Shimada T., "NO measurement in Diesel spray flame using laser induced fluorescence", S.A.E. paper n°970874, 1997
94. Neveu [1994] Neveu F., « Mesures simultanées de la température et de la vitesse dans une flamme turbulente non-prémélangée méthane-air stabilisée par un brûleur de type bluff-body », thèse de doctorat, Université de Rouen, 1994
95. Nygren [2001] Nygren J. et al., *Measurement Science and Technology*, Vol.12, 2001, pp.1294-1303.
96. Omenetto [1972] Omenetto N., Benetti P. et Rossi G., *Spectrochimica Acta :Part B*, Vol.27, 1972, pp.453-461
97. Pasternak [1992] Pasternak L., *Combustion and Flame*, Vol.90, 1992, pp.259-268
98. Paul [1996] Paul P.H., *Chemical Physics Letters*, Vol.259, 1996, pp.508-514

99. Pauwels [2006] Pauwels J.F., « Formation des polluants en combustion », Ecole de combustion, Biarritz, 2006
100. Peters [1978] Peters N., *Combustion Science and Technology*, Vol.19, 1978, pp.39-49
101. Pillier [2003] Pillier L., « Formation de monoxyde d'azote dans des flammes prémélangées CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: étude expérimentale par diagnostics laser et modélisation », thèse de doctorat, Université de Lille I, France, 2003
102. Remie [2006] Remie M.J., Cremers M.F.G., Schreel K.R.A.M. et de Goey L.P.H., "Flame jet properties of Bunsen-type flames", *Combustion and Flame*, Vol.147, 2006, pp.163-170
103. Samaniego [1995] Samaniego J-M, Egolfopoulos F.N. et Bowman C.T., *Combustion Science and Technology*, Vol.109, 1995, pp.183-203
104. Schulz [2002] Schulz C., Jeffries J.B., Davidson D.F., Koch J.D., Wolfrum J. et Hanson R.K., « Impact of UV absorption by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on NO LIF in high-pressure combustion applications », *Proc. Comb. Inst.*, Vol.29, 2002, pp.2735-2742
105. Seitzman [1985] Seitzman J.M., Kychakoff G. et Hanson R.K., *Optics Letters*, Vol.10, n°9, 1985, pp.439-441
106. Slack [1985] Slack M. et Grillo A., *Combustion and Flame*, Vol.59, 1985, pp.189-196
107. Smith [2002] Smith G.P., Luque J., Park C., Jeffries J.B. et Crosley D.R., *Combustion and Flame*, Vol.131, 2002, pp.59-69
108. Smith [2003] Smith G.P., "Evidence of NCN as a flame intermediate for prompt NO", *Chemical Physics Letters*, Vol.367, 2003, pp.541-548
109. Smooke [1999] Smooke M.D., McEnally C.S., Pfefferle L.D., Hall R.J. et Colket M.B., *Combustion and Flame*, Vol.117, 1999, pp.117-139
110. Smyth [1996] Smyth K.C., "NO production and destruction in a methane/air diffusion flame", *Combustion Science and Technology*, Vol.115, 1996, pp.151-176
111. Sohn [2002] Sohn C.H., Jeong I.M. et Chung S.H., *Combustion and Flame*,

- Vol.130, 2002, pp.83-93
112. Stepowski Stepowski D., “Mesures laser en combustion”, cours de D.E.A. Energétique et Aérothermochimie, Université de Rouen, France.
113. Stepowski [1979] Stepowski D. et Cottureau M.J., Applied Optics, Vol.18, 1979, pp.354-356
114. Stepowski [1981] Stepowski D. et Cottureau M.J., Combustion and Flame, Vol.40, 1981, pp.65-70
115. Stoffels [1999] Stoffels G.G.M., Van den Boom E.J., Spaanjaars C.M.I., Dam N., Meerts W.L., Ter Meulen J.J. Duff J.L.C. et Rickeard D.J., S.A.E. paper n°1999-01-1487, 1999
116. Taurin [2003] Taurin J-B, “Thermométrie par thermocouple fil fin”, rapport de fin de stage, 2003
117. ter Meulen [2007] ter Meulen J.J., Verbiezen K., Donkerbroek A.J., Klein-Douwel R.J.H., van Vliet A.P., Frijters P.J.M., Seijkens X.L.J., Baert R.S.G., Meerts W.L. et Dam N.J., “Diesel combustion: in-cylinder NO concentrations in relation to injection timing”, sous presse.
118. Thoman [1992] Thoman J.W. Jr, Journal of Chemical Physics, Vol.97, n°11, 1992, pp.8156-8163
119. Thoman [2000] Thoman J.W. et McIlroy A., Journal of Physical Chemistry A, Vol.104, 2000, pp.4953-4961
120. Timmerman [2005] Timmerman B.H., Patel S., Dunkley P. et Bryanston-Cross P.J., Proceedings of S.P.I.E., Vol.5880, 5880Q-1, 2005
121. Troe [2004] Troe J., « Chemical Kinetics », conférence plénière au 30<sup>st</sup> Symposium on Combustion, Chicago, 2004
122. Turbiez [2004] Turbiez A., El Bakali A., Pauwels J.F., Rida A. et Meunier P., Fuel, Vol.83, 2004, pp.933-941
123. Turns [1989] Turns S.R., Funari M.J. et Khan A., “In situ measurements of oxide particles in boron-containing diffusion flames”, Combustion and Flame, Vol.75, 1989, pp.183-195
124. Turns [1995] Turns S.R., Progress in Energy and Combustion Science, Vol.21, 1995, pp.361-385



125. Verbiezen [2006] Verbiezen K., van Vliet A.P., Meerts W.L., Dam N.J. et ter Meulen J.J., *Combustion and Flame*, Vol.144, 2006, pp.638-641
126. Walsh [2005] Walsh K.T., Fielding J., Smooke M.D., Long M.B. et Linan A., 30<sup>th</sup> *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, pp.357-365
127. Werquin [2001] Werquin O., « *Diagnostics de scalaires par plan laser dans des jets diphasiques denses* », thèse de doctorat, Université de Rouen, France, 2001
128. Wieschnowsky [1988] Wieschnowsky U., Bockhorn H. et Fetting F., *Proc. Comb. Inst.*, Vol.22, 1988, p.343
129. Williams [2007] Williams B.A. et Fleming J.W., “*Experimental and modeling study of NO formation in 10 Torr methane and propane flames: evidence for additional prompt-NO precursors*”, *Proc. Comb. Inst.*, Vol.31, 2007
130. Yetter [1988] Yetter R.A., Rabitz H., Dryer F.L., Brown R.C. et Kolb C.E., « *Chemical kinetics modeling and sensitivity analyses for boron assisted hydrocarbon combustion* », *Proc. Comb. Inst.*, Vol.22, 1988, pp.919-929
131. Yetter [1991] Yetter R.A., Rabitz H., Dryer F.L., Brown R.C. et Kolb C.E., « *Kinetics of high-temperature B/O/H/C chemistry* », *Combustion and Flame*, Vol.83, 1991, pp.43-62
132. Zeldovich [1947] Zeldovich Y.B., Sadovnikov P.Y. et Frank-kamenetskii D.A., *Oxidation of nitrogen in combustion*, Academy of Science of U.R.S.S., 1947
133. Zhao [1998] Zhao H. et Ladommatos N., *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.24, 1998, pp.221-255
134. Zizak [1984] Zizak G., Omenetto N. et Winefordner J.D., *Optical Engineering*, Vol.23, n°6, 1984, pp.749-755
135. ZODIAC [1997] *Optical Diagnostics for Industrial Applications in Combustion*, contract JOF3-CT95-0025, Non Nuclear Energy Programm JOULE III, 1997

## Annexe 1

Les paramètres géométriques ont été fixés arbitrairement selon des valeurs rencontrées communément dans des chambres de combustion réelles (cf. Tableau 10).

<u>Symbole</u>	<u>Référence</u>	<u>Valeur</u>
D	Diamètre de la chambre de combustion	100mm
TDC	Top Dead Center (distance minimale piston / nez de l'injecteur)	10mm
course	Course du piston (à partir du point mort bas)	[0 ;200mm]

Tableau 10 : Paramètres géométriques choisis pour les simulations numériques

Afin d'évaluer les deux facteurs définis dans le chapitre VII section 3.1, la transmission  $T_{ij}(x)$  et le facteur global de correction  $C(x,y)$ , des simulations numériques sont menées sous Excel. Elles permettent d'approcher en première approximation l'évolution possible de ces facteurs lors de la phase de compression dans la chambre de combustion.

Facteur de transmission  $T_{ij}(x)$

La concentration en indium au début de la phase de compression vaut :  $N = 10^{16}$  atomes.m<sup>-3</sup>. Dans un premier temps, seul le facteur de transmission  $T_{13}(x)$  est considéré. Puis l'évolution du « facteur global de correction » est détaillée. La phase de compression, considérée comme isentropique, d'un cycle de combustion Diesel est ici simulée en première approximation. En effet, si les pressions sont obtenues grâce à la compression isentropique, les températures sont extrapolées de celles données par le modèle de Van der Waals utilisé pour l'air afin d'être les plus proches possibles de celles rencontrées couramment dans une chambre de combustion Diesel. La Figure 124 décrit la loi d'état  $T=f(P)$  utilisée dans les simulations numériques.

Les valeurs des variables thermodynamiques en fin de compression dans la chambre de combustion sont de l'ordre de 80bar pour la pression et de 1000°K pour la température.

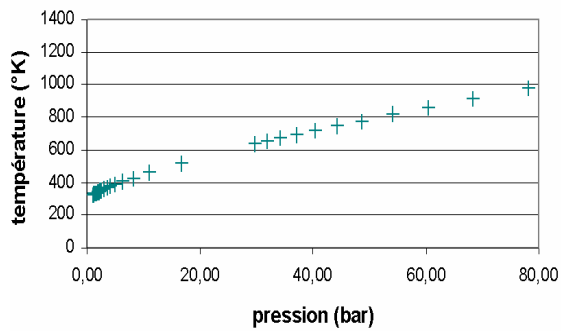


Figure 124 : Loi d'état extrapolée pour une compression isentropique dans la chambre de combustion Diesel

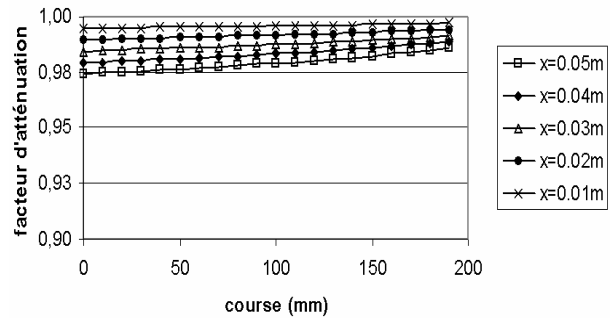


Figure 125 : Evolution du facteur de transmission  $T_{13}(x)$  en fonction de la course pour différents points d'abscisse  $x$  dans la chambre de combustion

La Figure 125 représente l'évolution du facteur de transmission  $T_{13}(x)$  en fonction de la course pour différentes positions dans la chambre de combustion. On constate en premier lieu que l'augmentation de  $x$  se traduit par une diminution du facteur d'atténuation. Ceci signifie bien que plus le laser pénètre dans le milieu, plus il est absorbé par rapport à sa valeur initiale.

De plus, on constate que durant la phase de compression, le facteur d'atténuation varie très peu et reste pour ainsi dire constant. La légère augmentation du facteur peut être due à l'augmentation de la température. Il faut maintenant regarder si cet effet est identique pour le « facteur global de correction »  $C(x ; y)$ . Les résultats obtenus pour une excitation 1→3 sont identiques pour les autres facteurs de transmission.

Si les conditions de ces premières simulations numériques ne sont pas tout à fait celles rencontrées lors d'un cycle de combustion Diesel, et en particulier lors de la phase de compression, les prochaines simulations effectuées permettent de s'en approcher.

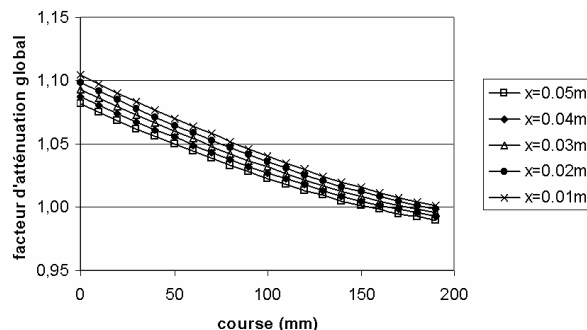


Figure 126 : Evolution du facteur d'atténuation global  $A(x ; y)$  pour différents points d'abscisse  $x$  de la chambre de combustion

Sur le graphe de la Figure 126, on constate que  $C(x ; y)$  varie très peu vis à vis des points sondés (position dans la chambre de combustion) et qu'il reste globalement voisin de 1 durant la phase de compression du cycle Diesel. Cela signifie que l'absorption des faisceaux durant la phase de compression du cycle Diesel, même si elle n'est pas négligeable, a une influence beaucoup plus faible sur le ratio des fluorescences. Comme les mesures qui seront effectuées sur la M.C.R. n'auront pas pour vocation d'approcher la température réelle à quelques degrés près mais de donner des indications quant aux zones de températures élevées (analyse en relatif dans la chambre de combustion), l'absorption ne devrait pas jouer de rôle déterminant et gêner la mesure des fluorescences détectées. Des expériences sont à effectuer pour regarder ce phénomène.