
Etude spectroscopique des espèces aromatiques

Le développement et la mise au point du dispositif expérimental de mesure par LIF en jet froid a été réalisé sur la base de l'étude de trois composés aromatiques d'importance dans les flammes : le benzène, le naphthalène et le pyrène. Malgré la limitation de la technique en termes de nombre d'espèces sondées (détection mono-espèce), celle-ci permet en revanche leur mesure rapide et quantitative quasiment en temps réel directement après leur prélèvement dans la flamme. Ainsi, nous avons pu étudier ces trois composés pour de nombreuses conditions de pression et de richesse. La gamme de richesse et de pression étudiée a par ailleurs été choisie de manière à générer des flammes non suitées et suitées. Ce chapitre a pour objectif de présenter les conditions expérimentales adéquates d'un point de vue spectroscopique pour l'étude de ces trois espèces dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.

I Etude du benzène

1.1 Données spectroscopiques sur la fluorescence du benzène

Le benzène est un hydrocarbure aromatique monocyclique (HAM) de symétrie D_{6h} possédant 30 modes normaux de vibration dont 10 sont des modes doublement dégénérés. La représentation de ces modes de vibration est disponible dans les travaux de Stephenson et al. [Stephenson1984a]. Le choix de la transition excitée pour la détection du benzène issu du prélèvement repose sur un compromis entre une excitation suffisamment intense de manière à obtenir une sensibilité suffisante de détection de cette espèce en condition de flamme tout en ayant une structure des spectres d'excitation et de fluorescence assez résolue afin de permettre une mesure sélective de cette espèce dans le mélange de gaz. Le Tableau VI.1 présente un récapitulatif des niveaux d'énergie relatif aux transitions électroniques entre l'état fondamental et les premiers états excités singulets et triplets du benzène provenant de diverses sources bibliographiques.

Transitions électroniques (en cm^{-1})	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_3 \leftarrow S_0$	$T_1 \leftarrow S_0$	$T_2 \leftarrow S_0$	$T_3 \leftarrow S_0$
[Callomon1966]	38086,1					
[Doering1969]	40028,1	49949	55589	31420	37865	45116
[Herzberg1966a]	38187	48499	55186			
[Nijegorodov1997]	38240	47000	54400	29470		
[Smith1995]	38086					
[Stephenson1984a]	38086					

Tableau VI.1 : Récapitulatif des niveaux d'énergie des transitions entre l'état fondamental et les premiers états excités singulets et triplets du benzène provenant de la littérature

Au vu du tableau, trois transitions singulet-singulet sont potentiellement utilisables pour la détection du benzène. L'intensité du signal de fluorescence et donc la sensibilité de la mesure dépend en partie de la probabilité de transition entre les deux états électroniques qui est mesurée par la force d'oscillateur de la transition f_{osc} . Les valeurs de forces d'oscillateur de trois premières transitions $S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ et $S_3 \leftarrow S_0$ sont données dans une étude récente de Miura et al. **[Miura2007]** et sont respectivement $f_{\text{osc}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$ et $9 \cdot 10^{-1}$. Ces auteurs précisent que les deux premières transitions sont des transitions interdites par symétrie. Cependant des transitions sont possibles du fait du couplage entre les fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles. Les transitions $S_2 \leftarrow S_0$ et $S_3 \leftarrow S_0$ seraient donc les plus favorables en termes de sensibilité pour la mesure du benzène. Cependant, outre le fait que les longueurs d'onde d'excitation des bandes $S_2 \leftarrow S_0$ ou $S_3 \leftarrow S_0$ sont difficilement accessibles avec les lasers à disposition au laboratoire (~ 200 et 180 nm respectivement), la résolution spectrale offerte par ces deux transitions est bien moins bonne que celle atteignable par l'excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Le benzène étant une espèce respectant la règle de Kasha, l'émission de fluorescence a donc lieu toujours entre les états S_1 et S_0 . Le spectre de fluorescence obtenu pour ces trois excitations sera donc dans la même gamme de longueur d'onde. Cependant, la structure spectrale sera plus ou moins résolue selon la transition excitée car la structure du spectre de fluorescence dépend sensiblement de l'énergie en excès ΔE apportée par rapport à l'origine de la transition électronique $S_0 \leftarrow S_1$. En effet, l'excitation du benzène avec un excès d'énergie supérieur à $\Delta E = 3000 \text{ cm}^{-1}$ met en évidence une rapide dégradation de la structure spectrale provoquée par une soudaine augmentation des processus non radiatifs. Cette nouvelle voie de désexcitation non radiative appelée channel three (canal

3) a été observée par Callomon et al [Callomon1972] l'interprétant d'abord comme un phénomène de prédissociation du benzène. Cette hypothèse ayant été invalidée du fait de l'absence de formation d'hydrogène lors d'une irradiation prolongée, un changement au niveau des mécanismes de relaxation non radiative par IC, ISC et VR est évoqué [Stephenson1984b], [Longfellow1998]. La conséquence de la présence de ce nouveau canal du benzène est d'une part un soudain élargissement spectral [Longfellow1988] et d'autre par une diminution sensible du rendement quantique de fluorescence du benzène (de 0,18 pour $\Delta E = 2367 \text{ cm}^{-1}$ à 0,0025 à $\Delta E = 3290 \text{ cm}^{-1}$) [Sumitani1983]. En conséquence, l'étude de la fluorescence du benzène pour des longueurs inférieures à 240 nm s'avère compromise dans nos conditions d'étude en termes de sensibilité. Ainsi, nous avons choisi l'excitation de la transition électronique $S_1 \leftarrow S_0$ essentiellement pour les raisons suivantes :

- La structure spectrale présente une résolution satisfaisante en excitation et émission afin de bien caractériser le benzène en condition de flamme.
- La raie d'excitation est suffisamment intense au regard des quantités de benzène présentes dans nos conditions de flamme.
- La transition électronique est très étudiée dans la littérature permettant une bonne identification des raies d'excitation et d'émission facilitant la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature [Callomon1966], [Pantos1978] et donc l'identification certaine de l'espèce.
- la transition dont la longueur d'onde est accessible avec la source laser utilisée contrairement aux deux autres transitions citées.

La Figure VI.1 représente un exemple de spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du benzène. Le spectre est constitué de plusieurs raies intenses, caractéristiques de la molécule et correspondant aux bandes vibrationnelles de la progression $6_0^1 1_0^n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Dans le cadre de cette étude, nous avons évidemment choisi d'exciter la raie la plus intense de manière à optimiser la sensibilité du dispositif soit la transition $S_1 (^1B_{2u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g})$ $6_0^1 1_0^1$ à 39530 cm^{-1} (soit à 252,97 nm) située à 1444 cm^{-1} au dessus de l'origine de la transition.

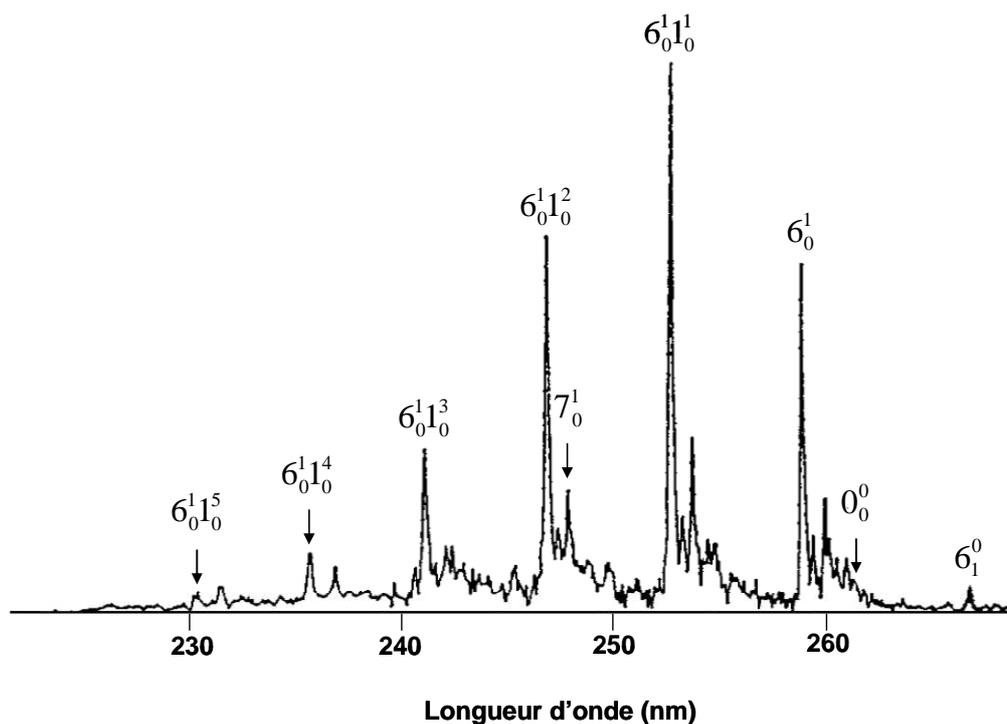


Figure VI.1 : Spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du benzène à 300 K
[Pantos1978]

I.2 Analyse spectrale du benzène

I.2.1 Spectre d'excitation de fluorescence

Avant de réaliser la détection du benzène provenant du prélèvement dans une flamme, plusieurs investigations ont été réalisées à partir de benzène pur dilué dans de l'azote afin de vérifier les caractéristiques spectroscopiques de cette espèce en condition de jet supersonique. Pour cela, nous avons réalisé la mesure du spectre d'excitation du benzène dans une gamme spectrale aux alentours de la transition $S_1 (^1B_{2u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g})$ $6_0^1 1_0^1$ à 252,97 nm. Nous avons collecté la fluorescence par le biais de notre spectromètre dans une gamme spectrale centrée à 261 ± 4 nm, conditions de collection identiques à celle de [Knight1975]. La Figure VI.2 représente le spectre d'excitation de fluorescence du benzène mesuré à pression atmosphérique et température ambiante [Hollas2003] avec celui obtenu dans nos conditions de jet supersonique. La simplification spectrale provoquée par le dépeuplement des plus hauts niveaux d'énergie de la molécule au profit des bas niveaux d'énergie est bien mis en évidence sur cette figure. En condition de jet supersonique, la structure spectrale mesurée autour de 253

nm (zoomé sur l'encart de la Figure VI.2) se simplifie de manière drastique par rapport au spectre de benzène mesuré à 300 K.

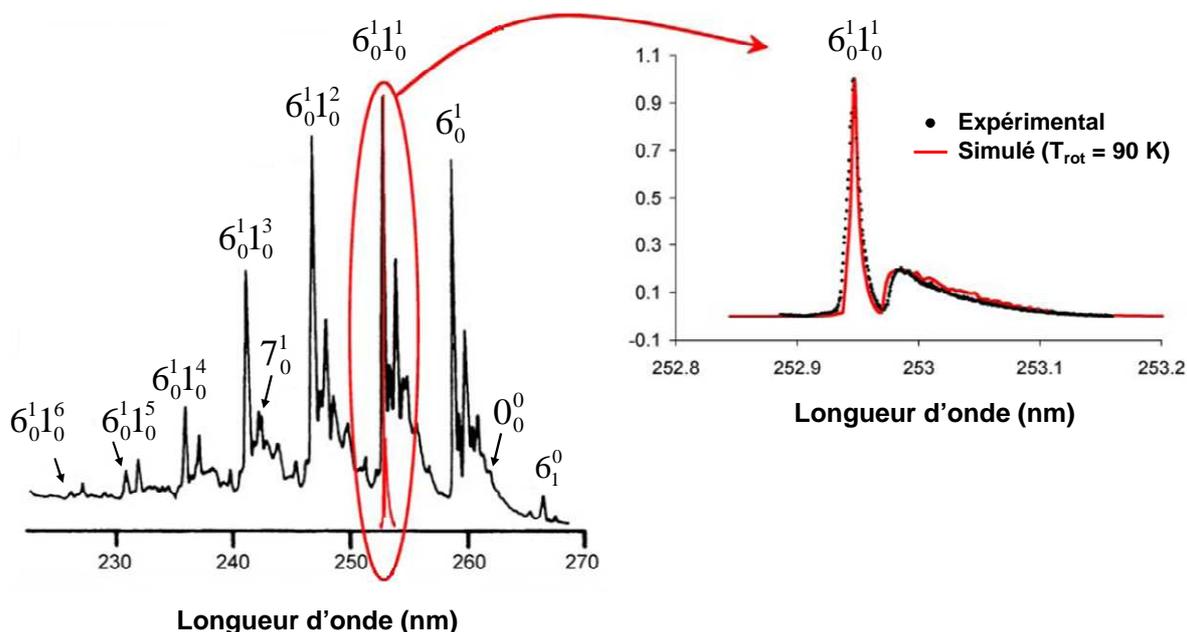


Figure VI.2 : Spectre d'excitation du benzène mesurés en condition de jet supersonique au cours de cette étude (en rouge) comparés à une spectre du benzène mesuré à 300K [Hollas2003] (en noir)

Grâce à ce spectre il a été possible par calcul de déterminer la température rotationnelle du benzène au sein de l'expansion supersonique. L'intensité d'une transition rovibronique est donnée par la relation suivante [Riedle1989], [Kamphus2002] :

$$I_{KJ} = C \nu'' A_{K''J''} (2J'' + 1) g_{K''J''} \exp(-E_{K''J''}/k_b T) \quad \text{équation VI-1}$$

avec C : la force de la transition vibronique (constant pour une transition donnée)

ν'' : le nombre d'onde de la transition (cm^{-1}) [Herzberg1966b]

$A_{K''J''}$: le facteur de Hönl-London [Herzberg1966b]

$g_{K''J''}$: la dégénérescence de spin nucléaire [Wilson1935], [Weber1980]

$E_{K''J''}$: l'énergie des niveaux rotationnels initiaux (J) [Riedle1989]

Le terme $\exp(-E_{K''J''}/k_b T)$ correspond au facteur de Boltzmann relatif à la population de l'état initial. Tous ces paramètres sont calculés en considérant les règles de sélection $\Delta J = -1, 0, +1$ correspondant aux branches rotationnelles P, Q et R. Chaque état rotationnel de l'état

$6_0^1 1_0^1$ est divisé en deux moments angulaires vibrationnels -1 et $+1$ correspondant à la règle de sélection $\Delta K = \pm 1$ [Callomon1966]. Le spectre d'excitation simulé a été calculé en choisissant une résolution spectrale correspondant à nos conditions d'excitation laser, soit une largeur spectrale à mi hauteur de $0,15 \text{ cm}^{-1}$. La température rotationnelle a été déterminée par ajustement du spectre expérimental et du spectre simulé jusqu'à obtenir la meilleure concordance possible entre ces deux spectres. La comparaison de ces deux spectres est présentée sur l'encart de la Figure VI.2. Nous avons ainsi déterminé une température rotationnelle de $90 \pm 10 \text{ K}$ pour le benzène à notre point de mesure dans le jet, valeur proche de celle calculée par la théorie du gel soudain (cf. chapitre III).

I.2.2 Spectre d'émission de fluorescence

Nous avons également réalisé la mesure du spectre d'émission de fluorescence du benzène dilué dans de l'azote et nous l'avons comparé au spectre d'émission de fluorescence obtenu par Knight et al. pour la même excitation [Knight1975]. La comparaison des deux spectres est présentée sur la Figure VI.3.

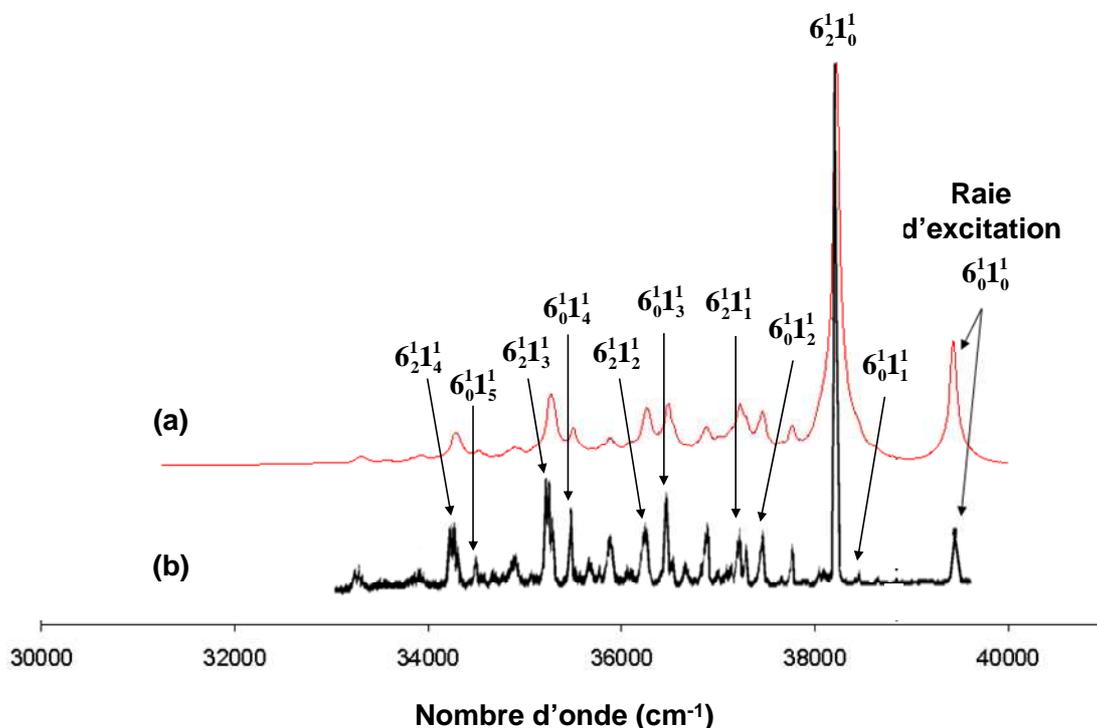


Figure VI.3 : Spectre d'émission de fluorescence du benzène mesuré en condition de jet supersonique dans le cadre de cette étude (a) comparés à celui provenant des travaux de [Knight1975] en cellule à $P = 10^{-6} \text{ Torr}$ (b)

Nous notons ainsi un bon accord entre les deux spectres faisant apparaître chacun les progressions $6_0^1 1_n^1$ et $6_2^1 1_n^1$. Néanmoins, notre spectre fait apparaître des structures spectrales un peu plus larges provenant sans doute des différences de conditions expérimentales de collection (type de spectromètre, ordre de diffraction,...) offrant une meilleure résolution spectrale dans leur étude. Ainsi, la structure bien spécifique des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence du benzène dans nos conditions de jet offre une double sélectivité qui permet d'envisager la détection de ce composé en condition de flamme. La Figure VI.4 présente les spectres d'émission de fluorescence du benzène pour différentes hauteurs au dessus du brûleur, comparés à un spectre de fluorescence du benzène dilué dans de l'azote (fraction molaire de l'ordre de grandeur de celles rencontrées dans la flamme).

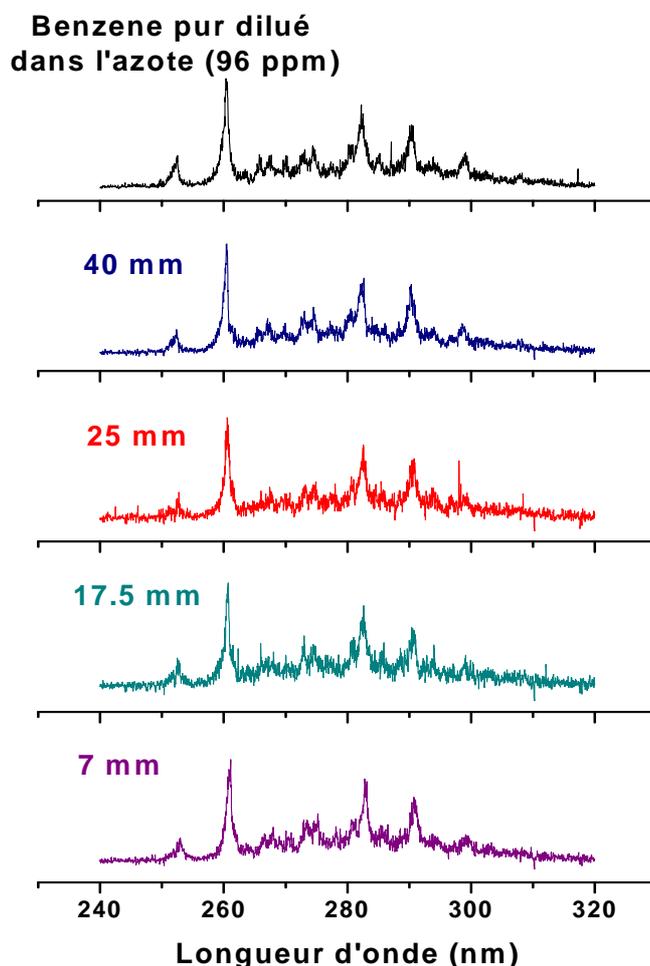


Figure VI.4 : Spectres d'émission de fluorescence du benzène mesurés en condition de jet supersonique dans le cadre de cette étude pour différentes hauteurs par rapport au brûleur dans la flamme de référence

La résolution spectrale est moindre que celle obtenue sur la Figure VI.3 du fait de l'ouverture plus importante de la fente d'entrée du spectromètre afin d'optimiser la collection des photons de fluorescence issu du jet. Grâce à ces spectres, nous avons pu nous assurer de l'absence d'interférences spectrales avec d'autres espèces tout le long de la hauteur de la flamme et confirmer l'excellente sélectivité de notre dispositif pour la mesure du benzène en condition de flamme.

I.2.3 Mesure de la décroissance temporelle du signal de fluorescence

Nous avons également procédé à la mesure de la décroissance temporelle du signal de fluorescence du benzène après excitation de la transition $6_0^1 1_0^1$. Un exemple de décroissance obtenue est présenté sur la Figure VI.5. La décroissance du signal de fluorescence est de type monoexponentiel, caractérisée par un temps de vie de fluorescence correspondant de 75 ns, valeur très proche de celles issues de la littérature, présentées dans le Tableau VI.2.

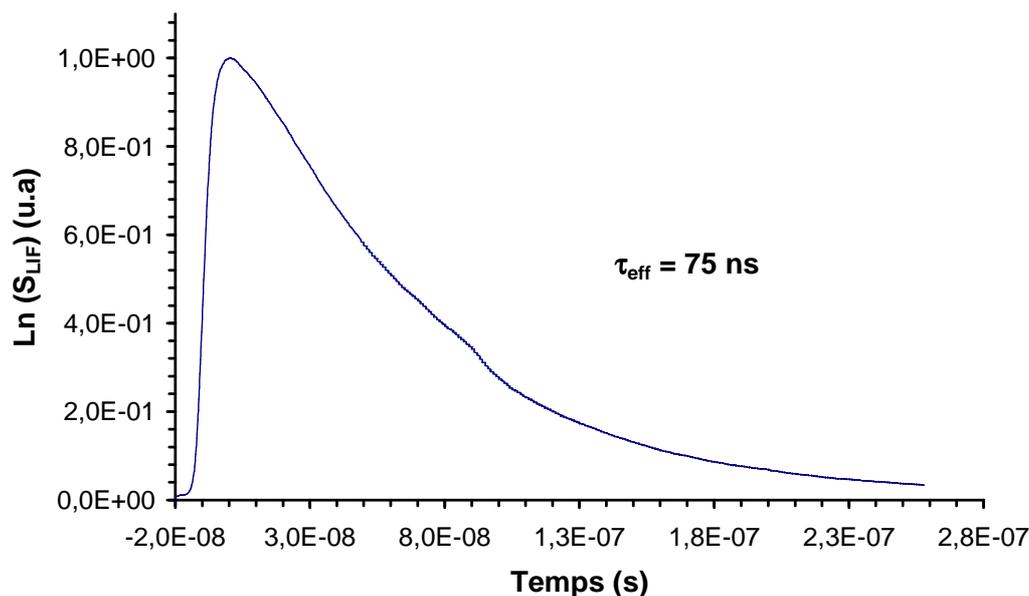


Figure VI.5 : Décroissance temporelle du signal de fluorescence de l'état vibronique $6_0^1 1_0^1$ du benzène

Notre valeur est légèrement inférieure à celles mesurées en condition de jet supersonique par [Riedle1989] ($\tau_{\text{eff}} = 80 \text{ ns}$) et [Stephenson1984b] ($\tau_{\text{eff}} = 82 \text{ ns}$). Cet écart de valeur de temps de vie est probablement lié à un refroidissement plus efficace dans leur condition de jet ($T_{\text{rot}} = 7,6 \text{ K}$ pour [Riedle1989]) garantissant une absence totale de collision.

Notons que la durée de vie radiative du benzène de 414 ns, bien supérieur à valeurs mesurées par ces auteurs en jet supersonique (en absence de collision) indique qu'une part importante du transfert d'énergie s'effectue par le biais de relaxations non radiatives (IC, ISC,...). Ainsi, au regard de cette mesure, nous pouvons donc conclure quant à la quasi-absence de collision au point de mesure dans notre jet supersonique. En d'autres termes, la mesure du signal de fluorescence du benzène ne sera pas ou peu affectée par le quenching des autres espèces présentes dans le mélange de gaz prélevé.

Références	ϕ_{fluo}	$\tau_{\text{eff}} (10^{-9} \text{ s})$	$k_r (s^{-1})$	$k_{\text{nr}} (s^{-1})$
[Breuer1969] (BP, P < 10 Torr)	0,18	74	$2,4 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$
[Nishikawa1970] (BP, P = 7,5 Torr)	0.39	77		
[Riedle1989] (JS)		80		
[Smith1971] (BP, P = 0,1 Torr)	0,12	73,5	$1,6 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^7$
[Stephenson1984b] (JS)	0,24	82	$2,9 \cdot 10^6$	$9,3 \cdot 10^6$

Tableau VI.2 : récapitulatif des données de rendement et de temps de vie de fluorescence ainsi que des taux de relaxation radiatif et non radiatif de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ $6_0^1 1_0^1$ du benzène à 252,97 nm. BP : à basse pression, JS : en jet supersonique

1.3 Application de la méthode pour la mesure de profil de fraction molaire du benzène en condition de flamme

1.3.1 Conditions d'obtention du profil du benzène

La mesure du profil de fraction molaire du benzène a été réalisée en suivant la fluorescence induite par l'excitation de la transition $S_1 (^1B_{2u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g})$ $6_0^1 1_0^1$ à 252,97 nm qui correspond à la transition la plus intense. Pour chaque distance par rapport au brûleur dans la flamme, nous avons réalisé l'acquisition du spectre d'émission de fluorescence du benzène grâce à la caméra ICCD. Le signal de fluorescence mesuré correspond à l'intégration mathématique du spectre de fluorescence sur une gamme comprise entre 240 et 320 nm et ceci pour chaque hauteur dans la flamme. Le signal de fluorescence ayant une durée plus longue que le signal de diffusion du laser dans la chambre (10 ns), nous pouvons isoler le

signal de fluorescence en appliquant un délai sur la caméra ICCD, afin de ne recueillir que la fluorescence du benzène provenant des molécules de benzène.

I.3.2 Calibrage des signaux de fluorescence

Afin de relier la fraction molaire de benzène au signal de fluorescence, nous avons effectué une phase d'étalonnage de ces signaux grâce à la procédure décrite dans le chapitre IV. Chacun des profils de fluorescence a été calibré directement après leur mesure dans la flamme afin d'être exactement dans les mêmes conditions expérimentales de mesure (longueur d'onde laser, énergie laser, condition de collection de la fluorescence). De cette manière, nous pouvons ajuster précisément la droite d'étalonnage sur les valeurs de signaux de fluorescence mesurés en condition de flamme. Un exemple de courbe d'étalonnage est représenté sur la Figure VI.6.

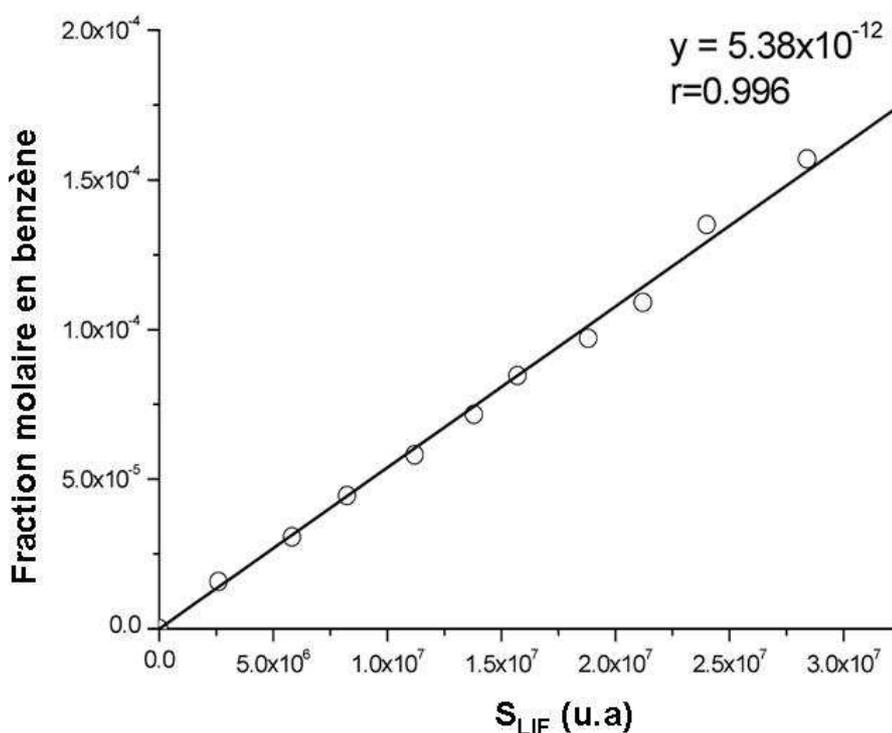


Figure VI.6 : Exemple de courbe d'étalonnage des signaux de fluorescence du benzène

Cette courbe de calibrage souligne la bonne linéarité du signal de fluorescence sur une large gamme de fraction molaire. Grâce à cette technique, il est possible de quantifier les signaux de fluorescence du benzène sur une vaste gamme de fraction molaire allant de

quelques ppm à plusieurs centaines de ppm, ce qui correspond à la gamme de concentration de benzène rencontrée dans nos conditions de flamme.

I.3.3 Profils de fraction molaire de benzène

Les profils de fraction molaire du benzène ont été mesurés dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, à $\phi = 2,32$ pour trois conditions de pression ($P = 140, 160$ et 200 Torr) et à $P = 200$ Torr pour trois conditions de richesse ($\phi = 1,82, 2,05$ et $2,32$). Les profils sont mesurés dans les mêmes conditions expérimentales de prélèvement à savoir une pression dans la ligne d'extraction de 10 Torr et une pression dans la chambre d'analyse autour de $6 \cdot 10^{-3}$ Torr. Les profils obtenus dans le cadre de ce travail seront présentés dans le chapitre suivant. La Figure VI.7 présente les profils de fraction molaire du benzène mesurés dans les flammes [$\phi = 2,32, P = 200$ Torr] et [$\phi = 1,82, P = 200$ Torr], cette dernière condition de flamme présentant les plus faibles concentrations en benzène mesurées.

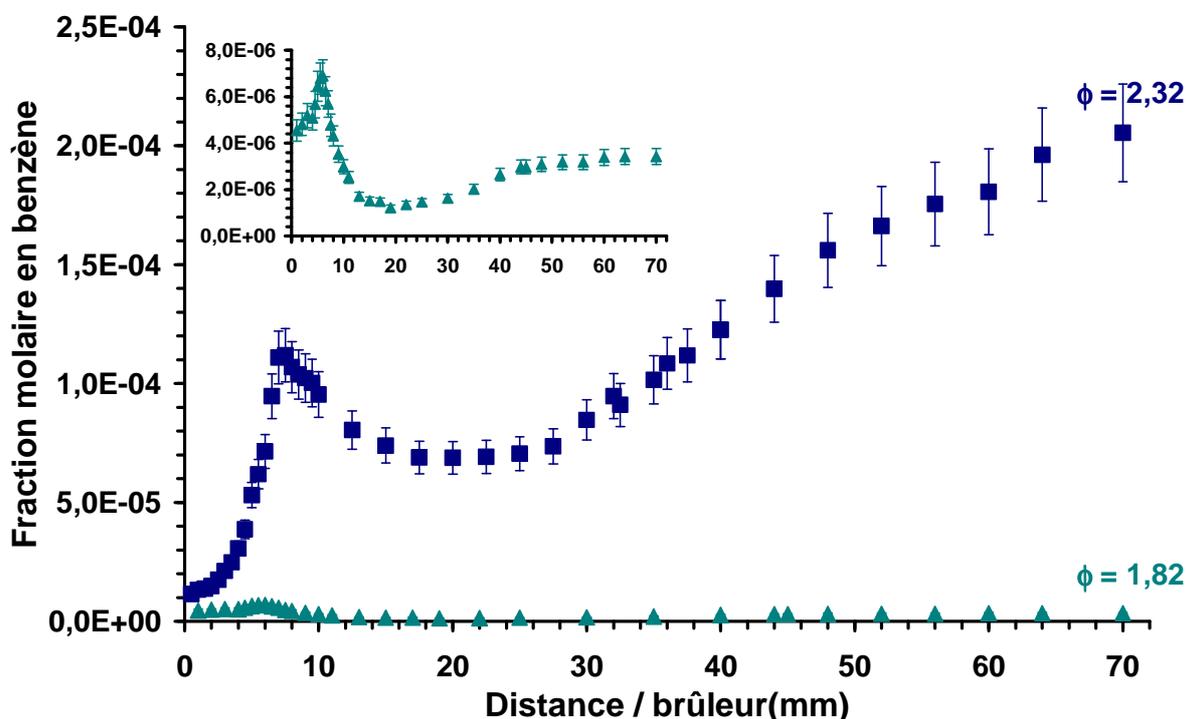


Figure VI.7 : Profils de fraction molaire du benzène de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Profil à $\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr (en bleu). Profil à $\phi = 1,82$ et $P = 200$ Torr (en vert)

Cette figure met bien en évidence les possibilités de cette technique d'analyse par LIF en jet froid capable de mesurer des profils de fraction molaire de benzène sur une large gamme de fraction molaire avec une faible dispersion des points de mesure. En effet, grâce à cette méthode, il est possible de détecter des fractions molaire de benzène limite de l'ordre du ppm et de distinguer des variations de concentration de cette espèce très faible, inférieure au ppm. Au regard des incertitudes sur la mesure du signal LIF et sur la quantification du signal de fluorescence, nous estimons une précision des mesures d'approximativement $\pm 10\%$. Il apparaît cependant que la concentration de benzène pour la flamme de richesse 1,82 n'est pas nulle dans la zone des gaz frais (0-3 mm). Ceci pourrait s'expliquer par une réactivité des espèces du mélange gazeux à l'intérieur de la sonde de prélèvement provoquée par un fort gradient de température entre la sonde de prélèvement (chauffée par la flamme) et les gaz en sortie du brûleur. En conséquence, on formerait du benzène et augmenterait de manière artificielle les concentrations mesurées près du poreux.

II Etude du naphthalène

II.1 Données spectroscopiques sur la fluorescence du naphthalène

Le naphthalène est le premier représentant de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques possédant deux cycles benzéniques non substitués. C'est une molécule de symétrie D_{2h} ayant 48 modes normaux de vibrations dont 24 sont de type gerade. Le naphthalène est parmi les espèces aromatiques les plus étudiées au même titre que le benzène. En conséquence les niveaux électroniques singulet et triplets sont bien connus. Le Tableau VI.3 présente un récapitulatif des niveaux d'énergie relatif aux transitions électroniques entre l'état fondamental et les premiers états excités singulets et triplets.

Transitions électroniques (en cm^{-1})	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_3 \leftarrow S_0$	$T_1 \leftarrow S_0$	$T_2 \leftarrow S_0$	$T_3 \leftarrow S_0$
[Beck1980a]	32020,2	35900		21398		
[Behlen1981a]		35806				
[Birks1970]	32200	35000	45300	21300		
[Crepin2001]	32018	35870		21398		
[Gattermann1977]	32020	35910	47530			
[Hollas1971]	32018,5					
[Joo2002]	32018,5					
[Reyle2000]	32019,3					
[Stokburger1975a]	32000	35900	47500	21400	31700	33100
[Suzuki1986]	32020					

Tableau VI.3 : Récapitulatif des niveaux d'énergie des transitions entre l'état fondamental et les premiers états excités singulets et triplets du naphthalène provenant de la littérature

Le choix de la transition excitée pour l'analyse du naphthalène dans nos conditions de flamme a été réalisée de la même manière que pour l'étude du benzène c'est-à-dire une transition suffisamment intense pour des raisons de sensibilité et ayant une structure spectrale en excitation et émission de fluorescence suffisamment résolue de manière à garantir l'aspect sélectif de la méthode. Concernant les excitations possibles, les forces d'oscillateur des

transitions entre états singulets sont disponibles dans la littérature. Dans le manuscrit de thèse de [Hermine1994] sont fournis les forces d'oscillateur pour les trois premières transitions $S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ et $S_3 \leftarrow S_0$ qui sont respectivement de 2.10^{-3} , $1,8.10^{-1}$ et $1,7$. De la même manière que pour le benzène la force d'oscillateur et donc potentiellement la sensibilité du dispositif augmente avec l'écart énergétique entre les deux niveaux concernés. Le naphthalène respectant lui aussi la règle de Kasha, la fluorescence du naphthalène se fait depuis le niveau S_1 . Cependant, la fluorescence du naphthalène est soumise également à des changements de structure selon l'énergie en excès par rapport à l'origine de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Pour illustrer ce propos, on représente sur la Figure VI.8 les spectres d'émission de fluorescence pour deux énergies d'excitation avec $\Delta E = 435$ et 3068 cm^{-1} issus des travaux de [Beck1980b].

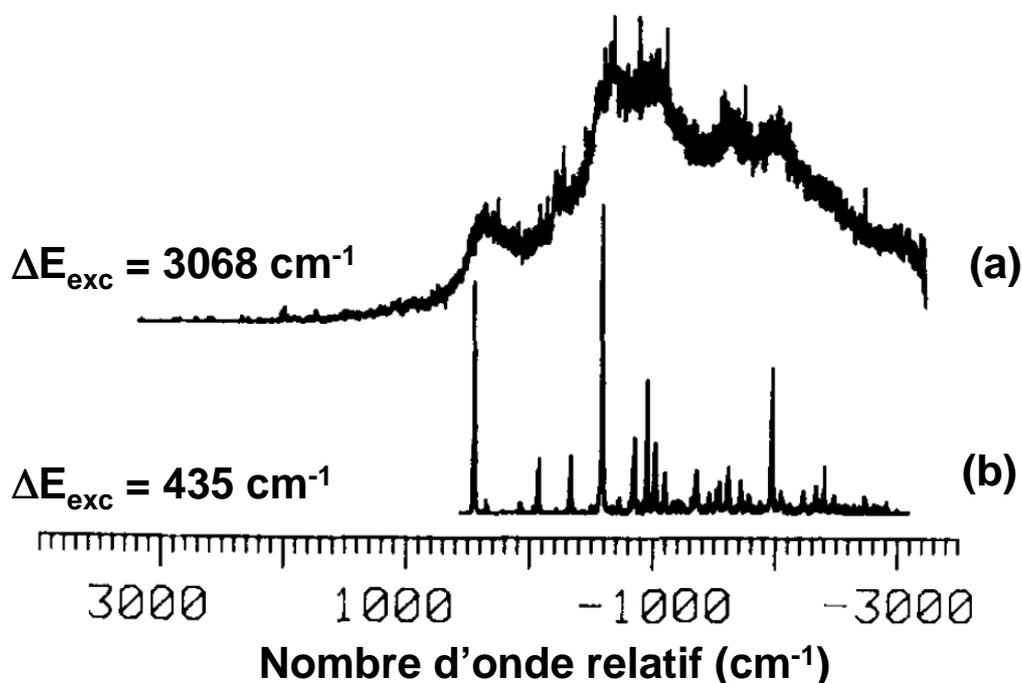


Figure VI.8 : Spectre d'émission de fluorescence du naphthalène. (a) excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ à $\Delta E = 3068 \text{ cm}^{-1}$ (shift de 500 cm^{-1} vers les bas nombre d'onde). (b) excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ à $\Delta E = 435 \text{ cm}^{-1}$.

La structure du spectre d'émission de fluorescence du naphthalène varie selon l'énergie en excès : Pour de basses énergies, le spectre est bien résolu faisant apparaître des structures caractéristiques de la molécule excitée alors que pour de plus fortes énergies en excès, les spectres sont plus diffus, moins intenses et décalés vers les hautes longueurs d'onde, ce qui

peut être préjudiciable en termes de sélectivité. Ces différences de structure peuvent s'expliquer par des contributions plus importantes des processus non radiatifs à de grands excès d'énergie, compétitifs de la fluorescence. Beck et al [Beck1980a], [Beck1980b] ont étudiés la spectroscopie du naphthalène en jet supersonique pulsé. La première étude porte sur l'influence de l'IntraVR pour des énergies en excès jusqu'à 6000 cm^{-1} , celle-ci montre que l'IntraVR est le processus majoritaire, responsable de l'élargissement des structures vibrationnelles des spectres de fluorescence avec l'énergie en excès. La deuxième étude portant sur la fluorescence d'un niveau vibronique unique (Single Vibronic Level (SVL)) met en évidence quelques tendances du spectre de fluorescence avec l'augmentation de l'énergie en excès. La forme du spectre varie peu avec l'énergie, en revanche celui-ci se décale globalement vers le rouge (red shift) quand ΔE augmente. De plus, la structure des bandes vibronique tend à disparaître avec l'augmentation de l'énergie en excès au profit d'un spectre lissé et continu correspondant à la réorganisation de bande vibronique formant ainsi un continuum d'émission. Ils ont ainsi pu estimer que la largeur de bande à mi hauteur augmente de $0,4$ à plus de 4 cm^{-1} quand l'énergie en excès augmente de 435 à 5205 cm^{-1} .

Les conclusions quant à l'excitation du naphthalène sont sensiblement identiques que pour l'excitation du benzène. Il est préférable, pour des raisons de sélectivité essentiellement, d'exciter à de faibles énergies en excès par rapport à l'origine de la transition puisque cela favorise la sélectivité de notre dispositif expérimental du fait de la meilleure structuration des spectres dans ces conditions. C'est donc pour cette raison que la mesure de la fluorescence du naphthalène a été effectuée après excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Le spectre d'excitation du naphthalène pour cette transition est facilement disponible dans la littérature. La nomenclature des bandes vibrationnelles varie d'une publication à une autre selon le choix des axes de coordonnées de la molécule et de la numérotation des modes de vibration. Il existe ainsi 3 conventions relatives aux choix des axes de coordonnées : la convention de Herzberg, la convention de Pariser et la convention de Mulliken. La correspondance entre les trois systèmes de notation est illustrée sur la Figure VI.9. Celle-ci est également disponible dans la publication de [Joo2002]. Ainsi, la bande vibrationnelle notée $\bar{8}_0^1(b_{1g})$ dans les articles de [Beck1980a] et [Behlen1981a] est notée $44_0^1(b_{3g})$ dans les travaux de [Hollas1971] et $33_0^1(b_{2g})$ dans ceux de [Kabir2003] ou [Joo2002]. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons utiliser la convention de Pariser afin de pouvoir comparer plus aisément nos résultats avec ceux issus des travaux de Beck et al. et de Behlen et al. utilisant ce système de notation.

Choix des axes de coordonnées			
	Convention de Herzberg	Convention de Pariser	Convention de Mulliken
notations des modes de vibration	1 - 9 (a_{1g})	1 - 9 (a_{1g})	1 - 9 (a_{1g})
	10 - 13 (a_{1u})	1 - 4 (a_{1u})	10 - 13 (a_{1u})
	14 - 17 (b_{1g})	1 - 4 (b_{3g})	25 - 28 (b_{2g})
	18 - 25 (b_{1u})	1 - 8 (b_{3u})	29 - 36 (b_{2u})
	26 - 33 (b_{2g})	$\bar{1} - \bar{8}$ (b_{1g})	37 - 44 (b_{3g})
	34 - 37 (b_{2u})	1 - 4 (b_{1u})	45 - 48 (b_{3u})
	38 - 40 (b_{3g})	1 - 3 (b_{2g})	14 - 16 (b_{1g})
	41 - 48 (b_{3u})	1 - 8 (b_{2u})	17 - 24 (b_{1u})

Figure VI.9 : Equivalence des trois conventions relatives au choix des axes de coordonnées et de la numérotation des modes de vibration

La Figure VI.10 présente un spectre d'excitation de fluorescence du naphthalène pour cette transition provenant des travaux de [Beck1980b] en jet supersonique. Le spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_1 \leftarrow S_0$, bien résolu, est constitué de quelques raies très intenses correspondant à une combinaison des modes de vibration $\bar{8}$ et $\bar{7}$ (de type b_{1g}) avec des modes totalement symétriques 8, 7, 4 ou 9 (de type a_g). La raie la plus intense étant la transition impliquant le mode $\bar{8}_0^1$, c'est donc celle-ci qui a été choisie pour nos expériences pour des raisons de sensibilité. En conséquence, l'ensemble des mesures sur le naphthalène a été effectué en excitant la transition $S_1 (^1B_{3u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g}) \bar{8}_0^1(b_{1g})$ à 32455 cm^{-1} (soit $308,12 \text{ nm}$) située à $\Delta E = 435 \text{ cm}^{-1}$ de l'origine de la transition.

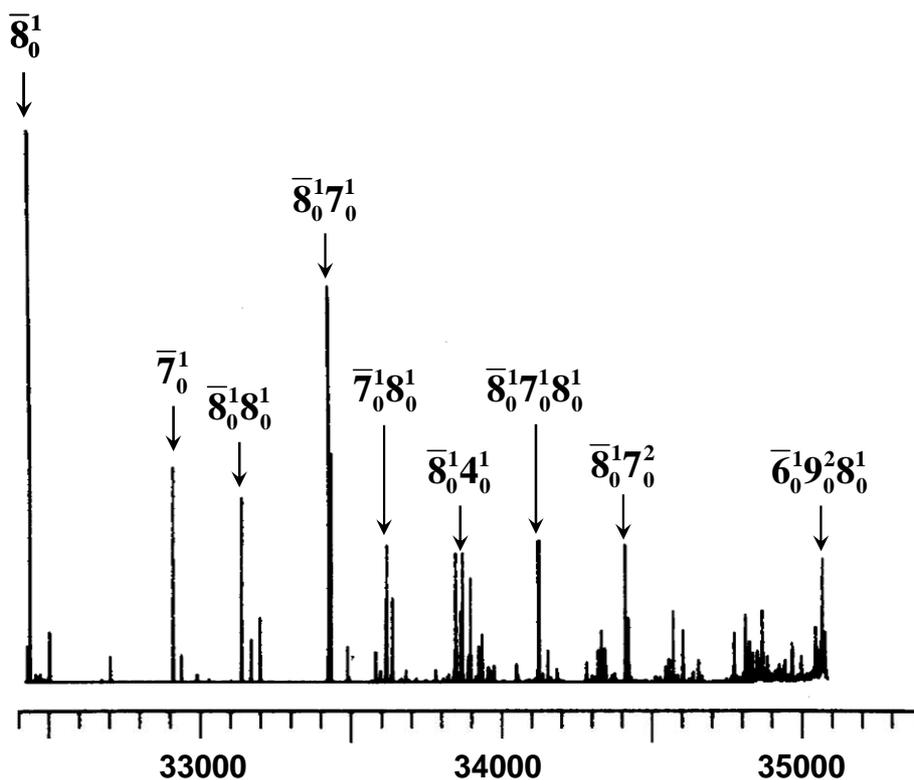


Figure VI.10 : Spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du naphthalène en jet supersonique [Beck1980a]

II.2 Analyse des spectres d'excitation et d'émission

II.2.1 Spectre d'excitation de fluorescence

Afin de s'assurer de la sélectivité de notre dispositif pour la mesure du naphthalène en condition de flamme, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la structure des spectres d'excitation du naphthalène issus du prélèvement dans la flamme. La Figure VI.11 présente une comparaison de spectres d'excitation de fluorescence du naphthalène issu des travaux de [Behlen1981a] avec ceux obtenus dans le cadre de notre étude en composé pur et prélevé dans la flamme mesuré en condition de jet supersonique. La structure des spectres (b) obtenus dans le cadre de notre étude est plus fine que celle de [Behlen1981a] montrant ainsi la simplification spectrale liée à l'abaissement de température en condition de jet.

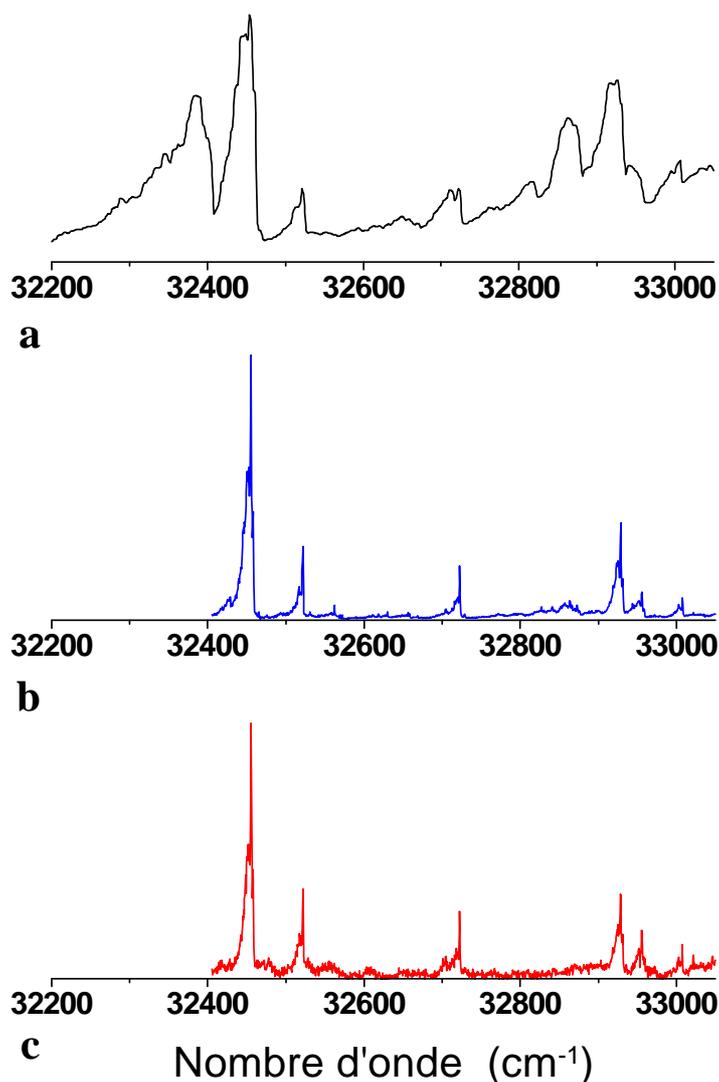


Figure VI.11 : Spectres d'excitation de fluorescence du naphthalène. (a) : Spectre à température ambiante à $P = 5.10^{-5}$ Torr issu des travaux de [Behlen1981a], (b) : Spectre de naphthalène pur dilué dans de l'azote mesuré dans cette étude en jet supersonique, (c) : Spectre de naphthalène issu du prélèvement dans la flamme mesuré dans cette étude en jet supersonique

Outre l'aspect sélectif lié à cette simplification spectrale, la comparaison des spectres du naphthalène dilué dans du diazote et issu du prélèvement met en évidence une structure spectrale similaire en termes de position et de forme de raies traduisant le fait qu'expérimentalement, les spectres mesurés ne sont pas ou peu altérés par le changement de composition des gaz lorsque l'on passe d'un environnement simple constitué de N_2 à un environnement plus complexe que représente une flamme. La sensible augmentation du bruit observable sur le spectre provenant du naphthalène de la flamme par rapport au spectre mesuré en composé pur provient de la concentration plus faible en naphthalène dans la

flamme et donc d'un moins bon rapport signal /bruit. La forte similarité entre les deux spectres indique également un refroidissement vibrationnel et rotationnel comparable.

II.2.2 Estimation de la température vibrationnelle et rotationnelle du naphtalène au sein du jet froid

Il est possible de déterminer les températures vibrationnelles et rotationnelles du naphtalène au sein du jet par comparaison entre le spectre d'excitation mesuré expérimentalement et simulé. Pour cela, nous avons utilisé le programme AsyrotWin [Judge2001] et les données spectroscopiques de Kabir et al [Kabir2003] afin de calculer le spectre correspondant à la bande vibrationnelle $\bar{8}_0^1(b_{1g})$. Cette bande est accompagnée par une série de séquences de bandes vibrationnelles caractéristiques d'un faible refroidissement vibrationnel. L'identification et la position spectrale de ces séquences de bandes vibrationnelles est basée sur le décalage relatif de celles-ci avec l'origine de la bande $\bar{8}_0^1(b_{1g})$. Nous avons pu ainsi identifier quatre séquences de bande $\bar{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})$, $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})$, $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})8_1^1(b_{2u})$ et $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_2^2(b_{1u})$ décalées respectivement de -5,7, -9,9, -15,98 et 19,87 cm^{-1} de l'origine de la bande, résultats cohérents avec les travaux de Hollas et al. [Hollas1971], [Hollas1982]. La comparaison du spectre d'excitation de fluorescence du naphtalène mesuré expérimentalement avec celui simulé est présentée sur la Figure VI.12. Cette simulation correspond au meilleur accord obtenu avec le spectre expérimental par ajustement successif de la température rotationnelle et des intensités relatives des quatre bandes vibrationnelles. Nous avons par ce biais déterminé une température rotationnelle T_{rot} de l'ordre de 90 K à notre point de mesure dans le jet. Les intensités relatives des séquences de bande $\bar{8}_0^1(b_{1g})8_1^1(b_{2u})$, $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})$, $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_1^1(b_{1u})8_1^1(b_{2u})$ et $\bar{8}_0^1(b_{1g})4_2^2(b_{1u})$ ont quant à elles été déterminées égales à 0,17, 0,15, 0,06 et 0,03 respectivement. Il est intéressant de noter que la température rotationnelle mesurée est identique à celle déterminée dans le cadre de l'étude du benzène.

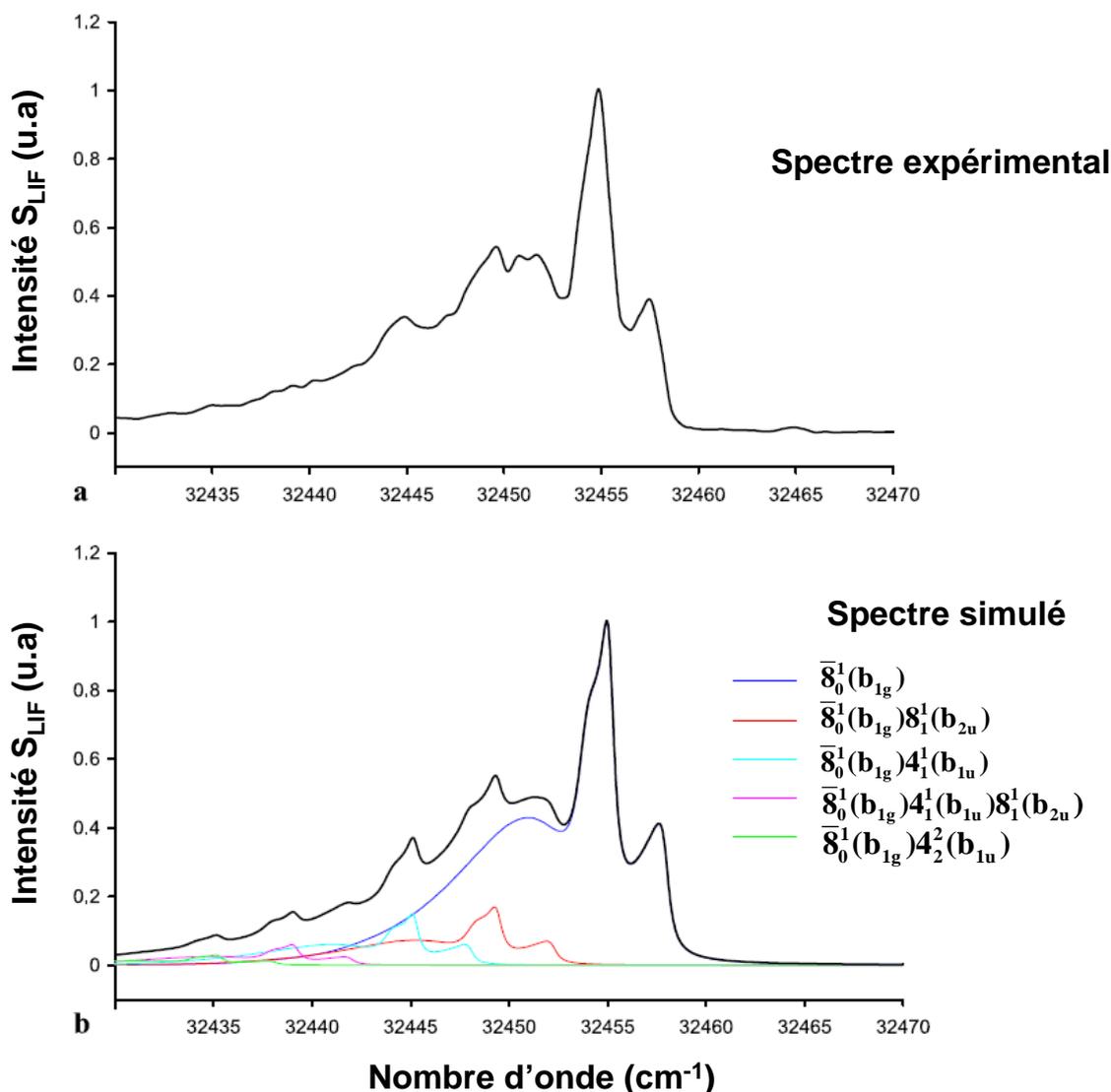


Figure VI.12 : Comparaison entre le spectre d'excitation de fluorescence du naphthalène autour de la bande $\bar{8}_0^1(\mathbf{b}_{1g})$ mesuré expérimentalement (a) avec celui simulé à une température rotationnelle de 90 K en considérant 4 séquence de bandes additionnelles (b)

L'intensité relative de ces différentes séquences de bande vibrationnelles nous permet ainsi de déterminer les températures vibrationnelles T_{vib} des modes de vibration ν_i considérés. En effet, l'intensité des séquences de bande est directement proportionnelle au facteur de Boltzmann vibrationnelle $\exp(-\nu_i/k T_{\text{vib}})$ (avec $k = 0,6952 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). On en déduit des températures vibrationnelles de 292 K pour le mode de vibration ν_8 (mode de vibration dans le plan de la molécule) et de 126 K pour le mode ν_4 (mode de vibration hors du plan de la molécule). Ces résultats sont en accord avec les conclusions d'études antérieures sur le naphthalène [Behlen1981a], [Hollas1971], [Hollas1982] mettant en évidence un

refroidissement plus efficace des modes de vibration hors du plan de la molécule par rapport aux modes de vibration dans le plan de la molécule. Le faible refroidissement vibrationnel du mode ν_8 est certainement lié à la relative faible pression de prélèvement des espèces dans la flamme ($P = 10$ Torr) utilisée pour générer le jet supersonique, insuffisant pour permettre un refroidissement vibrationnel efficace. Bien que relativement faible, ce refroidissement vibrationnel est suffisant pour nous offrir une résolution spectrale garantissant une excitation sélective du naphthalène extrait de la flamme.

II.2.3 Spectre d'émission de fluorescence

La mesure des profils de fraction molaire se faisant à longueur d'onde d'excitation fixe, la sélectivité de la méthode peut être vérifiée par l'étude de la structure des spectres d'émission de fluorescence. Comme pour le benzène, nous avons donc vérifié l'absence d'interférence spectrale dans les spectres de fluorescence du naphthalène extrait à différentes hauteurs au dessus du brûleur. Sur la Figure VI.13 sont représentées les spectres d'émission de fluorescence du naphthalène après excitation de la transition $S_1 (^1B_{3u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g}) \bar{8}_0^1(b_{1g})$ à 308,12 nm pour trois hauteurs au dessus du brûleur comparé au spectre issu du naphthalène pur dilué dans de l'azote et de l'air ainsi que celui issu de [Stockburger1975a] à basse pression. Précisons qu'afin de faciliter la comparaison, ces spectres sont normalisés sur le mode de vibration le plus intense et légèrement décalés verticalement par ajout d'un offset arbitraire. Les spectres obtenus en condition de jet supersonique sont bien structurés faisant apparaître des bandes d'intensités variables facilement identifiables et caractéristiques du naphthalène [Stockburger1975a]. Ces bandes vibrationnelles correspondent à différentes progressions impliquant le mode $\bar{8}_0^1$ (chacune étant représentée par un symbole). Cette symétrie entre l'excitation et l'émission de fluorescence provient de la faible énergie en excès par rapport à l'origine de la transition $S_1 \leftarrow S_0$, qui associée à une faible pression, n'induit pas de processus d'IntraVR. En conséquence, l'émission de fluorescence a lieu directement depuis le niveau vibrationnel excité $\bar{8}_0^1$. Par ailleurs, nous n'observons pas de changement de structure du spectre du naphthalène quelles que soient les conditions du milieu environnant le naphthalène confirmant l'absence d'interférence spectrale et la sélectivité de la méthode pour la détection du naphthalène.

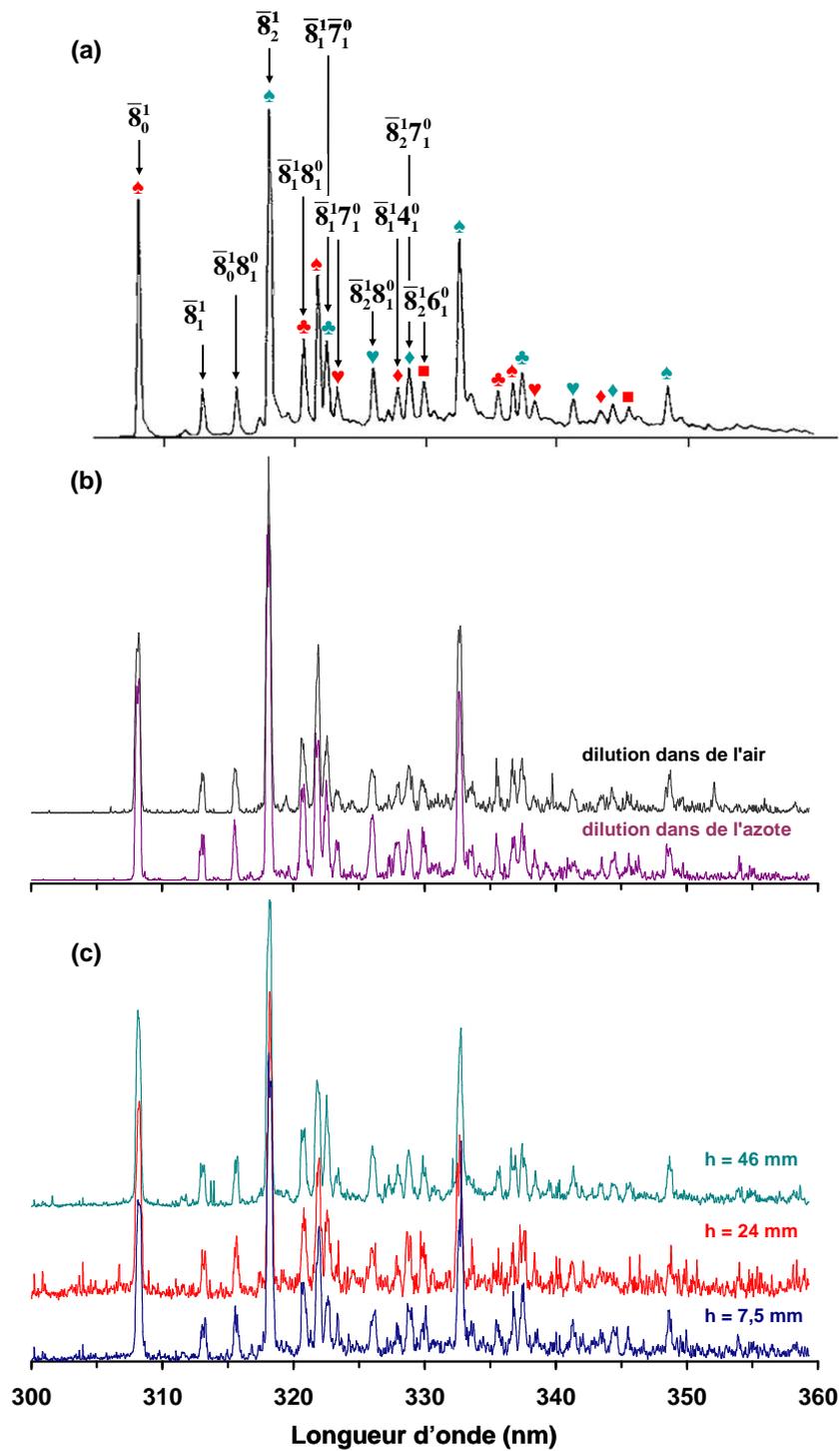


Figure VI.13 : Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène. (a) spectre du naphthalène pur mesuré à $T = 300\text{K}$ et $P = 6.10^{-2}$ Torr par [Stockburger1975a]. (b) spectre du naphthalène pur dilué dans de l'azote ou de l'air mesuré en condition de jet supersonique. (c) spectre de naphthalène extrait de la flamme à différentes hauteurs au dessus du brûleur mesuré en condition de jet supersonique

II.3 Analyse du temps de vie de fluorescence

La procédure de mesure de profil de concentration repose sur la mesure de l'aire signal temporelle de fluorescence du naphthalène. Celle-ci est donc dépendante du temps de vie de fluorescence et donc potentiellement du quenching du naphthalène avec les autres espèces présentes dans le milieu. L'oxygène moléculaire étant le principal quencher des espèces aromatiques, il s'est avéré important de nous assurer de sa non influence dans nos conditions expérimentales. Pour cela, nous avons réalisé un ensemble de mesures de temps de vie de fluorescence du naphthalène au sein du jet pour plusieurs mélange N_2/O_2 puis en condition de flamme afin de déterminer l'impact de l'environnement gazeux sur les signaux de fluorescence.

II.3.1 Effet de l'oxygène

Ainsi, nous avons effectué une série de mesure de temps de décroissance temporelle de fluorescence du naphthalène pur dilué dans différents mélanges gazeux constitués d'azote et d'oxygène pour des ratios N_2/O_2 allant de 1/0 à 0,5/0,5. Les temps de vie de fluorescence ont été déterminés au moyen d'une procédure basée sur l'utilisation d'un algorithme de régression non linéaire pour des fonctions de type monoexponentiel. En effet, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pas mis en évidence de comportement biexponentiel contrairement à [Hermine1994]. Les décroissances temporelles de fluorescence du naphthalène pour ces différents mélanges de gaz diluant et les temps de vie correspondants sont présentées sur la Figure VI.14. Nous observons que le temps de vie de fluorescence diminue légèrement avec la proportion d'oxygène dans le gaz diluant. Celui-ci passe d'une valeur maximale de 330 ns pour une dilution en azote pur et diminue jusqu'à 315 ns pour un mélange 50% N_2 /50% O_2 , ce qui ne représente qu'une variation de 4,5% de la valeur du temps de vie de fluorescence. D'après ces résultats, il apparaît que, dans nos conditions de jet supersonique, l'oxygène n'a qu'une faible influence sur le temps de vie de fluorescence.

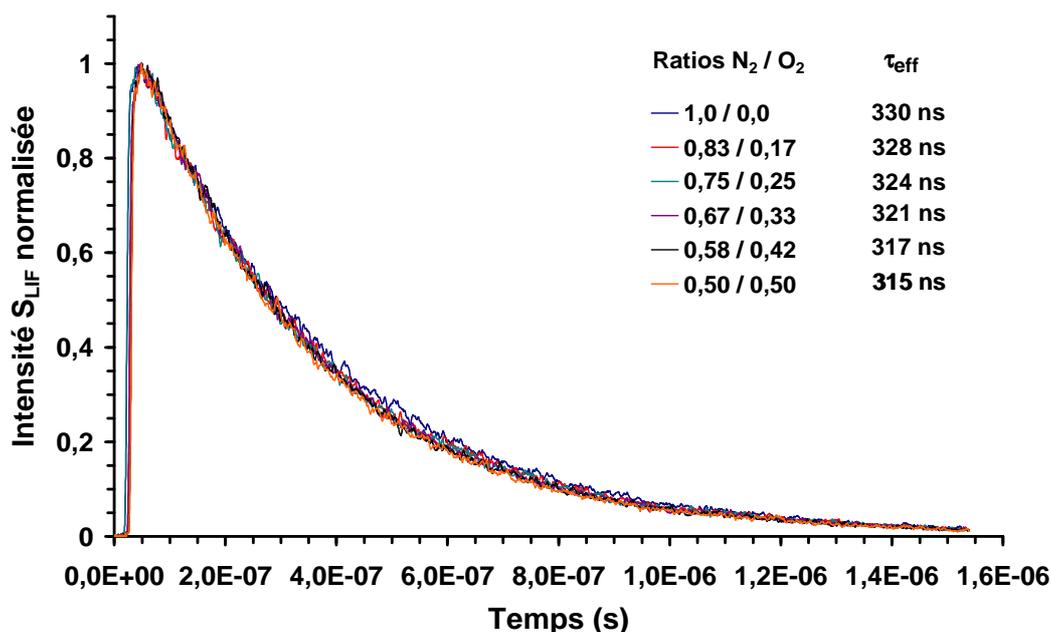


Figure VI.14 : Décroissances temporelles de la fluorescence du naphthalène pur mesurées pour différents ratios de gaz porteur N₂/O₂

Le Tableau VI.4 présente quelques valeurs de rendements quantique et temps de vie de fluorescence pour l'émission de fluorescence après excitation de cette transition issues de la littérature. Ainsi, en condition de basse pression, [Stoburger1975a] et [Ohta1982] mesurent des temps de vie de 270 et 275 ns respectivement alors que [Behlen1981b] observe des temps de vie de 317 ± 10 ns en condition de jet supersonique. Plus récemment, [Martinez2004] qui s'est intéressé à l'influence du quenching du naphthalène avec l'oxygène, l'azote et l'eau a pu déterminer un temps de vie de fluorescence extrapolé à pression nulle à 340 ± 10 ns. Notons également et auteur n'observe pas de quenching significatif de l'eau et de l'azote dans ces conditions de mélange. Cependant, il montre clairement une contribution plus importante de l'oxygène au quenching du naphthalène par rapport à l'azote.

Il apparaît que nos valeurs de temps de vie de fluorescence sont en bon accord avec les résultats de [Behlen1981b] et [Martinez2004] confirmant que nous sommes proches des conditions de zéro collision au sein du jet. Pour ce qui est des travaux de [Hermine1994] mettant en évidence une décroissance temporelle du signal de fluorescence de type biexponentiel, l'auteur privilégie l'hypothèse de Stockburger et al. [Stockburger1975b] expliquant que ce comportement atypique pourrait être lié à un effet de température sur la

constante de vitesse non radiative de l'ISC. A plus basse température, l'ISC favoriserait un couplage entre le niveau S_1 et des états triplets provoquant ainsi l'apparition d'une décroissance biexponentielle. Ceci expliquerait pourquoi nous n'observons pas de biexponentielle dans le cadre de nos mesures, les températures atteintes au point de mesure dans notre jet étant effectivement plus importantes que dans les travaux réalisés par Hermine.

Références	ϕ_{fluo}	$\tau_{\text{eff}} (10^{-9} \text{ s})$	$k_r (s^{-1})$	$k_{\text{nr}} (s^{-1})$
[Behlen1981b] (JS)	0,342	317 (monoexponentiel)	$1,26 \cdot 10^6$	$1,89 \cdot 10^6$
[Hermine1994] (JS)	0,3	170/2000 (biexponentiel)		
[Martinez2004] (BP, $2,1 < P < 8,7$ Torr)		340 (monoexponentiel)		
[Ohta1982] (BP, $P = 450$ Torr)	0,36	275 (monoexponentiel)	$1,31 \cdot 10^6$	$2,33 \cdot 10^6$
[Stockburger1975b] (BP, $P \cong 100$ Torr)	0,356	270 (monoexponentiel)	$1,32 \cdot 10^6$	$2,39 \cdot 10^6$

Tableau VI.4 : récapitulatif des données de rendement et de temps de vie de fluorescence ainsi que des taux de relaxation radiatif et non radiatif de la transition $S_1 \leftarrow S_0 \bar{8}_0^1(b_{1g})$ du naphthalène à $\lambda_{\text{exc}} = 308,12 \text{ nm}$. BP : mesure basse pression à 300K, JS : mesure au sein d'un jet supersonique

La grandeur expérimentale d'intérêt pour nos mesures de profils de concentration étant l'aire du signal temporel de fluorescence, nous avons estimé la variation de celle-ci liée au quenching de l'oxygène. Ainsi, l'aire sous la décroissance temporelle de fluorescence pour une même concentration en naphthalène ne varie que de 3% lorsque la concentration en oxygène dans le gaz diluant passe de 0 à 50%. Il est clair au regard des variations de concentration en O_2 attendues en condition de flamme lors de la détermination de profil de concentration que l'influence de l'oxygène peut être considérée comme une source d'erreur négligeable sur la mesure de fraction molaire de naphthalène.

II.3.2 Vérification en condition de flamme

Une autre série de mesure de temps de vie de fluorescence a été réalisée avec du naphthalène prélevé dans la flamme de référence ($\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr) à trois hauteurs au dessus du brûleur ($h = 7,5$, 24 et 46 mm) afin de vérifier l'influence de l'environnement gazeux sur la fluorescence du naphthalène. Les décroissances temporelles de fluorescence du naphthalène pour ces trois hauteurs sont présentées sur la Figure VI.15. Les temps de vie correspondants ont été estimés à 322 , 326 et 326 ns respectivement. Ainsi, ces valeurs sont en bon accord avec celles mesurées avec du naphthalène pur dilué dans différents mélanges N_2/O_2 . Par ailleurs, nous n'observons qu'une légère variation de $\pm 1\%$ du temps de vie de fluorescence le long de la hauteur de prélèvement. Ceci suggère donc un très faible impact du quenching du naphthalène avec les autres espèces présentes dans le mélange prélevé.

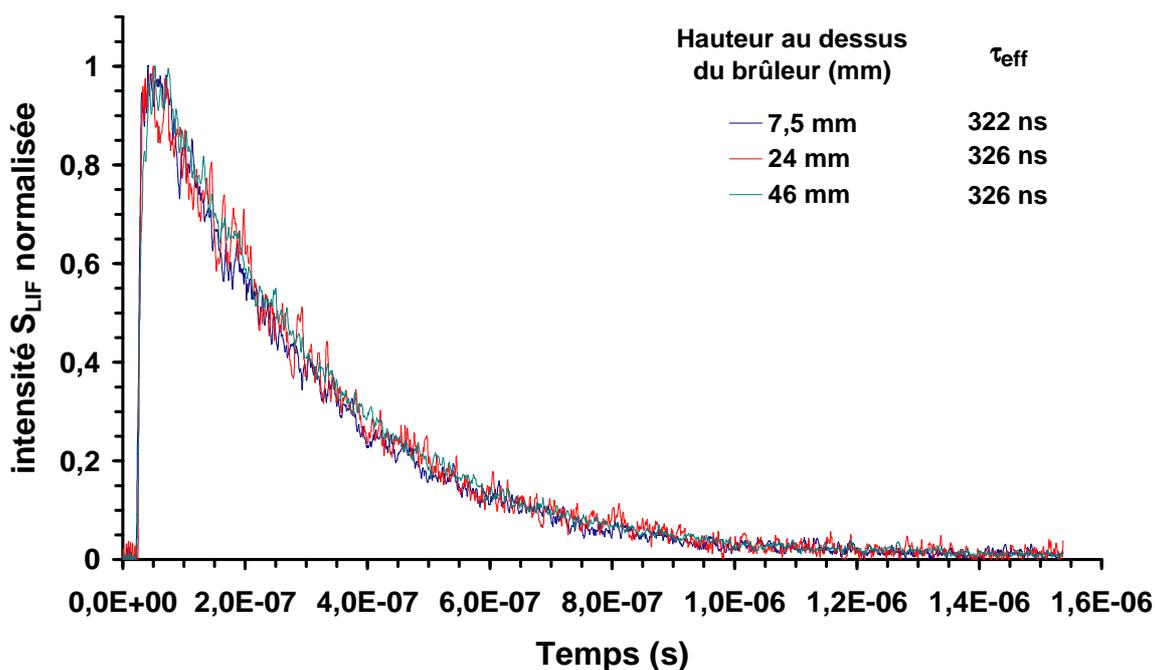


Figure VI.15 : Décroissances temporelles de la fluorescence du naphthalène prélevé à différentes hauteurs dans la flamme de référence

L'ensemble de ces résultats confirme donc l'aspect sélectif et quantitatif de notre dispositif pour l'obtention de profils de fraction molaire de naphthalène dans les flammes.

II.4 Application de la méthode pour la mesure de profil de fraction molaire du naphthalène en condition de flamme

II.4.1 Conditions d'obtention du profil du naphthalène

Les mesures de profils de fraction molaire du naphthalène ont été réalisées en suivant la fluorescence induite par laser, issue de la transition $S_1 (^1B_{3u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g}) \bar{8}_0^1(b_{1g})$. Pour chaque distance par rapport au brûleur, nous avons réalisé l'acquisition du signal de décroissance temporelle de la fluorescence au moyen du photomultiplicateur. Nous avons privilégié cette méthode d'acquisition à celle de mesure de spectres d'émission de fluorescence par ICCD pour des raisons de sensibilité. En effet, la sensibilité de détection du PM pour la collection des photons de fluorescence est plus importante que celle de la caméra ICCD dans cette région spectrale. Chaque point du profil correspond donc à l'intégration mathématique des décroissances temporelles du signal de fluorescence enregistrée pour différentes hauteurs dans la flamme. La gamme spectrale de collection était de 20 nm centrée autour de 320 nm.

II.4.2 Calibrage des signaux de fluorescence

La procédure d'étalonnage des signaux de fluorescence est identique à celle utilisée pour la quantification des signaux de fluorescence du benzène c'est à dire basée sur la comparaison des signaux de fluorescence du naphthalène issu du prélèvement dans la flamme avec des signaux de fluorescence de naphthalène pur dilué dans de l'azote à concentrations connues. Le calibrage a lieu juste après la mesure du profil de manière à être dans les mêmes conditions expérimentales d'excitation (λ_{exc} , E_{laser} , ...) et de collection de fluorescence (volume de collection, efficacité de collection, ...). Dans le cadre de l'étude du naphthalène, les profils de concentration correspondant aux profils de valeurs de signaux de fluorescence ont tout d'abord été calibrés entre eux par rapport au profil mesuré dans la flamme de référence ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr). Puis, grâce à l'étalonnage absolu en fraction molaire de ce profil, nous avons pu calibrer l'ensemble des autres profils mesurés en fraction molaire.

II.4.3 Profils de fraction molaire de naphthalène

Les profils de fraction molaire en naphthalène ont été mesurés pour différentes conditions de pression et de richesse. Concernant l'analyse de l'effet de pression, nous avons enregistré les profils pour quatre pressions comprises entre 140 et 200 Torr dans la flamme $\phi = 2,32$. Pour l'analyse en richesse, nous avons étudiées quatre flammes de richesse comprise entre 1,82 et 2,32 à une pression de 200 Torr. La Figure VI.16 présente les profils de fraction molaire du naphthalène mesurés pour la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ à $\phi = 1,82$ et $2,32$ à $P = 200$ Torr. Tous les profils présentés résultent de la moyenne d'au moins deux profils expérimentaux. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude statistique expérimentale. Le profil à richesse 1,82 est zoomé dans un graphe séparé pour une meilleure visualisation. Pour l'ensemble des profils l'incertitude moyenne sur la mesure est estimée à $\pm 10\%$. Nous avons estimé au nombre de quatre les principales sources d'incertitudes de nos mesures. Tout d'abord l'erreur statistique liée à la procédure de mesure des profils relatifs. Ensuite, l'erreur liée à la précision sur la position de la sonde par rapport au brûleur qui constitue également un point important pour la précision de nos mesures. Ce point est clairement mis en évidence au niveau des barres d'erreur dans les zones de fort gradient de concentration. Notons également l'incertitude sur la valeur absolue du point de mesure comme nous l'avons vu au cours du chapitre III. Enfin, les mesures réalisées éloignée du brûleur peuvent être sujettes à de légères fluctuations liées à une stabilité moindre de la flamme dans ces régions.

Ainsi, sur la base des mesures réalisées dans la flamme de richesse 1,82, nous avons estimé une limite de détection du naphthalène en condition de flamme de l'ordre du ppb. Notons également que pour le profil mesuré dans cette flamme, on observe l'apparition de naphthalène très près du poreux, sans doute lié à un problème de réactivité de la sonde, déjà observé dans le cadre des mesures de profils de benzène à cette même richesse.

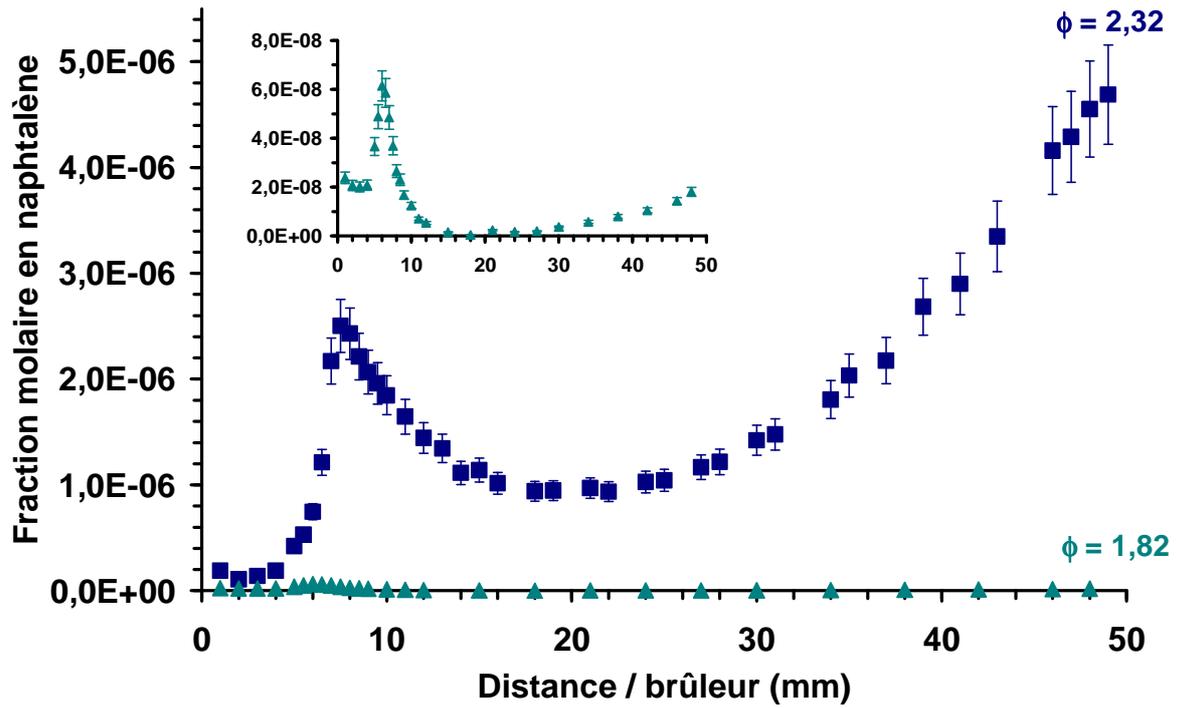


Figure VI.16 : Profils de fraction molaire du naphthalène de la flamme $CH_4/O_2/N_2$. Profil à $\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr (en bleu). Profil à $\phi = 1,82$ et $P = 200$ Torr (en vert)

III Etude du pyrène

III.1 Données spectroscopiques sur la fluorescence du pyrène

Le pyrène est une molécule aromatique constituée de quatre cycles benzéniques non substitués. C'est une espèce appartenant au groupe de symétrie D_{2h} qui possède 72 modes normaux de vibration. Le Tableau VI.5 liste les niveaux d'énergies électroniques des états singulets et triplets du pyrène issus de la littérature.

Transitions électroniques (en cm^{-1})	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_3 \leftarrow S_0$	$T_1 \leftarrow S_0$	$T_2 \leftarrow S_0$	$T_3 \leftarrow S_0$
[Baba1971]	27100	31000	37600			
[Borisevich1997]	27204	31160	37576			
[Geldof1969]		31000				
[Ham1956]	26500	30200		16500	24400	27100
[Hermine1994]	27216	31168	37600			
[Mangle1986]	27216	31177				
[Ohta1987]	27208	31150				
[Rouille2004]		31160,9				
[Stevens1966]	27000				24400	27100

Tableau VI.5 : Récapitulatif des niveaux d'énergie électroniques des états singulet et triplet du pyrène d'après des publications relatives à la spectroscopie du pyrène

De même que pour le benzène et le naphthalène, la force d'oscillateur du pyrène est plus forte pour les transitions $S_2 \leftarrow S_0$ et $S_3 \leftarrow S_0$ que pour la transition $S_1 \leftarrow S_0$. A titre indicatif, nous pouvons citer les forces d'oscillateur des trois premières transitions entre états singulets issus des travaux de [Yoshinaga1977] qui sont respectivement de $1,4 \cdot 10^{-3}$, $3,3 \cdot 10^{-1}$ et $4,2 \cdot 10^{-1}$. Les concentrations en pyrène étant supposées bien inférieures à celles du naphthalène, nous avons fait le choix d'une excitation de type $S_2 \leftarrow S_0$, privilégiant ainsi la sensibilité de la méthode au détriment (en partie) de la sélectivité. En effet, la structure du spectre de fluorescence est fortement affectée par l'énergie en excès par rapport à l'origine de

la transition $S_1 \leftarrow S_0$ et présente une structure bien moins résolue. Pour illustrer ce propos, nous présentons sur la Figure VI.17 la comparaison du spectre d'émission de fluorescence du pyrène pour une excitation de S_1 ($\Delta E = 0 \text{ cm}^{-1}$) et de S_2 ($\Delta E = 3956 \text{ cm}^{-1}$) [Borisevich1997]. Il apparaît que la structure du spectre de fluorescence du pyrène pour une excitation sur S_2 est beaucoup plus large bande que pour une excitation sur S_1 , le spectre apparaissant beaucoup moins résolu rendant par ailleurs difficile l'identification précise des structures le composant. La nature diffuse du spectre d'émission de fluorescence pour une excitation sur S_2 s'explique principalement par le fort excès d'énergie qui implique une contribution plus forte des processus non radiatifs tels que l'IC, l'ISC et le VR.

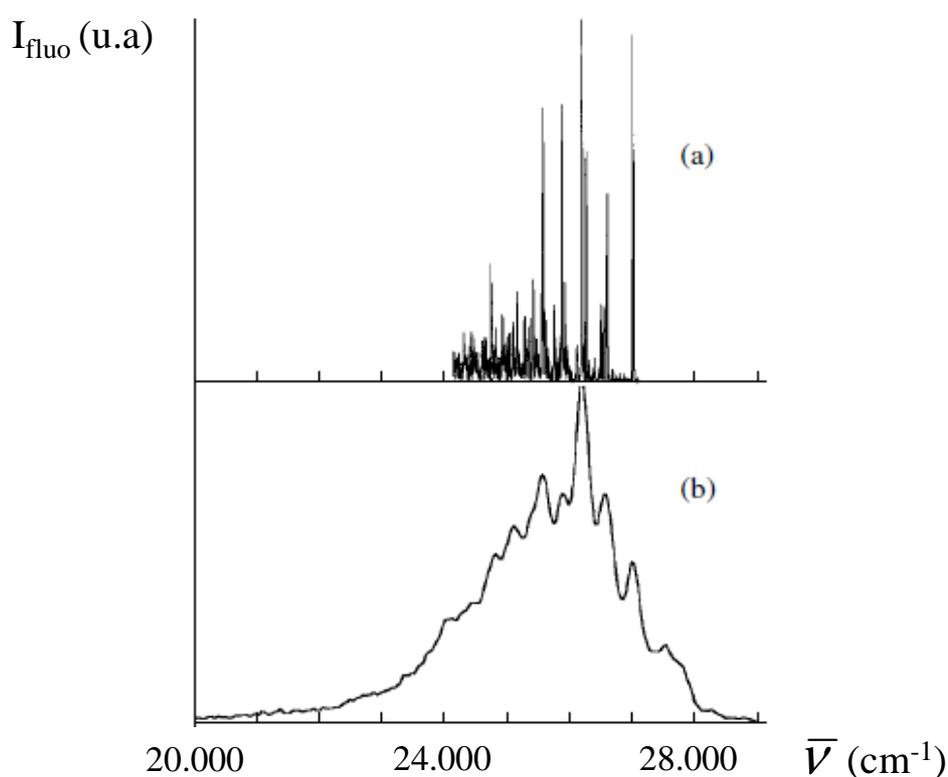


Figure VI.17 : Spectre d'émission de fluorescence du pyrène après excitation de S_1 à 27204 cm^{-1} (a) et de S_2 à 31160 cm^{-1} (b) [Borisevich1997]

Contrairement au benzène et au naphthalène, le pyrène ne respecte pas la règle de Kasha c'est-à-dire que pour une excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$, l'émission de fluorescence peut se faire simultanément depuis le niveau S_2 et S_1 . En effet, [Geldof1969] et [Baba1971], étudiant la fluorescence du pyrène en phase vapeur à basse pression, proposent deux types d'émission de fluorescence après excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$: une émission directe depuis le niveau S_2 et une émission indirecte depuis S_1 après conversion

interne entre S_2 et S_1 . Ils indiquent également que la première voie d'émission de fluorescence est indépendante de la température au contraire de la deuxième voie. Pour expliquer ce phénomène, ils postulent que, dans le cas du pyrène, l'IC est un processus réversible, très dépendant de la température et de l'énergie en excès et que cette réversibilité augmente avec ces deux paramètres. Le processus d'IC de S_2 vers S_1 est très rapide de $2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ selon [Geldof1969] alors que l'IC réversible de S_1 vers S_2 est lui beaucoup plus lent, de 10^7 s^{-1} selon ce même auteur. C'est cette réversibilité de l'IC qui est une des origines de la nature diffuse des spectres d'émission de fluorescence après excitation de S_2 . Ceci est confirmé par [Mangle1986] qui avance que la perte de structure provient d'un fort couplage vibronique entre les premiers états vibrationnels de S_2 avec le continuum de hauts états vibrationnels de S_1 créant ainsi ce qu'il appelle une "molécule chaude". Notons que ce phénomène est favorisé par le faible écart énergétique entre les niveaux électroniques S_1 et S_2 ($\Delta E \cong 4000 \text{ cm}^{-1}$).

La nature diffuse des spectres de fluorescence s'explique également par la contribution du processus d'IntraVR. En effet, l'IntraVR est généralement très efficace pour les HAP lourds à cause du mixage des niveaux vibronique par le biais d'interactions anharmoniques. L'IntraVR est remarquablement efficace pour le pyrène à partir de très faibles énergies en excès, environ 730 cm^{-1} selon [Baba2009]. Ceci est d'ailleurs confirmé par une étude antérieure de [Ohta1987] qui a déterminé des taux de relaxation par IntraVR et IC respectivement $k_{VR} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ et de $k_{IC} = (1-2) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Ces résultats pourraient expliquer en partie le non respect de la règle de Kasha. En effet, même si l'intraVR est un processus très rapide, celui-ci est perturbé par la réversibilité de l'IC. En conséquence l'IntraVR reste dans ce cas incomplet, le dépeuplement des hauts niveaux de S_1 par l'IntraVR serait moins efficace. Ceci aurait pour conséquence d'entraîner des émissions de fluorescence depuis une large gamme de niveaux rovibroniques expliquant ainsi la nature diffuse des spectres obtenus. Le processus d'ISC est très favorisé dans le cas du pyrène au vu des très faibles écarts énergétiques entre l'état S_1 et les états triplets T_2 et T_3 (voir Tableau VI.5). [Kropp1969] indiquent que l'ISC entre S_1 et T_2 est sensible à la température, augmentant avec celle-ci. Il en déduit que l'ISC devient le processus compétitif prépondérant à la fluorescence quand la température augmente.

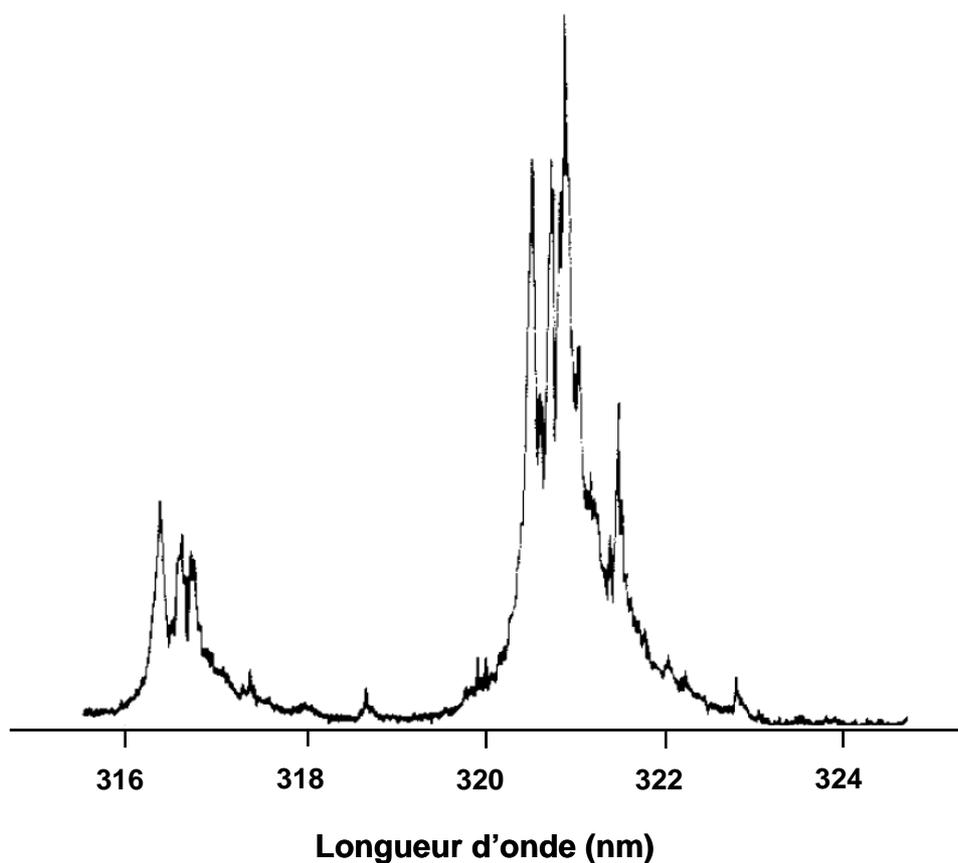


Figure VI.18 : Spectre d'excitation de fluorescence de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ du pyrène en jet supersonique [Mangle1986]

Concernant le rendement quantique de fluorescence et le temps de vie de fluorescence, [Baba1971], [Werkhoven1975a], [Kropp1969], [Mangle1986], [Hermine1994] montrent que ces deux grandeurs diminuent avec l'augmentation de pression, de température et d'énergie en excès. L'émission de fluorescence d'une transition donnée est donc en conséquence favorisée en condition de jet supersonique où règne de basses pressions et températures. Un exemple de spectre d'excitation du pyrène pour la transition $S_2 \leftarrow S_0$ mesuré par [Mangle1986] en condition de jet supersonique est présenté sur la Figure VI.18. Concernant notre travail sur cette espèce, l'ensemble des mesures sur le pyrène a été effectué en excitant la transition $S_2 (^1B_{1u}) \leftarrow S_0 (^1A_{1g})$ située à 31168 cm^{-1} (environ $320,84 \text{ nm}$) c'est-à-dire à 4000 cm^{-1} au dessus de l'origine de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Le Tableau VI.6 présente quelques valeurs de temps de vie et rendement quantique de fluorescence du pyrène pour ce type d'excitation provenant de la littérature.

Références	ϕ_{fluo}	τ_{fluo} (10^{-9} s)	k_r (s^{-1})
[Baba1971] (BP, P = 0,21 Torr)	0,08 – 0,14		
[Borisevich1997] (JS)		340 - 410	
[Hermine1994] (JS)	0,25 – 0,28	350 - 390	
[Mangle1986] (JS)		355 - 390	$6,5 \cdot 10^5$
[Werkhoven1975a] (BP, P = $3 \cdot 10^{-2}$ Torr)	0,10 – 0,25		

Tableau VI.6 : récapitulatif des données de rendement et de temps de vie de fluorescence ainsi que des taux de relaxation radiatif et non radiatif de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ du pyrène. BP : mesure basse pression à 300K, JS : mesure au sein d'un jet supersonique

Les valeurs de rendement quantique de fluorescence varient sensiblement (de 0,08 à 0,28) et ce du fait des fortes différences de protocole expérimental. On peut remarquer que celles-ci sont plus importantes en condition de jet supersonique (entre 0,25 et 0,28) où la très faible pression garantit une quasi-absence de collisions. Les temps de vie de fluorescence sont estimés dans une large gamme comprise entre 340 et 410 ns. Cet écart important s'explique par la présence de trois pic très proches spectralement ($\Delta E = 3952, 3966$ et 3988 cm^{-1} [Mangle1986]) mais ayant des valeurs de temps de vie distincts.

III.2 Analyse des spectres d'excitation et d'émission

III.2.1 Spectre d'excitation de fluorescence

La démarche pour vérifier la sélectivité de notre dispositif expérimental a été identique à celle mise en œuvre jusque là. Ainsi, nous avons en premier lieu effectué la mesure de spectres d'excitation de fluorescence du pyrène en condition de jet supersonique aux alentours de l'origine de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 315 et 324 nm. La Figure VI.19 présente une comparaison entre le spectre d'excitation de fluorescence du pyrène pur issu des travaux de [Mangle1986] avec ceux obtenus dans le cadre de cette étude, en condition de pyrène pur dilué dans de l'azote à haute et faible concentration puis du pyrène provenant du prélèvement dans la flamme à deux hauteurs ($h = 8 \text{ mm}$ et 42 mm). Les lignes de base de chaque spectre sont décalées verticalement pour une meilleure comparaison.

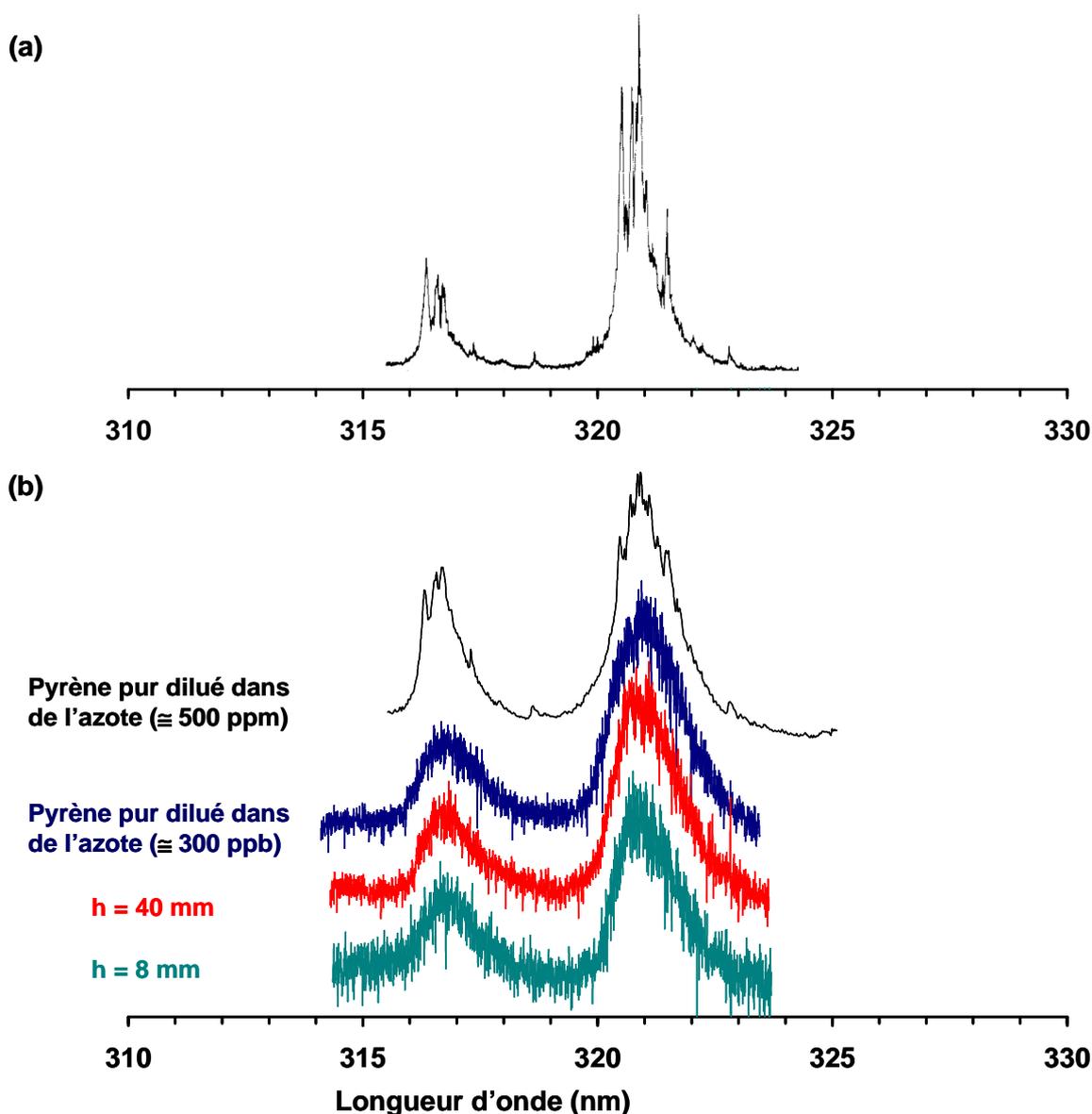


Figure VI.19 : Spectres d'excitation de fluorescence du pyrène. (a) : Spectre de pyrène pur en condition de jet supersonique issu des travaux de [Mangle1986], (b) : Spectres de pyrène issus de nos condition de jet supersonique : pyrène pur dilué dans de l'azote à $\cong 500$ ppm (en noir), pyrène pur dilué dans de l'azote à $\cong 300$ ppb (en bleu), mesuré pour dans la flamme à une hauteur de 42mm (en rouge) et de 8 mm (en vert)

Le spectre d'excitation de pyrène en concentration élevée dilué dans de l'azote possède une structure similaire à celui obtenu par [Mangle1986] en termes de position des deux séries de bandes vibrationnels mais apparaît clairement plus congestionné et moins résolu spectralement. En outre, nous pouvons noter une légère différence de rapport d'intensité entre les deux bandes vibrationnelles observées, traduisant un refroidissement du

pyrène moins efficace dans nos conditions expérimentales et sans doute aussi une résolution spectrale lié à notre dispositif de collection plus faible.

Les spectres obtenus à partir de pyrène pur fortement dilué et du pyrène extrait de la flamme à deux hauteurs dans la flamme de référence sont trop bruités pour permettre l'observation des structures spectrales vibrationnelles. Cependant, on observe que la structure globale des spectres n'évolue pas en termes de position, de largeur de bande et de rapport d'intensité entre les deux séries de bandes de vibration quelles que soient les conditions du milieu environnant le pyrène. Par ailleurs, aucune interférence spectrale évidente n'est observée en condition de flamme. Le maximum d'émission de fluorescence correspond à une excitation proche de l'origine de la transition autour de 321 nm. Dans le cadre de notre étude, toutes les mesures de fluorescence ont donc été effectuées en excitant le pyrène à cette longueur d'onde.

III.2.2 Spectre d'émission de fluorescence

De la même manière que pour le benzène et le naphthalène, nous avons réalisé la mesure de spectres d'émission de fluorescence du pyrène pour différentes conditions d'environnement gazeux. Les spectres obtenus après excitation de l'origine de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ sont présentés sur la Figure VI.20. L'excitation du niveau S_2 engendre une émission de fluorescence également moins structurée que dans le cas d'une excitation de type S_1 caractérisée par la présence de plusieurs bandes vibroniques très larges. Globalement, le spectre d'émission de fluorescence dans nos conditions est en bon accord avec ceux de [Borisevich1997], [Hermine1994] et [Numata2009]. Encore une fois, nos spectres d'émission de fluorescence obtenus sont moins bien structurés et plus bruités que dans leurs travaux respectifs du fait d'une part des faibles concentrations en pyrène en condition de flamme et en composé pur dilué dans de l'azote et d'autre part du fait d'un refroidissement moins efficace du pyrène dans nos conditions d'expérience. La comparaison entre le spectre d'émission de fluorescence du pyrène pur avec ceux du pyrène issu du prélèvement à deux hauteurs confirme également l'absence d'interférences spectrales avec d'autres espèces présentes dans la flamme potentiellement fluorescentes.

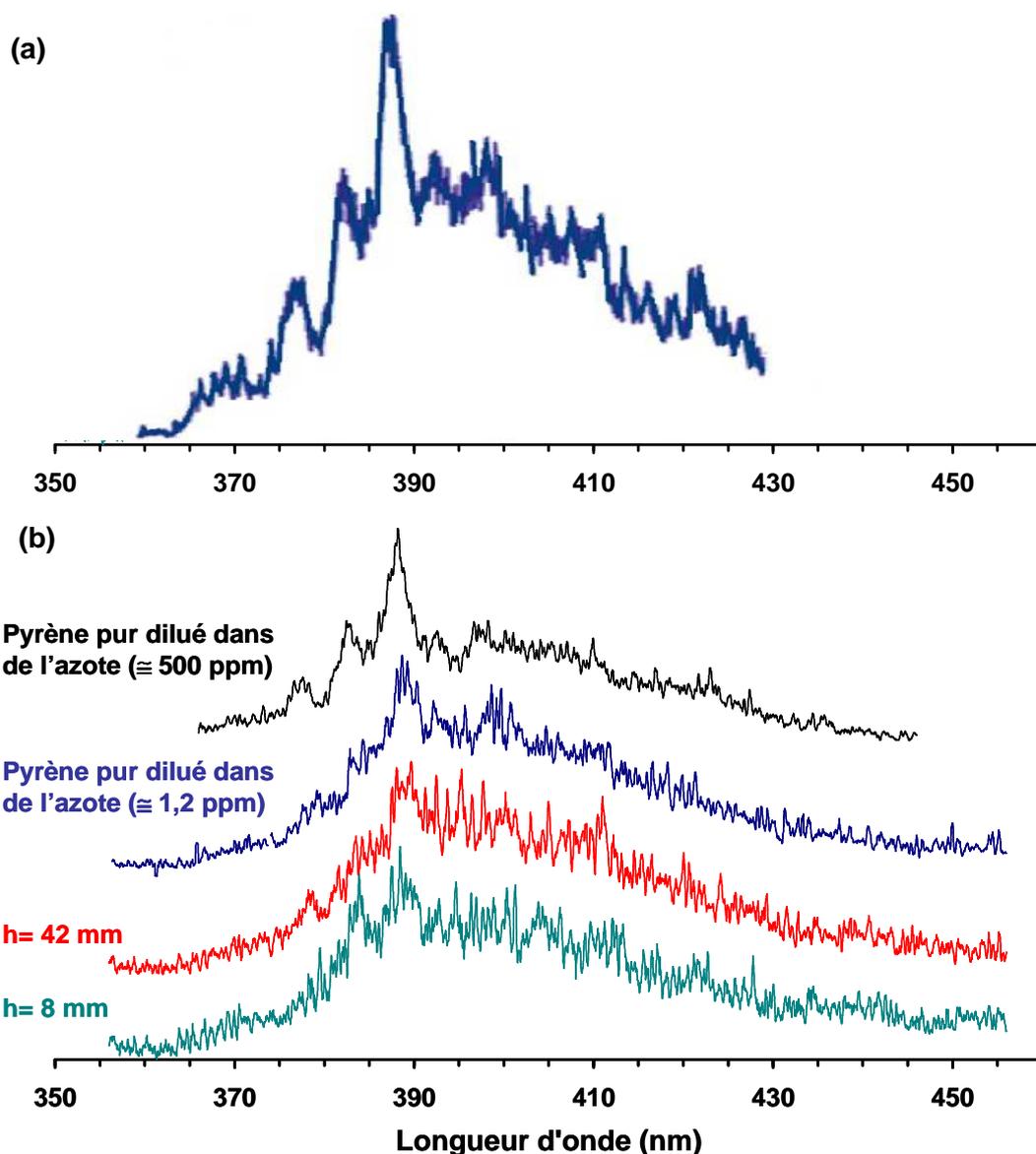


Figure VI.20 : Spectres d'émission de fluorescence du pyrène après excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$. (a) : obtenus en condition de jet supersonique par [Numata2009], (b) : obtenus dans le cadre de cette étude, pyrène pur dilué dans de l'azote à environ 500 ppm (en noir) et environ 1,2 ppm (en bleu), pyrène provenant de l'extraction des espèces dans la flamme à $h = 42$ mm (en rouge) et $h = 8$ mm (en vert)

III.3 Analyse du temps de vie de fluorescence

La Figure VI.21 présente un comparatif du signal de décroissance issu du prélèvement dans la flamme de prélèvement à $h = 40$ mm avec celui issu de pyrène pur dilué dans de l'azote à même concentration. Comme nous pouvons le voir sur cette figure, il a été mis en

évidence lors de l'analyse des temps de vie de fluorescence du pyrène d'une différence de comportement lors des premières nanosecondes après l'impulsion laser très certainement liée à l'environnement gazeux du pyrène.

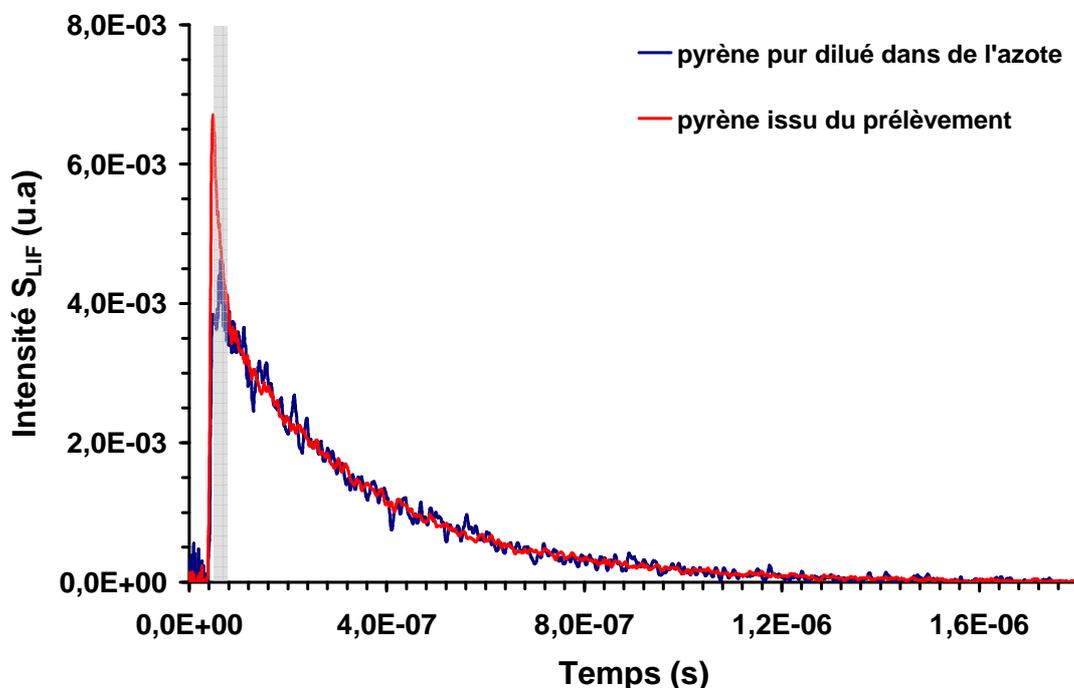


Figure VI.21 : Décroissance temporelle du signal de fluorescence du pyrène pur dilué dans de l'azote (en bleu) et provenant du prélèvement dans la flamme de référence à $h = 40$ mm (en rouge)

En effet, bien que nous n'ayons vu aucune différence spectrale notable, nous observons que la décroissance temporelle de fluorescence du pyrène pur dilué dans de l'azote est purement monoexponentiel ($\tau_{\text{eff}} = 285$ ns) alors que celle du pyrène extrait de la flamme de référence à $h = 40$ mm présente un caractère biexponentiel avec une composante longue ($\tau_{\text{eff},1} = 294$ ns) et une composante courte ($\tau_{\text{eff},2} = 15$ ns). Cette différence de comportement ne peut être imputée à un signal de diffusion puisque cela n'a pas été observé ni dans des régions de flamme où le pyrène n'est pas présent ni lors de mesure hors résonance. Ce décroissance biexponentielle n'apparaît qu'en condition de flamme mais se vérifie quelle que soit la hauteur de prélèvement dans la flamme (cf. Figure VI.22). Étant donné que nous n'observons pas de modification spectrale à l'excitation et à l'émission de fluorescence du pyrène, nous supposons que c'est un phénomène lié à des processus non radiatifs différents lors du couplage laser/molécule en condition de composé pur ou en condition de flamme. Ainsi, ce comportement biexponentiel pourrait provenir d'un couplage favorisé entre le niveau S_1 et les

proches états triplets du pyrène par ISC. Un tel comportement biexponentiel a été en effet mentionné dans l'étude de Werkhoven et al. [Werkhoven1975b] qui ont mis en évidence l'apparition d'une composante courte de quelques dizaines nanosecondes lors de l'excitation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ pour différentes énergies. Ils attribuent ceci à un processus de redistribution de quantum d'énergie d'un mode de vibration spécifique vers les autres modes de vibration de la molécule c'est-à-dire un processus d'IntraVR induit.

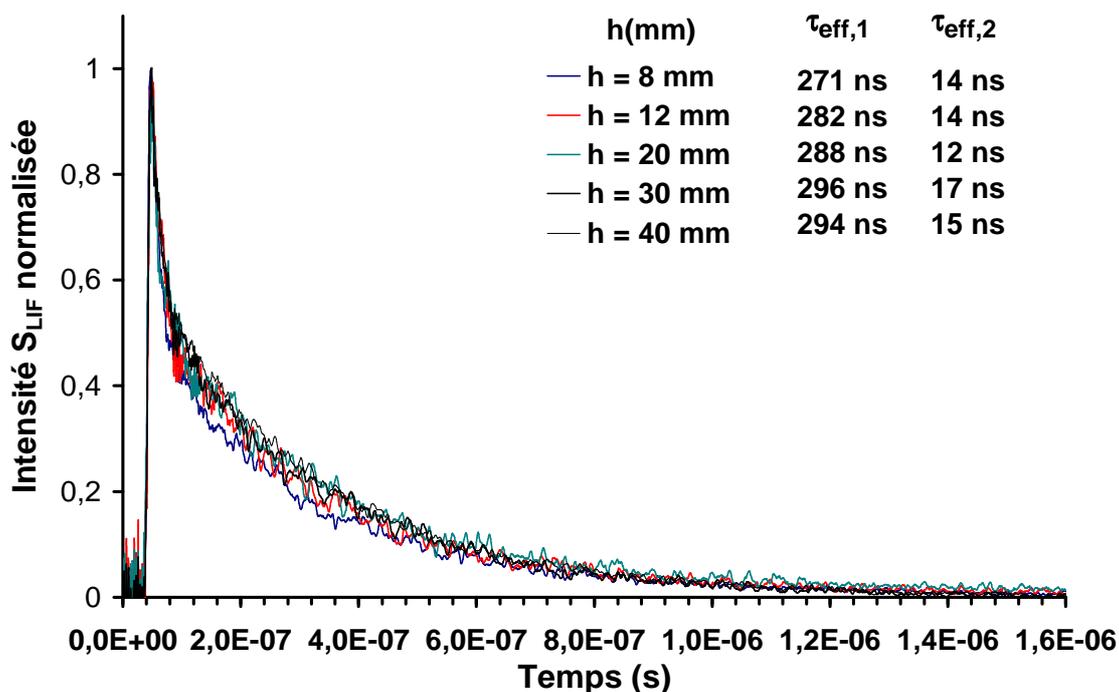


Figure VI.22 : Décroissances temporelles de la fluorescence du pyrène prélevé à différentes hauteurs dans la flamme de référence

Sachant cela, nous pouvons émettre l'hypothèse que ce phénomène pourrait être lié à un effet de température résultant d'une efficacité de refroidissement différent du pyrène en condition de flamme. Ceci dénoterait donc une sensibilité plus importante de cette espèce à son environnement gazeux lors de la phase de refroidissement du jet. La mesure de la composante longue du signal biexponentiel permet d'obtenir des valeurs augmentant graduellement de 271 à 294 ns entre 8 et 40 mm. La variation de temps de vie est plus importante que dans le cas du naphthalène, de l'ordre de 10% confirmant la sensibilité de la mesure de la fluorescence du pyrène à l'environnement gazeux et pouvant être attribuée au quenching du pyrène avec les autres espèces présentes dans la flamme. La Figure VI.22 montre que les décroissances temporelles du signal de fluorescence sont à peu près constantes quelle que soit la hauteur de prélèvement dans la flamme signifiant que les processus non radiatifs et la température de

refroidissement du pyrène sont constants pour chaque hauteur au dessus du brûleur. Ceci permet donc de pouvoir tracer le profil de concentration relative du pyrène en condition de flamme. La fluorescence du pyrène étant sensible à la variation de composition du milieu environnant, nous nous sommes affranchis de ce problème en utilisant la méthode d'étalonnage par ajouts dosés qui permet la calibration absolue en condition de prélèvement. Cette méthode de calibrage s'avère intéressante dans notre cas car les faibles ajouts permettent de limiter sensiblement les variations de composition des gaz.

Notons au passage que le temps de vie de fluorescence de la composante longue du pyrène extrait de la flamme est similaire à la valeur de temps de vie obtenue avec du composé pur. Le temps de vie observé pour le pyrène pur dilué dans de l'azote est inférieur à ceux obtenus par [Mangle1986], [Hermine1994] et [Borisevich1997] fournissant des temps de vie compris entre 340 et 410 ns. L'hypothèse la plus probable qui explique cette différence est un refroidissement moins efficace du jet supersonique dans nos conditions expérimentales.

III.4 Application de la méthode pour la mesure de profil de fraction molaire du pyrène en condition de flamme

III.4.1 Conditions d'obtention du profil du pyrène

La mesure des profils de concentration relative est réalisée après excitation de l'origine de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ à 320,84 nm par l'utilisation soit du spectromètre soit d'un jeu de filtres. Dans le cadre des mesures avec le spectromètre, celui-ci était réglé de manière à collecter la fluorescence sur une gamme spectrale de 20 nm centrée à $\lambda = 390$ nm, soit au pic du spectre d'émission de fluorescence du pyrène. Le dispositif expérimental utilisant le spectromètre n'étant pas suffisamment sensible pour la mesure de profil à des conditions de pression ou de richesse inférieures à celles de la flamme de référence, nous avons remplacé le spectromètre par une série de filtres afin d'accroître l'efficacité de transmission et la gamme spectrale de collection de la fluorescence du pyrène. Pour ce faire, nous avons utilisé deux filtres passe haute longueur d'onde WG 360 et WG375 ainsi qu'un filtre passe basse longueur d'onde 03 SWP 604 afin de sélectionner une gamme spectrale de collection comprise entre 375 et 450 nm, correspondant à la gamme d'émission de fluorescence du pyrène (cf. Figure

VI.20). Afin de nous assurer que ce changement de dispositif de collection de la fluorescence n'engendrait pas de modification des profils de pyrène, nous avons comparé les profils relatifs d'évolution du signal de fluorescence du pyrène mesurés dans la flamme de référence obtenus en utilisant le spectromètre et la combinaison de filtres. Les deux profils mesurés et normalisés par rapport à la valeur au pic de concentration sont présentés sur la Figure VI.23.

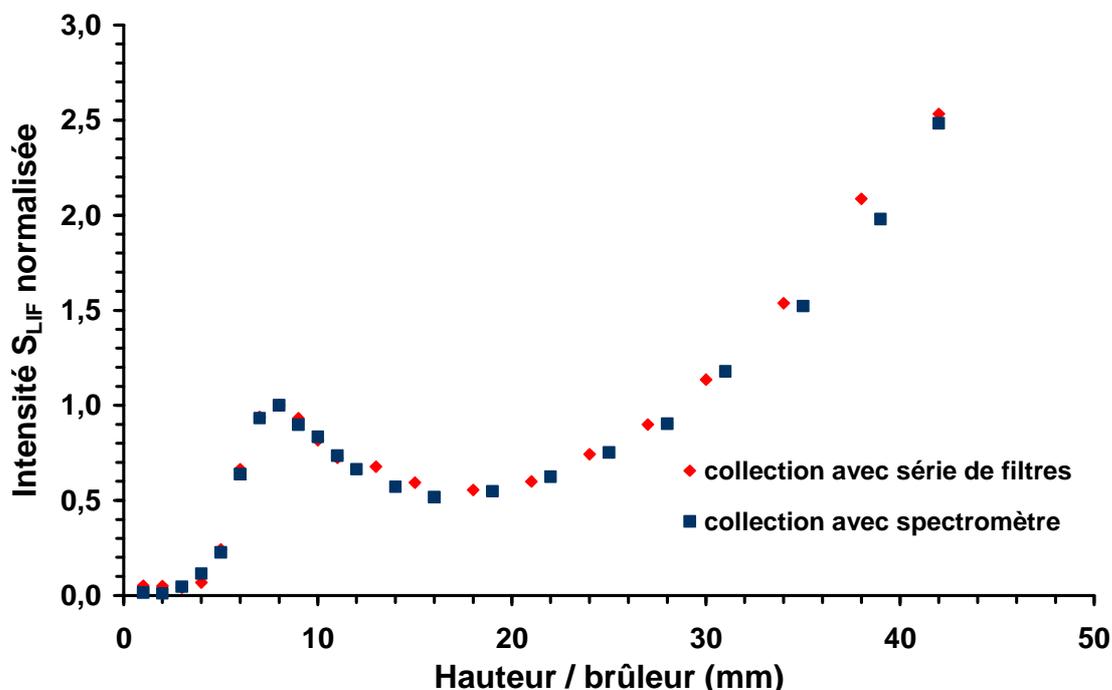


Figure VI.23 : Comparaison des profils d'évolution du signal de fluorescence du pyrène dans la flamme de référence mesuré par le biais du spectromètre (en bleu) avec celui mesuré par le biais de la série de filtre (en rouge)

Ainsi, le bon accord obtenu entre les deux mesures valide donc l'utilisation des filtres en lieu et place du spectromètre pour l'étude et la mesure des profils de fraction molaire du pyrène en condition de flamme. Le passage du spectromètre à une série de filtre nous a permis d'augmenter le gain de collection de notre dispositif d'un facteur 10.

III.4.2 Quantification des signaux de fluorescence par la méthode des ajouts dosés

Comme il a été vu dans le chapitre IV, le principe de la méthode repose sur l'ajout de concentrations connues en pyrène au pyrène issu du prélèvement dans la flamme. Pour ce faire, nous avons utilisé un dispositif très simple constituée d'une cellule chauffée à une

température constante et contenant du pyrène pur dans laquelle est envoyé un flux d'azote. On montre alors que si le flux de gaz porteur est suffisamment lent, la pression de vapeur de pyrène emportée par le gaz porteur correspond à sa pression de vapeur saturante à la température de la cellule. Nous avons donc défini la gamme de flux d'azote pour laquelle cette condition était vérifiée. La Figure VI.24 présente l'évolution du signal de fluorescence du pyrène emporté par le flux d'azote pour différents débits compris entre 1 et 60 mL/min.

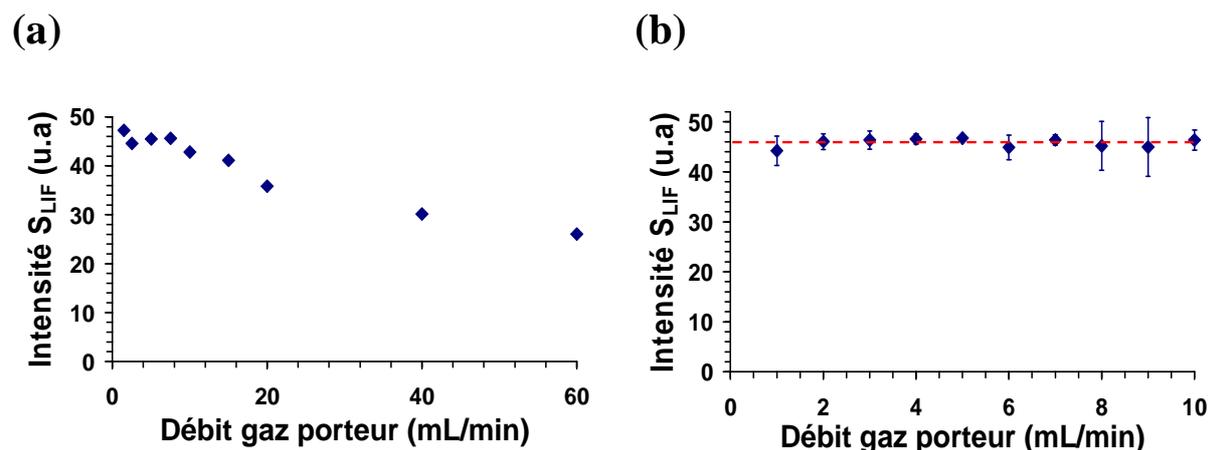


Figure VI.24 : Evolution du signal de fluorescence de la phase vapeur de pyrène emportée par le flux de gaz porteur. (a) gamme de débits étendue, (b) gamme de débits restreinte

Ainsi, il apparaît que le signal de fluorescence mesuré diminue lorsque le débit d'azote devient supérieur à 10 mL/min. Ce point important signifie qu'à partir de ce débit, toute la phase vapeur du pyrène n'est plus emportée par le flux de gaz porteur, le temps de séjour de celui-ci dans la cellule étant trop court (cf. Figure VI.24.a). Nous avons affiné ces résultats en réalisant une autre série de mesure sur une gamme de débits plus restreinte entre 1 et 10 mL/min (cf. Figure VI.24.b). Cette deuxième série de mesure montre bien que dans cette gamme de débits, le signal de fluorescence reste constant quel que soit le débit d'azote traduisant le fait que toute la pression de vapeur saturante de pyrène emportée par le gaz porteur correspond bien à sa pression de vapeur saturante à cette température. L'utilisation de cette méthode dite de saturation de gaz associée à une deuxième ligne pouvant convoyeur un gaz diluant permet ainsi de générer des flux de pyrène de concentrations différentes. Pour l'ensemble des expériences, la somme des débits de gaz porteur et de dilution en azote ont été ajustés de manière à obtenir un débit total d'ajout constant et égal à 20 mL/min. Avant de réaliser les mesures en condition de flamme, nous nous sommes tout d'abord attachés à

vérifier la linéarité de la méthode en condition de pyrène pur uniquement. Les valeurs de fraction molaire sont calculées à partir de l'équation IV.10 présenté dans le chapitre III. Nous avons estimé la valeur de la pression de vapeur saturante du pyrène dans la cellule thermostatée à 50°C d'après les travaux de Ruzicka et al. [Ruzicka1998] à $9,67 \cdot 10^{-5}$ Torr. La pression dans la buse a été maintenue constante et égale à 10 Torr pour l'ensemble des expériences. Notons que la température de la cellule est choisie de manière à générer des flux de pyrène permettant d'obtenir des fractions molaires d'ajout proches de celles attendues dans la flamme. La Figure VI.25 présente un exemple d'évolution du signal de fluorescence pour différentes fractions molaires en pyrène.

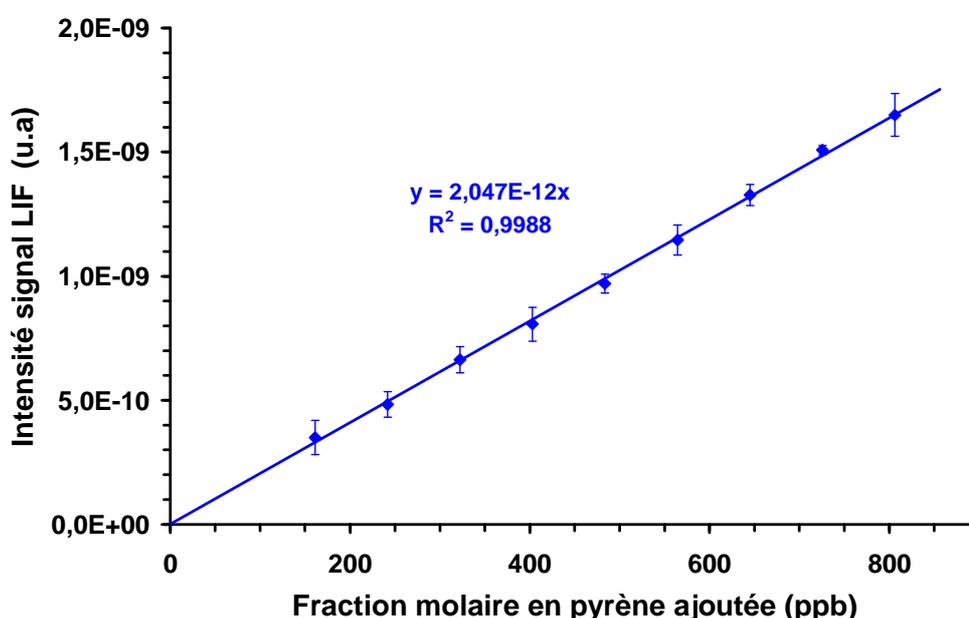


Figure VI.25 : Evolution du signal de fluorescence du pyrène en fonction de la fraction molaire en pyrène généré par le dispositif expérimental

Après s'être assuré que le signal de fluorescence évolue bien linéairement avec la fraction molaire de pyrène, nous avons réalisé des ajouts dosés directement au pyrène issu du prélèvement dans la flamme. La quantification des signaux de fluorescence par la méthode des ajouts dosés a été faite pour un prélèvement à 8mm au dessus du brûleur pour deux conditions de flamme différentes : à $\phi = 2,32$, $P = 200$ Torr et $\phi = 2,32$, $P = 180$ Torr. Le calcul des fractions molaires ajoutées au prélèvement nécessite la connaissance du débit des gaz prélevés. Ce débit variant au cours du temps à cause de l'obstruction progressive de la microsonde par les particules de suie, il était nécessaire de le mesurer pour chacun des points de mesure de la droite d'étalonnage. La Figure VI.26 présente un exemple de courbe

d'étalonnage obtenue par la méthode des ajouts dosés dans la flamme de référence à $h = 8$ mm (pic du profil).

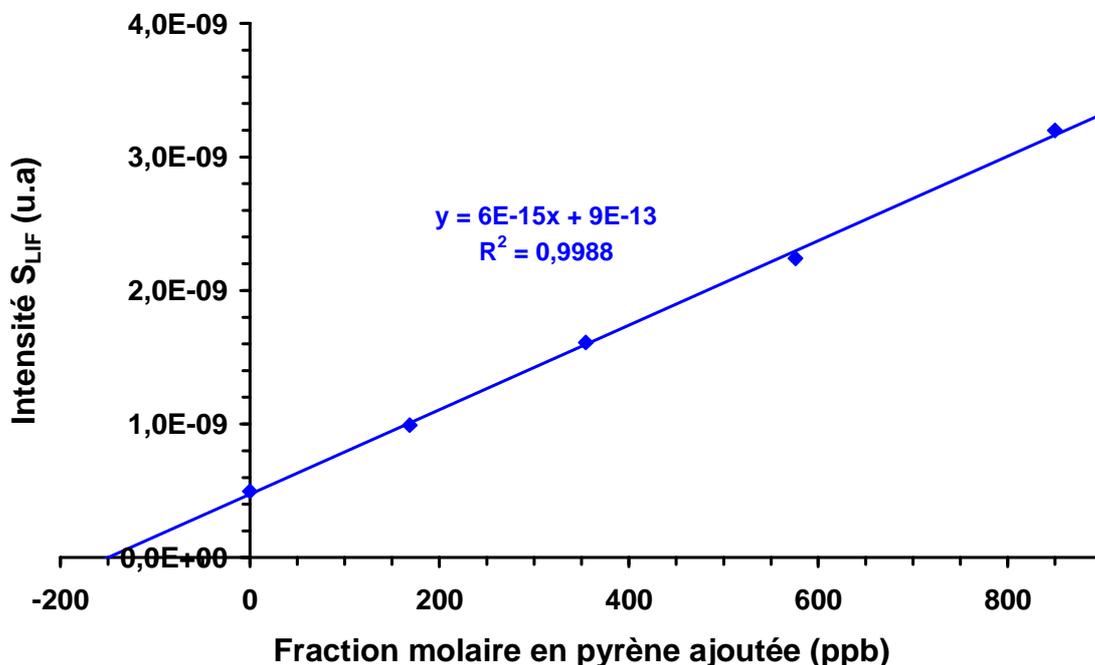


Figure VI.26 : Exemple de courbe d'étalonnage par méthode des ajouts dosés dans la flamme de référence à $h = 8$ mm

Comme dans la phase de test (pyrène pur diluée dans de l'azote), la courbe d'étalonnage est bien une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses fournit la valeur de la fraction molaire en pyrène au pic du profil. Après correction liée à la dilution due à l'ajout d'un débit supplémentaire, nous obtenons une fraction molaire en pyrène dans la flamme de référence à $h = 8$ mm de 186 ppb. L'incertitude sur la mesure de cette fraction molaire provient principalement de la variation du débit de prélèvement au cours du temps causée par l'obstruction progressive de la microsonde par les particules de suie. Cette incertitude sur la détermination de la fraction molaire est directement liée au rapport $D_{\text{prélèvement}}/D_{\text{total}}$ qui peut typiquement varier de $\pm 5\%$ lors de l'établissement d'une droite d'étalonnage par cette méthode. La méthode des ajouts dosés appliquée à la flamme $\phi = 2,32$, $P = 180$ Torr à cette même hauteur nous fournit une valeur de fraction molaire de 103 ppb. Le calcul du rapport de fraction molaire entre 200 et 180 Torr nous donne un facteur de 1,80. Ceci est en excellente concordance avec le rapport d'intensité des signaux de fluorescence

mesurée à ces deux pressions donnant un facteur de 1,84. Tous les profils relatifs de fluorescence ayant été normalisés par rapport au profil de la flamme de référence, nous nous sommes donc appuyés sur la valeur absolue de la fraction molaire mesurée dans la flamme de référence à $h = 8$ mm pour calibrer tous les profils dans chaque condition de flamme.

III.4.3 Profils de fraction molaire du pyrène

Les profils de fraction molaire du pyrène ont été mesurés pour une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, pour trois pressions ($P = 140, 160$ et 200 Torr) à $\phi = 2,32$ et pour trois richesses de mélange ($\phi = 2,05, 2,15$ et $2,32$) à $P = 200$ Torr. Tous les profils présentés résultent de la moyenne d'au moins deux profils expérimentaux. La Figure VI.27 présente les profils de fraction molaire en pyrène pour les flammes $\phi = 2,32$ et $2,05$ à $P = 200$ Torr. Les barres d'incertitude représentées sur le graphe correspondent à une estimation des incertitudes liées à la mesure de fraction molaire qui tient compte de l'écart type des valeurs de signaux LIF pour chaque hauteur ainsi que l'incertitude liée à la phase de quantification par la méthode des ajouts dosés. La limite de sensibilité de notre dispositif quant à la mesure du pyrène a été estimée de l'ordre de 100 ppt, ce qui représente un seuil de sensibilité dix fois plus faible que pour la détection du naphthalène. Notons qu'aucun signal de pyrène n'a pu être mesuré pour des richesses inférieures à $\phi = 2,05$ (flamme non suitée). Nous pouvons également remarquer sur ces profils qu'à la différence des mesures du benzène et du naphthalène à faible richesse ($\phi = 1,82$), la mesure du profil de pyrène à $\phi = 2,05$ n'est pas affectée par l'effet de réactivité de la microsonde de prélèvement près du poreux. Cette observation s'explique par le fait que le benzène et le naphthalène apparaissent plus tardivement (à distance au dessus du brûleur plus importante) à richesse 2,05 qu'à 1,82.

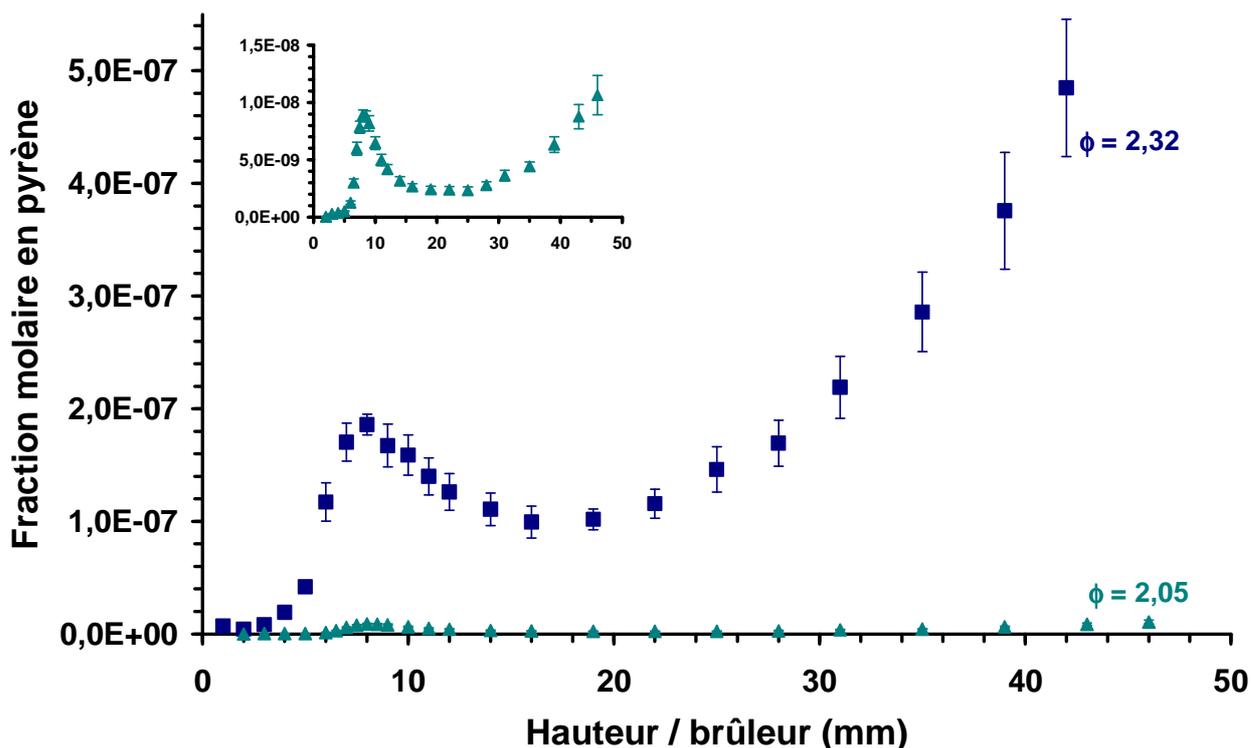


Figure VI.27 : Profils de fraction molaire du pyrène de la flamme $CH_4/O_2/N_2$. Profil à $\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr (en bleu). Profil à $\phi = 2,05$ et $P = 200$ Torr (en vert)

III.5 Analyse de la présence de dimères de pyrène

Nous avons évoqué dans le premier chapitre que la formation des premières particules de suie dans la phase de nucléation pourrait passer par la formation de dimères de HAP. Ces composés sont formés lors de collisions par recombinaison entre HAP de même structure, la cohésion entre ces deux HAP étant réalisée par le biais d'interaction de type Van der Waals. Plusieurs publications sur le sujet dont [Appel2001] proposent le pyrène comme premier HAP capable de former des dimères dans les flammes. Afin de comprendre le mécanisme de fluorescence des dimères, il est nécessaire de faire l'analogie avec la spectroscopie de fluorescence des excimères de HAP. Un excimère se définit comme un assemblage, sous l'effet d'une impulsion laser, d'un monomère dans son état fondamental avec un monomère excité lors de l'impulsion. Au contraire un dimère est présent initialement dans le mélange de gaz sondé. Notons au passage qu'il existe deux types d'excimère :

- L'excimère dynamique correspondant à un dimère associé à un état excité et dissociatif dans son état fondamental [**Biks1975**]
- L'excimère statique correspondant à un dimère associé à un état excité et non dissociatif dans son état fondamental [**Winnik1993**]

Qu'il soit dissociatif ou non, il est raisonnable de considérer la fluorescence des dimères analogue à celle des excimères. La Figure VI.28 présente un mécanisme simplifié du principe de fluorescence des excimères et du pyrène. L'excitation des dimères et excimères de pyrène mettent en jeu les mêmes transitions rovibroniques que pour les monomères de pyrène. L'émission de fluorescence des excimères et par extension des dimères est décalée spectralement par rapport à celle des monomères. Cela s'explique par une différence de courbe d'énergie potentielle entre le monomère et les complexes qui, pour ce dernier, font apparaître des puits de potentiel par effet de stabilisation de sa structure (énergie de cohésion). En conséquence, les écarts énergétiques entre niveaux électroniques étant plus faibles, l'émission de fluorescence des dimères et excimères s'étend sur une gamme spectrale décalée vers les hautes longueurs d'onde.

Notons au passage que la distance entre les plans des deux monomères dans le cas d'un dimère étant plus grande que dans le cas d'un excimère, le puit de potentiel est plus profond à faible distance intermoléculaire pour l'excimère et de plus faible à plus grande distance intermoléculaire pour le dimère [**Winnik1993**]. Pour le cas du pyrène, la fluorescence de l'excimère est très large bande, sans structure, se situant dans une gamme spectrale comprise entre 450 et 550 nm [**Numata2009**], décalé par rapport à l'émission de fluorescence du monomère se situant comme nous l'avons vu au cours de chapitre entre 360 et 450 nm.

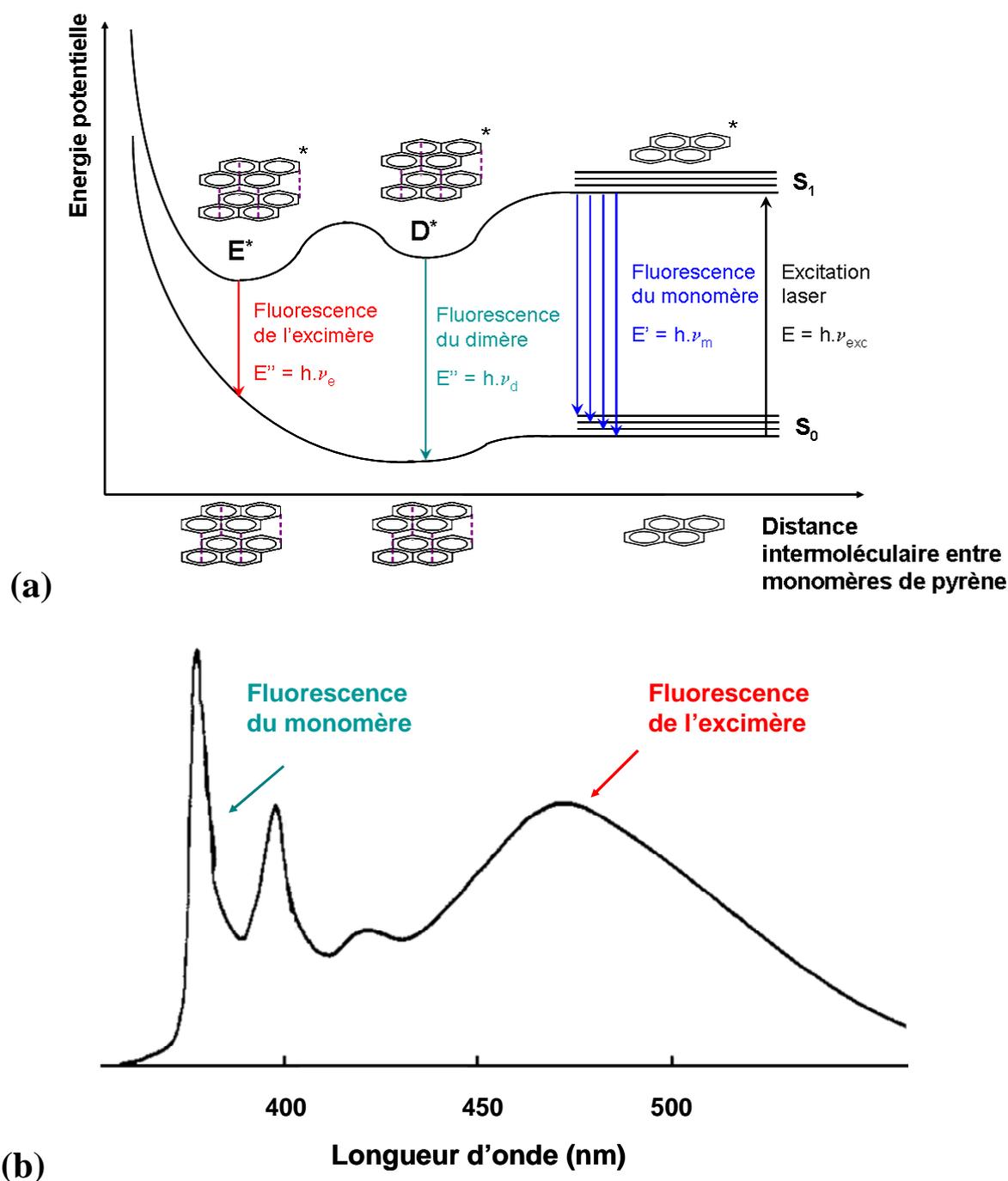


Figure VI.28 : Principe de l'émission de fluorescence des dimères et excimères [Winnick1993]. (a) exemple de diagramme d'énergie pour le cas du pyrène, (b) gamme spectrale d'émission de fluorescence du monomère et de l'excimère du pyrène (en phase liquide)

Nous avons donc réalisé la mesure de spectre de fluorescence du pyrène pour différentes hauteurs dans la flamme de référence afin de statuer sur l'existence de ce type de dimère dans cette flamme. Les spectres ont été mesurés en utilisant le réseau le moins

dispersif (réseau 300 traits/mm blazé à 500 nm) et en collectant sur une gamme spectrale comprise entre 300 et 650 nm. La Figure VI.29 présente les spectres d'émission de fluorescence du pyrène après excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$ pour différentes hauteurs dans la flamme de référence.

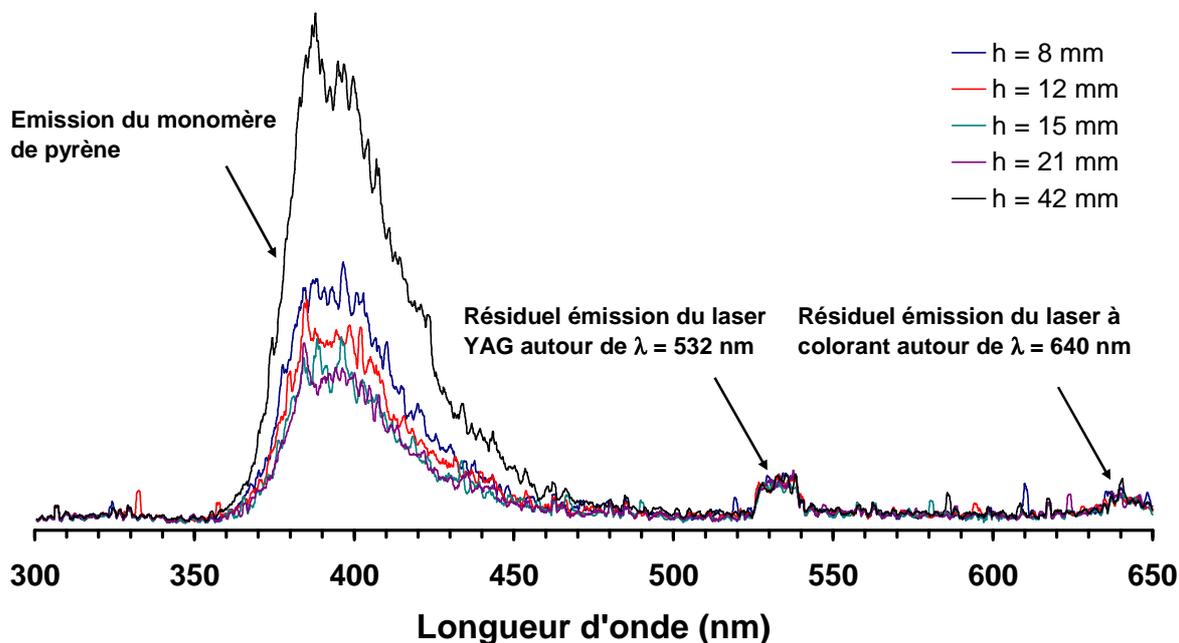


Figure VI.29 : Spectre d'émission de fluorescence du pyrène pour différentes hauteurs dans la flamme de référence après excitation de la transition $S_2 \leftarrow S_0$

Quelle que soit la hauteur dans la flamme, nous n'avons pas observé d'émission de fluorescence d'excimères du pyrène dans cette gamme spectrale. Les deux seuls faibles pics autour de 532 et 640 nm correspondent, aux signaux résiduels du laser YAG à 532 nm et du laser à colorant autour de 640 nm. Cependant l'absence de signature spectrale de dimères de pyrène n'est pas suffisante pour exclure totalement son existence dans la flamme. En effet, un manque de sensibilité de notre dispositif expérimental au regard de la quantité de dimères de pyrène potentiellement mesurable pourrait expliquer cette absence de signal. Cela pourrait également provenir des conditions expérimentales de mesure à savoir un prélèvement des espèces par sonde et refroidissement par jet supersonique pouvant altérer les dimères ayant des liaisons faibles de type Vander Waals. Ceci dit, cette expérience vient corroborer le récent travail de Sabbah et al. [Sabbah2010] qui ont expérimentalement montré l'impossibilité de stabilisation du dimère de pyrène d'un point de vue thermodynamique dans les conditions de température de flamme.

IV Conclusion

La mesure du signal de fluorescence par LIF en jet froid nous a permis de pouvoir réaliser la mesure sélective et quantitative des profils de fraction molaire de trois espèces aromatiques : le benzène, le naphthalène et le pyrène. Ce type de mesure a nécessité quelques précautions particulières en termes d'excitation et d'émission de fluorescence afin de s'assurer de l'aspect sélectif de notre méthode constituant son principal atout. L'obtention de valeurs absolues de fractions molaires a été obtenue par deux méthodes de calibrage bien adaptées à nos gammes de fraction molaire rencontrées dans nos conditions de flamme. Il s'avère que les profils mesurés dans nos conditions de flamme sont bien résolus spatialement, avec des valeurs de concentrations peu dispersées mettant en évidence la bonne sensibilité de notre dispositif expérimental pour la mesure de ces espèces. Ainsi, ce dispositif est capable de mesurer des fractions molaires en condition de flamme de l'ordre du ppm pour le benzène, du ppb pour le naphthalène et de la centaine de ppt pour le pyrène.