
Principe de la méthode de mesure par Fluorescence Induite par Laser en jet froid

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes principalement appliqués à développer une nouvelle méthode de détection des espèces aromatiques dans les flammes par utilisation de la fluorescence induite par laser en jet supersonique. Afin de mieux comprendre les enjeux de cette technique, nous présentons dans ce chapitre les aspects fondamentaux de la spectroscopie de fluorescence des espèces aromatiques type HAP. Nous décrivons ensuite le principe de fonctionnement du jet supersonique et des intérêts de l'utilisation de cette technique de refroidissement pour la mesure de profil de fraction molaire dans une flamme.

I Spectroscopie des molécules aromatiques

I.1 Généralités

L'analyse d'espèces aromatiques par des méthodes spectroscopiques est de manière générale très délicate car ce sont des composés de poids moléculaires importants possédant des structures complexes. Chaque molécule est définie par une énergie totale E_{totale} qui, selon l'approximation de Born Oppenheimer, correspond à la somme des énergies électronique E_e , vibrationnelle E_v et rotationnelle E_r :

$$E_{\text{totale}} = E_e + E_v + E_r \quad (\text{en Joules}) \quad \text{équation III-1}$$

En spectroscopie, cette égalité s'écrit sous cette forme :

$$S_n = T(n) + G(v) + F(J) \quad (\text{en cm}^{-1}) \quad \text{équation III-2}$$

avec $T(n) = \frac{E_e}{h c}$: Terme électronique (cm^{-1}) où n est le nombre quantique électronique

$G(v) = \frac{E_v}{h c}$: Terme vibrationnel (cm^{-1}) où v est le nombre quantique vibrationnel

$F(J) = \frac{E_r}{h c}$: Terme rotationnel (cm^{-1}) où J est le nombre quantique rotationnel

I.1.1 Généralités sur les états électroniques

Les molécules aromatiques possèdent différents niveaux électroniques : un niveau fondamental singulet S_0 , des niveaux excités singulet S_i et des niveaux triplet T_i caractérisés par des énergies $E_{e,i}$. Les états électroniques ayant chacun une symétrie propre dépendant du groupe de symétrie de la molécule, on peut donc attribuer une espèce de symétrie à chaque niveau électronique de la forme :

$${}^{2s+1}\Gamma_{ab} \qquad \text{équation III-3}$$

avec $2s+1$: la multiplicité de spin de l'état i , s étant le nombre quantique de spin

Γ : la symétrie de l'état électronique par rapport à l'axe de rotation principal (de plus grand ordre). A pour un état symétrique, B pour un état antisymétrique, E pour un état doublement dégénéré et T pour un état triplement dégénéré.

a : la symétrie de l'état par rapport aux plans verticaux de la molécule ($a = 1, 2$ ou 3)

b : la symétrie de l'état par rapport à l'inversion. g pour "gerade" symétrique, et u pour "ungerade" antisymétrique ($b = g$ ou u)

Ainsi, les premiers états singulets excités S_1 du benzène (du groupe D_{6h}) et du pyrène du groupe D_{2h}) sont de symétrie ${}^1B_{2u}$ alors que celui du naphthalène (du groupe D_{2h}) est ${}^1B_{3u}$.

I.1.2 Généralités sur la spectroscopie de vibration

A chaque état électronique sont associés des niveaux vibrationnels correspondant à une combinaison linéaire de modes de vibration. Ces modes de vibrations proviennent des différentes vibrations possibles des atomes les uns par rapport aux autres, chaque mode de

vibration étant considéré comme un oscillateur harmonique indépendant dans lequel tous les atomes vibrent en phase à la même fréquence. A partir de la résolution de l'équation de Schrödinger, l'énergie vibrationnelle entre deux atomes dans le cas de l'oscillateur harmonique s'écrit sous cette forme :

$$E_v = h c \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{équation III-4}$$

où ω est le nombre d'onde de vibration entre les deux atomes (cm^{-1}). Celui-ci peut être calculé par cette relation :

$$\omega = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{équation III-5}$$

avec k : la constante de force (kg.s^{-2})

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} : \text{la masse réduite (kg) pour deux noyaux de masse } m_1 \text{ et } m_2$$

Le nombre de modes de vibration possibles dépend du nombre d'atomes N constituant les molécules. Ainsi, le nombre de degrés de liberté est de $3N - 5$ pour des molécules linéaires et de $3N - 6$ dans le cas de molécules non linéaires. A titre d'exemple, le benzène de formule brute C_6H_6 compte 30 modes normaux de vibration alors que le pyrène de formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ en compte lui 72. Chaque mode normal de vibration correspond à un mouvement particulier de la molécule, ceux-ci sont notés ν_i . De la même manière que pour les espèces diatomiques, les règles de sélection concernant les transitions permises entre niveaux vibrationnels d'espèces polyatomiques sont les suivantes [Hollas2003] :

$$\Delta \nu_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad \text{équation III-6}$$

Dans le cas de molécules polyatomiques, plusieurs vibrations peuvent être excitées simultanément et conduire à l'apparition de transitions vibrationnelles correspondant à la combinaison de modes normaux de vibration. La notation des transitions vibrationnelles des espèces polyatomiques utilise la convention de Wilson [Wilson1935] définie de la façon

suivante : chaque transition vibrationnelle est caractérisée par un terme X_m^n . X correspond au mode de vibration considéré selon sa symétrie, ayant une valeur comprise entre 1 et N. m et n définissent respectivement le nombre de quanta d'énergie associés aux modes de vibrations des états électroniques initiaux et excités. Grâce à cette nomenclature, il est également possible de définir des séquences $X_m^n Y_m^n Z_m^n$ correspondant au couplage de différents modes de vibration. Par exemple, la transition vibronique $S_1 \leftarrow S_0$ $6_0^1 1_0^1$ du benzène correspond au couplage des modes de vibration ν_6 et ν_1 où $\nu_6'' = 0$ et $\nu_1'' = 0$ sur le niveau électronique S_0 et $\nu_6' = 1$ et $\nu_1' = 1$ sur le niveau S_1 .

Dans le cas d'un oscillateur anharmonique polyatomique possédant des vibrations dégénérées, le terme vibrationnel $G(v)$ et donc l'énergie vibrationnelle de la molécule est définie à partir des termes vibrationnels $G(v_i)$ associés à chaque vibration normale i :

$$G(v) = \sum_i G(v_i) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) + \sum_{i \leq j} x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) \left(v_j + \frac{d_j}{2}\right) + \sum_{i \leq j} g_{ij} l_i l_j + \dots \quad \text{équation III-7}$$

avec v_i et v_j : les nombres quantiques vibrationnels associées à chaque vibration i et j

ω_i : le nombre d'onde vibrationnel de la vibration i (cm^{-1})

d_i et d_j : les degrés de dégénérescence associés à chaque vibration i et j

x_{ij} : les constantes anharmoniques (cm^{-1})

$g_{ij} l_i l_j$: les constantes anharmoniques liées aux vibrations dégénérées (cm^{-1})

Concernant les écarts énergétiques entre deux niveaux vibroniques, ceux-ci diminuent au fur et à mesure que v_i augmente. A partir d'une certaine valeur de v_i , le nombre de niveaux vibroniques par unité d'énergie est tel qu'il devient impossible d'opérer une distinction entre chaque niveau. On parle alors de continuum de niveaux vibrationnels où la densité de niveaux $\rho(E)$ par unité d'énergie (en cm^{-1}) est définie par la relation suivante :

$$\text{Ln}(\rho(E)) = \alpha_v \cdot E \quad \text{équation III-8}$$

où α_v représente l'ordre du nombre de modes de vibration. Ce sont donc ces nombres importants de modes de vibration très proches énergétiquement qui explique en partie la

complexité de la spectroscopie des espèces aromatiques. En effet, les niveaux propres de vibration de chaque niveau électronique peuvent se superposer et provoquer de nombreux couplages entre états vibrationnels de différents niveaux électroniques.

I.1.3 Généralités sur la spectroscopie de rotation

En plus des vibrations, la molécule est soumise à différentes rotations selon les trois axes géométriques notés A, B et C. On peut donc définir trois moments d'inertie distincts relatifs à ces axes respectivement I_a , I_b et I_c . Ces moments d'inertie s'expriment suivant la relation :

$$I = \sum_i m_i \cdot r_i^2 \quad \text{équation III-9}$$

avec m_i : la masse de l'atome i (kg)

r_i : la distance de l'atome i par rapport à l'axe (m)

La valeur du moment d'inertie varie selon l'axe considéré. Par convention, les 3 moments d'inertie I_a , I_b et I_c sont définis selon la convention : $I_c \geq I_b \geq I_a$. A partir de cela, les molécules peuvent être classées en cinq catégories :

- Les molécules linéaires pour lesquelles $I_c = I_b > I_a = 0$
- Les toupies sphériques pour lesquelles $I_c = I_b = I_a$
- Les toupies symétriques aplaties ou prolates pour lesquelles $I_c = I_b > I_a$
- Les toupies symétriques allongées ou oblates pour lesquelles $I_c > I_b = I_a$
- Les toupies asymétriques pour lesquelles $I_c > I_b > I_a$

I.1.3.1 Molécules linéaires

Pour les molécules linéaires, l'énergie rotationnelle dans le cas du rotateur rigide est donnée par la relation :

$$F(J) = \frac{h}{8 \pi^2 c I_b} J(J+1) = B J(J+1) \quad \text{équation III-10}$$

avec $I = \mu r^2$: le moment d'inertie (kg.m²), r est la distance internucléaire (m)

B : la constante rotationnelle (m⁻¹)

En réalité, les molécules sont considérées comme des rotateurs non rigides car les liaisons interatomiques peuvent à la fois faire l'objet de vibrations et de rotations simultanées. L'augmentation de la rotation induit un étirement de la distance internucléaire sous l'effet de la force centrifuge et diminue donc la valeur de B . Notons également que la distance r dépend également de l'état vibrationnel. L'énergie rotationnelle pour un rotateur non rigide pour un état vibrationnel v_i s'écrit :

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad \text{équation III-11}$$

avec $B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$: la constante rotationnelle dans laquelle est prise en compte la

distorsion centrifuge. B_e est la constante rotationnelle (cm⁻¹) à la distance d'équilibre r_e

et α_i une constante rendant compte de l'interaction vibration-rotation (cm⁻¹)

D_v : une constante de distorsion centrifuge d'ordre supérieur (cm⁻¹)

Les règles de sélection pour les transitions rovibroniques sont $\Delta J = -1, 0, +1$ qui donnent respectivement les branches P, Q et R de la structure rotationnelle. Notons que les toupies sphériques ont la même expression de l'énergie rotationnelle que les molécules diatomiques ou polyatomiques linéaires si on néglige les distorsions. Ils obéissent donc aux mêmes règles de sélection rotationnelle que les molécules linéaires.

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques et polycycliques appartiennent dans la grande majorité des cas à des toupies symétriques ou asymétriques.

1.1.3.2 Rotateurs symétriques

Il existe deux types de rotateurs symétriques de type oblate ou prolata selon qu'il existe un ou deux moments d'inertie principaux. Si on se place dans le cas d'un rotateur rigide, l'énergie rotationnelle pour un état vibrationnel donné s'écrit :

- pour un rotateur de type oblate :

$$F(J, K) = B.J.(J + 1) + (C - B).K^2 \quad \text{équation III-12}$$

- pour un rotateur de type prolata :

$$F(J, K) = B.J.(J + 1) + (A - B).K^2 \quad \text{équation III-13}$$

avec A, B et C : les constantes rotationnelles (cm^{-1}) liées aux trois moments d'inertie I_a , I_b et I_c

K : un nombre quantique supplémentaire de rotation correspondant à la projection du moment angulaire sur l'axe de symétrie ($0 < K < J$)

Les règles de sélection dépendent du fait que la transition du moment dipolaire est parallèle ou perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule. Les règles de sélection sont les suivantes :

- Pour les transitions parallèles

$$\Delta K = 0 \text{ et } \Delta J = \pm 1 \text{ si } K = 0$$

$$\Delta K = 0 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1 \text{ si } K \neq 0$$

- Pour les transitions perpendiculaires:

$$\Delta K = \pm 1 \text{ et } \Delta J = 0, \pm 1$$

1.1.3.3 Rotateurs asymétriques

La plupart des molécules polyatomiques font partie de la catégorie des rotateurs asymétriques. La formulation de l'énergie rotationnelle pour une toupie asymétrique est bien

plus complexe que dans le cas des molécules linéaires ou symétriques car il n'existe pas de solutions analytiques générales. Chaque niveau rotationnel est dégénéré en $2J+1$ niveaux qui sont spécifiés par les nombres quantiques K_a et K_c représentant respectivement la projection du moment angulaire sur l'axe de symétrie si la molécule était une toupie symétrique de type prolata et oblate. Les niveaux rotationnels sont notés J_{K_a, K_c} . Le degré d'asymétrie peut être évalué par le paramètre d'asymétrie de Ray κ défini par cette relation :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad \text{équation III-14}$$

Ainsi, quand A tend vers B , κ tend vers $+1$ correspondant à la toupie symétrique oblate et quand B tend vers C , κ tend vers -1 correspondant ainsi à une toupie symétrique prolata. Pour une toupie asymétrique, les transitions rotationnelles peuvent être classées en trois types : type a, type b et type c. Les règles de sélection correspondantes sont :

- Pour les transitions de type a

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = 0, \pm 2, \dots, \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$$

- Pour les transitions de type b

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots, \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$$

- Pour les transitions de type c

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots, \Delta K_c = 0, \pm 2, \dots$$

Dans le cas de notre étude, les espèces sondées sont des rotateurs de classe différente : le benzène est rotateur symétrique alors que le naphthalène et le pyrène sont des rotateurs asymétriques proches prolata avec respectivement $\kappa = -0,68$ et $-0,41$.

1.2 Processus photophysiques

Le nombre important d'états vibrationnels et rotationnels au sein de chacun de ces états électroniques induit donc tout un ensemble de processus photophysiques sous l'effet d'une impulsion laser. Ceux-ci sont présentés schématiquement par le diagramme de

Jablonski reporté sur la Figure III.1. Les différents processus mis en jeu lors de l'étude par fluorescence induite par laser sont les suivants :

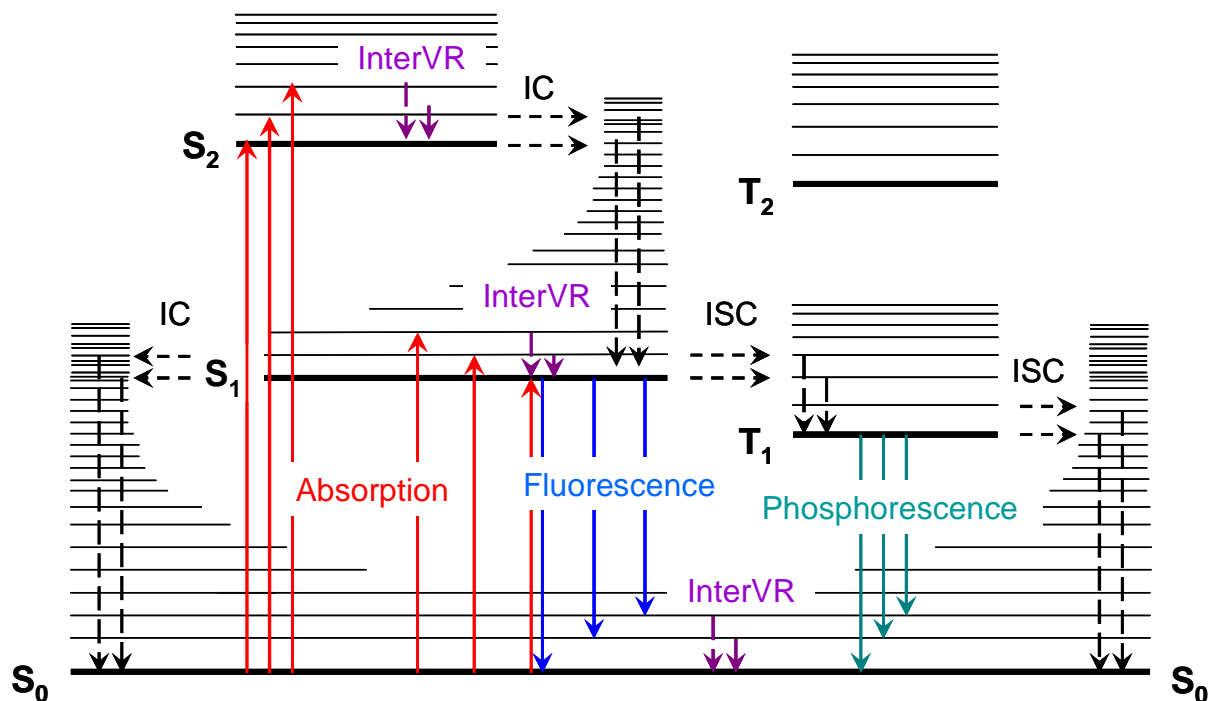


Figure III.1 : Diagramme de Jablonski représentant les processus photophysiques dans le cas d'une excitation unimoléculaire et uniphotonique (d'après [Valeur2004]), les traits pleins correspondant à des transitions radiatives et les traits discontinus à des transitions non radiatives. IC : conversion interne, ISC : croisement inter-système, InterVR : relaxation vibrationnelle intermoléculaire

I.2.1 Absorption

L'absorption correspond au passage d'une partie de la population d'un état initial vers un état excité par absorption de photons d'énergie correspondant à l'écart énergétique entre les deux niveaux soit à une longueur d'onde λ . L'absorption se caractérise par un temps très court de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s). Considérant une source de lumière incidente d'irradiance $I(\lambda, z)$ sur un axe de propagation z , la variation de l'irradiance due à l'absorption des molécules présentes le long de l'axe z peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dI(\lambda, z)}{dz} = -\sigma(\lambda, T) n_0 I(\lambda, z) \quad \text{équation III-15}$$

avec $\sigma(\lambda, T)$: la section efficace d'absorption (m^2) de l'espèce à la longueur d'onde

d'absorption λ à une température T

n_0 : la densité de molécules (molécule.m^{-3}) se trouvant dans l'état S_0

$I(\lambda, z)$: l'irradiance du rayonnement incident (W.m^{-2})

La section efficace d'absorption intègre la fraction de population de l'état S_0 à la température T , la force d'oscillateur des transitions électroniques, le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des états électroniques S_0 et S_1 selon le principe de Frank-Condon et le facteur de Hönl London qui correspond à la force de raie d'une transition rotationnelle. La proportion de population excitée par le rayonnement laser dépend de la probabilité d'absorption P_{nm} d'une transition entre l'état initial n et final m . Celle-ci dépend de deux principaux facteurs : l'amplitude du champ électrique proportionnel à l'intensité du rayonnement incident et le moment dipolaire de transition M_{nm} entre états initial et final. Ce moment dipolaire de transition correspond au recouvrement entre les fonctions d'onde moléculaires ψ_m et ψ_n des états m et n selon cette équation :

$$M_{nm} = \langle \psi_m | p | \psi_n \rangle \quad \text{équation III-16}$$

où p est l'opérateur dipolaire. Dans l'approximation de Born Oppenheimer, ces fonctions d'onde moléculaires peuvent être séparées en fonctions d'onde électroniques ϕ , fonctions d'onde nucléaires η et fonctions d'onde de spin électroniques χ :

$$\psi = \phi \eta \chi \quad \text{équation III-17}$$

Le moment dipolaire de transition peut donc se réécrire sous cette forme :

$$M_{nm} = \langle \phi_m | p | \phi_n \rangle \langle \eta_m | \eta_n \rangle \langle \chi_m | \chi_n \rangle \quad \text{équation III-18}$$

La probabilité de transition étant proportionnelle au carré du moment dipolaire de transition, on peut donc écrire :

$$P_{nm} \propto |M_{nm}|^2 = \langle \varphi_m | p | \varphi_n \rangle^2 \langle \eta_m | \eta_n \rangle^2 \langle \chi_m | \chi_n \rangle^2 \quad \text{équation III-19}$$

Ces trois facteurs vont donc déterminer l'amplitude de la transition :

- La contribution électronique $\langle \varphi_m | p | \varphi_n \rangle^2$ dépend du recouvrement spatial et de la symétrie des états électroniques.
- La contribution de Franck Condon $\langle \eta_m | \eta_n \rangle^2$ dépend du recouvrement spatial des fonctions d'onde nucléaire entre l'état initial et l'état final.
- La contribution des fonctions d'onde de spin électronique $\langle \chi_m | \chi_n \rangle^2$ qui peut prendre deux valeurs : 0 pour des transitions singulet-triplet et 1 pour des transitions de même multiplicité de spin (singulet-singulet ou triplet-triplet).

La contribution de ces trois facteurs est à l'origine des règles de sélection à savoir que les transitions sont favorisées entre états rovibroniques de même symétrie présentant un bon recouvrement spatial et de même multiplicité de spin ($\Delta S = 0$).

I.2.2 Processus non radiatifs

On considère dans la suite de ce paragraphe que l'absorption du rayonnement engendre l'excitation d'un niveau vibronique unique noté $|s\rangle$, notation quantique utilisée dans les ouvrages de spectroscopie et correspondant à un niveau radiant ayant une énergie E. Les espèces aromatiques ayant une densité de niveaux vibrationnels très importante, il peut exister d'autres niveaux vibrationnels proches, dit non radiant (notés $|l\rangle$) ayant une énergie voisine de E [Avouris1977], [Hermine1994]. En conséquence, ces niveaux vibrationnels proches donnent naissance à tout un ensemble d'interactions par couplages qui sont à la base des processus non radiatifs.

1.2.2.1 Les redistributions vibrationnelles intramoléculaires et intermoléculaires

Dans le cas où les niveaux $|s\rangle$ et $|l\rangle$ appartiennent à un même état électronique, un couplage anharmonique entre ces niveaux est à l'origine de **redistributions vibrationnelles** (Vibrational Redistribution (VR)). Dans un système isolé, à basse pression ou au sein d'un jet supersonique, l'absence de collision ne permet que des **redistributions vibrationnelles intramoléculaires** (Intramolecular Vibrational Redistribution (IntraVR)) se caractérisant par des redistributions d'énergie sur des niveaux vibrationnels proches du niveau radiant au sein d'un même état électronique. Il s'agit donc de transfert d'énergie entre niveaux vibrationnels à énergie interne moléculaire constante. Ce processus non radiatif, plus court que la fluorescence (10^{-15} à 10^{-12} s) est responsable de la nature diffuse des spectres d'émission de fluorescence. En effet, une augmentation de l'IntraVR induit un élargissement de la distribution des bandes d'émission et donc des spectres peu structurés correspondant à un quasi continuum de bande d'émission [**Hermine1994**]. En phase condensée, à forte pression ou en solution, il existe des pertes d'énergies vibrationnelles par collisions entre molécules. Il s'agit dans ce cas de **redistributions vibrationnelles intermoléculaires** (Intermolecular Vibrational Redistribution (InterVR)) caractérisant une perte d'énergie interne de la molécule et se traduisant par des relaxations non radiatives des niveaux vibrationnels de hautes énergies vers ceux de plus basses énergies.

1.2.2.2 Les conversions internes

Pour des niveaux $|s\rangle$ et $|l\rangle$ appartenant à des états électroniques différents mais de même multiplicité de spin, on parle de **conversion interne** (Internal Conversion (IC)). L'IC traduit un couplage non adiabatique dissipant l'énergie avec l'environnement sous forme de chaleur et permettant la désexcitation entre états électroniques de même spin de manière non radiative suivi en général d'une relaxation vers les plus bas niveaux vibrationnels de l'état électronique final. Ces processus de conversion interne ont des temps caractéristiques de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-10} s. Ce sont donc des processus photophysiques compétitifs à la fluorescence. L'IC est dépendant à la fois de l'écart énergétique entre les deux niveaux électroniques considérés et du recouvrement vibrationnels de Franck Condon. En règle générale, la constante de vitesse d'IC a tendance à stagner voire diminuer avec l'augmentation

de l'énergie vibrationnelle en excès du fait de la diminution du recouvrement vibrationnel (principe de Frank Condon). Cependant, lorsque l'excès d'énergie vibrationnel devient assez important, la constante de vitesse d'IC réaugmente avec l'énergie car la diminution du recouvrement est compensée par une augmentation de la densité d'états vibrationnels [Hermine1994].

1.2.2.3 Les croisements inter-systèmes

Il existe également des couplages spin-orbite possibles entre niveaux $|s\rangle$ et $|l\rangle$ appartenant à des états électroniques différents de spin singulet et triplet. On parle ici de **croisements inter-systèmes** (InterSystem Crossing (ISC)). Le passage entre états électroniques de spin différents est en principe interdit mais le couplage spin-orbite qui correspond au couplage entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin peut être suffisamment important pour le rendre possible. Le processus d'ISC correspond donc à une relaxation non radiative entre deux états électroniques de spin différent dans lequel s'ensuit généralement une désexcitation vers les plus bas niveaux vibrationnels de l'état électronique final. L'ISC a des temps caractéristiques compris entre 10^{-11} et 10^{-8} s ce qui en fait un deuxième processus non radiatif compétitif de la fluorescence [Hermine1994], [Valeur2004]. C'est d'ailleurs ce processus qui favorise l'émission de phosphorescence lorsque celui-ci est suffisamment important.

1.2.2.4 Processus collisionnels

En phase gaz, les espèces aromatiques entrent en collisions avec d'autres molécules provenant du mélange gazeux. Dans le cas d'une flamme, les principaux partenaires de collisions peuvent être d'autres espèces aromatiques, des espèces aliphatiques, de l'azote, des oxydes d'azote ou encore de l'oxygène. On définit généralement deux types de collisions. Dans le premier cas, l'espèce aromatique collisionne avec une ou des molécules dites neutres n'engendrant pas la formation de complexes. Ceci est par exemple le cas de N_2 , de H_2O et des espèces aliphatiques [Melton1984b]. Ce type de collision est à l'origine du phénomène de thermalisation au cours duquel les énergies vibrationnelles et rotationnelles en excès se dissipent sous forme de chaleur et d'énergie cinétique jusqu'à atteindre un équilibre

thermodynamique. La deuxième possibilité est que ces collisions entraînent la formation de complexes entre la molécule aromatique est le partenaire de collision. On parle alors dans ce cas de **quenching**. Selon [Birks1970], des collisions successives entre espèces aromatiques peuvent mener à la formation de dimères et de polymères (dans le cas de combinaisons de molécules identiques) ou à la formation d'exciplexes (dans le cas d'association de molécules aromatiques différentes) dont les propriétés photophysiques changent dans les deux cas. D'autres espèces sont susceptibles de former des complexes avec les espèces aromatiques par collision. C'est notamment le cas de l'oxygène moléculaire qui est un partenaire de collision privilégié des espèces aromatiques. Notons que l'oxygène n'est pas la seule espèce ayant des affinités avec les espèces aromatiques. A titre d'exemple, [Birks1970] indique que NO est également susceptible d'être un partenaire de collision efficace des espèces aromatiques.

La très grande propension de l'oxygène à former des complexes avec les espèces aromatiques par collision est appelé communément le quenching avec l'oxygène. Le quenching des espèces aromatiques avec l'oxygène est très favorisé car celui-ci facilite le passage des espèces aromatiques d'un état singulet excités ($^1M^*$) vers un état triplet (3M). Sachant que l'état fondamental de l'oxygène est un état triplet, le quenching des espèces aromatiques avec l'oxygène peut être décrit par deux réactions de transfert d'énergie [Birks1970] :



Les collisions entre les espèces aromatiques et l'oxygène forment des exciplexes de durée de vie très courte facilitant les transferts d'énergie entre états singulets et triplets. Ceci peut donc s'apparenter à des croisements inter-systèmes favorisés par collisions. Cette affinité des espèces aromatiques au quenching de l'oxygène provient des écarts énergétiques proches entre les états électroniques de l'oxygène et ceux des états singulets et triplets des molécules aromatiques. En effet, les gaps d'énergie entre le niveau fondamental triplet $^3\Sigma_{g^-}$ de l'oxygène et ses deux premiers états excités singulets $^1\Delta_{g^-}$ et $^1\Sigma_{g^+}$ sont respectivement de 7882 cm^{-1} et 13121 cm^{-1} [Herzberg1950], alors que les écarts énergétiques entre états S_1 et T_1

du benzène, du naphthalène et du pyrène par exemple sont respectivement de 8770 cm^{-1} [Nijegorodov1997], 10620 cm^{-1} [Crepin2001] et 10000 cm^{-1} [Ham1956]. Le quenching des espèces aromatiques avec l'oxygène est un processus collisionnel qui affecte la fluorescence des espèces aromatiques et donc potentiellement leur détection dans les flammes où l'oxygène est présent en grande quantité et variable en fonction de la position dans la flamme.

I.2.3 Processus radiatifs

I.2.3.1 La fluorescence

La fluorescence correspond à l'émission spontanée de photons par relaxation des molécules depuis des états excités singulets vers l'état fondamental ayant même multiplicité de spin. Le temps de passage entre les deux états est très rapide, de l'ordre de l'absorption soit 10^{-15} s. Cependant, les espèces ayant absorbé le rayonnement restent dans le niveau excité pendant une certaine durée avant d'émettre de la fluorescence. Ce temps de vie radiatif τ_{rad} est plus ou moins variable selon le type de molécule mais également selon le type de transition. En effet, ce processus radiatif est lié au coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{mn} qui reflète la probabilité de transition de l'espèce entre deux états m et n. le temps de vie radiatif correspond à l'inverse du coefficient d'Einstein d'émission spontanée selon la relation :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A_{mn}} \quad \text{équation III-20}$$

avec τ_{rad} : le temps de vie radiatif de l'espèce pour une transition donnée (s)

A_{mn} : le coefficient d'Einstein d'émission spontanée pour une transition donnée entre un état m et un état n (s^{-1})

La probabilité d'émission de fluorescence est soumise aux mêmes règles de sélection que pour l'absorption à savoir que celle-ci est favorisée par un bon recouvrement des fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles (conservation de la symétrie), un facteur de Hönl London important ainsi que la conservation du spin. Ainsi, les transitions pour lesquelles les coefficients d'Einstein d'émission spontanée sont importants conduisent à des

temps de vie très courts. Par exemple, l'excitation du benzène à 260 nm conduit à l'émission de fluorescence avec un temps de vie radiatif relativement long d'environ 414 ns car interdite par symétrie alors que pour l'anthracène, l'excitation à 375 nm conduit à une émission de fluorescence plus courte, d'environ 14 ns car cette transition est totalement vibroniquement autorisée [Birks1970].

1.2.3.2 La phosphorescence

La phosphorescence correspond à l'émission radiative par relaxation des molécules depuis des états excités triplet vers l'état fondamental singulet. Ce type de transition radiatif, normalement interdite par les règles de sélection à cause du changement de spin électronique, est une émission moins intense que la fluorescence. Néanmoins, ce phénomène peut être favorisé dans le cas d'un fort couplage spin-orbite ou lorsque les écarts énergétiques entre états électroniques singulets et triplets sont faibles, favorisant le processus de croisement inter-système. La phosphorescence se caractérise par des temps de relaxation beaucoup plus long que la fluorescence, typiquement entre 10^{-6} et 1 s.

1.2.4 Caractéristiques spectrales d'excitation et d'émission radiative

Les transitions électroniques des espèces aromatiques se situent dans la gamme spectrale correspondant au domaine du proche UV et du visible. La spectroscopie des espèces aromatiques a ceci de particulier que la grande majorité de celles-ci respectent la **règle de Kasha** à savoir que l'émission de fluorescence a lieu depuis les plus bas niveaux rovibrationnels du premier état excités singulet S_1 vers les états rovibroniques du niveau fondamental S_0 quel que soit l'état excité initialement par rayonnement. Cette règle de Kasha traduit le fait que les processus photophysiques non radiatifs tels que l'InterVR, l'IC et l'ISC sont plus rapides que les processus photoniques tels que la fluorescence et la phosphorescence et provoque donc un dépeuplement des hauts niveaux rovibrationnels de S_1 au profit des plus bas niveaux de ce même niveau électronique. En conséquence, le spectre de fluorescence des espèces aromatiques représente une image symétrique du spectre d'absorption comme présentée sur la Figure III.2. Il existe cependant quelques espèces faisant exception à la règle de Kasha comme l'azulène [Beer1955] ou le pyrène [Geldof1969]. Notons que l'écart entre

le maximum d'absorption et le maximum d'émission de fluorescence est appelé **déplacement de Stokes**. L'émission de phosphorescence respecte également cette même règle, l'émission de phosphorescence ayant lieu depuis le niveau T_1 vers le niveau S_0 . Celle-ci est alors décalée spectralement vers de plus hautes longueurs d'onde par rapport au spectre d'émission de fluorescence (cf. Figure III.2) car les écarts énergétiques entre les niveaux électroniques T_1 et S_0 sont plus faibles qu'entre S_1 et S_0 .

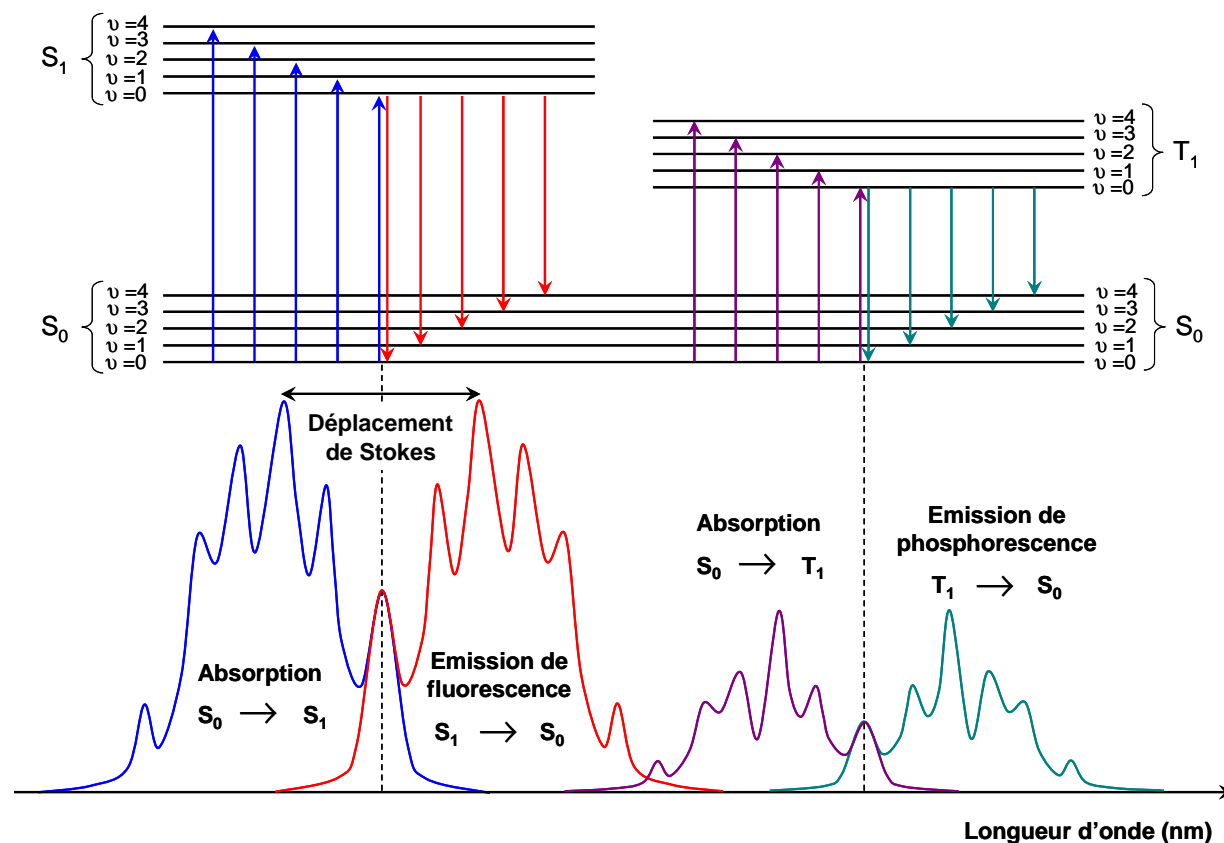


Figure III.2 : Position relative des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence

La gamme spectrale des transitions électroniques des espèces aromatiques se situe dans le domaine de l'UV-visible, typiquement entre 250 et 700 nm. L'émission de fluorescence dans cette gamme provient du fait que ces espèces possèdent des électrons délocalisés par recouvrement des orbitales atomiques p de chaque atome de carbone hybridé sp^2 constituant les cycles benzéniques. Cet effet de conjugaison d'orbitales atomiques par recouvrement crée ainsi un système d'électrons délocalisés sur le cycle dans des orbitales moléculaires de type π . C'est d'ailleurs cet effet de recouvrement d'orbitales atomiques qui rend les espèces aromatiques relativement stables avec une énergie de cohésion augmentant

avec le nombre de cycles. Comme indiqué sur la Figure III.3, les espèces aromatiques absorbent et émettent donc un rayonnement de photons par transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ à savoir entre orbitales moléculaires π liantes (correspondant au premier état fondamental singulet S_0) et orbitales moléculaires π^* anti liantes (correspondant aux premiers états singulets excités S_1 ou S_2). Le recouvrement des orbitales atomiques p augmentant avec le nombre d'atomes de carbone hybridés sp^2 c'est à dire avec le nombre de cycles aromatiques, le nombre d'orbitales moléculaires de type π augmente lui aussi induisant donc des écarts énergétiques entre états électroniques de plus en plus faibles sous l'effet de cette conjugaison. En conséquence, les transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \leftrightarrow S_i$ avec $i = 1, 2, \dots$) présentent des écarts énergétiques de plus en plus faibles au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente (cf. Figure III.3). C'est ce phénomène qui explique que la gamme spectrale d'absorption et d'émission de fluorescence se décalent vers les plus hautes longueurs d'onde quand le nombre de cycles aromatiques des molécules augmente.

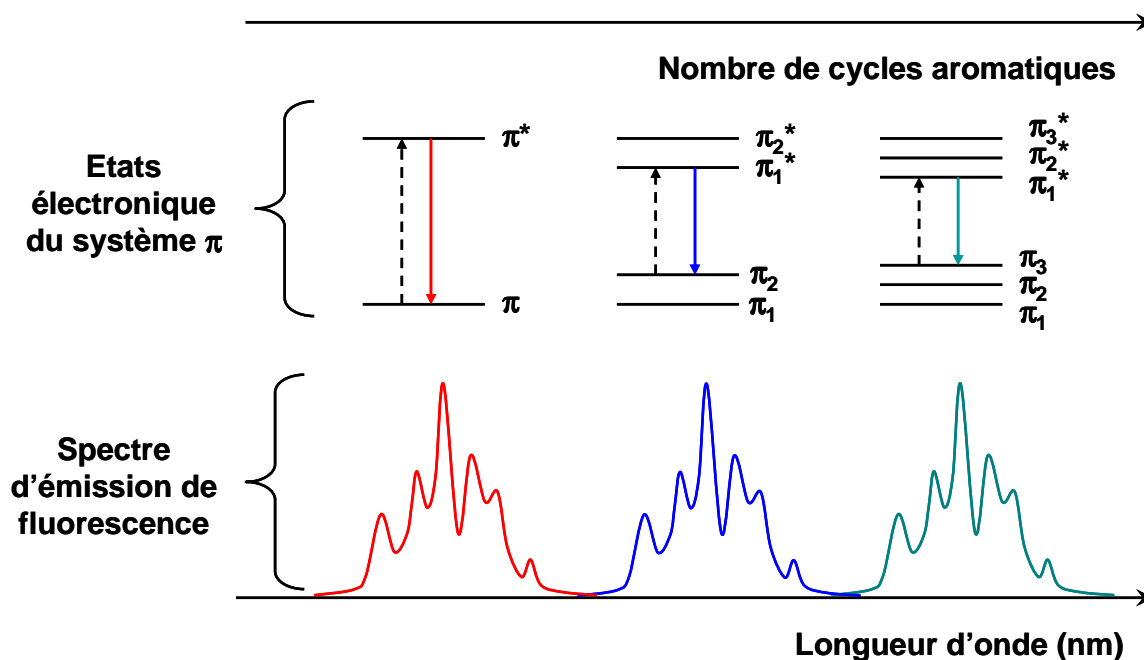


Figure III.3 : Influence de l'effet de conjugaison sur la spectroscopie de fluorescence des espèces aromatiques

1.3 Cinétique du processus de fluorescence

I.3.1 Expression du temps de vie radiatif et effectif

Comme toutes les méthodes de spectroscopie laser, la fluorescence induite par laser est basée sur l'interaction rayonnement/matière. Le processus de fluorescence est constitué de 2 étapes. Dans un premier temps, la molécule absorbe un photon qui la conduit dans un état rovibronique excité. Puis, la molécule se relaxe vers son état initial par des processus photophysiques non radiatifs et radiatifs ($N^* \rightarrow N + h \nu$). La cinétique de dépeuplement de l'état rovibronique excité après la phase de pompage laser s'écrit ainsi :

$$\frac{dN^*}{dt} = - (k_r + k_{nr} + k_{coll})N^* \quad \text{équation III-21}$$

avec N^* : la densité de population de l'état rovibronique excité (molécule.m^{-3})

k_r : le taux de relaxation par des processus photophysiques radiatifs (s^{-1})

k_{nr} : le taux de relaxation par des processus photophysiques non radiatifs (s^{-1})

k_{coll} : le taux de relaxation par quenching (s^{-1})

Le taux de relaxation par des processus radiatifs regroupe le taux de relaxation par fluorescence k_{fluor} (s^{-1}) et par phosphorescence k_{phos} (s^{-1}):

$$k_r = k_{fluor} + k_{phos} \quad \text{équation III-22}$$

Le taux de relaxation par processus non radiatifs englobe toutes les contributions non radiatives exceptées le quenching :

$$k_{nr} = k_{VR} + k_{IC} + k_{ISC} + k_I + k_P \quad \text{équation III-23}$$

avec k_{VR} : le taux de relaxation par redistribution vibrationnelle (s^{-1})

k_{IC} : le taux de relaxation par conversion interne (s^{-1})

k_{ISC} : le taux de relaxation par croisement inter-système (s^{-1})

k_I : le taux d'ionisation (s^{-1})

k_p : le taux de prédissociation (s^{-1})

Nous considérons dans la suite de ce développement que les taux d'ionisation et de prédissociation sont négligeables (k_i et $k_p = 0$). Le taux de quenching correspond à la contribution au quenching de chaque espèce i présente dans le mélange gazeux, fonction du taux de quenching de chaque partenaire de collision au prorata de leur concentration :

$$k_{\text{coll}} = \sum_{i=1}^n \tilde{k}_{\text{coll},i} N_{\text{coll},i} \quad \text{équation III-24}$$

avec $\tilde{k}_{\text{coll},i}$: le taux de quenching de chaque partenaire de collision ($m^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot s^{-1}$)

$N_{\text{coll},i}$: la densité moléculaire du partenaire de collision ($\text{molécule} \cdot m^{-3}$)

Ainsi, nous pouvons écrire la variation de population de l'état excité à chaque instant t après l'impulsion laser sous cette forme :

$$N^*(t) = N^*(t_0) \exp(-(k_r + k_{nr} + k_{\text{coll}})t) = N^*(t_0) \exp(-t/\tau_{\text{eff}}) \quad \text{équation III-25}$$

où τ_{eff} (s) représente le temps de vie effectif d'émission de fluorescence prenant en compte toutes les contributions des autres processus photophysiques. Le temps t_0 définit l'origine des temps situé juste à la fin de l'impulsion laser. Le lien entre la population de l'état excité à t_0 ($N^*(t_0)$) et la population initiale N_0 de l'état pompé par le laser nécessite de modéliser la cinétique de pompage se produisant lors de l'interaction laser/molécule. Dans le cas de molécules polyatomique de type HAP, le couplage entre le niveau initial et excité est retardé par l'existence de transferts non radiatif importants (IC, ISC, VR ...) présentés précédemment. Considérant que la cinétique de peuplement de l'état excité s'écrit ainsi :

$$\frac{dN^*}{dt} = k_{\text{abs}}(\lambda) N U_\lambda \quad \text{équation III-26}$$

avec $k_{\text{abs}}(\lambda)$: le taux d'absorption de l'espèce de l'espèce à la longueur d'onde d'excitation λ ($m^2 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$)

N : la densité de population de l'état rovibronique initial ($\text{molécule} \cdot m^{-3}$)

U_λ : la densité d'énergie à la longueur d'onde d'excitation λ ($J.m^{-2}$)

et que la cinétique de dépeuplement obéit à la relation définie dans l'équation III.21, une solution simplifiée du transfert de population pendant le couplage laser peut être obtenue en s'inspirant des travaux de [Birks1970] et [Koban2005] qui considèrent qu'un état stationnaire est rapidement atteint ($dN^*/dt = 0$). Il s'agit dans ce cas du régime de fluorescence linéaire en énergie où la population stationnaire excitée est définie par la relation :

$$N^*(t_0) = N_0 \frac{k_{abs}(\lambda)}{k_r + k_{nr} + k_{coll}} U_\lambda \quad \text{équation III-27}$$

Ainsi, la décroissance de la population de l'état excité après l'impulsion laser s'écrit :

$$N^*(t) = N_0 \frac{k_{abs}(\lambda)}{k_r + k_{nr} + k_{coll}} U_\lambda \exp(-t/\tau_{eff}) \quad \text{équation III-28}$$

I.3.2 Expression du signal de fluorescence

Le signal de fluorescence collecté est proportionnel au flux de photons de fluorescence provenant de la relaxation entre les deux niveaux d'énergie considérés :

$$\Phi_{fluo}(\lambda, t) = G \iiint_V \frac{k_{fluo}}{4\pi} \Omega N^*(t) dV \quad \text{équation III-29}$$

avec $\Phi_{fluo}(t)$: le flux de photons de fluorescence ($photon.m^3.s^{-1}$)

G : le gain optique lié à la collection du signal de fluorescence

V : le volume de collection de la fluorescence (m^3)

$\Omega/4\pi$: l'angle solide de collection de la fluorescence

Considérant une densité de population de l'état excité constant sur le volume de mesure, on peut écrire :

$$\Phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G \Omega V}{4\pi} k_{\text{fluo}} N^*(t) \quad \text{équation III-30}$$

Connaissant l'expression de la population de l'état excité à l'instant t (cf. équations III-28), on peut alors réécrire l'expression du flux de photons de fluorescence recueilli après l'impulsion laser sous la forme :

$$\Phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} \frac{k_{\text{fluo}}}{k_r + k_{nr} + k_{\text{coll}}} k_{\text{abs}}(\lambda) U_\lambda N_0 \exp(-(t/\tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation III-31}$$

La population totale de l'espèce est directement liée à N_0 suivant le facteur de Boltzmann qui tient compte de la répartition de population sur chaque niveau rovibronique :

$$f_b(\lambda, T) = \frac{N_0}{N_{\text{totale}}} = \frac{g_{n,0} g_{e,0} g_{v,0} (2J_0 + 1) \exp\left(-\frac{T(n_0)}{k_b T_{\text{elec}}} - \frac{G(v_0)}{k_b T_{\text{vib}}} - \frac{F(J_0)}{k_b T_{\text{rot}}}\right)}{\alpha_s \sum_{e,v,J} g_e g_v (2J + 1) \exp\left(-\frac{T(n)}{k_b T_{\text{elec}}} - \frac{G(v)}{k_b T_{\text{vib}}} - \frac{F(J)}{k_b T_{\text{rot}}}\right)} \quad \text{équation III-32}$$

avec g_n : la dégénérescence nucléaire

g_e : la dégénérescence du niveau électronique

g_v : la dégénérescence du niveau vibrationnel

$(2J+1)$: la dégénérescence du niveau rotationnel

T_{elec} : la température électronique (K)

T_{vib} : la température vibrationnelle (K)

T_{rot} : la température rotationnelle (K)

α_s : le facteur de symétrie de la molécule. $\alpha_s = 1$ ou 2 selon que les molécules sont de type homonucléaire ou hétéronucléaire

Ainsi :

$$N_0 = f_b(\lambda, T) \cdot N_{\text{total}} \quad \text{équation III-33}$$

On en déduit donc que le flux de photons de fluorescence s'écrit de la manière suivante :

$$\Phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G \Omega V}{4\pi} U_\lambda \frac{k_{\text{fluo}}}{k_r + k_{nr} + k_{\text{coll}}} k_{\text{abs}}(\lambda) f_b(\lambda, T) N_{\text{total}} \exp(-(t/\tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation III-34}$$

Le terme $k_{\text{fluo}}/k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{coll}}$ correspond au rendement quantique de fluorescence $\phi(\lambda, T)$ qui détermine l'efficacité de la fluorescence par rapport aux autres processus photophysiques. Celui-ci est une grandeur sans dimension prenant des valeurs comprises entre 0 et 1 selon la contribution de chaque type de relaxation. Il dépend donc lui aussi de la longueur d'onde d'excitation et de la température. A partir du taux d'absorption et du facteur de Boltzmann, on peut introduire la section efficace d'absorption de l'espèce $\sigma(\lambda, T)$ pour une longueur d'onde et une température considérée :

$$\sigma(\lambda, T) = \frac{h}{\lambda} k_{\text{abs}}(\lambda) f_b(\lambda, T) g(\lambda) \quad \text{équation III-35}$$

avec $\sigma(\lambda, T)$: la section efficace d'absorption de l'espèce (m^2)

$g(\lambda)$: la fonction de recouvrement entre la raie laser et l'absorbant (m)

Le gain optique de collection et la fonction de recouvrement de la raie laser par rapport à l'absorbant peut être incorporé dans le terme $G(\lambda) = G/g(\lambda)$ défini comme étant l'efficacité de collection du signal de fluorescence pour la transition donnée. En définitif, le flux de photons de fluorescence après l'impulsion laser s'écrit donc :

$$\phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G(\lambda) \Omega V U_\lambda \lambda}{4\pi h} \phi(\lambda, T) \sigma(\lambda, T) N_{\text{total}} \exp(-(t/\tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation III-36}$$

Le signal de fluorescence décroît de manière exponentielle avec un temps caractéristique du temps de vie effectif de fluorescence τ_{eff} qui rend compte des différents processus photophysiques mis en jeu pendant et après l'impulsion laser. Ce temps de vie effectif de fluorescence représente un paramètre important puisque celui-ci tient compte à la fois du type de transition excitée, de la pression, de la température et de l'environnement gazeux de l'espèce sondée par fluorescence. Concernant l'intensité du signal de fluorescence, on peut noter que celui-ci dépend également de plusieurs facteurs :

- Les conditions expérimentales liées à l'excitation laser ($\lambda, U_\lambda, \dots$)
- Les conditions expérimentales liées à la collection du signal de fluorescence ($G(\lambda), V, \Omega$)

- Les propriétés spectroscopiques de l'espèce pour une transition donnée ($\phi(\lambda, T)$, $g(\lambda)$, $f_b(\lambda, T)$)

Ainsi, de la même manière que pour la durée de relaxation effective de la fluorescence, l'intensité du signal de fluorescence sera affectée par le type de transition excitée et par l'environnement dans lequel évolue l'espèce sondée à savoir, la pression, la température et la composition du mélange gazeux.

I.3.3 Quantification du signal de fluorescence

La fluorescence induite par laser est une méthode qui ne permet pas en général d'accéder à des concentrations absolues d'espèces de manière directe. Ceci est lié à la dépendance de la fluorescence à un certain nombre de paramètres énoncés précédemment dans l'équation III-36 (G, V, Ω, \dots) difficiles à estimer. C'est pourquoi, les signaux de fluorescence mesurés sont généralement calibrés soit au moyen d'une autre technique de mesure (absorption, CRDS, ...) soit comme nous l'avons effectué dans cette étude par comparaison avec des signaux LIF provenant de quantités connues de l'espèce à doser. Les méthodes de calibrage utilisées pour la quantification des espèces étudiées au cours de ce travail sont présentées dans le chapitre suivant.

II Application de la technique de fluorescence induite par laser en jet froid

L'idée de cette technique de mesure vient de la volonté de développer une technique de mesure sélective et quantitative de HAP dans une flamme riche. Nous avons opté pour l'utilisation de la technique de fluorescence induite par laser car celle-ci est particulièrement adaptée et sensible à la mesure d'espèces aromatiques, ces composés possédant des propriétés spectroscopiques intéressantes. La principale difficulté de mesure des HAP provient de la forte dépendance du signal de fluorescence aux différents paramètres expérimentaux tels que la température, la pression et la composition des gaz. En effet, nous avons vu au cours du chapitre II que l'utilisation des techniques lasers est fortement compromise par les structures spectrales large bande et peu résolues des HAP obtenus en mesure que ce soit par mesure ex situ ou in situ. Il a donc fallu trouver une méthode permettant un fort abaissement de

température de manière à obtenir une sélectivité dans la mesure. De nombreuses études disponibles dans la littérature font état de l'utilisation d'un jet supersonique pour la caractérisation spectroscopique d'espèces moléculaires [Behlen1981a], [Greenblatt1987], [Cheatham1996], [Ramathan2006] ou encore pour la caractérisation d'espèces aromatiques présentes dans le milieu interstellaire [Hermine1994], [Clairemidi2004]. Dans ce dernier cas, le jet supersonique est utilisé car il présente des caractéristiques de température et de pression proches de celles rencontrées dans le milieu interstellaire. L'utilisation d'un jet supersonique s'avère donc être une solution adéquate pour satisfaire le besoin de diminution de la température des espèces avant leur mesure par fluorescence. L'avantage de l'utilisation d'un jet supersonique est très bien illustré sur la Figure III.4 qui compare les spectres d'excitation de fluorescence de NO_2 à température ambiante et au sein d'un jet supersonique [Smalley1977]. Cette figure met bien en évidence l'avantage de l'utilisation d'un jet supersonique. Celui-ci permet un fort abaissement de température qui permet d'obtenir des spectres ayant pour particularité d'être fins et bien structurés, caractéristiques de la molécule étudiée.

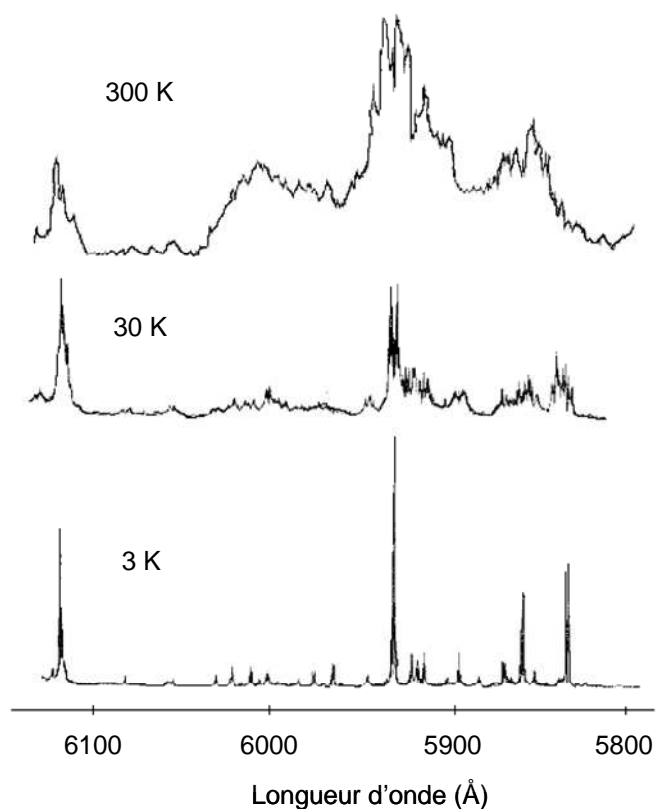


Figure III.4 : Comparaison des spectres d'excitation de fluorescence de NO_2 à température ambiante (en haut), de NO_2 pur dans un jet supersonique (au milieu) et de NO_2 dilué dans le d'argon au sein d'un jet supersonique (en bas) [Smalley1977]

Nous avons donc choisi d'adapter ce type de mesure par jet supersonique pour l'étude d'espèces aromatiques. Notre dispositif expérimental se base donc sur l'extraction des espèces provenant d'une flamme de méthane à basse pression par le biais d'une microsonde. Les espèces prélevées sont ensuite envoyées par le biais d'une ligne de transfert vers une chambre d'analyse dans laquelle est généré le jet supersonique. Les espèces y sont à des températures de l'ordre de la centaine de Kelvin et sont ensuite analysées par fluorescence induite par laser. Dans ces conditions les spectres des espèces obtenus sont fins et structurés permettant ainsi leur détection sélective.

II.1 Principe du jet supersonique

Une expansion supersonique est définie comme étant une détente brutale d'un gaz par passage entre deux zones présentant un rapport de pression supérieur ou égal à 2. Cette brusque détente a pour conséquence d'expulser les molécules du mélange gazeux à des vitesses supérieures à la vitesse du son d'où le terme d'expansion supersonique. Un jet supersonique est donc caractérisé par une grandeur sans dimension appelé **nombre de Mach** M qui correspond au rapport de la vitesse locale d'écoulement des gaz v_g sur la vitesse locale de propagation du son v_s :

$$M = \frac{v_g}{v_s} \qquad \text{équation III-37}$$

Les propriétés physiques de l'expansion des gaz au sein d'un jet supersonique dépendent de nombreux facteurs liés notamment aux caractéristiques du mélange gazeux (nature des molécules, densité de molécules, pression, température, ...) ainsi qu'aux conditions expérimentales dans lesquelles est réalisée l'expansion (dimension de la chambre, diamètre de l'orifice,...). Une détente supersonique est obtenue par détente des gaz initialement à l'équilibre thermodynamique à P_0 et T_0 à travers un orifice vers une enceinte dans laquelle est générée une pression P_1 plus faible, d'au moins un facteur 2 par rapport à la pression initiale P_0 . Le jet supersonique, dont la structure est schématisée sur la Figure III.5, est créé lors du brutal rétrécissement de la section de la buse au passage des gaz dans l'orifice. A ce niveau, les gaz subissent un nombre important de collisions à fréquence très élevée,

ayant pour conséquence de réduire la distribution de vitesse dans la direction perpendiculaire à la détente. En sortie de l'orifice, la détente des gaz provoque une accélération progressive des molécules à des vitesses supérieures à la vitesse du son ainsi qu'un abaissement de la température (par conversion de l'énergie thermique sous forme d'énergie cinétique dirigée par collision) et de la densité moléculaire du gaz. Au sein de cette expansion supersonique se situe la "zone de silence" appelée également zone de gel. Elle correspond à une zone sans collisions où les molécules du jet se déplacent de manière unidirectionnelle, parallèle à l'axe du jet.

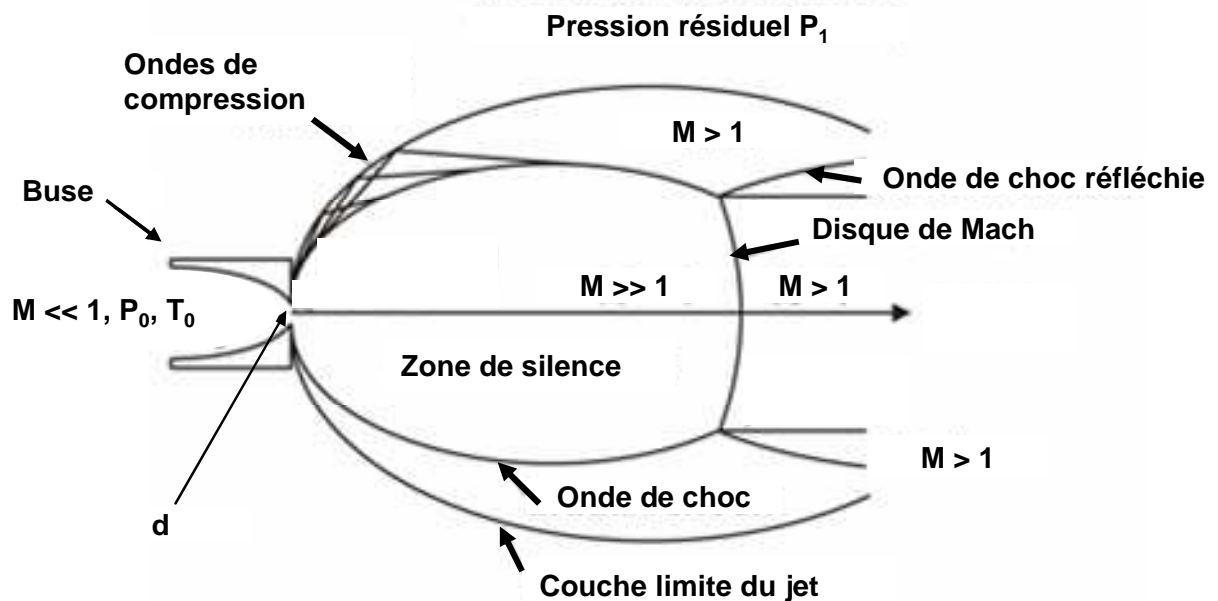


Figure III.5 : Structure d'un jet supersonique

Du fait de la présence de molécules résiduelles dans la chambre, les molécules du jet soumises à des vitesses bien supérieures à la vitesse d'écoulement des molécules du gaz résiduel (écoulement dû à l'aspiration du système de pompage), celles-ci entrent en collisions avec les molécules du jet supersonique. Ceci entraîne une décélération brutale des molécules dans l'expansion se traduisant par une rapide augmentation de la pression et de la température. Il s'agit donc d'une onde de choc qui met fin à la zone de silence. Dans le cas où le vecteur de vitesse du gaz est normal au front du choc, on parle alors d'onde de choc normale appelée également **disque de Mach** (voir Figure III.5). La position du disque de Mach le long de l'axe du jet x_m peut être évaluée à partir des conditions de pression initiale et dans la chambre selon la relation donnée par [Campargue1984] :

$$x_m = \frac{2}{3} d_0 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{équation III-38}$$

Concernant notre dispositif, la pression initiale P_0 a été fixée pour l'ensemble des mesure à 10 Torr (1,33 kPa), la pression résiduelle dans la chambre est quant à elle aux alentours de $4 \cdot 10^{-3}$ Torr (0,53 Pa). A partir de ces conditions de pression, nous pouvons estimer la position du disque de Mach aux alentours de 33 mm. Les caractéristiques du jet dans la chambre dépendent de la nature de l'écoulement des gaz au niveau de l'orifice de la buse définie par le nombre de Knudsen Kn_0 . C'est une grandeur dépendante du libre parcours moyen des molécules du gaz dans la buse τ_0 et du diamètre de l'orifice en sortie de buse d_0 :

$$Kn_0 = \frac{\tau_0}{d_0} \quad \text{équation III-39}$$

Pour générer un jet supersonique, il est nécessaire de s'assurer que le régime d'écoulement est laminaire à savoir que l'écoulement est limité par les collisions entre les molécules du gaz et non par collisions entre les molécules et les parois de l'orifice. Ce régime d'écoulement est donc atteint lorsque le libre parcours moyen des molécules est bien inférieur au diamètre de l'orifice, typiquement pour des valeurs de $Kn_0 < 10^{-2}$. Pour satisfaire ce critère, il faut donc choisir un diamètre d'orifice assurant la détente adapté aux conditions initiales de pression, de température et du type de gaz. Dans le cadre de ce travail, nous avons estimée le nombre de Knudsen relatif au type d'écoulement au passage de l'orifice. L'échantillonnage des espèces prélevées a été effectué à une pression initiale $P_0 = 10$ Torr, à une température de $T_0 = 430$ K avec un diamètre d'orifice $d_0 = 1$ mm. Connaissant les conditions initiales, il est possible de déterminer le libre parcours moyen des molécules dans la source de gaz par la relation :

$$\tau_0 = \frac{1}{\rho_0 \sigma_0 \sqrt{2}} \quad \text{équation III-40}$$

avec τ_0 : le libre parcours moyen des molécules dans la source de gaz (m)

ρ_0 : la densité de molécules de la source de gaz (molécules/m³)

σ_0 : la section efficace de collision des molécules (m²)

La densité de molécules se calcule en assimilant le flux de gaz à un mélange de gaz parfait :

$$P_0 = \rho_0 k_b T_0 \quad \text{équation III-41}$$

Dans le cadre de ce travail, nous estimons donc une densité moléculaire aux alentours de $2,25 \cdot 10^{23}$ molécules/m³. La section efficace de collision peut être calculée connaissant le type de molécule qui constitue le gaz par la relation :

$$\sigma_0 = \pi d_{\text{coll}}^2 \quad \text{équation III-42}$$

où d_{coll} est le diamètre de collision de la molécule. Ce paramètre dépend de la nature du gaz considérée. Dans ce travail, la nature complexe des gaz prélevés ne permet pas d'avoir une valeur moyenne de diamètre de collision. Au regard de la nature complexe du mélange de gaz prélevés dans la flamme, nous avons choisi dans la suite de ce paragraphe de caractériser notre jet supersonique en assimilant de façon très approximative notre mélange de gaz à un flux de gaz uniquement composé d'azote. Connaissant la valeur du diamètre de collision de l'azote issu du Handbook of Chemistry and Physics [Lide2001] et sachant que le diamètre d'ouverture de l'orifice est de 1 mm dans le cadre de nos expériences, nous pouvons en déduire que le nombre de Knudsen Kn_0 vaut environ $7,3 \cdot 10^{-3}$ dans nos conditions. Ainsi nous avons pu déterminer que notre écoulement semble bien laminaire en sortie de l'orifice de la buse.

La théorie relative à la caractérisation de l'évolution d'une expansion supersonique est décrite classiquement par le modèle du gel soudain ou "Sudden freeze" considérant deux régimes d'écoulement successif selon la distance le long de l'axe du jet : le régime hydrodynamique et le régime moléculaire.

II.2 Le régime hydrodynamique

Le régime hydrodynamique débute en sortie de l'orifice de la buse où la fréquence des collisions entre molécules du jet est suffisante pour assurer la thermalisation du jet qui voit

ainsi sa température, sa pression et sa densité de molécule diminuer au cours de l'expansion. L'écoulement supersonique s'apparente dans ce cas à une détente isentropique et peut être décrite par les équations thermodynamiques relative à ce type de détente. Il est donc possible à partir de ces équations de décrire l'évolution de pression, de température et de densité de molécules dans le jet en fonction de la distance x le long de l'axe du jet. En supposant qu'il n'y ait pas d'échange de chaleur avec les parois de la buse, on peut écrire l'équation de conservation de l'énergie suivante :

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P_0}{\rho_0} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{\rho} + \frac{v_g^2}{2} \quad \text{équation III-43}$$

où P_0 et ρ_0 désigne la pression et la densité au niveau de la buse, P et ρ représente les mêmes grandeurs dans la détente définies localement en chaque point de l'axe du jet. γ désigne le coefficient isentropique défini par le rapport $\gamma = C_p/C_v$, C_p et C_v étant les capacités thermiques massiques isobare et isochore ($J.kg^{-1}.K^{-1}$). La vitesse du son v_s dans un gaz parfait est définie par cette équation :

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} \quad \text{équation III-44}$$

Connaissant l'expression de la vitesse locale du son (équation III-44) et l'expression du nombre de Mach (équation III-37), on peut réécrire l'équation de conservation de l'énergie sous cette forme :

$$\frac{v_s^2}{v_{s,0}^2} = \frac{2}{2 + (\gamma-1)M^2} \quad \text{équation III-45}$$

Où $v_{s,0}$ représente la vitesse du son au niveau de la buse. En réutilisant la loi de vitesse du son d'un gaz parfait et en considérant que pour un gaz parfait $v_s = \sqrt{\gamma k_b T}/m$, on peut alors écrire l'évolution de température en fonction du nombre de Mach :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{2}{2 + (\gamma - 1)M^2} \quad \text{équation III-46}$$

Considérant les relations qui régissent une détente isentropique $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$, $PV^\gamma = \text{cste}$ et $\rho = P/RT$, on peut donc en déduire que [Shapiro1953] :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{2}{2 + (\gamma - 1)M^2} \quad \text{équation III-47}$$

Le nombre de Mach permet de caractériser le type de jet généré, si $M > 1$, le jet est dit supersonique. Pour $1 < M < 4$, l'évolution du nombre de Mach le long de l'axe du jet s'exprime sous la forme d'un polynôme de degrés 3 [Stearns1979] :

$$M = a_0 + a_1\left(\frac{x}{d_0}\right) + a_2\left(\frac{x}{d_0}\right)^2 + a_3\left(\frac{x}{d_0}\right)^3 \quad \text{équation III-48}$$

Les coefficients a_0 , a_1 , a_2 et a_3 sont fonction à la fois du type de gaz (γ) et de la valeur de x/d_0 [Stearns1979]. Pour $M > 4$, le jet est dit hypersonique. Dans ce cas, le nombre de Mach s'exprime selon une loi empirique définie par Ashkenas et Sherman [Ashkenas1966] :

$$M = A \cdot \left(\frac{x - x_0}{d_0}\right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}{2 \cdot A \cdot \left(\frac{x - x_0}{d_0}\right)^{\gamma-1}} \cong A \cdot \left(\frac{x - x_0}{d_0}\right)^{\gamma-1} \quad \text{équation III-49}$$

où A et x_0/d_0 sont des constantes dépendant du type de gaz ($A = 3,65$ et $x_0/d_0 = 0,04$ pour un gaz composé de molécules diatomique ($\gamma = 7/5$)). D'un point de vue physique, x_0/d_0 correspond approximativement à la distance pour laquelle le régime hydrodynamique débute réellement par rapport à l'orifice. En combinant les équations III-47 et III-49, on peut montrer que la température, la pression et la densité de gaz décroissent respectivement le long de l'axe du jet selon ces équations :

$$T \cong T_0 \frac{2}{(\gamma-1).A^2} \left(\frac{d_0}{x-x_0} \right)^{2(\gamma-1)} \quad \text{équation III-50}$$

$$P \cong P_0 \left(\frac{2}{(\gamma-1).A^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left(\frac{d_0}{x-x_0} \right)^{2\gamma} \quad \text{équation III-51}$$

$$\rho \cong \rho_0 \left(\frac{2}{(\gamma-1).A^2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \left(\frac{d_0}{x-x_0} \right)^2 \quad \text{équation III-52}$$

Cela montre ainsi que la densité moléculaire du gaz au cours de l'expansion décroît rapidement selon une loi en $1/x^2$. Dans le cadre de l'étude du benzène, nous avons tenté de caractériser la répartition de la densité moléculaire le long de l'axe du jet dans nos conditions d'expérience. Pour cela, nous avons utilisé une caméra CCD pour enregistrer le profil 1D spectral à différentes distances x par rapport à l'orifice de la buse. Une image 2D a ensuite été reconstruite en sommant les profils 1D spectraux à l'aide d'un programme sous Matlab. Cette expérience a été effectuée en utilisant un mélange benzène/azote avec une fraction molaire en benzène de 10^{-3} . L'image reconstituée est présentée sur la Figure III.6.a.

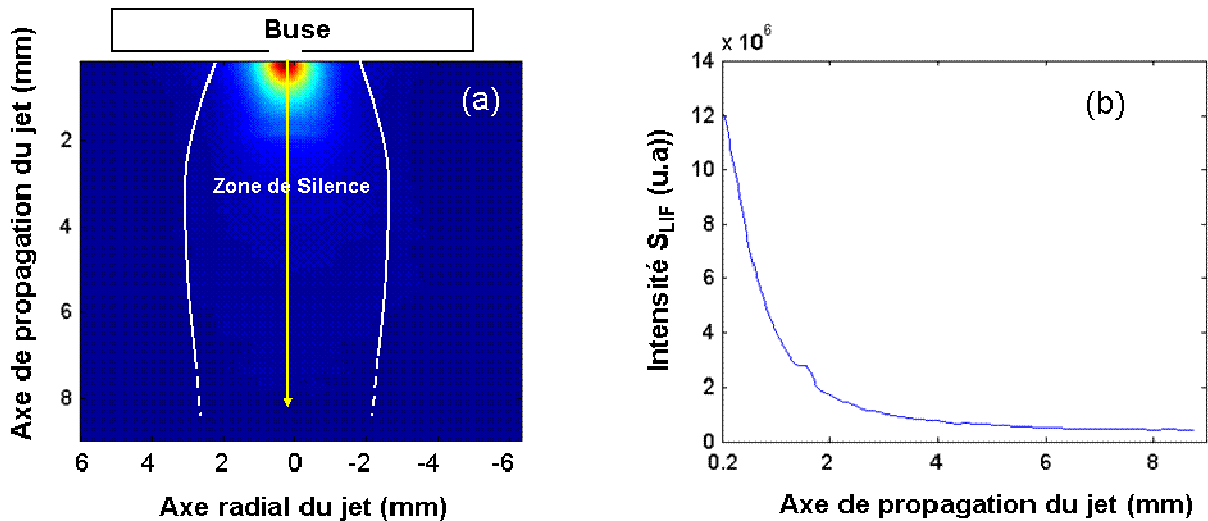


Figure III.6 : étude expérimentale de mesure de l'évolution de la densité de molécules au sein de l'expansion supersonique reconstituée à partir de profils 1D spectraux obtenus par LIF [Mercier2008]

Cette figure montre que la densité moléculaire est de forme axisymétrique centrée sur l'orifice de la buse. Nous pouvons ainsi définir qualitativement la zone de silence de notre jet

supersonique et l'évolution de l'intensité du signal de fluorescence le long de l'axe du jet qui diminue très rapidement, conformément à la diminution attendue en $1/x^2$ de la densité moléculaire au cours de l'expansion.

II.3 Le modèle de conduction thermique

La densité de molécule diminuant rapidement au sein de l'expansion, il existe une distance x_g à partir de laquelle, le nombre de collisions est trop faible pour assurer une thermalisation du jet et les gaz ne peuvent plus être considérés comme un flux continu. A partir de cette distance, les propriétés thermodynamiques du jet ne sont plus modifiées marquant le début de la zone de silence. Cette distance correspond donc à la transition entre le régime hydrodynamique et le régime moléculaire. La transition entre le régime hydrodynamique et le régime moléculaire est progressive, commençant à la distance x_g et se terminant au niveau de la dernière collision à une distance x_{dc} à partir de laquelle la température est considérée comme constante. Le régime moléculaire caractérise la zone de silence dans lequel le flux de gaz est hautement unidirectionnel. Il en résulte que les gaz sont dans un état dit gelé caractérisé par une forte diminution des degrés de liberté de translation, de vibration et de rotation des molécules. Cette transition progressive du régime hydrodynamique au régime moléculaire a été développée dans les travaux de **[Beijerinck1981]** par le modèle de conduction thermique. Le jet supersonique n'étant pas un système à l'équilibre thermodynamique, l'étude de ce type d'expansion nécessite de distinguer les températures translationnelles, vibrationnelles et rotationnelles. La distribution de température translationnelle à une position donnée au sein de l'expansion supersonique est classiquement décrite en considérant deux températures : la première décrit la fonction de distribution dans l'axe du jet et est appelée température radiale T_{rad} et la deuxième perpendiculaire à l'axe de propagation du jet appelée température orthogonale T_{orth} . La description du refroidissement translationnel le long de l'axe du jet passe par la définition du paramètre source Ξ , grandeur qui caractérise les conditions initiales des gaz avant l'expansion ainsi que le diamètre d'ouverture de l'orifice :

$$\Xi = 3,189 ((\gamma - 1) / \gamma)^{1/2} x_{ref} \rho_0 \left(\frac{C_6}{k_b T_0} \right)^{1/3} \quad \text{équation III-53}$$

avec Ξ : le paramètre source

x_{ref} : la distance de référence (m)

C_6 : le paramètre de Lennard-Jones ($\text{J}^{-1} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{m}^6$) correspondant au terme d'attraction intermoléculaire de Van der Waals.

La distance de référence x_{ref} correspond à la distance à partir de laquelle commence la détente, définie en fonction de la nature du gaz et du diamètre d'ouverture de l'orifice selon la relation :

$$x_{\text{ref}} = \alpha(\gamma) \times \frac{d_0}{2} \quad \text{équation III-54}$$

où $\alpha(\gamma)$ est une constante dépendante du type de gaz. Les valeurs de celles-ci calculées par [Beijerinck1981] sont présentées sur le Tableau III.1.

Type de gaz	monoatomique	diatomique	polyatomique
γ	5/3	7/5	9/7
$\alpha(\gamma)$	0,806	0,591	0,490

Tableau III.1 : Valeur du paramètre $\alpha(\gamma)$ selon le type de gaz considéré [Beijerinck1981]

Beijerinck et al. montrent qu'en connaissant la valeur du paramètre source Ξ et en introduisant deux variables réduites τ et ζ caractéristiques de la température et de la distance le long de l'axe du jet :

$$\tau = \frac{T}{T_0} \Xi^{6(\gamma-1)/(\gamma+2)} \quad \text{équation III-55}$$

$$\zeta = \frac{x}{x_{\text{ref}}} \Xi^{-3/(\gamma+2)} \quad \text{équation III-56}$$

il est possible de caractériser l'évolution des températures radiales et orthogonales en tout point de l'axe du jet en résolvant analytiquement le système d'équation suivant (dans le cas d'un gaz monoatomique) :

$$\frac{d\tau_{\text{orth}}}{d\zeta} = -\frac{2}{\zeta} \tau_{\text{orth}} + \frac{\bar{\tau}^{1/6}}{2 \zeta^2} (\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}) \quad \text{équation III-57}$$

$$\frac{d\tau_{\text{rad}}}{d\zeta} = -\frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2} (\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}) \quad \text{équation III-58}$$

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_{\text{rad}} + 2 \tau_{\text{orth}}}{3} \quad \text{équation III-59}$$

avec pour condition limite :

$$\tau_{\text{rad}} = \tau_{\text{orth}} = \zeta^{-4/3} \text{ quand } \zeta \rightarrow 0 \quad \text{équation III-60}$$

On aboutit alors aux solutions suivantes :

$$\tau_{\text{orth}} = 0,54/\zeta \text{ pour } \zeta > 10 \quad \text{équation III-61}$$

$$\tau_{\text{orth}} = \zeta^{-4/3} \text{ pour } \zeta < 10 \quad \text{équation III-62}$$

$$\tau_{\text{rad}} = q \zeta^{-4/3} + s \tau_{\infty} \quad \text{équation III-63}$$

$$\tau_{\infty} = \tau_{\text{rad},\infty} = 1,15 \quad \text{équation III-64}$$

Il est possible d'affiner quelque peu ces équations précédentes en introduisant des termes supplémentaires afin de rendre compte de la relaxation rotationnelle. Ainsi, d'après les travaux de [Klots1980], on peut définir l'ensemble des températures du jet suivant ces relations :

$$\frac{d\tau_{\text{orth}}}{d\zeta} = -\frac{2}{\zeta} \tau_{\text{orth}} + \frac{\bar{\tau}^{1/6}}{2 \zeta^2} (\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}) (1 + \xi \alpha) + \frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2} (\tau_{\text{rot}} - \bar{\tau}) \xi \beta \left[1 - \frac{1}{18} \left(\frac{\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}}{\bar{\tau}} \right) \right] \quad \text{équation III-65}$$

$$\frac{d\tau_{\text{rad}}}{d\zeta} = -\frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2} (\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}})(1 + \xi \alpha) + \frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2} (\tau_{\text{rot}} - \bar{\tau}) \xi \beta \left[1 + \frac{1}{9} \left(\frac{\tau_{\text{rad}} - \tau_{\text{orth}}}{\bar{\tau}} \right) \right]$$

équation III-66

$$\frac{d\tau_{\text{rot}}}{d\zeta} = -\frac{\bar{\tau}^{1/6}}{\zeta^2} (\tau_{\text{rot}} - \bar{\tau}) \left(\frac{3 \xi \beta}{r} \right)$$

équation III-67

avec r : le degré de liberté de rotation de chaque molécule ($r = 2$ pour un diatomique)

α : le premier coefficient de corrélation de formule $\alpha \cong 6,45 \cdot 10^{-2} r/(r+1)$

β : le deuxième coefficient de corrélation de formule $\beta \cong 0,33 r/(r+1)$

ξ : le paramètre de couplage translationnel-rotationnel. La valeur $\xi = 1$ correspond à une température radiale et rotationnelle identique.

La condition limite nécessaire à la résolution des équations devient alors :

$$\tau_{\text{rad}} = \tau_{\text{orth}} = \tau_{\text{rot}} = \zeta^{-2(\gamma-1)} \text{ quand } \zeta \rightarrow 0 \quad \text{équation III-68}$$

La résolution de τ en fonction de ζ permet ainsi de caractériser spatialement l'évolution de température le long de l'axe du jet. La détente supersonique se caractérise donc par quatre régimes d'écoulement distincts (cf. Figure III.7) définis selon les valeurs de ζ [Mazelly1988] :

- La région I pour $\zeta < 0,1$ correspondant au régime d'écoulement isentropique (flux hydrodynamique) dans laquelle $\tau_{\text{rad}} = \tau_{\text{orth}} = \zeta^{-2(\gamma-1)}$.
- La région II pour $0,1 < \zeta < 1$ où τ_{rad} commence à dévier du comportement isentropique. Cette zone correspond à la région dite de régime isentropique perturbé.
- La région III pour $1 < \zeta < 10$ dans laquelle τ_{rad} et τ_{rot} s'incurvent fortement pour tendre vers une valeur de température limite τ_{∞} . Il s'agit ici de la zone dite de régime moléculaire perturbé. La transition entre la région II et III se fait à une distance caractéristique correspondant à la distance de gel x_g .

- La région IV pour $\zeta > 10$ correspondant à la zone de régime moléculaire où τ_{rad} et τ_{rot} atteignent leurs valeurs limites et où τ_{orth} dévie de son comportement asymptotique en $\zeta^{-2(\gamma-1)}$. La limite entre la région III et IV définit la distance dite de dernière collision X_{dc} .

Ainsi, nous avons simulé l'évolution des températures translationnelles et rotationnelles dans nos conditions expérimentales afin d'évaluer approximativement les caractéristiques de température au sein de notre jet. Pour ce faire, nous avons déterminé le paramètre source Ξ connaissant les conditions initiales ($T_0 = 430$ K, $d_0 = 1$ mm) et assimilant nos gaz à un flux d'azote pur ($\gamma = 7/5$, $r = 2$). La Figure III.7 présente la comparaison des évolutions spatiales des températures radiales, orthogonales et rotationnelles simulées dans nos conditions de jet supersonique (à partir des considérations présentées précédemment) avec celles obtenues pour un gaz monoatomique (He, $\gamma = 5/3$) issues des travaux de [Mazely1988] correspondant à des conditions expérimentales classiques de génération de jet ($P_0 = 760$ Torr, $T_0 = 773$ K, $d_0 = 50$ μ m).

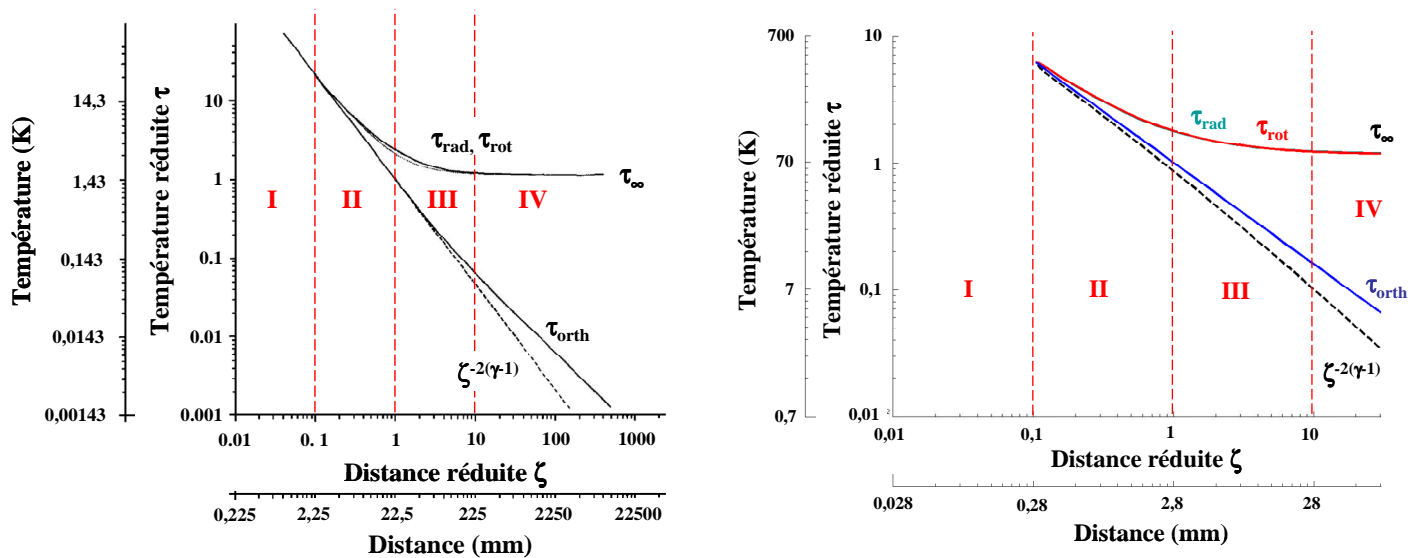


Figure III.7 : Dépendance spatiale des températures translationnelles radiales, orthogonales et la température rotationnelle. (A gauche) dans le cas d'un flux de gaz monoatomique [Mazely1988], (A droite) dans le cadre de notre étude à partir des équations différentielles de [Klots1980]

La figure ci-dessus montre, qu'étant données nos conditions expérimentales, notre détente supersonique permet un refroidissement translationnel et rotationnel moindre qu'en

conditions classiques de génération de jet. En effet, nous remarquons que nous ne pouvons atteindre une température rotationnelle minimale aux alentours de 85 K alors que dans les conditions de [Mazely1988], cette température peut atteindre un minima de l'ordre de 1 K. de plus, la zone de détente isentropique n'apparaît pas sur la figure dans nos conditions de jet étant donnée que la limite entre celle-ci et le régime isentropique perturbé (zone II) définie à $\zeta = 0,1$ correspond à la distance à partir de laquelle commence la détente supersonique (x_{ref}). Ce régime existe évidemment mais le modèle de conduction thermique ne permet pas de reproduire le régime isentropique dans nos conditions de jet.

Ceci étant, nous pouvons malgré tout évaluer approximativement les positions de la zone de gel x_g (à $\zeta = 1$) et de la zone de dernière collision x_{dc} (à $\zeta = 10$) dans nos conditions aux alentours de 2,8 et 28 mm respectivement (par rapport à l'orifice de la buse). Le point de mesure des espèces aromatiques (axe laser) au sein du jet se situe à une distance comprise entre 4 et 5 mm de l'orifice c'est-à-dire au niveau du régime moléculaire perturbé (région III). Celle-ci a été déterminée de manière à avoir des températures suffisamment basses pour obtenir des spectres d'excitation et d'émission assez structurés garantissant l'aspect sélectif de notre dispositif de détection. Outre l'aspect sélectif, nous avons choisi une distance relativement proche de l'orifice (zone de régime moléculaire perturbé) où résident encore quelques collisions afin d'avoir une densité moléculaire suffisante pour garantir la sensibilité de notre dispositif. Cette distance est donc bien un compromis entre sélectivité et sensibilité pour nos mesures. Notons qu'en ce point, nous pouvons estimer une température rotationnelle atteinte par les molécules au point de mesure de l'ordre de 105 à 115 K, intervalle de températures proche de celles mesurées à partir des expériences sur le benzène et le naphthalène présentées dans le chapitre VI.

Notons enfin qu'un autre avantage de l'utilisation du paramètre source Ξ est qu'il permet de définir les conditions de formation de clusters (complexes) lors de la détente. En effet, [Beijerinck1981] a ainsi déterminé que dans le cas d'une détente supersonique d'un flux d'azote, il y a apparition de clusters pour des valeurs de Ξ supérieures à 300. Notre très faible valeur de Ξ (aux alentours de 13) garantit donc l'absence de formation de complexes au sein de notre jet supersonique.

II.4 Intérêt de l'utilisation d'un jet supersonique

La détente supersonique d'un gaz provoque un fort abaissement de la température des molécules. Celle-ci peut chuter de plusieurs centaines de Kelvin au cours de l'expansion. La distribution des niveaux d'énergie (électronique, vibrationnelle, rotationnelle,...) suivant la loi de Maxwell-Boltzmann, celle-ci dépend fortement de la température du milieu. L'abaissement de température au sein du jet a donc pour conséquence un dépeuplement des états d'énergies élevées au profit d'états de plus basses énergies diminuant ainsi le nombre de transitions possibles. Par conséquent, une forte diminution de température amène une simplification spectrale importante. Cet effet est d'autant plus accentué pour des molécules de poids moléculaires relativement importants, possédant un grand nombre de modes de vibration ainsi que des constantes rotationnelles faibles.

L'utilisation d'un jet supersonique dans le cadre de travail est un point capital puisque d'une part l'abaissement des températures au sein de l'expansion confère le caractère sélectif de notre dispositif et d'autre part celui-ci permet en partie de rendre le signal de fluorescence mesuré proportionnel à la concentration de l'espèce sondée. En effet, le flux de photons de fluorescence exprimé au cours de ce chapitre par la relation :

$$\Phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G(\lambda)}{4\pi} \frac{\Omega}{h} \frac{V U_{\lambda} \lambda}{h} \phi(\lambda, T) \sigma(\lambda, T) N_{\text{total}} \exp(-(t/\tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation III-36}$$

peut se simplifier de la manière suivante :

- Premièrement, les conditions d'excitation laser étant exactement les mêmes au cours d'une expérience, le taux d'absorption, la fonction de recouvrement entre la raie laser et l'absorbant et la densité d'énergie laser demeurent constants d'où $k_{\text{abs}}(\lambda) = \text{cste}$, $g(\lambda) = \text{cste}$ et $U_{\lambda} \lambda/h = \text{cste}$.
- Deuxièmement, les conditions de collection de la fluorescence étant également identiques au cours de chaque expérience, le gain optique du système G, le volume de

collection V et l'angle solide de collection Ω sont aussi constants d'où $G = \text{cste}$, $V = \text{cste}$ et $\Omega = \text{cste}$.

- Troisièmement, la densité de gaz diminuant fortement au cours de l'expansion du jet supersonique, le nombre de collisions très restreint diminue considérablement le quenching des espèces aromatiques avec les gaz environnant. En conséquence, les valeurs de rendement quantique de fluorescence et de temps de vie effectif de fluorescence sont maximisées permettant une optimisation du signal de fluorescence.

- Quatrièmement, la thermalisation des gaz prélevés avant création du jet supersonique garantit une température au sein de la détente supersonique à une distance x donnée constante pendant les mesures. Grâce à cela, le facteur de Boltzmann demeure constant ($f_b(\lambda, T) = \text{cste}$). De plus, les taux de relaxation radiatif et non radiatif étant fonction de la pression et de la température, ceux-ci sont également constants lors de chaque expérience. Par conséquent, le rendement quantique de fluorescence et le temps de vie effectif de fluorescence sont eux aussi constants : $\phi_{\text{fluo}} = \text{cste}$ et $\tau_{\text{eff}} = \text{cste}$.

Sachant cela, nous pouvons en déduire de ces considérations que les termes $G(\lambda)$ Ω $V/4 \pi$ et $\sigma(\lambda, T)$ sont constants. En conclusion, l'utilisation du jet supersonique pour la détection des espèces par LIF s'avère très efficace dans nos conditions expérimentales où les conditions d'excitation, de collection de la fluorescence, de pression et de température étant constants à une position donnée dans le jet permettent de montrer la proportionnalité du signal de fluorescence à la population totale de l'espèce soit en d'autres termes à sa concentration :

$$S_{\text{LIF}} \propto \phi_{\text{fluo}}(t) = N_{\text{totale}} \times \text{cste} \qquad \text{équation III-69}$$

L'utilisation de la technique de fluorescence en jet froid permet ainsi une quantification relativement simple des signaux de fluorescence par comparaison du signal de fluorescence de l'espèce provenant du mélange gazeux avec des signaux de fluorescence provenant de l'espèce en mélange dans un gaz diluant à concentrations connues. Grâce à cela, on peut accéder à la fraction molaire de l'espèce soit en d'autre terme à sa concentration dans la flamme.

III Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principaux aspects spectroscopiques liés à la détection des espèces aromatiques type HAP par fluorescence induite par laser ainsi que le principe de génération d'un jet supersonique. Nous avons ainsi mis en évidence les enjeux et l'intérêt du couplage de la LIF avec une détente supersonique permettant une détection à la fois sélective et quantitative des espèces aromatiques prélevées dans une flamme. Dans le chapitre suivant, nous décrivons l'ensemble du dispositif expérimental à savoir les conditions de génération de flamme, de génération du jet froid, d'excitation laser et de collection de fluorescence utilisées pour permettre de mettre en pratique cette technique afin de mesurer des profils de fraction molaire d'espèces aromatiques type HAP provenant d'une flamme plate laminaire de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à basse pression.