



HAL
open science

La fragmentation moléculaire : modèle statistique et réduction par plasma de l'acétone avec identification en ligne des produits

Sébastien Thomas

► **To cite this version:**

Sébastien Thomas. La fragmentation moléculaire : modèle statistique et réduction par plasma de l'acétone avec identification en ligne des produits. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS559 . tel-03125737

HAL Id: tel-03125737

<https://theses.hal.science/tel-03125737>

Submitted on 29 Jan 2021

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

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

La fragmentation moléculaire : modèle statistique et réduction par plasma de l'acétone avec identification en ligne des produits

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°576 Particules, Hadrons, Énergie, Noyau,
Instrumentation, Imagerie, Cosmos et Simulation (PHENIICS)
Spécialité de doctorat: physique des particules

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 19 décembre 2018, par

Sébastien Thomas

Composition du Jury :

Christophe Colbeau-Justin Professeur, Université Paris-Sud (LCP)	Président du jury
Frédéric Aubriet Professeur, Université de Lorraine (LCP-A2MC)	Rapporteur
Philippe Sindzingre Maître de Conférences (DE), Sorbonne Université (LPTMC)	Rapporteur
Olivier Aubry Maître de Conférences, Université d'Orléans (GREMI)	Examineur
Pierre Désesquelles Professeur, Université Paris-Sud (CSNSM)	Directeur de thèse
Essyllt Louarn Maître de Conférences, Université Paris-Sud (LCP)	Co-Directrice de thèse
Nicole Blin-Simiand Chargée de Recherche, CNRS (LPGP)	Invitée

Remerciements

Je tiens à remercier les équipes DIREBIO du Laboratoire de Physique des Gaz et Plasmas et RISMAS du Laboratoire de Chimie Physique de m'avoir accueilli et permis de réaliser ce travail ainsi que les directeurs de ces laboratoires MM. Tibériu Minéa et Philippe Maitre. Je tiens ensuite à remercier Frédéric Aubriet et Philippe Sindzingre d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit, ainsi qu'Olivier Aubry et Nicole Blin-Simiand d'avoir accepté d'être membres de mon jury et Christophe Colbeau-Justin de l'avoir présidé.

Je remercie également mes directeurs de thèses Pierre Désesquelles et Essyllt Louarn. Pierre, merci pour tes conseils, ton aide précieuse lors de la rédaction, tous ces moments d'échange qui ont toujours été particulièrement intéressants et stimulants et m'avoir accompagné pour les expériences le week-end. Essyllt, merci pour ta disponibilité et ton aide lors des difficiles caprices d'Aquarem, tu m'as aidé à passer ce cap et mener à son terme ce travail, comme lors des opérations à « cellule ouverte » pour résoudre les différentes pannes. Je tiens aussi à remercier Stéphane Pasquiers pour ton accueil et ton aide avec la partie plasma de ma thèse.

Je remercie les membres de RISMAS, Michel Heninger, Joël Lemaire, Hélène Mestdagh pour votre aide permanente sur les instruments au cours de ces trois années, les équipes du LPGP, Nicole Blin-Simiand et Lionel Magne pour votre aide sur la réactivité dans les plasmas et les méthodes de modélisation. Je remercie aussi Julien Leprovost, Michel Heninger et Alyxan pour leur aide et le prêt d'un B-trap nous ayant permis de réaliser les campagnes de mesures.

Merci à Christian, Claire, Allan et Roland de m'avoir permis de travailler à soleil avec vous et suivre un travail passionnant sur Cerise. Allan, on se sera bien marré à parler complot en regardant la manip toute la nuit. Blandine, Pascale, Lionel, pour les discussions à midi, ou pendant les manips longues.

La MISS, ah la MISS, heureusement que vous étiez là dans les moments difficiles. Valérie, Sylvie, Elisabeth, Ludmilla, Mickaël, Coralie, Timothée, Sylvain, Kelly, et tous ceux que j'oublie, merci, on aura bien rigolé avec les enfants mais aussi souffert dans l'attente infinie de la visite de Jamy.

Merci à Romain, Nicolas, Fred', Yoann, Tocha les samedi soirs avec vous ont été d'une aide plus importante que vous ne pouvez l'imaginer. Merci aussi aux irréductibles du collège, la joggueuse de l'extrême Pauline, Matthieu l'artiste, Corentin l'ennemi de MPG, Floz, jb, alba, Jessica, Anne Laure. Les royanais, Max, Cyril, Jerem, Clément, Clémentine, Charlotte, Marion, on se voit moins mais c'est toujours la folie.

Merci à ma famille, mes parents, ma sœur et mon frère, vous êtes toujours là. Enfin Tatiana, merci de m'avoir supporté pendant ces 3 années et de continuer à le faire. Ton soutien quand je voulais tout arrêter a été l'un des principaux piliers de cette période. Merci !

Table des matières

Table des figures.....	5
Introduction générale.....	9
Chapitre 1 – Contexte, théorie et principes fondamentaux	
1.1. Dépollution.....	17
1.1.1. Les Composés Organiques Volatils.....	17
1.1.2. Pollution intérieure.....	18
1.1.3. Pollution extérieure.....	19
1.1.4. Méthodes de dépollution classique.....	20
1.2. Procédés plasmas et leurs enjeux actuels.....	21
1.2.1. Définition des différents types de plasmas.....	21
1.2.2. Physique des plasmas froids à haute pression.....	22
1.2.2.1. Le mécanisme de Townsend.....	22
1.2.2.2. Relation de Paschen.....	24
1.2.2.3. Les streamers.....	25
1.2.2.4. La décharge à pré-ionisation contrôlée.....	26
1.3. Conversion des COV par plasma froid.....	29
1.3.1. Plasma d'azote, et d'air, mélange N ₂ /O ₂	30
.....	31
1.3.2. Relaxation post-décharge, formation d'espèces réactives secondaires.....	34
1.4. L'analyse en temps réel de la dégradation.....	35
1.4.1. La spectrométrie de masse.....	36
1.4.2. La spectrométrie de masse FT-ICR (Fourier Transform-Ion Cyclotronic Resonance)	37
1.4.2.1. Principe général.....	37
1.4.2.2. Mouvement des ions & fréquence cyclotron.....	39
1.4.2.3. Principe de détection.....	41
1.4.3. L'ionisation chimique contrôlée.....	43
1.4.3.1. Principe.....	43
1.4.3.2. Réaction de transfert du proton (PTR – Proton transfer reaction).....	44
1.4.3.3. L'ionisation chimique par transfert de charge.....	46
1.4.3.4. Quantification absolue.....	47
1.5. Le modèle de fragmentation moléculaire pour compléter la modélisation.....	49

Chapitre 2 – Modèle théorique statistique de fragmentation moléculaire SMF

2.1.	Théorie et Principe du modèle microcanonique	52
2.1.1.	L'exploration de l'espace des phases par SMF et MMMC.....	54
2.1.1.1.	L'algorithme Metropolis	54
2.1.1.2.	L'implémentation de Metropolis dans MMMC	57
2.1.1.3.	Danger de l'exploration par proches voisins.....	57
2.1.1.4.	Danger de la simplification des probabilités de transition	58
2.1.1.5.	Impacts d'un algorithme Metropolis de type MMMC sur la fragmentation moléculaire.	59
2.1.2.	Le poids microcanonique	60
2.1.3.	Représentation de la structure des molécules et des partitions.....	61
2.1.4.	Génération des partitions et poids combinatoire wcomb	64
2.1.5.	Le poids lié à la dégénérescence électronique des fragments we	66
2.1.6.	Énergie interne et cinétiques wq pl	66
2.2.	Constitution de la base de données.....	76
2.2.1.	Calcul des paramètres de molécules avec Gaussian.....	76
2.2.2.	Constitution du tableau de données	78
2.3.	Résultats pour l'acétone	81

Chapitre 3 – Mise en œuvre expérimentale et modèle cinétique 0D

3.1.	La décharge homogène (UV 510).....	88
3.1.1.	La cellule de la décharge homogène.....	89
3.1.2.	La décharge couronne de pré-ionisation UV	90
3.1.3.	L'électronique de la décharge.....	91
3.1.4.	Le montage	92
3.2.	Les analyseurs	93
3.2.1.	Les spectromètres de masse FT-ICR transportables	93
3.2.1.1.	L'aimant.....	94
3.2.1.2.	La cellule ICR	94
3.2.1.3.	Couplage avec l'ionisation chimique.....	96
3.2.2.	Caractérisation des deux modes d'Aquarem	96
3.2.2.1.	Position de l'aimant dans la cellule.....	96
3.2.2.2.	Résolution	97
3.2.2.3.	Choix et comparaison des méthodes d'excitation.....	99

3.2.2.4.	Calibration et limite de détection.....	101
3.2.3.	Le chromatographe phase gazeuse couplé avec un détecteur à ionisation à flamme (GC-FID)	102
3.3.	Le couplage expérimental	102
3.3.1.	Résolution des problèmes de couplage et limite du FT-ICR Aquarem	102
3.3.2.	Calibration du BTrap 6 et Validation de la méthode	105
3.4.	Modélisation cinétique.....	106
3.4.1.	Modélisation de la décharge homogène photo-déclenchée	106
3.4.2.	Modélisation de l'accumulation de décharges en circuit fermé pour le réacteur UV 510.	109

Chapitre 4 – Etude de la dégradation de l'acétone par plasma.

4.1.	Dégradation de l'acétone dans un plasma d'azote.....	113
4.1.1.	Suivi cinétique de la décroissance de l'acétone en fonction de la concentration initiale dans le mélange.....	114
4.1.2.	Analyse et identification des sous-produits de la dégradation de l'acétone dans un mélange N_2/CH_3COCH_3	117
4.1.3.	Comparaison des résultats expérimentaux et des résultats du modèle statistique de fragmentation moléculaire (SMF).....	123
4.2.	Interprétation cinétique de la dégradation de l'acétone et de la formation de HCN.....	124
4.2.1.	Explication de la décroissance de l'acétone.....	124
4.2.2.	Explication de la production de cyanure d'hydrogène.....	128
4.3.	Dégradation de l'acétone dans des plasmas $N_2/O_2/CH_3COCH_3$	129
4.3.1.	Suivi de l'influence de l'oxygène sur l'efficacité de la dégradation de l'acétone.....	130
4.3.2.	Identification des sous-produits en présence d'oxygène.....	131
4.3.3.	Suivi en temps réel des sous-produits en fonction du pourcentage d'oxygène.....	132
4.3.3.1.	Les composés nitriles.....	132
4.3.3.2.	Le formaldéhyde et le méthanol.....	134
4.3.3.3.	Les produits spécifiques au mélange N_2/O_2	135
	Conclusions.....	130
	Bibliographie.....	135

Table des figures

Figure 1 : Evolution de l'émission de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) en France. [6].....	18
Figure 2 : sources et natures des COV dans l'air intérieur [10].....	19
Figure 3 : Principaux émetteurs de COVNM dans l'air extérieur en France [12]	19
Figure 4 : Densité et température électronique de quelques plasmas naturels.[17]	22
Figure 5: Courbes de Paschen pour différents gaz à partir des valeurs de A et B	24
Figure 6:Développement d'un canal de décharge filamentaire dans un réacteur à barrière diélectrique.....	26
Figure 7 : Densité minimale de pré-ionisation pour le développement homogène du plasma	27
Figure 8: principe de fonctionnement du photo déclenchement [23].....	27
Figure 9 : Processus dans le temps d'une décharge électrique [24]	29
Figure 10 : Courbes de potentiel de N_2 , N_2^- et N_2^+ .[26]	31
Figure 11 : Coubes de potentiel d' O_2 , O_2^+ et O_2^- [26].....	32
Figure 12 : Pourcentage de la puissance consommée par les processus d'excitation, de dissociation et d'ionisation des molécules N_2 et O_2 , en fonction de l'énergie des électrons, dans un mélange d'air sec (20% O_2).[31]	33
Figure 13 : mouvement d'une particule chargée et ayant une vitesse initiale dans un champ magnétique B	38
Figure 14 : Cellule cubique simple de piégeage ICR.....	38
Figure 15 : modélisation du mouvement des ions dans une cellule ICR.....	39
Figure 16 : Processus de fonctionnement d'une cellule FT-ICR cubique pour l'obtention de spectres de masse.	41
Figure 17 : Signal d'excitation (gauche), domaine de fréquence (droite), forme d'excitation (a), (b) mono fréquence, (c) Chirp, (d) SWIFT [40].....	42
Figure 18 : Échelle d'affinité protonique. En bleu les COV pouvant être ionisés par H_3O^+ , en rouge les COV ne réagissant pas avec H_3O^+	45
Figure 19 : Energie d'ionisation des principaux précurseurs d'ionisation chimique. En bleu les COV pouvant être ionisés par O_2^+ et en rouge COV ne pouvant pas être ionisés par O_2^+ ...47	47
Figure 20 : Deux partitions voisines de l'éthane	55
Figure 21 : Calculs de la probabilité d'une partition par l'algorithme Metropolis (courbe verte) et par algorithme Monte-Carlo (courbe bleue) comparés aux résultats exactes (courbe noire).	56
Figure 22 : Chaîne de Markov schématisant l'exploration de l'espace des phases suivant la méthode utilisée par MMMC.	57
Figure 23 : Présence d'une zone de poids très petits empêchant l'exploration de l'espace des phases de passer d'un côté à l'autre.....	58
Figure 24 : Calcul de la probabilité des partitions, par l'algorithme Metropolis utilisant le paramètre P simplifié, pour 10000 tirages.....	58
Figure 25 : a) probabilités des partitions de l'éthane calculées avec SMF (base G3). b) méthode Metropolis utilisant les poids donnés par SMF avec procédure d'exploration par sauts aléatoires équiprobables dans tout l'espace et calcul des poids par l'équation (2), c) similaire à b) mais les poids finals des états sont égaux aux nombres de visites (vrai Metropolis), d) similaire à c) mais en n'autorisant les sauts qu'entre voisins, e) similaire à d) mais en omettant le ratio $p_j \rightarrow i/p_i \rightarrow j$ dans le calcul de P	60
Figure 26 : Graphe représentant l'acétone C_3H_6O	62

Figure 27 : Détermination des partitions du formaldéhyde et de leur poids. Dans l'arbre de gauche une branche correspond à une liaison (numéro indiqué au-dessus). Cette liaison peut être rompue (r) ou conservée (c).....	65
Figure 28 : probabilités des partitions de l'éthane calculées à partir de poids combinatoires wcomb tirés de façon aléatoires par un algorithme Monte Carlo. (Calcul réalisé à quatre reprises).	66
Figure 29 : Probabilités d'occurrence des partitions de l'éthane calculées pour différents pas d'intégration pour le calcul de la convolution en énergie	73
Figure 30 : probabilités des partitions de l'éthane en fonction de l'énergie d'excitation obtenues avec le calcul de la convolution par un tirage aléatoire de type Monte Carlo.	74
Figure 31 : Poids des partitions de l'éthane, en fonction de l'énergie disponible, présentés en échelle log-log. courbes bleues : un seul fragment excitable dans la partition, courbes vertes : deux fragments excitables.	75
Figure 32 : Support de la fonction de convolution lorsqu'un seul fragment est excitable. Bleu : cas de l'équation (10). Rouge : cas de l'équation (11).	75
Figure 33 : Poids de la partition $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{H}$, en fonction de l'énergie d'excitation de l'éthane, présenté en échelle lin-lin. Tiretés : seuil de la partition à 4.39 eV. Pointillés : point d'inflexion de la courbe à 5.94 eV.	76
Figure 34 : Illustration de la surface d'énergie potentielle avec des minima et maxima	77
Figure 35 : Tableau des données physiques relatives à l'acétone et à ses fragments (molécules et radicaux) obtenues à l'aide du logiciel ab-initio Gaussian (méthode composite G3) nécessaire au modèle SMF.	80
Figure 36 : Poids statistiques des partitions en fonction de l'énergie déposée dans la molécule parent. Les courbes en pointillées montre la diminution des poids de certaines partitions lorsque les réarrangements intra-moléculaires sont interdits.	81
Figure 37 : Probabilités d'occurrence des partitions en fonction de l'énergie d'excitation en sommant les multiplicités de spin des fragments.	83
Figure 38 : Évolution de la multiplicité des partitions en fonction de l'énergie d'excitation.	83
Figure 39 : Probabilité d'occurrence des partitions en fonction de l'énergie d'excitation en distinguant le spin des fragments.	84
Figure 40 : Nombre moyen de molécules par acétone fragmenté en fonction de l'énergie d'excitation.	86
Figure 41 : Nombre moyen de molécules en fonction de l'énergie d'excitation (échelle logarithmique). Les partitions résultant d'un réarrangement atomique sont en gras.	87
Figure 42 : Schéma général du dispositif expérimental.....	89
Figure 43 : Coupe transversale de la cellule de décharge [3]	90
Figure 44 : Photographies des électrodes du réacteur UV 510.	90
Figure 45 : Montage électrique du réacteur UV 510 [23].....	91
Figure 46 : Mesure de tension de la décharge UV 510 pour un mélange N_2/O_2 à 20% d'oxygène et $V_0 = 23$ kV.	92
Figure 47 : Circuit de gaz du montage UV 510. V : vanne, P : pompe, Ac : acétone, C : compresseur, G : jauge de pression.....	93
Figure 48 : Structure de Halbach représentant l'orientation du champ magnétique dans chacun des quartiers constituant l'aimant et le champ résultant au centre.	94
Figure 49 : Schéma de la cellule de micra.....	94
Figure 50 : Schéma de la cellule d'Aquarem. a) Mode micra, b) Mode commut excitation, c) Mode commut détection	95
Figure 51 : Schéma de la cellule du BTrap 6 en phase d'excitation	96

Figure 52 : Signal détecté en fonction de l'angle de rotation de l'aimant autour de son axe.	97
Figure 53 : Spectre du xénon en mode « commut »	98
Figure 54 : pic du ¹³² Xe obtenu en mode commut. Le temps de traitement FFT est de 1sec.....	98
Figure 55 : Comparaison des profils d'excitation en mode « commut ». Excitations de durée 0.5 ms, a) de type chirp et b) de type swift.....	99
Figure 56 : Profil d'excitation en mode « commut », avec une excitation de type swift, d'une durée de 1 ms.....	100
Figure 57 : profils d'excitation en mode « micra ». Excitation de durée 0.5 ms, a) de type chirp et b) de type swift.....	101
Figure 58 : Courbes de calibration pour le butène, le benzène, le toluène et le xylène.....	101
Figure 59 : Signal d'acétone détecté par le FT-ICR Aquarem pour une concentration d'acétone de 500 ppm.....	103
Figure 60 : Photo et schéma du couplage UV 510 - FTICR transportable	103
Figure 61 : Suivi de la concentration de l'acétone au cours des décharges.....	104
Figure 62 : Spectre de masse avec H ₃ O ⁺ comme précurseur, en rouge après 100 décharges, en bleu après 700 décharges.....	104
Figure 63 : Courbe de calibration de l'acétone réalisée avec le gazmix.....	105
Figure 64 : Suivi de la dégradation de 500 ppm d'acétone en fonction du nombre de décharges plasma.	106
Figure 65 : Structure du code du modèle auto-cohérent.....	108
Figure 66 : Evolution de la concentration de cyanure d'hydrogène dans le volume total du réacteur au cours du traitement de l'acétaldéhyde avec une concentration initiale de 500 ppm d'acétone dans l'azote.....	109
Figure 67 : spectres de masse des espèces majoritaires Cl/H ₂ O pour une concentration initiale de 500 ppm d'acétone et après 200 décharges.	114
Figure 68 : Évolution de la concentration d'acétone lors de son traitement dans le réacteur UV 510 pour un mélange N ₂ /CH ₃ COCH ₃ à différentes concentrations initiales (C ₀ = 500 ppm, 250 ppm, 100 ppm et 50 ppm).....	115
Figure 69 : Concentration d'acétone détruite par décharge CD en fonction de la concentration initiale d'acétone. En vert, résultats d'une étude précédente, en rouge les résultats de notre étude. La courbe pointillée représente une conversion totale.....	117
Figure 70 : spectres de masse Cl/H ₂ O pour une concentration initiale de 500 ppm d'acétone et après 200 décharges. Le spectre est zoomé sur les espèces de faibles intensités. 4 ions ont des intensités largement supérieures aux autres, voir précédente figure.....	118
Figure 71 : Evolution des espèces formées dans le volume total de l'UV 510 lors du traitement de l'acétone dans un mélange N ₂ /CH ₃ COCH ₃ (C ₀ = 500 ppm). La dégradation est représentée en noir.	120
Figure 72 : Cocentration de HCN en fonction du nombre de décharges.	121
Figure 73: Evolution de la concentration d'acétone au cours du temps pour une décharge.	126
Figure 74 : Suivi de la décroissance de l'acétone pour une concentration initiale 50 ppm. En rouge, les résultats du modèle OD.....	127
Figure 75 : Suivi de l'acétone en temps réel pour une concentration initiale de 500 ppm. En rouge, les résultats du modèle OD.....	127
Figure 76 : Suivi de HCN en temps réel pour une concentration initiale d'acétone de 500 ppm, en rouge, la modélisation.....	128
Figure 77 : Concentration d'HCN corrigée de 20% en noir, en rouge, la modélisation corrigée (facteur 1.74) pour correspondre aux résultats expérimentaux.....	129

Figure 78 : traitement de l'acétone dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).....	130
Figure 79 : spectre de masse après 300 décharges. Mélange N_2/O_2 1% $C_0 = 500$ ppm d'acétone.	131
Figure 80 : Concentration d'HCN dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).....	132
Figure 81 : Concentration de CH_3CN dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).....	132
Figure 82 : Concentration de CH_2O dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).....	134
Figure 83 : Concentration de méthanol dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).	135
Figure 84 : Concentration de HNCO dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).....	136
Figure 85 : Concentration de HNO_2 dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).....	136
Figure 86 : Concentration de CH_3NO_2 dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).....	137

Introduction générale

La lutte contre la pollution de l'air est devenue un sujet majeur de société. L'air extérieur, comme l'air intérieur, sont chargés de polluants, dont certains, notamment les composés organiques volatils (C.O.V.), ont un effet notable sur la santé et sur l'environnement. Pour prévenir les risques, les gouvernements fixent des limites de rejet dans l'atmosphère de plus en plus basses. Pour de nombreux procédés industriels, le changement de méthode de production n'est pas envisageable ou serait trop coûteux. Il est donc nécessaire de rechercher de nouvelles méthodes de dépollution pour répondre à ces nouvelles normes, et, plus largement, pour modérer les rejets anthropiques de polluants.

Un bon système de dépollution doit être efficace et économe en énergie. Le système de dépollution idéal doit réaliser une oxydation complète des espèces traitées afin de reproduire le bon fonctionnement de l'atmosphère terrestre. Idéalement, les deux seuls produits obtenus en fin de traitement devraient être l'eau et le dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone est le gaz à effet de serre le moins radiatif mais le plus présent dans l'atmosphère ; à faible concentration il n'a pas d'impact sur la santé humaine. Une technique récente et efficace pour traiter les COV a été récemment introduite : il s'agit des plasmas obtenus par décharges électriques. Les plasmas froids génèrent un nombre important d'électrons énergétiques qui peuvent exciter, ioniser et dissocier les molécules du gaz (N_2 , O_2 , COV). Dans le plasma d'air, les molécules polluantes sont dissociées et oxydées. Malheureusement, leurs sous-produits peuvent eux-mêmes être des polluants. Il est donc particulièrement important de connaître précisément les sous-produits formés.

L'étude cinétique d'un plasma contenant un mélange de COV est très complexe car de nombreuses espèces sont créées. Il est donc nécessaire d'étudier chacun de ces composés séparément pour comprendre leur cinétique de dégradation et connaître leurs sous-produits. Dans le cadre de ce travail de thèse, le COV canonique choisi sera l'acétone. L'acétone est, en effet, l'un des COV les plus présents dans l'air, intérieur et extérieur. Cette molécule provient de la plupart des produits chimiques volatils, tels que les peintures, les solvants, et autres produits issus de la pétrochimie [1]. L'acétone est une espèce dont la dissociation par plasma est encore mal connue et dont les voies de dissociation possibles sont peu renseignées. Lors de sa dégradation, l'acétone peut se dissocier suivant plusieurs voies et chacun des fragments formés pourra à son tour réagir avec différents composés dans le plasma. Ainsi, les espèces mesurées après la décharge sont-elles très nombreuses et souvent présentes à l'état de traces.

D'un point de vue théorique, la phase initiale de la fragmentation de l'acétone est un cas de fragmentation de système isolé, de taille finie, soumis à une énergie d'excitation. Cette étude est complexe car la taille du système se situe entre le problème à trois corps et la thermodynamique. Pour répondre à cette complexité, nous avons fait évoluer un modèle de fragmentation statistique de noyaux atomiques et de clusters pour traiter la fragmentation de n'importe quel type de molécule. Le code associé est utilisé, dans le cadre de notre étude, pour prédire les voies de dissociation de l'acétone en fonction de l'énergie déposée dans la molécule. Les données produites par le modèle serviront de données d'entrée pour l'étude cinétique.

Enfin, pour identifier tous les produits formés dans le plasma, un nouveau couplage expérimental a été utilisé. Il s'agit du couplage d'un spectromètre de masse FT-ICR compact avec le procédé

d'ionisation chimique par réaction de transfert du proton. Cet instrument, d'une très grande précision en masse, discrimine les produits et les identifie. L'ionisation chimique par transfert du proton permet de mesurer et de quantifier en temps réel les espèces suivies *in situ*. De plus, les limites de détection pour cette méthode sélective sont particulièrement basses, de l'ordre de la centaine de ppb, permettant de détecter des sous-produits même très minoritaires. L'apport de cette nouvelle méthode est le suivi en temps réel des espèces formées par les décharges ce qui donne accès à des informations fines sur l'évolution temporelle de la concentration de l'acétone traitée et des différents sous-produits formés. Ces nouvelles informations permettront d'affiner l'interprétation cinétique de la dégradation de l'acétone.

Le premier chapitre de cette étude introduit la problématique de la dégradation des COV et décrit les concepts théoriques nécessaires pour caractériser les plasmas non-thermiques. Il présentera aussi les principes de fonctionnement de la spectrométrie de masse FT-ICR et de l'ionisation chimique par transfert du proton. Il expliquera enfin la méthode permettant de réaliser la quantification directe des espèces analysées.

Le second chapitre, présente les développements réalisés sur le modèle de fragmentation moléculaire SMF (Statistical Molecular Fragmentation), tels que l'accélération du calcul des poids statistiques, le développement de modules d'interface automatique avec le logiciel de calcul ab-initio Gaussian et l'introduction de possibilités de réarrangement moléculaire. Finalement, les différents résultats obtenus pour la fragmentation de l'acétone seront exposés et commentés.

Le troisième chapitre est consacré à la description du montage expérimental et de sa mise en œuvre. Les décharges de plasma homogène ont été produites par le réacteur UV 510. Les spécificités techniques des spectromètres de masse FT-ICR transportables et du FT-ICR Aquarem sont ensuite décrites ainsi que leur couplage au réacteur de décharges. Enfin, le modèle cinétique OD permettant la modélisation de l'évolution chimique post-fragmentation dans le réacteur UV 510 est présenté.

Le chapitre quatre présente les résultats expérimentaux et leur interprétation. Les sous-produits issus de la fragmentation de l'acétone dans des plasmas d'azote et d'air seront analysés et l'influence, sur les espèces créées, de l'apport d'oxygène dans le mélange sera évaluée. Les prédictions théoriques du modèle de fragmentation suivi du modèle cinétique seront finalement confrontées aux résultats du suivi en temps réel des différentes espèces.

1. Chapitre 1 – Contexte, théorie et principes fondamentaux

1.1. Dépollution

1.1.1. Les Composés Organiques Volatils

Depuis quelques années, les annonces de pics de pollutions atmosphériques se sont multipliées. Aussi, des mesures de lutte contre ces pollutions sont mises en place, telles que la circulation alternée, les vignettes, la limitation de vitesses, etc. Ces mesures ponctuelles visent à réduire l'émission de certains polluants tels que les Composés Organiques Volatils aussi appelés COV. Ces molécules ont été définies par l'union européenne comme étant tous les composés organiques ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 298,15K ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières [2]. Cette définition précise aussi ce que sont les COV : tous composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques. Ainsi, les COV couvrent une très large gamme d'espèces chimiques différentes (ester, composés azotés, cétones, aldéhydes, hydrocarbures, etc.). Le méthane, dont les propriétés physiques diffèrent quelque peu des autres COV, n'est pas pris en compte dans la plupart des études du fait de son importante présence naturelle dans l'atmosphère et de son innocuité pour la santé. On parle alors de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) qui seront appelés COV dans la suite de ce manuscrit.

Les COV présents dans l'atmosphère favorisent la création de radicaux libres particulièrement réactifs qui sont susceptibles de perturber le cycle de Chapman responsable de la production et de la consommation d'ozone. Ce dérèglement entraîne l'augmentation de la production d'ozone troposphérique. Si l'ozone présent dans la stratosphère est un bouclier naturel contre les rayonnements UV, l'ozone troposphérique a des effets particulièrement néfastes sur l'environnement comme le ralentissement de la croissance des plantes et l'augmentation du réchauffement climatique [3]. De plus, l'ozone troposphérique est responsable d'irritations des voies respiratoires chez l'homme lorsque sa concentration est trop élevée. Ajoutons que les COV ont un impact sanitaire direct puisque certains sont cancérogènes (acrylonitrile, chlorure de vinyle, ...) d'autres induisent des troubles respiratoires, digestifs, nerveux et sensoriels [4]. Enfin, les COV étant de différentes natures chimiques, il existe un effet « cocktail » qui induit que bien qu'ils soient faiblement concentrés, leurs effets s'additionnent et présentent des risques à long terme plus importants que pour une exposition à forte concentration d'un seul composé.

Les origines anthropiques de COV sont essentiellement les combustions incomplètes, l'utilisation de solvants pour le dégraissage des métaux, l'application de peintures ou de vernis, etc. [5]. Ainsi, ces polluants peuvent se trouver en grande concentration dans l'air intérieur et

dans l'air des grandes agglomérations. D'autres sources d'émission sont les industries de la chimie comme, par exemple, le raffinage du pétrole, ou l'élaboration de produits pharmaceutiques.

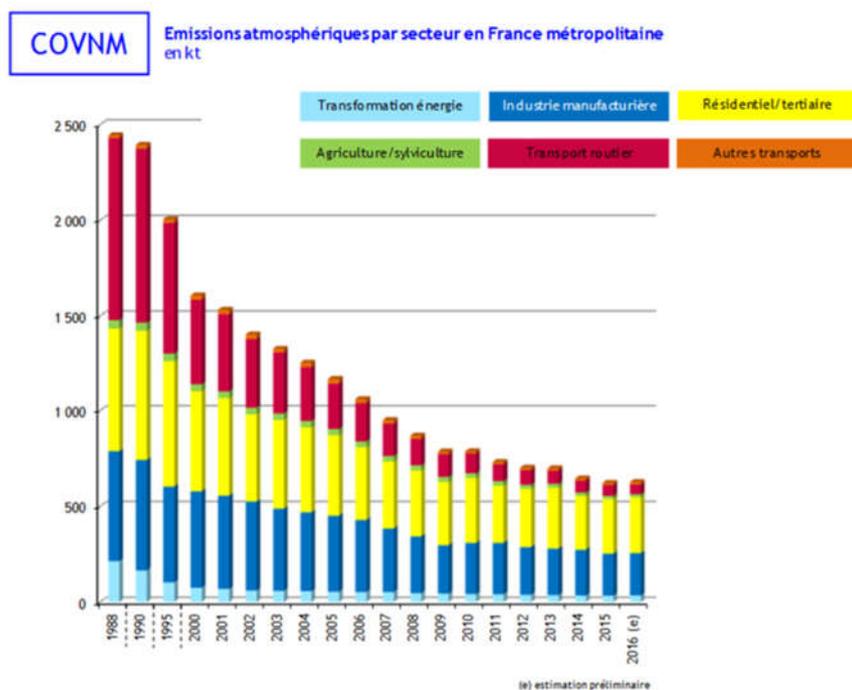


Figure 1 : Evolution de l'émission de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) en France. [6]

Face à ces risques, les normes, limitant les émissions de ces produits, sont de plus en plus sévères. En 1991, le premier protocole visant à réduire les émissions est signé à Genève. La France prend l'engagement de réduire ses émissions de 30% entre 1988 et 1999. Après cette période, les efforts ont été maintenus avec des objectifs plus ambitieux, entraînant en 2016 une baisse de 74% de la quantité de COV émis par rapport aux niveaux de 1990. Cette diminution est en grande partie imputable au secteur routier qui a radicalement réduit ses émissions par l'utilisation de pot catalytiques, de carburants non soufrés, ... Néanmoins, depuis 2013, les émissions semblent ne plus décroître. L'industrie manufacturière utilisant les COV au cours de ses procédés est limitée dans les possibilités de réduire ses émissions. Une première solution serait la recherche de nouvelles voies de fabrication ne nécessitant pas ou peu de solvant, ou utilisant une solvation aqueuse. Cependant, ces méthodes peuvent être compliquées à mettre en place et les surcoûts engendrés peuvent être prohibitifs pour les industriels. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes de dépollution afin de pouvoir continuer à réduire ces émissions.

1.1.2. Pollution intérieure

La pollution est dite « intérieure » lorsqu'elle se trouve dans les zones confinées comme dans les usines, les bureaux, l'habitat et mêmes les habitacles de voiture. Bien que cette pollution ne soit que peu médiatisée, elle représente un enjeu particulièrement important puisque les temps d'exposition sont très longs et les concentrations en polluants peuvent être élevées à cause du manque de ventilation de ces espaces. La nature des polluants ne sera pas la même suivant que l'on se trouve dans un milieu industriel ou dans les locaux propre au secteur tertiaire[7]. Qu'il s'agisse du bureau ou du domicile, les polluants observés sont sensiblement les mêmes. Il s'agit des COV provenant des moquettes, des papiers peints, de la peinture, des boiseries, des retardants de flamme, etc. Par exemple, les peintures vont rejeter principalement des aldéhydes comme le formaldéhyde, l'acétalhyde, etc. [8]. Une source additionnelle non négligeable est la

combustion des bougies aromatiques, ou de l'encens qui visent à réduire la nuisance due à l'odeur des COV. Cette combustion produit principalement des produits aromatiques. [9]

Possible source	Included compounds
Ventilation/season	Aromatic hydrocarbons, nonane
Wood products (furniture, parquet), personal care and cleansing products	Terpenes, 2-heptanone
Solvents, adhesive emissions, PVC	Hexane, heptane, methylcyclopentane, cyclohexane
Renovation, paints/traffic emissions	Tri-, tetra-, penta-, hexadecane
Solar radiation/secondary emissions	Texanol isobutyrate, benzaldehyde, cyclohexanone
Renovation, new furniture/traffic emissions	Decan, un-, do-, tridecan
Aging of materials	Pentanal, hexanal, octanal, nonanal
Background	Tetrachloromethane
Indoor climate	1-Butanol, 2-ethylhexanol
PVC flooring	Tetrahydrofuran

Figure 2 : sources et natures des COV dans l'air intérieur [10]

Pour réduire ces pollutions, plusieurs techniques existent. Par exemple, l'utilisation de plantes qui assimilent les polluants grâce à une synergie entre les bactéries de l'environnement et leur métabolisme [11]. Cependant, cette technique n'est efficace que pour de très faibles effluents et cette technique nécessite une bonne convection naturelle de la pièce pour en traiter efficacement tout le volume.

1.1.3. Pollution extérieure

Les sources de pollution extérieure sont naturelles et anthropiques. Si les émissions naturelles peuvent être ponctuellement problématiques comme lors de l'éruption du volcan islandais (émission importante de particules fines) qui avait obligé à la fermeture de l'espace aérien européen, les sources anthropiques restent le problème majeur. Récemment, la pollution automobile a fait la une des actualités avec le scandale des moteurs truqués émettant plus de polluants qu'annoncé. Au cours de cette période, le problème des particules et des COV rejetés par les moteurs, principalement les diesels, ont été au cœur des débats. Pendant les périodes automnales et hivernales, les émissions du secteur tertiaire augmentent avec la combustion de gaz, de fiouls et de bois dans les chaudières.

Classement	Sous-secteur	Part du sous-secteur dans les émissions nationales de la France métropolitaine
1	Résidentiel dont : Combustion des appareils de chauffage (chaudières, inserts, foyers fermés et ouverts, cuisinières, etc.) <i>Utilisation domestique de solvants</i> <i>Engins mobiles non routiers – Loisirs / jardinage</i> <i>Feux ouverts de déchets verts et autres (feux de véhicules, etc.)</i>	45% dont : 23% 21% 0,5% 0,5%
2	Construction	10%
3	Autres industries manufacturières	8,4%
4	Agro-alimentaire	5,8%

Figure 3 : Principaux émetteurs de COVNM dans l'air extérieur en France [12]

De plus, les variations de température peuvent entraîner des phénomènes d'inversion piégeant la pollution dans les basses couches de l'atmosphère favorisant l'accumulation des COV au cours des différentes journées. Les différences inégales de ventilation au niveau des rues peuvent augmenter ponctuellement l'importance de la pollution issue du transport routier. Pourtant, le tableau de la Figure 3 montre que les principales sources de COV sont en réalité le chauffage résidentiel, les solvants domestiques et les industries manufacturières. Les volumes, la concentration et la nature des COV émis n'étant pas les mêmes que ceux du trafic routier, il est nécessaire de développer de nouvelles normes limitant les émissions des secteurs tels que celui de l'immobilier.

1.1.4. Méthodes de dépollution classique

La dépollution peut être abordée de deux façons différentes suivant que le polluant traité peut être valorisé ou non [13].

Les procédés de récupération, dits techniques passives. Elles sont adaptées à la récupération des solvants, gazeux ou liquides, en forte concentration (1 à 50 g m⁻³) et pour des débits moyens. Ces méthodes permettent donc de récupérer le produit et ainsi d'envisager son recyclage. Il existe trois principes techniques :

- L'adsorption représente 25 à 30% des techniques de traitement. Il s'agit d'une méthode de transfert de polluants vers un support. Elle repose sur l'existence de différents types de liaisons, van der Waals (physisorption) et chimiques (chimisorption), entre la surface de l'adsorbant (à choisir en fonction de l'espèce à traiter) et l'adsorbat (gaz ou liquide à traiter).
- L'absorption correspond au transfert des molécules à traiter d'une phase gazeuse vers une phase liquide. Cet équilibre dépend directement de la solubilité du COV par rapport à la phase liquide. L'eau peut être utilisée pour absorber les composés polaires, ou remplacée par des huiles de silicone pour les composés hydrophobes.
- La condensation cryogénique est une technique de captation des COV par condensation. La température de traitement est choisie en fonction de la nature du polluant. Plus le composé sera volatil plus la température de traitement est basse. De même, la température doit être baissée si la concentration restante de polluant est faible. Cette technique est donc plus efficace pour les produits faiblement volatils.

Les procédés destructifs, méthodes dites actives. Ce type de technique est utilisé pour les polluants qui, soit ne sont pas valorisables, soit le sont mais sont présents à de trop faibles concentrations. Il existe deux techniques principales :

- L'oxydation thermique est la technique la plus utilisée actuellement. Il s'agit de brûler totalement les molécules organiques présentes dans le flux de gaz pour obtenir seulement du CO₂ et de l'eau. Cette méthode peut être complétée par l'ajout d'un catalyseur (propre à chaque type de polluant) qui va aider à la destruction de l'espèce ciblée. Ces méthodes sont toutefois limitées pour les COV soufrés, azotés et chlorés dont des sous-produits de combustion sont toxiques : oxydes d'azote (NO_x), dioxyde de soufre (SO₂), di-chlore (Cl₂)

et acide chlorhydrique (HCl). En effet, les seuils d'émissions de ces espèces sont très stricts.

- Le traitement biologique utilise des micro-organismes présents dans l'air pour dégrader les polluants [13]. La cinétique biologique est toutefois lente et impose donc un long temps de traitement ou des vitesses de passage lentes. Ces bio-filtres présentent de bons résultats pour les esters, les alcools, les cétones et les acides organiques. Cependant, les COV chlorés et les hydrocarbures lourds sont difficilement dégradés par cette méthode.

Les différentes techniques présentées ne sont pas universelles. Pour obtenir un bon résultat, il est possible de les combiner entraînant des coûts et des moyens importants. Un dispositif de ce genre est envisageable pour un usage industriel, mais pas pour une installation domestique. Aussi, de nouvelles méthodes innovantes voient le jour telles que l'utilisation des plasmas non-thermiques [14],[15],[16]. Ces méthodes sont adaptées à de faibles concentrations de polluants et de faibles débits ce qui correspond aux caractéristiques des flux d'air du secteur résidentiel.

1.2. Procédés plasmas et leurs enjeux actuels

1.2.1. Définition des différents types de plasmas.

Avant de s'intéresser à leur intérêt pour la dépollution, nous allons décrire les principales caractéristiques des plasmas. Lorsqu'un gaz est partiellement ou totalement ionisé il est appelé plasma. Il est composé d'un mélange d'espèces neutres, d'ions et d'électrons libres de densités respectives, n_n , n_i et n_e . Un plasma est caractérisé par son degré d'ionisation α :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n}$$

Les plasmas faiblement ionisés correspondent donc, comme leur nom l'indique, à des valeurs de α très inférieures à 1, et inversement un plasma complètement ionisé à un degré d'ionisation de 1. Lorsqu'un plasma est totalement ionisé, les collisions sont plus fréquentes et plus efficaces aidant à tendre vers un équilibre thermique global. Pour des taux d'ionisation plus faibles, la température T_e des électrons reste grande devant celles des ions T_i et des espèces neutres T_n . Dès lors, il est possible de distinguer deux types de plasmas :

- Les plasmas à l'équilibre thermodynamique. Dans ceux-ci, les températures des différentes particules sont toutes du même ordre de grandeur ($T_e \approx T_i \approx T_n$). Ainsi, ils peuvent être caractérisés par une température unique généralement supérieure à 10^4 K. C'est pourquoi ils sont aussi appelés plasmas chauds. C'est, par exemple, le cas des étoiles, des plasmas de fusions, des éclairs et les arcs électriques. Dans le cas des arcs électriques, cet équilibre n'est que local. (cf. Figure 4)
- Les plasmas hors équilibre thermodynamique. Dans ces systèmes, l'énergie déposée est moindre et seuls les électrons possèdent une importante énergie cinétique. Ainsi, la température des électrons libres est très supérieure à celle des particules lourdes ($T_e \gg T_n \approx T_i$). La température de ces dernières ne dépasse généralement pas quelques centaines, voire quelques milliers de Kelvin. C'est pourquoi ils sont aussi appelés plasmas froids. Il s'agit des plasmas interstellaires, de l'ionosphère et de la grande majorité des plasmas industriels. (cf. Figure 4)

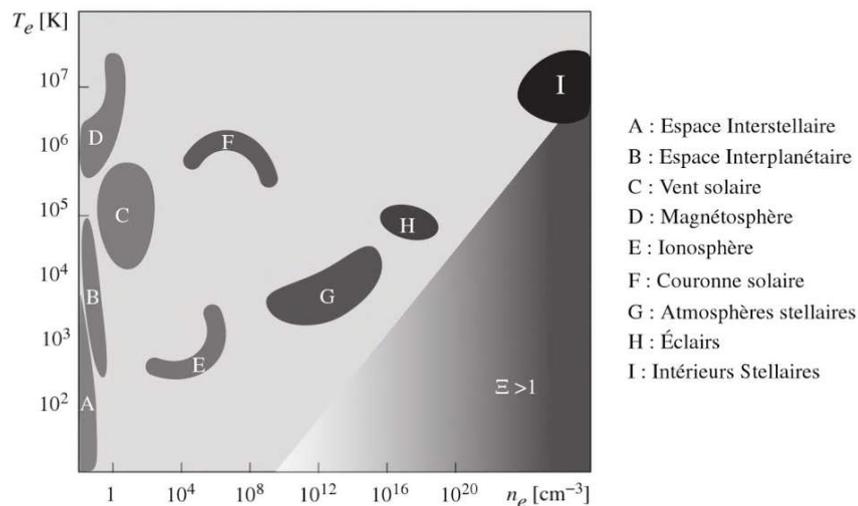


Figure 4 : Densité et température électronique de quelques plasmas naturels.[17]

Dans les plasmas, l'énergie des électrons leur permet d'interagir avec les espèces lourdes et ainsi de créer des espèces réactives telles que les radicaux libres, les métastables, et les états excités radiatifs. Cet ensemble de réactifs va pouvoir interagir avec les autres composants du plasma favorisant différentes réactions. Cette multitude de possibilités peut être utilisée pour favoriser les réactions de dégradation des COV présents dans le gaz à traiter. C'est donc les plasmas froids non thermiques qui sont utilisés pour la dépollution atmosphérique et qui seront présentés ici [18], [19].

1.2.2. Physique des plasmas froids à haute pression.

La méthode la plus utilisée pour créer un plasma non-thermique consiste à générer un champ électrique fort. Il s'agit d'appliquer une importante différence de potentiel entre les deux électrodes. Ce champ accélère, dans l'espace inter-électrodes, les espèces chargées. Elles vont pouvoir ioniser les autres espèces et créer un plasma. Il s'agit de décharges électriques. Cette méthode est d'ailleurs celle qui fut utilisée pour les premiers ozoneurs en 1857 par William Siemens [18]. Le but était la production d'ozone en réalisant une décharge dans un flux d'air ou d'oxygène. La technique était employée sans réelle compréhension des phénomènes impliqués. Le premier à expliquer le fonctionnement des décharges est J.S. Townsend en 1900 [19]. Le processus physique en jeu est le claquage électrique qui transforme un isolant comme l'air en milieu conducteur sous l'effet d'un champ électrique.

1.2.2.1. Le mécanisme de Townsend

Un champ électrique E_0 est créé par l'application d'un potentiel V entre deux électrodes planes séparées d'une distance d ($E_0 = \frac{V}{d}$). Ce champ électrique accélère les électrons libres, ceux créés naturellement par les rayonnements cosmiques et la radioactivité ambiante, en les attirant vers l'anode. Au cours de ce trajet vers l'anode, ils acquièrent une énergie cinétique E_c et peuvent

entrer en collision avec les espèces neutres du gaz. La majeure partie des collisions sont élastiques mais certaines, inélastiques, peuvent entraîner l'excitation des espèces vers des états excités (radiatifs ou métastables), voire les ioniser. Le taux d'ionisation α par unité de longueur, appelé aussi premier coefficient de Townsend, caractérisant cet effet est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dx}$$

Avec n_e : la densité électronique (naturellement inférieure à 10^{-4} cm^{-3}) et x la distance parcourue par l'électron.

Pour que l'ionisation de cette espèce soit possible, l'électron doit avoir une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'ionisation E_i . L'énergie cinétique maximale que peut atteindre l'électron dépend de la valeur du champ électrique et de la distance disponible pour l'accélérer entre deux collisions. Cette dernière est appelée le libre parcours moyen $\lambda = \frac{1}{n_n \sigma}$ avec σ la section efficace de collision des électrons sur les espèces neutres et n_n leur densité. L'énergie cinétique de l'électron est alors :

$$E_c = q E \lambda$$

avec q la charge de l'électron. En utilisant la relation des gaz parfaits,

$$E_c = \frac{q E}{p \sigma} k_B T$$

avec T la température, k_B la constante de Boltzmann, p la pression et $\frac{E}{p}$ le champ électrique réduit. Pour les pressions élevées, le libre parcours moyen diminue, ce qui réduit ainsi l'énergie cinétique maximale atteinte et donc le nombre de collisions ionisantes. Chaque collision ionisante implique un électron énergétique incident et crée au moins deux électrons « lents » pouvant être à leur tour accélérés par le champ électrique et ioniser deux nouvelles particules neutres. La réaction pouvant se répéter, la densité électronique augmente exponentiellement. Ce phénomène s'appelle avalanche électronique. Un électron issu de la cathode et ayant atteint l'anode crée $(e^{\alpha d} - 1)$ électrons. Sous l'effet du champ électrique, les ions créés vont dériver vers la cathode et la bombarder. Cela produit une seconde émission d'électrons appelé effet Auger. Le nombre d'électrons produits par ce phénomène dépend du gaz et de la nature de l'électrode (composition et état de la surface) et est caractérisé par le second coefficient de Townsend γ . La condition de claquage, suivant les paramètres de Townsend, est définie par l'émission secondaire d'électrons :

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$$

Dans ce cas, chaque électron germe perdu à l'anode est remplacé par un électron secondaire produit au niveau de la cathode. Le claquage est donc réalisé. Il est cependant important de s'y maintenir. Si la valeur est inférieure à 1, les électrons germes perdus ne sont pas remplacés, aucune avalanche ne peut avoir lieu et donc la décharge ne se produit pas. Inversement, si la valeur est supérieure à 1, le nombre d'électrons secondaires devient supérieur à celui des électrons perdus à l'anode. Avec l'accumulation des cycles, la densité électronique augmente pouvant alors créer un courant électrique dont l'énergie fait chauffer les ions. Cet effet thermique peut entraîner un passage à l'arc.

1.2.2.2. Relation de Paschen

La relation de Paschen est une loi permettant de prévoir, en fonction de la nature et de la pression d'un gaz, les champs électriques à appliquer pour provoquer le claquage. En utilisant la théorie du libre parcours moyen, la dépendance du premier coefficient de Townsend au champ réduit peut être réécrit de la manière suivante :

$$\frac{\alpha}{p} = A e^{\left(-\frac{Bp}{E}\right)}$$

avec A et B des paramètres empiriques dépendants de la nature du gaz dans lequel la décharge se développe. On isole alors le champ électrique réduit :

$$\left(\frac{E}{p}\right)_{cl} = \frac{B}{C + \ln(p \times d)}$$

Avec $C = \ln(A) - \ln\left(\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right)$. On déduit, du champ électrique de claquage, la valeur de la tension de claquage à appliquer dans les conditions (p, d) :

$$V_{cl} = \frac{B \times p \times d}{C + \ln(p \times d)}$$

Cette relation correspond à la loi recherchée et est appelée relation de Paschen. Les paramètres empiriques ont été vérifiés expérimentalement pour différents gaz et la relation permet donc de connaître la tension de claquage pour un gaz donné en fonction du produit $p \times d$.

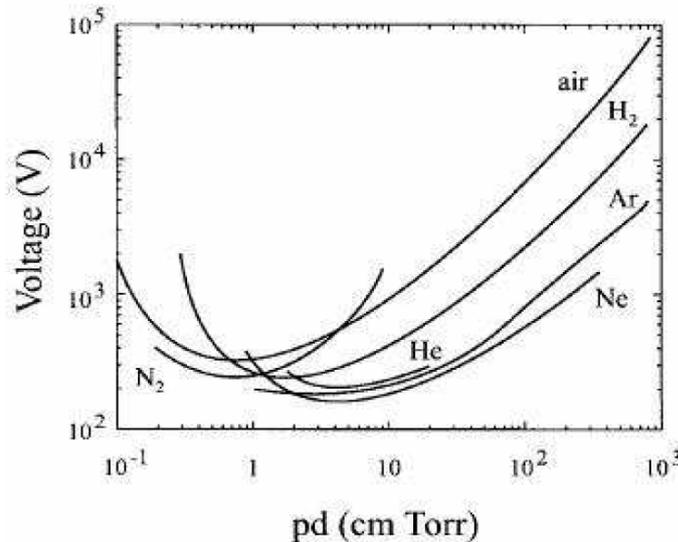


Figure 5: Courbes de Paschen pour différents gaz à partir des valeurs de A et B [23]

Sur la Figure 5, on observe que la tension de claquage passe par un minimum pour tous les gaz. Aux basses pressions, il est plus difficile de générer une décharge électrique à cause de la faible densité d'espèces neutres et donc du peu de collisions. Inversement, à haute pression, le libre parcours moyen est trop court pour que les électrons atteignent l'énergie cinétique nécessaire pour ioniser les espèces neutres lors de leurs collisions. Suivant la nature des gaz, les

comportements différents. Par exemple, pour l'hydrogène et l'azote le minimum n'est pas au même produit $p \times d$ alors qu'ils ont une tension minimum de claquage proche. Par contre, l'hélium a son minimum sensiblement au même $p \times d$ que l'hydrogène mais la tension minimum de claquage est très différente. En utilisant la courbe de la figure 5 pour l'air à une pression de 345 Torr et une distance $d = 1$ cm, on déduit que le seuil de claquage de nos conditions expérimentales, présentées dans le chapitre 3, est d'environ 20 kV cm^{-1} . Une des différences du comportement de l'air s'explique aussi par l'électro-négativité de l'oxygène (effet d'attachement des électrons sur O_2). Dans ce cas, il est nécessaire de prendre en compte l'attachement des électrons. Le nombre d'électrons perdus par attachement par unité de longueur est noté η . Ainsi, le coefficient de Townsend est corrigé par un coefficient effectif : $\alpha_{eff} = \alpha - \eta$. Pour qu'une avalanche électronique puisse se déclencher, le champ électrique doit être tel que la création d'électrons soit supérieure à leur attachement, ce qui définit aussi le champ critique d'ionisation, E_{cr} .

Les produits pour lesquels la tension de claquage minimum correspond à $p \times d > 100$ Torr.cm, les expériences présentent un comportement de décharge différent. D'une part, la forme de la décharge change : au lieu d'une avancée lumineuse, de nombreuses micro-décharges se forment sous la forme de petits filaments ramifiés. D'autre part, le temps de formation de ces décharges n'est plus de quelques microsecondes mais diminue à quelques centaines de nanosecondes. Ce n'est donc plus la dérive ionique qui gouverne le développement de ces décharges. Ainsi le mécanisme de Townsend n'explique pas seul l'établissement de ces micro-décharges. Il existe donc d'autres phénomènes physiques en jeu pour expliquer le claquage à haute pression. Une première explication est l'existence d'un phénomène dit de « streamer », présenté par Meek et Loeb [20].

1.2.2.3. Les streamers

Pour les décharges à haute pression, c'est-à-dire dont la densité de charges dépasse la valeur de 10^8 cm^{-3} , la propagation par streamer est le modèle adopté par la communauté plasma. [21],[22]. D'après cette théorie, un front d'ionisation se propage par photo-ionisation en amont du gaz. C'est ce front qui porte le nom de streamer. Comme précédemment, les électrons issus de l'ionisation naturelle du gaz sont accélérés par le champ électrique E_0 . Lorsque le champ réduit $\frac{E_0}{n}$ devient supérieur au champ critique E_{cr} , il se produit une première avalanche électronique très localisée. Les électrons étant beaucoup plus mobiles que les ions, ils forment un front négatif qui se propage vers l'anode à la vitesse de dérive des électrons. Cet écart de vitesse crée une distance entre les charges positives et négatives. Cela a pour effet de produire une charge d'espace induisant un champ électrique local E' qui s'ajoute au champ électrique E_0 . Ce champ local accélère le déplacement du front négatif qui, au cours de sa propagation, émet des photons très énergétiques qui ionisent le gaz environnant. La photo-ionisation induite crée des avalanches secondaires au niveau du nuage ionique (Figure 6). Pendant le déplacement du front négatif vers l'anode, il se forme un canal de plasma globalement neutre contenant des ions et des électrons. Le streamer continue à émettre des photons qui entretiennent la production d'avalanches secondaires favorisant l'avancée de la tête du streamer jusqu'à la jonction avec la cathode. Une fois cette jonction effectuée, un canal conducteur se forme, appelé filament.

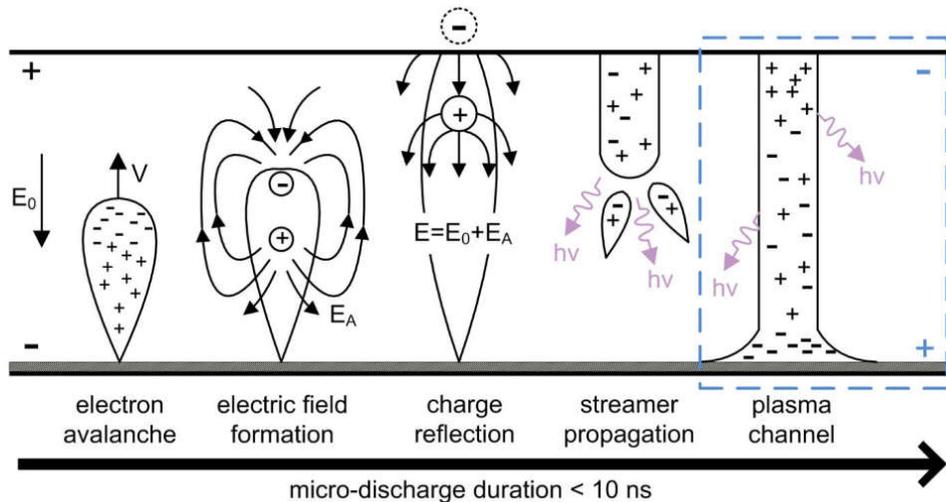


Figure 6: Développement d'un canal de décharge filamentaire dans un réacteur à barrière diélectrique

Le filament formé est un plasma froid. Dans le filament, le courant augmente jusqu'à ce qu'il y ait une densité d'électrons suffisante pour thermaliser les particules plus lourdes et donc chauffer le gaz. Ainsi la décharge passe en régime d'arc électrique, c'est-à-dire un plasma chaud.

Dans le cas de la dépollution par plasma, l'arc électrique ne présente pas d'intérêt. En effet, il nécessite une quantité particulièrement importante d'énergie, et il est très réduit dans l'espace. Inversement, il va même risquer de détériorer le matériel en impactant les électrodes des réacteurs. Pour une dépollution la plus efficace possible, il est intéressant de produire un plasma froid, puisqu'il nécessite moins d'énergie et permet de traiter un grand volume. Pour ce faire, il est nécessaire de contrôler le champ électrique appliqué. Une deuxième solution est de pré-ioniser le gaz afin de créer une quantité d'électrons germes importante et uniformément répartie dans le réacteur.

1.2.2.4. La décharge à pré-ionisation contrôlée

Un bon réacteur de dépollution doit pouvoir traiter un grand volume de gaz en consommant un minimum d'énergie. Une solution est de créer un réacteur à plasma froid homogène de grand volume. L'utilisation d'une décharge de pré-ionisation est un moyen de créer une densité plus importante d'électrons germes que la simple ionisation naturelle. Ainsi, les différentes avalanches qui vont se former vont très rapidement se recouvrir mutuellement empêchant la formation de streamers.

La Figure 7 présente les conditions nécessaires pour obtenir une décharge homogène à haute pression et dans un grand volume. Chaque tête d'avalanche a un rayon R_c . Comme la Figure 7 le montre, n_{e0} correspond à la densité minimale d'électrons germes telle que les avalanches se recouvrent :

$$n_{e0} = \left(\frac{1}{2 R_c} \right)^3$$

Selon la nature du gaz (électronégativité de l'espèce, gaz rare, ...) et sa pression, la quantité d'électrons germes varie de 10^6 à 10^8 cm^{-3} . Pour que la densité d'électrons seuils reste bien homogène dans l'espace, il est nécessaire qu'ils soient produits le plus rapidement possible.

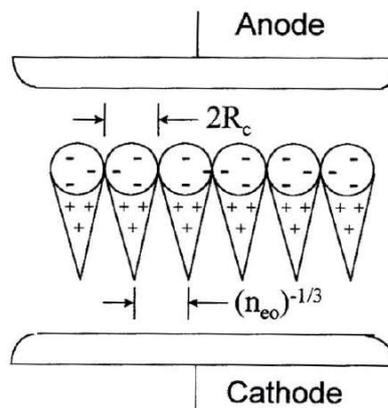


Figure 7 : Densité minimale de pré-ionisation pour le développement homogène du plasma

La technique possible est le photo-déclenchement. Une décharge, ajoutée avant la décharge principale, induit un rayonnement UV qui sert à ioniser le gaz dans l'espace inter-électrodes. Cette photo-ionisation crée la densité d'électrons germes nécessaire pour obtenir un plasma homogène. La montée de tension principale de décharge et la photo-ionisation doivent être bien synchronisées. En effet, si la photo-ionisation a lieu trop tôt, la tension de claquage peut ne pas être atteinte, c'est-à-dire création d'un arc électrique. Si elle a lieu trop tard, la décharge peut se déclencher seule avant la photo-ionisation et donc créer une décharge filamentaire.

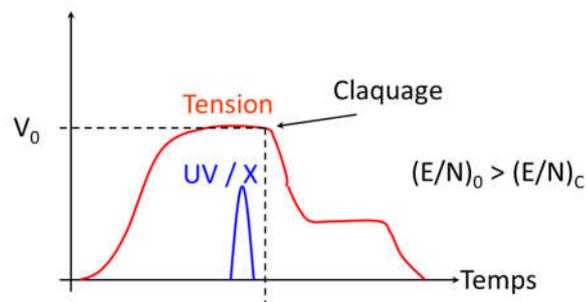


Figure 8: principe de fonctionnement du photo déclenchement [23]

Dans les réacteurs utilisés au LPGP, la pré-ionisation par rayonnement UV donne des plasmas particulièrement homogène pour les pressions de quelques centaines de mbar dans N_2 et les mélanges N_2/O_2 . Ce type de réacteur est particulièrement bien adapté aux études cinétiques pour plusieurs raisons :

- D'abord, ils sont compacts permettant ainsi une bonne maîtrise de la tension de décharge et donc de l'énergie déposée dans le volume. L'homogénéité de la décharge permet de répartir équitablement l'énergie dans tout son volume. Ainsi, les réactions étudiées seront les mêmes dans l'ensemble du volume. L'homogénéité simplifie aussi la modélisation.
- Le plasma homogène haute pression limite la diffusion des espèces parents et ainsi les confine dans un milieu homogène pendant plusieurs centaines de microsecondes. Comme

il est précisé dans la partie suivante (figure 9), cette durée est suffisante pour observer la phase post-décharge mettant en jeu la réactivité chimique des espèces primaires formées.

- La maîtrise de la cadence des impulsions permet d'étudier l'effet d'une seule impulsion de courant sur le mélange de gaz. Face à la complexité des réactions dans un plasma, cette approche permet d'étudier la cinétique de formation des produits en limitant leurs interactions ultérieures avec le gaz.

Ce type de réacteur, tel que l'UV 510 du LPGP, est donc un outil puissant d'étude des phénomènes physiques et des différentes réactions physico-chimiques pouvant avoir lieu lors de la dégradation des COV.

1.3. Conversion des COV par plasma froid

Dans les plasmas non thermiques, l'énergie des électrons va majoritairement créer des espèces réactives par collisions inélastiques avec les molécules présentes dans le gaz. Ces espèces créées durant la décharge peuvent continuer à réagir lors de la phase post-décharge.

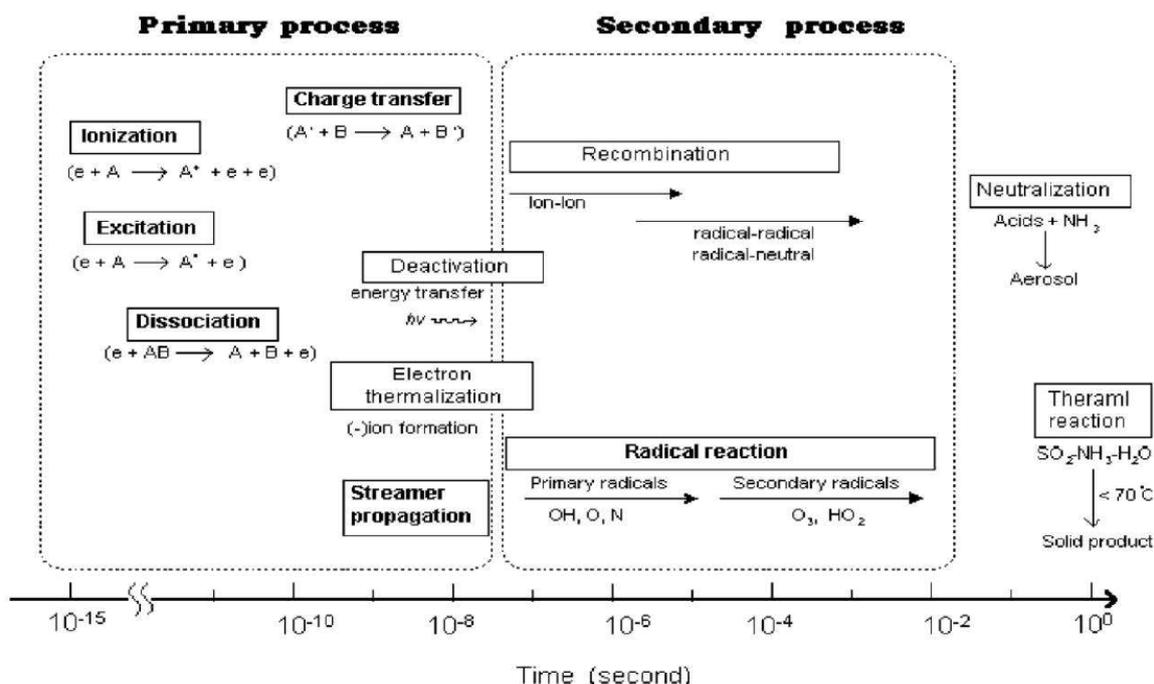


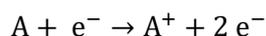
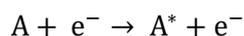
Figure 9 : Processus dans le temps d'une décharge électrique [24]

La Figure 9 présente les processus ayant lieu durant le développement de la décharge (primary process) et en post-décharge (secondary process). Dans la première partie, les processus électroniques dominent et créent les espèces réactives primaires telles que les états excités métastables, les radicaux produits par la dissociation d'espèces, les ions, etc. [24]. Dans un deuxième temps, la post décharge, toutes ces espèces vont réagir sur des temps longs, par rapport à la durée de la décharge, par réaction de recombinaison ou par des réactions entre les différents radicaux formés.

Ces réactions permettent la dégradation des COV dans la décharge plasma, il est donc important de comprendre les effets du plasma sur la matrice gaz traité, dans notre cas le diazote et le dioxygène. Ces informations sont particulièrement utiles pour la modélisation cinétique des réactions ayant lieu dans le plasma.

1.3.1. Plasma d'azote, d'air, et mélanges N₂/O₂

Au début de la décharge, les électrons accélérés par le champ électrique viennent impacter les espèces neutres et transfèrent leur énergie cinétique. Ce transfert d'énergie induit différents processus : excitation, ionisation et dissociation des molécules impactées.



Dans le cas de la dissociation, les molécules, radicaux, ... créées sont dans un état excité. Ce processus participe donc à l'ajout d'états métastables pouvant à leur tour interagir en transférant leur énergie d'excitation.

Azote

Le diazote est la molécule la plus abondante dans l'air (environ 80%), il est donc important de connaître précisément les différents états de l'azote pour comprendre et modéliser les réactions dans le plasma [25]. La Figure 10 montre les différents états énergétiques du diazote, de l'état fondamental jusqu'à l'ionisation. Le nombre élevé de niveaux d'énergie de l'azote pose des difficultés pour la modélisation, principalement par un manque des données sur tous les niveaux et aussi en termes de temps de calcul.

Toutes les réactions connues, associées aux états de l'azote présentés ci-dessus, sont bien documentées dans l'article de revue écrit par Herron et al. [28]. Cet article constitue une base solide pour la simulation cinétique des plasmas d'azote.

Oxygène

La deuxième espèce majoritaire de l'air est l'oxygène. La molécule de dioxygène est aussi une source importante d'espèces réactives. Comme le montre la Figure 11, le dioxygène présente de nombreux états excités et, comme pour l'azote, des niveaux effectifs seront utilisés pour simplifier la modélisation. [27]

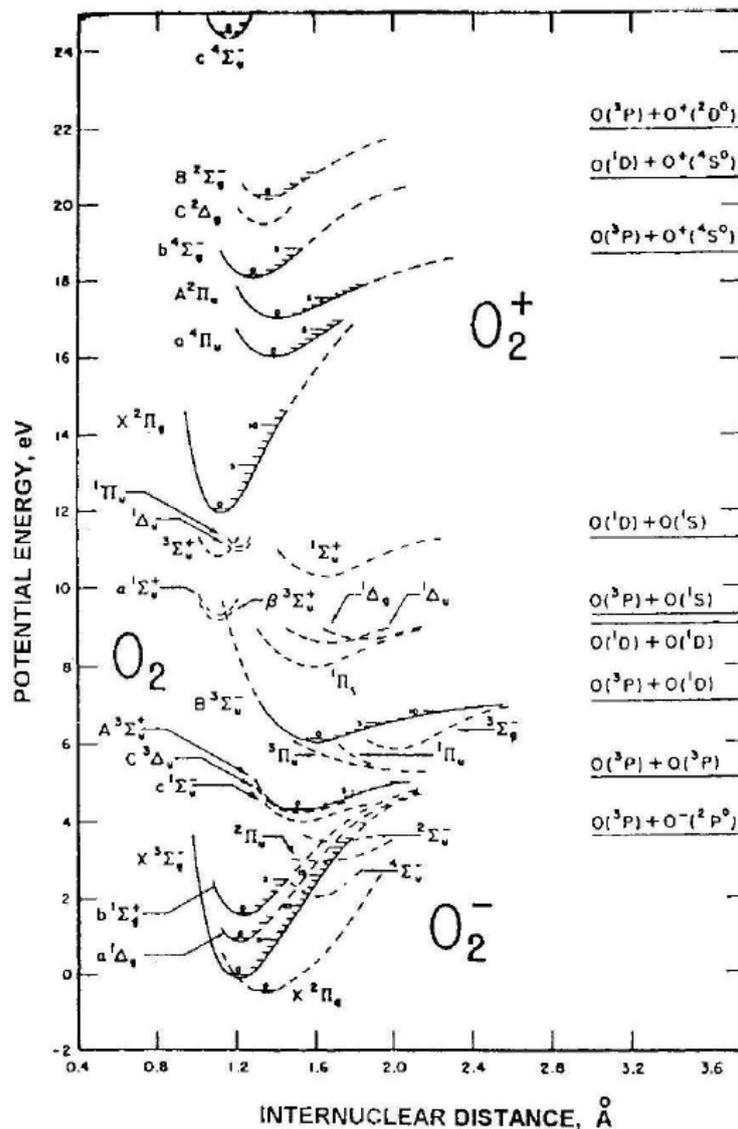
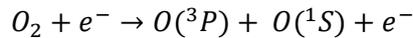
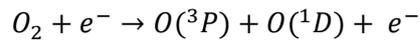
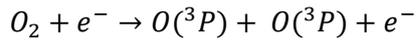


Figure 11 : Courbes de potentiel d'O₂, O₂⁺ et O₂⁻ [26]

Contrairement au diazote, le dioxygène se dissocie facilement. Dans l'atmosphère, l'oxygène atomique provient de la dissociation photochimique de l'ozone ; Le rapport entre l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire est estimé à 10⁻³ [29]. Dans les plasmas, l'oxygène atomique créé se trouve dans les états O(3P), son état fondamental, et O(1D) et O(1S), des états métastables.



Les études menées sur les plasmas d'air ont montré que les différents niveaux de l'atome d'oxygène ne sont pas tous également peuplés. L'état $O(^1S)$ est peu peuplé [30]. Comme le montre la Figure 11, le niveau d'énergie des états dissociatifs donnant l'état $O(^1S)$ sont plus élevés que ceux donnant l'état $O(^1D)$, sa concentration est donc faible. De plus, il se désexcite rapidement par quenching avec les autres espèces présentes dans le plasma.

Plasma d'air

Dans les plasmas d'air à haute pression, l'énergie moyenne des électrons est inférieure à 10 eV, aussi les processus présentés précédemment interagissent entre eux. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 12, l'énergie déposée dans le plasma sert d'abord majoritairement à exciter les états métastables du diazote. En second lieu, elle est utilisée pour la dissociation du dioxygène, puis pour la dissociation du diazote, et enfin pour l'ionisation de N_2 puis O_2 .

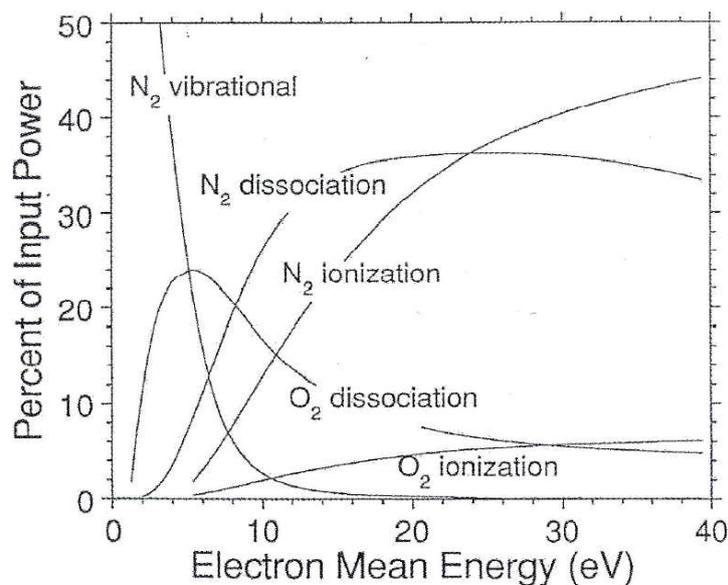


Figure 12 : Pourcentage de la puissance consommée par les processus d'excitation, de dissociation et d'ionisation des molécules N_2 et O_2 , en fonction de l'énergie des électrons, dans un mélange d'air sec (20% O_2).[31]

Les états métastables majoritaires sont très fortement quenchés par les molécules de dioxygène présentes dans le milieu. Ces interactions réduisent d'autant l'énergie disponible pour d'autres réactions. La principale voie de sortie des réactions de quenching est la dissociation de la molécule de dioxygène.[27]

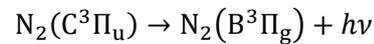
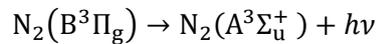
Ainsi, tous les niveaux d'énergie observés dans les plasmas d'azote pur et d'oxygène pur se retrouvent dans le plasma d'air, mais avec des proportions différentes. Les états excités effectifs les plus peuplés sont regroupés dans le tableau suivant.

Notation	États excités	Énergies (en eV)
N ₂ (A)	A ³ Σ _u ⁺ (v=0-9)	6.17, 7
N ₂ (B)	B ³ Π _g , W ³ Δ _u , B' ³ Σ _u ⁻ , A ³ Σ _u ⁺ (v>9)	7.35, 8.16
N ₂ (a')	a' ¹ Σ _u ⁻ , W ¹ Δ _u , a ¹ Π _g	8.4, 8.89
N ₂ (C)	C ³ Π _u	11.03
N ₂ (E)	E ³ Σ _g ⁺ , A'' ¹ Σ _g ⁺	11.88, 12.25
O ₂ (a)	a ¹ Δ _g	0.98
O ₂ (b)	b ¹ Σ _g ⁺	1.627
O ₂ (A)	A ³ Σ _u ⁺ , A' ³ Δ _u , c ¹ Σ _u ⁻	4.05, 4.34

1.3.2. Relaxation post-décharge, formation d'espèces réactives secondaires.

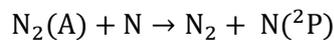
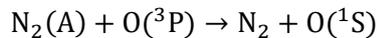
Après la décharge, les radicaux formés, espèces excitées et espèces atomiques, vont induire une réactivité avec les constituants du mélange pouvant produire des espèces réactives secondaires. Les états excités du diazote vont pouvoir se relaxer suivant les schémas suivants :

- Emissions d'un photon :



La désexcitation des molécules de N₂ entraîne l'émission de photons ayant une longueur d'onde comprise entre 470 et 2530 nm pour la première réaction et entre 260 et 550 nm pour la seconde.

- Quenching des états métastables :



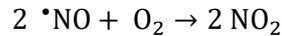
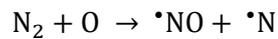
Dans les mélanges N₂/O₂, les métastables de l'azote sont fortement quenchés par la présence d'oxygène moléculaire et atomique. La réaction de quenching (c'est-à-dire la désexcitation des états métastables de l'azote sur d'autres molécules) est bien connue de la littérature. Sa constante de réaction vaut $k = 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [28], [32], [33].

Ces réactions peuvent conduire à la création d'oxygène et d'azote atomiques dans des états excités qui peuvent à leur tour réagir. Ils créent alors des espèces réactives :

- L'ozone est formé par une réaction à trois corps et peut être considéré comme un marqueur de la présence d'oxygène atomique.



- Les NO_x qui pourront interagir avec les sous-produits radicalaires de la fragmentation des COV.



Tous ces réactifs pourront participer à la destruction des COV ou à la recombinaison des sous-produits. Toutefois, ils entraineront la formation d'ozone O₃ et d'oxyde d'azote NO_x.

La présence des atomes d'azote et d'oxygène provoque de nouvelles réactions telles que la création d'oxydes d'azote[34], [28]. Ces espèces jouent un rôle dans la cinétique chimique post-décharge.

1.4. L'analyse en temps réel de la dégradation

Actuellement, les méthodes de mesure les plus utilisées pour l'analyse des dégradations de COV par plasma froid utilisent la chromatographie gazeuse, couplée à des détecteurs FID ou MS, pour la séparation des espèces [35], [36], [37]. La chromatographie est une technique qui permet de séparer les constituants d'un mélange par leur propriétés physico-chimiques (affinité au solvant, interaction, ...). Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée et est conduit par un gaz porteur (H₂, He, Ar ou N₂) dans une colonne renfermant une phase stationnaire. Cette phase permet la séparation des molécules suivant leurs propriétés comme par exemple leur polarité. Les différentes molécules vont migrer avec différents temps de rétention (durée entre l'injection de l'échantillon à l'entrée de la colonne et la détection en sortie de colonne de l'espèce considérée). Ce temps de rétention est caractéristique d'une molécule dans des conditions chromatographiques données. À la sortie de la colonne, différents types de détecteurs peuvent être installés : ionisation à flamme (GC-FID), spectromètre de masse (GC-MS) et détecteur de conductivité thermique (GC-TCD), etc, en fonction des besoins. Cette méthode présente une limite de détection très basse et permet quantification particulièrement précise. Pour identifier une espèce, il est indispensable de connaître son temps de rétention. La GC-MS répond à cette question grâce au spectromètre de masse qui offre une signature souvent unique des espèces chimiques permettant leur identification.

Les limites de cette méthode pour notre application sont d'abord l'échantillonnage. En effet, après un certain nombre de décharges plasma, une mesure est réalisée. Après celle-ci, il est nécessaire de préparer un nouveau mélange et de re-déclencher les décharges afin de ne pas fausser les mesures avec des réactions secondaires. Ceci induit des incertitudes dues à un manque de reproductibilité des mesures, causé par la précision limitée du contrôle de la tension de claquage d'une décharge électrique. Le suivi en temps réel permet de travailler sur un seul mélange au cours d'une série de décharges, réduisant ainsi les fluctuations sur les conditions expérimentales. Une deuxième limite est le temps de mesure. Pour l'acétone et avec notre méthode, les temps de rétention sont de l'ordre de 15 minutes par colonne. En tenant compte du temps de conditionnement, chaque mesure dure plus d'une heure. Le suivi en temps réel permet donc un gain de temps considérable.

Des méthodes optiques de suivi en temps réel existent et ont déjà été utilisées au LPGP pour les diagnostics de production d'ozone et CO [38]. Cependant, ces méthodes sont souvent

développées et mises en place pour le suivi d'un produit particulier ou d'une fonction. Elles sont donc mal adaptées à l'identification de la multitude de sous-produits issus de la fragmentation de l'acétone. La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de séparer des ions et de mesurer, après traitement des données, leurs abondances relatives en fonction de leurs rapports masse sur charge m/z . Cette méthode pouvant suivre une large gamme de masse, permet d'étudier, d'identifier et éventuellement de quantifier simultanément plusieurs espèces en temps réel.

1.4.1. La spectrométrie de masse

Un spectromètre de masse sépare des ions par l'utilisation de pièges électriques ou magnétiques ou les combine. La matière est injectée dans l'appareil puis ionisée. Les espèces d'intérêt sont ensuite sélectionnées et enfin analysées. Aussi, un spectromètre de masse peut être schématisé en cinq parties :

- **Un système d'introduction de l'échantillon** à analyser.
- **Une source d'ionisation.** Une technique est l'ionisation électronique. Cette méthode permet d'ioniser toutes les espèces mais entraîne beaucoup de fragmentations des ions formés. D'autres méthodes existent, telles que l'ionisation chimique qui permet de sélectionner les espèces à analyser et de réduire la fragmentation, la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI) pour analyser des surfaces solides, l'electrospray, etc.
- **L'analyseur** permettant le tri des ions. Il existe plusieurs techniques de sélection en masse définissant donc différents analyseurs, tels que les quadripôles, les analyseurs à temps de vol (TOF), les spectromètres de masse à résonance cyclotronique à transformée de Fourier (FT-ICR), l'Orbitrap ou les analyseurs à secteurs magnétiques. Leurs caractéristiques permettront de les choisir suivant les objectifs de l'étude, résolution, précision, mesure d'abondance, identification de produits ...
- **Le détecteur** qui est la partie permettant de mesurer la quantité d'ions sélectionnés par l'analyseur. Les détecteurs les plus utilisés sont les multiplicateurs d'électrons, les multiplicateurs de photons, le cylindre de Faraday. Dans certains cas, comme le FT-ICR, la détection est directement réalisée par l'analyseur.
- **Un système de traitement des données.** Cette dernière étape permet d'identifier et de quantifier les espèces qui ont été détectées par l'utilisation de la transformée de Fourier sur le signal. Les résultats sont finalement présentés sous la forme d'un spectre de masse.

La spectrométrie de masse sélectionne les ions en fonction de leur rapport masse sur charge m/z . Les espèces sont identifiées par la valeur de m/z . Le choix de l'analyseur se fait en fonction de ses caractéristiques :

- **La résolution et la précision sur la mesure de masse.** La précision absolue de la mesure conditionne la fiabilité de l'identification d'un ion à partir de la masse mesurée. La résolution en masse correspond à la capacité de distinguer deux masses m_1 et m_2 distinctes d'un écart Δ_M . Pour de grandes résolutions en masse, il est possible de séparer deux ions ayant la même masse nominale. Par exemple, les cations de CO_2 , N_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ et C_3H_8 ont tous une masse nominale de 44 u. Avec une résolution $R > 10^3$, il est possible

de discriminer CO_2^+ de masse 43.989 u, N_2O^+ de masse 44.001 u, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ de masse 44.026 u et C_3H_8^+ de masse 44.063 u. Ainsi, la résolution est importante pour identifier les espèces. Les quadripôles et trappes ont une résolution plus basse contrairement aux Orbitrap et FT-ICR qui ont une haute résolution pouvant aller jusqu'à $R = 10^6$. Les TOF sont intermédiaires.

- **La gamme dynamique.** Correspond au rapport entre la quantité maximum d'ions détectés et la plus faible. Elle nous renseigne directement sur la sensibilité de l'instrument pour les spectromètres de masse de type piège à ions (FT-ICR ou Orbitrap). Les pièges radiofréquences ont généralement une dynamique de 10^6 alors que celle des FT-ICR est de 10^4 ce qui limite l'analyse d'espèces à très faible concentration.
- **La gamme de masse.** Il s'agit du domaine de masse sur charge sur lequel le spectromètre peut travailler. Dans le cas de gros FT-ICR elle peut aller jusqu'à des valeurs supérieures à 10 000 permettant le travail sur des macromolécules.
- Enfin, d'autres paramètres tels que la taille de l'appareil, son prix, etc.

Dans cette étude, l'identification des sous-produits de la fragmentation de l'acétone impose l'utilisation de la haute résolution afin de pouvoir différencier des espèces de même masse nominale. L'appareil doit aussi pouvoir être facilement utilisable *in situ*, près de la décharge plasma. Le spectromètre de masse FT-ICR transportable est une bonne solution pour l'analyse des traces dans l'air. Nous verrons qu'au cours de cette étude, les problèmes dus aux rayonnements électroniques dus aux décharges plasmas ont créé des bruits électroniques ayant nécessité la mise en place de différentes solutions.

1.4.2. La spectrométrie de masse FT-ICR (Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance)

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse FT-ICR repose sur le piégeage des ions par la combinaison d'un champ magnétique et d'un champ électrique appelé piège de Penning [39] et la mesure du mouvement cyclotron des ions dans le champ magnétique.

1.4.2.1. Principe général

Dans le cas d'un spectromètre de masse FT-ICR, les ions sont soumis à un champ magnétique \vec{B} fort (1.2-1.5 Tesla pour les appareils transportables) dirigé selon l'axe de l'appareil. La présence de ce champ magnétique impose un mouvement cyclotronique aux ions. La pulsation de ce mouvement est inversement proportionnelle au rapport m/z de l'ion concerné. Sa mesure est l'objectif recherché dans la technique FT-ICR.

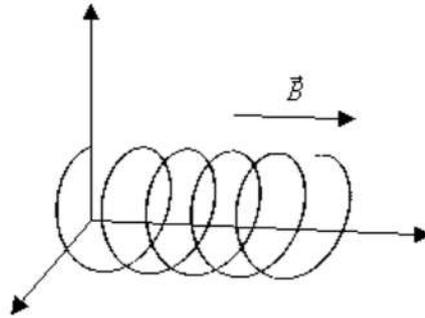


Figure 13 : mouvement d'une particule chargée et ayant une vitesse initiale dans un champ magnétique B

Comme le présente la Figure 13, si un ion possède une vitesse initiale selon l'axe du champ magnétique, alors son mouvement est hélicoïdal. Pour stocker les ions dans la cellule, il est nécessaire d'appliquer un puit de potentiel suivant cet axe. Ce puit est réalisé à l'aide de deux plaques de piégeage, montées en vis-à-vis et perpendiculairement à l'axe du champ magnétique, appliquant un potentiel répulsif (Figure 14). Pour les cations, le potentiel appliqué est positif. Sa valeur est $V_{\text{trap}} \sim 1V$ pour les spectromètres de masse FT-ICR transportables. Inversement, il sera négatif pour piéger les anions.

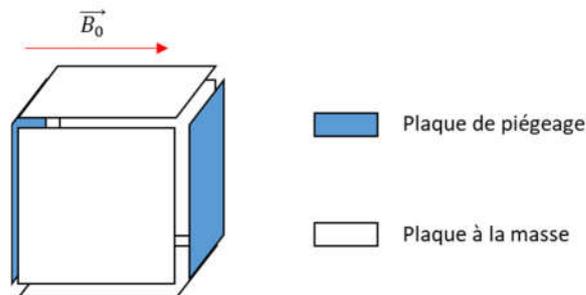


Figure 14 : Cellule cubique simple de piégeage ICR

Le potentiel de piégeage crée un deuxième mouvement d'oscillation entre les plaques de piégeage. Ce mouvement est appelé mouvement de piégeage. Le potentiel n'étant pas totalement homogène dans l'espace, un troisième mouvement est créé, le mouvement magnétron. La combinaison de ces trois mouvements crée un mouvement complexe (Figure 15) qui affecte la fréquence cyclotronique mesurée.

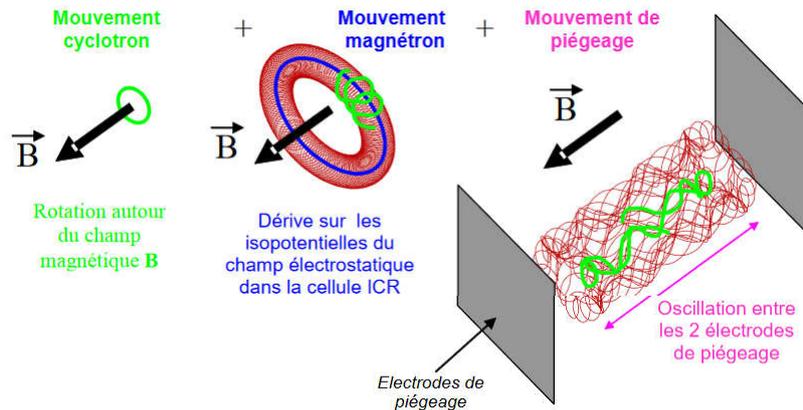


Figure 15 : modélisation du mouvement des ions dans une cellule ICR

Le mouvement cyclotronique des ions crée un courant induit dans la cellule de piégeage. La détection est faite par la mesure de ce courant qui donne les fréquences cyclotrons et donc le rapport m/z des ions. Cependant, le rayon cyclotron des ions n'est pas assez grand initialement pour créer un courant induit suffisamment fort. Une étape d'excitation préalable à la détection est donc nécessaire.

1.4.2.2. Mouvement des ions & fréquence cyclotron.

Mouvement cyclotron.

Le champ magnétique homogène $\vec{B} = -B_0 \vec{z}$ applique la force de Lorentz \vec{F} sur les ions de masse m , et de charge q . D'après la deuxième loi de Newton :

$$\vec{F} = q(\vec{v} \wedge \vec{B}) = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$

La force de Lorentz est orthogonale au plan contenant les vecteurs \vec{v} et \vec{B} . Si la vitesse de l'ion est constante, alors ce dernier décrit un cercle de rayon r dans le plan xy perpendiculaire au champ magnétique. Sa vitesse angulaire ω_c est :

$$\omega_c = \frac{q B_0}{m}$$

et la fréquence cyclotron ν_c :

$$\nu_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{e}{2\pi} \frac{z B_0}{m}$$

La fréquence du mouvement cyclotron est indépendante du rayon d'orbite de l'ion et de sa vitesse initiale. Si le champ magnétique est constant, la fréquence cyclotron est inversement proportionnelle à la masse de la molécule. Ainsi, si l'on connaît son état de charge, une mesure

précise de la fréquence du mouvement cyclotron permet de déterminer sa masse exacte. Pour les spectromètres de la taille des FT-ICR transportables, les fréquences de ces mouvements vont du kHz à quelques MHz.

Le mouvement de piégeage.

Le mouvement des ions le long de l'axe du champ magnétique (Figure 15) est périodique. Dans un cas idéal où le champ de piégeage est harmonique, les oscillations selon cet axe sont sinusoïdales. La fréquence des oscillations est donnée par l'équation : [40]

$$\nu_t = \sqrt{\frac{2 z e V_{\text{trap}} \alpha}{m a^2}}$$

avec, a , distance entre les plaques de piégeage, V_{trap} , potentiel de piégeage et α , facteur géométrique dépendant de la forme de la cellule de piégeage.

La fréquence du mouvement de piégeage est proportionnelle à la valeur du potentiel de piégeage V_{trap} . Ainsi, réduire la valeur du potentiel de piégeage permet de réduire la fréquence de piégeage et donc les mouvements parasites au mouvement cyclotron.

Le mouvement magnétron

L'application du champ électrique selon l'axe du champ magnétique génère un potentiel local dans le plan orthogonal (celui des plaques de piégeage) car le champ électrique n'est pas totalement homogène. Ce champ radial induit un mouvement circulaire appelé le mouvement magnétron. Il s'agit d'une seconde rotation qui vient s'ajouter à la rotation cyclotronique. Ce mouvement a pour effet de diminuer les fréquences des modes. Le piège est alors défini par sa fréquence cyclotronique réduite ν_+ et sa fréquence magnétron ν_- . [40]

$$\nu_+ = \frac{\nu_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\nu_c}{2}\right)^2 - \left(\frac{\nu_t}{2}\right)^2} \quad (\text{fréquence cyclotronique réduite})$$

$$\nu_- = \frac{\nu_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\nu_c}{2}\right)^2 - \left(\frac{\nu_t}{2}\right)^2} \quad (\text{fréquence magnétron})$$

Expérimentalement, la fréquence mesurée est la fréquence cyclotronique réduite. Dans le cas des ions de faible rapport m/z , la différence entre cette fréquence et la fréquence cyclotron est très faible. La fréquence cyclotronique réduite est donc utilisée comme fréquence cyclotronique.

Le mouvement des ions dans la cellule ICR est donc le résultat de trois mouvements distincts : les mouvements cyclotronique, de piégeage et magnétron. Ces deux derniers possèdent des fréquences beaucoup plus basses que celle du mouvement cyclotronique. En général, ces fréquences sont négligeables sauf si l'ion n'est pas dans l'axe du piège ou si son mouvement est trop proche des parois du piège. Il est donc que l'axe du champ et de la cellule de piégeage soient bien alignés.

1.4.2.3. Principe de détection

Initialement, le signal cyclotronique est indétectable. En effet, les ions ont un mouvement incohérent et leur rayon cyclotronique est trop faible pour créer un courant induit détectable. Il est donc nécessaire d'organiser cette population d'ions (suivant le rapport m/z) avec un mouvement d'ensemble cohérent (en phase) sur une même orbite. Pour atteindre ce but, une procédure d'excitation – détection est utilisée.

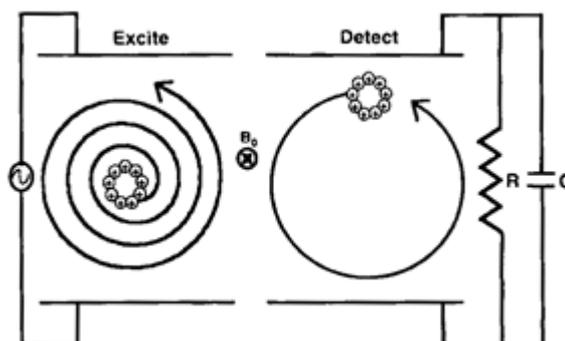


Figure 16 : Processus de fonctionnement d'une cellule FT-ICR cubique pour l'obtention de spectres de masse.

Excitation des ions

Il est possible d'exciter les ions de rapport m/z en leur appliquant un champ radiofréquence homogène, perpendiculairement au champ magnétique, de fréquence égale à leur fréquence cyclotron. Il s'agit d'un champ électrique sinusoïdal dipolaire, homogène dans la cellule FT-ICR, appliqué par deux plaques parallèles à la direction du champ magnétique. Lorsque la fréquence de ce champ correspond à la fréquence cyclotron d'ions présents dans la cellule, ces ions adoptent un mouvement cohérent et se placent sur une orbite de rayon plus important. C'est le rayon cyclotron post excitation :

$$r = \frac{V_{\text{excit}} t_{\text{excit}}}{2 d B_0}$$

avec : V_{excit} , tension d'excitation, t_{excit} , durée de l'excitation et d , distance entre les plaques d'excitation

Lorsque l'intensité de cette excitation augmente, le rayon cyclotron des ions sélectionnés augmente aussi et peut atteindre les dimensions de la cellule. Dans ce cas, les ions entrent en contact avec les parois de la cellule et sont neutralisés ou dits éjectés. L'éjection des ions permet de garder dans la cellule seulement ceux que l'on souhaite étudier.

Différentes méthodes d'excitation ont été développées :

La première méthode est celle d'une impulsion mono-fréquence. La transformée de Fourier dans l'espace des fréquences est une fonction sinus cardinal. Dans ce cas, comme le montre la

Figure 17 (a,b), plus le temps d'excitation est long, plus la fréquence excitée sera précise. En effet, les extrema locaux de la fonction sinus cardinal se resserrent autour de la fréquence d'excitation choisie, permettant de réduire l'étalement de l'excitation sur les fréquences voisines. Ce type d'excitation sert principalement à l'éjection d'un type d'ions de m/z donné grâce à une fréquence donnée.

La seconde méthode est un balayage en fréquence appelé « chirp » [41], [42]. Cette excitation large bande permet théoriquement de répartir équitablement l'énergie sur tous les ions. Cependant, la

Figure 17 (c) montre que, au niveau des extrémités de la bande d'excitation, de légères variations apparaissent empêchant une excitation uniforme. Les fréquences aux extrémités de l'excitation ne seront pas correctement excitées. Cette méthode est donc adaptée pour une excitation très large bande uniquement.

La troisième méthode a été développée par Marshall et al. [43], [44]. La fenêtre de fréquence à exciter est d'abord fixée, puis en appliquant la transformée de Fourier inverse, le signal d'excitation est produit. Cette méthode appelée SWIFT (Stored Waveform Inverse Fourier Transform) permet d'obtenir un signal mieux défini que celui obtenu par un balayage de fréquences. Elle permet d'exciter précisément une gamme de fréquences permettant de sélectionner plusieurs types d'ions de rapport m/z et de les exciter simultanément et de façon homogène. (figure 17 (d))

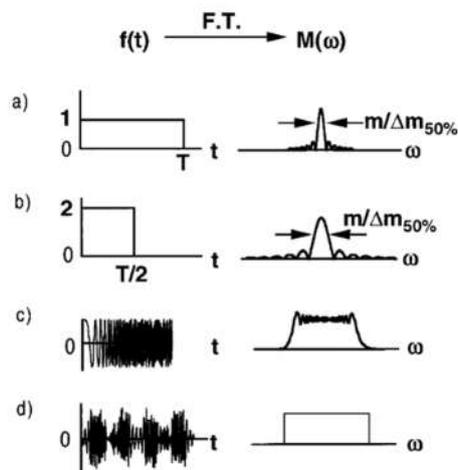


Figure 17 : Signal d'excitation (gauche), domaine de fréquence (droite), forme d'excitation (a), (b) mono fréquence, (c) Chirp, (d) SWIFT [40]

Détection

Le rayon cyclotron post-excitation est indépendant du rapport masse sur charge m/z . Lors d'une excitation large bande, tous les ions excités ont une orbite de même rayon induisant un courant identique quel que soit leur rapport masse sur charge. Ce courant peut être détecté sur deux

plaques de détection disposées de la même manière que les plaques d'excitation. Ce courant induit est appelé courant image et peut être amplifié et digitalisé.

Si les ions occupent tous la même orbite, ils ont des fréquences cyclotron différentes dépendantes de leur rapport masse sur charge. Ainsi, le signal obtenu est une somme de courants sinusoïdaux. Le spectre en fréquence est obtenu par transformée de Fourier. Pour en déduire le spectre de masse, on doit appliquer une loi de calibration, propre à chaque appareil, qui tient compte des autres mouvements auxquels sont soumis les ions dans la cellule ICR.

1.4.3. L'ionisation chimique contrôlée

Les différentes espèces présentes dans le gaz à étudier sont neutres. Pour être analysées, elles doivent donc être ionisées. Comme vu précédemment, l'ionisation par impact électronique fragmente les COV et n'est donc pas adaptée pour l'analyse en temps réel de mélange gazeux complexes. L'ionisation chimique contrôlée est une méthode sélective qui repose sur des réactions ion-molécule. Le choix d'un ion précurseur adapté permet d'ioniser seulement les espèces à étudier. Cette méthode ne fragmente pas, ou peu, les composés lors de leur ionisation ce qui réduit ainsi la difficulté de l'analyse des mélanges complexes. Enfin, les conditions de réaction étant contrôlées (température, pression, temps de réaction, énergie des réactifs, ...) les constituants analysés peuvent donc être quantifiés dès lors que l'on connaît les coefficients des réactions ion-molécule.

1.4.3.1. Principe

La première étape est la formation des ions réactifs, appelés ions précurseurs. La méthode utilisée dans notre instrument est l'impact électronique. Idéalement, l'ion précurseur doit être préparé pur. Dans le cas contraire, il est nécessaire de sélectionner l'ion précurseur avant d'injecter le gaz à analyser. Les réactions ion-molécule nécessitent des collisions réactives entre les espèces. Dans les FT-ICR transportables, la pression de réaction est de 10^{-5} à 10^{-6} mbar afin d'optimiser le nombre de collisions. Le choix des ions précurseurs doit répondre à plusieurs critères :

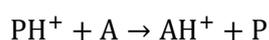
- La sélectivité : dans le cadre de l'analyse des COV, l'objectif est de suivre des espèces à l'état de trace. Aussi, il est important que le précurseur réagisse avec ces composés tout en évitant d'ioniser les gaz majoritaires du mélange, le dioxygène et le diazote dans le cas de l'air.
- Le caractère informatif : le produit de la réaction ion-molécule doit être caractéristique de l'espèce neutre de départ. Il doit permettre de créer un ion spécifique, par exemple $M^{+\bullet}$ ou MH^+ , à l'espèce neutre M permettant de garder le maximum d'information, si possible la masse de M. L'ion précurseur est donc choisi de façon à limiter la fragmentation de l'analyte.
- La simplicité : l'ion précurseur doit être simple à préparer dans le cadre du couplage avec la FT-ICR transportable. Il faut donc qu'il provienne d'un gaz neutre, stable et non corrosif. Pour ne pas avoir de réaction parasite, l'ion précurseur doit être pur. Dans le cas du couplage avec le FT-ICR, l'appareil permet de sélectionner précisément les ions à utiliser et autorise donc la création du précurseur à partir d'un mélange de gaz, par exemple l'air.

Pour quantifier l'espèce analysée, il est nécessaire de connaître différents paramètres de la réaction ion-molécule tels que la température, la pression, le temps de réaction et la vitesse de réaction entre l'ion précurseur et la molécule neutre. Ce coefficient de réaction n'est valable que pour des conditions de température données, aussi, il est particulièrement important de s'assurer que les ions réactifs n'ont pas une énergie trop élevée. Dans le cas contraire, la cinétique de la réaction dans la cellule ne se fera pas dans des conditions contrôlées. Dans le cas des spectromètres FT-ICR, les ions ont une énergie proche de l'énergie thermique ce qui les rend particulièrement bien adaptés à cette technique. Dans certains cas, comme lors de l'utilisation de l'ion CF_3^+ [45] comme ion précurseur, l'ion formé possède une énergie interne très élevée et il est nécessaire de réaliser un second pulse d'ion précurseur, afin de les thermaliser.

Plusieurs types de réactions ion-molécule peuvent être utilisés. Le choix dépendra des espèces à analyser et de la matrice du gaz étudié. Les spectromètres de masse FT-ICR compacts utilisés ici permettent l'utilisation Dans le cas des études environnementales, les ions précurseurs soit cationiques : H_3O^+ , O_2^+ , CF_3^+ , $C_6H_5F_2^+$ [46], etc, ou anioniques tels que HO^- et O^- [47] utilisés sont majoritairement O_2^{*+} et H_3O^+ . Par exemple, l'ionisation par réaction de transfert du proton avec H_3O^+ sert à analyser quantitativement des mélanges complexes de COV [48], [49]. L'ionisation chimique par transfert de charge avec O_2^{*+} est utilisée pour étudier sélectivement certains composés, tels que les petits alcanes [50]. Ces deux types de réactions sont ceux utilisés pour cette étude et sont détaillés ci-après.

1.4.3.2. Réaction de transfert du proton (PTR – Proton transfer reaction)

La réaction est le transfert d'un proton H^+ de l'ion précurseur vers l'espèce neutre. Les ions précurseurs sont des acides sous forme gazeuse notés PH^+ .



Les ions produits AH^+ sont des ions analytes protonés de masse $M+1$ mono-chargés. La thermodynamique de la réaction est définie par la différence d'affinité protonique des espèces en jeu. L'affinité protonique, notée AP , correspond à la variation de l'enthalpie de la réaction de protonation :



Dans les conditions de pression et d'énergie de la spectrométrie de masse FT-ICR, la réaction d'échange de proton n'a lieu que si elle est exothermique [51]. La comparaison des affinités protoniques permet de savoir si la réaction de transfert est possible ou non. Si l'affinité protonique de l'analyte est supérieure à celle du précurseur, alors la réaction est exothermique et peut avoir lieu :

$$\Delta_r H^0(P) = AP(P) - AP(A)$$

Une partie de l'énergie libérée par la réaction est transmise sous forme d'énergie interne à la molécule. Si l'écart entre les affinités protoniques de l'analyte et de l'ion précurseur est trop grand, l'énergie interne augmente et peut entraîner la dissociation de l'ion issu de la molécule à analyser. Pour une large majorité des composés, l'ion protoné AH^+ se dissocie peu et l'espèce est détectée avec le m/z $M+1$.

Pour l'analyse de la pollution de l'air par les COV, le précurseur choisi ne doit pas réagir avec les composants principaux de l'air : N_2 , O_2 , H_2O afin de garder une limite de détection basse. Comme le montre la Figure 18, l'eau a, parmi ces espèces, l'affinité protonique la plus élevée à 691 kJ mol^{-1} . C'est pourquoi l'ion H_3O^+ est un des plus utilisés pour l'analyse de traces dans l'eau et l'air. De plus, les affinités protoniques de COV de natures différentes telles que des aldéhydes, des alcools, des cétones, etc. sont majoritairement supérieures à celle de l'eau (espèces en bleu sur la Figure 18).

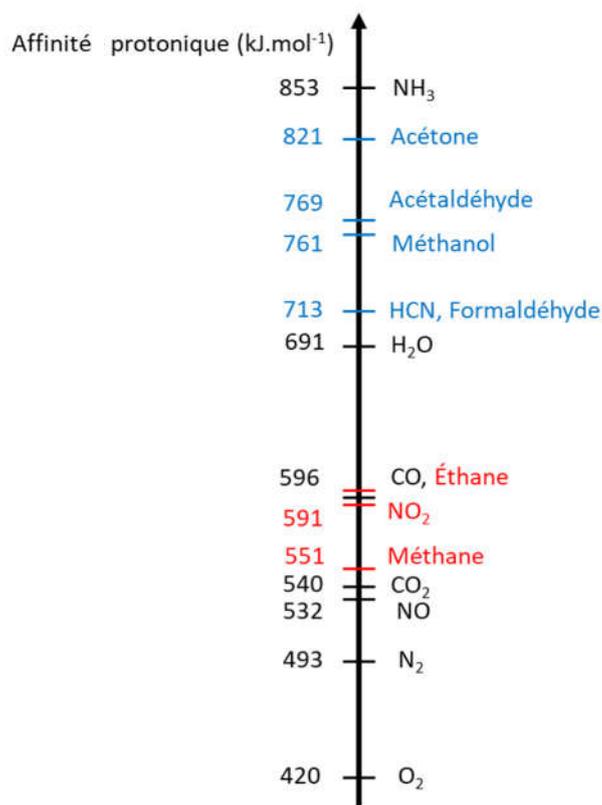
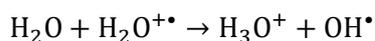
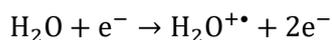


Figure 18 : Échelle d'affinité protonique. En bleu les COV pouvant être ionisés par H_3O^+ , en rouge les COV ne réagissant pas avec H_3O^+

L'ion H_3O^+ n'ionise pas les gaz majoritaires de l'air mais permet d'ioniser une large gamme de COV. Il nous permet donc de sélectionner les espèces à analyser. La différence entre son affinité protonique et celles de ces COV n'est pas très grande permettant une ionisation douce, limitant les dissociations. L'ion H_3O^+ est formé à partir de l'eau, par impact électronique, selon les réactions :

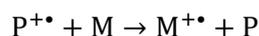


Cette technique est connue sous le nom de PTRMS. Elle est utilisée dans de nombreux domaines [52] allant de la mesure de polluants émis par l'industrie ou les automobiles [53], à l'identification du cépage de différents vins rouges [54].

Cette technique présente cependant des limites. Les petits alcanes et NO₂ (espèces rouges sur la Figure 18) ont une affinité protonique faible et ne sont pas ionisés par cette méthode. Historiquement, les précurseurs les plus utilisés sont le CH₅⁺, (CH₃)₃C⁺ (formé à partir de l'isobutanol) et NH₄⁺. Le précurseur CH₅⁺ qui peut ioniser les alcanes n'est pas adapté pour les analyses environnementales car il protone l'eau qui est un des composants majoritaires de l'air. Le signal des traces ne serait donc pas visible.

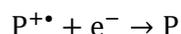
1.4.3.3. L'ionisation chimique par transfert de charge.

Pour les petits alcanes, une autre méthode d'ionisation chimique peut être utilisée : l'ionisation par transfert de charge. Une réaction de transfert de charge est l'échange d'un électron entre une molécule analyte A et un ion précurseur P^{+•}.



Dans ce cas, la masse de l'ion M^{+•} est égale à la masse de l'analyte si l'ion produit ne se dissocie pas. Les cations-radicaux précurseurs de transfert de charge sont obtenus par ionisation électronique à partir d'une espèce atomique ou moléculaire.

Du point de vue thermodynamique, cette réaction est régie par l'énergie de recombinaison ER(P⁺) et l'énergie de première ionisation de l'analyte EI(M) :



$$\Delta_r H^0 = EI(M) - ER(P^{+\bullet})$$

L'énergie de recombinaison d'un ion radical diffère peu de l'énergie de première ionisation de l'espèce neutre correspondante, sauf si leurs géométries sont très différentes, aussi :

$$\Delta_r H^0 \approx EI(A) - EI(P)$$

Ainsi, pour savoir si une espèce est un précurseur pour un analyte donné, il suffit de comparer leurs énergies de première ionisation et, si EI(M) < EI(P), alors la réaction a lieu et le précurseur est adapté. Les données d'énergie de première ionisation sont souvent bien connues et tabulées par exemple sur le Webbook du NIST. L'énergie libérée par la réaction est majoritairement transformée en énergie interne. Comme pour la PTR, lorsque cette énergie est trop élevée, l'ion formé peut se dissocier immédiatement. Les fragments obtenus sont sensiblement les mêmes que ceux produits par impact électronique.

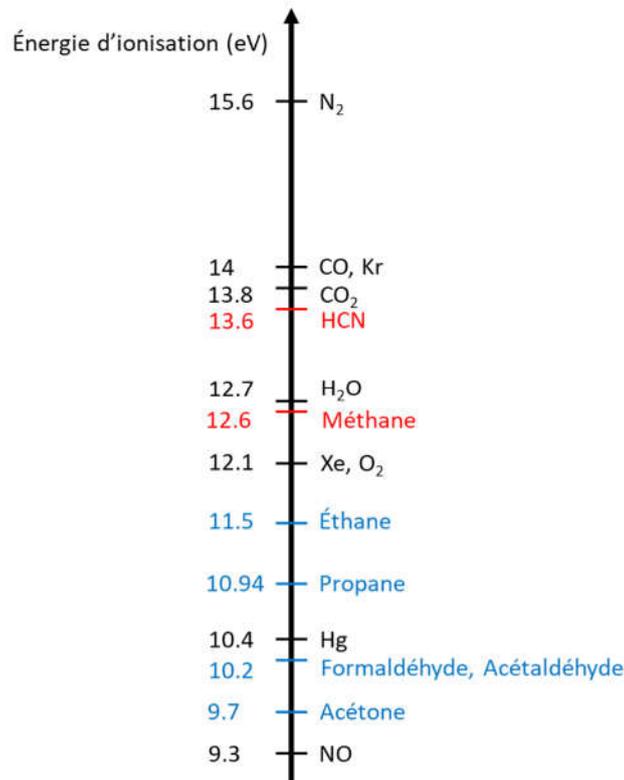


Figure 19 : Energie d'ionisation des principaux précurseurs d'ionisation chimique. En bleu les COV pouvant être ionisés par $O_2^{+\bullet}$ et en rouge COV ne pouvant pas être ionisés par $O_2^{+\bullet}$.

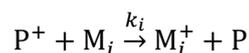
Dans le cadre de cette étude, l'objectif est d'ioniser les petits alcanes, le précurseur utilisé est $O_2^{+\bullet}$. Ce précurseur présente l'intérêt d'être facile à produire à partir de l'air. De plus, il ne réagit ni avec l'eau, ni avec le diazote (Figure 19). Bien que ce précurseur ionise la majeure partie des COV, beaucoup d'entre eux, à commencer par l'acétone, se fragmentent après la réaction rendant particulièrement compliquée l'identification des constituants du gaz à partir de O_2^+ seul.

C'est donc la combinaison des deux méthodes d'ionisation qui permet de suivre les différents composants du gaz analysé à la sortie du réacteur de décharges plasma.

1.4.3.4. Quantification absolue

L'analyse d'un gaz complexe est considérée, en première approximation, comme une somme de réactions ion-molécule d'ordre 1 qui se déroulent en parallèle entre, d'un côté l'ion précurseur P^+ , et de l'autre les différentes molécules M_i présentes dans le mélange à analyser. Pour réaliser la quantification absolue d'un analyte, il est donc nécessaire de connaître les constantes de vitesse (k_i) des réactions ion-molécule, la durée t de réaction ainsi que la pression P de l'échantillon pendant la réaction.

Le spectromètre de masse donne les abondances relatives des ions P^+ et M_i^+ . L'objectif de la quantification est d'en déduire les concentrations $[M_i]$ des espèces présentes dans le mélange.



La vitesse de consommation des ions P^+ est donnée par :

$$-\frac{d[P^+]}{dt} = [P^+] \sum_i k_i [M_i]$$

Par intégration, la solution de cette équation pendant le temps de réaction t est :

$[P^+] = [P^+]_0 e^{-St}$. Pour le temps de réaction t_r :

$$[P^+] = [P^+]_0 e^{-St_r}$$

Avec $S = \sum_i k_i [M_i]$

La vitesse d'apparition du composé M_i est :

$$\frac{d[M_i^+]}{dt} = k_i [M_i] [P^+]$$

En remplaçant $[P^+]$ par sa solution, puis en intégrant de $t_0 = 0$ à t on obtient :

$$[M_i^+] = [P^+]_0 \frac{k_i [M_i]}{S} (1 - e^{-St})$$

Pour éliminer le terme contenant la somme, on utilise l'antépénultième équation :

$$[M_i^+] = \left(1 - \frac{[P^+]}{[P^+]_0}\right) [P^+]_0 \frac{k_i [M_i] t}{\ln \frac{[P^+]_0}{[P^+]}}$$

Au début de la réaction, le nombre total d'ions présents dans la cellule est $[P^+]_0$. La concentration en ions ne changeant pas au cours de la réaction, on a donc $\sum_i [M_i^+] + [P^+] = [P^+]_0$. Il est alors possible de définir les intensités relatives des espèces ioniques normalisées par la quantité totale d'ions impliqués :

$$(M_i^+) = \frac{[M_i^+]}{[P^+]_0}, (P^+) = \frac{[P^+]}{[P^+]_0}$$

On obtient donc :

$$-\ln((P^+)) (M_i^+) = k_i [M_i] t (1 - (P^+))$$

Ce qui permet de calculer la concentration de l'ion analyte grâce aux intensités relatives :

$$[M_i] = \frac{-\ln((P^+)) (M_i^+)}{k_i t_r (1 - (P^+))}$$

Usuellement, les traces sont exprimées selon leur teneur X_{M_i} en ppm,

$$X_{M_i} (ppm) = 10^6 \frac{P_{M_i}}{P_{totale}}$$

P_{M_i} pression partielle de l'espèce analyte M_i .

Avec la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$X_{M_i}(ppm) = -10^6 k_B T \frac{\ln((P^+)) (M_i^+)}{k_i P t_r (1 - (P^+))}$$

où P est la pression (en Torr), T la température du gaz (en K) et k_B la constante de Boltzmann.

Par conséquent, en connaissant la température T du gaz, qui, dans le cas des pièges FT-ICR, est la température ambiante (300 K), la pression et le temps de réaction, il est possible de réaliser une quantification absolue de l'analyte en question. Le produit $P \cdot t_r$ noté $P \cdot t$ est proportionnel à la quantité totale d'analytes mise en jeu dans la réaction.

$$X_{M_i}(ppm) = -3.21 \cdot 10^5 \frac{\ln((P^+)) (M_i^+)}{k_i P \cdot t (1 - (P^+))}$$

k_i , constante de vitesse de réaction,

$P \cdot t$, intégrale de la pression introduite en fonction du temps d'introduction. $P \cdot t$ est

directement mesuré dans Btrap (chapitre 3)

1.5. Le modèle de fragmentation moléculaire pour compléter la modélisation

Le nombre de voies de fragmentation possibles et donc de produits observés étant très élevé, il est particulièrement ardu de sélectionner les réactions à prendre en compte pour expliquer la totalité de la cinétique ayant lieu dans le plasma. Le modèle de fragmentation moléculaire est un outil qui se révèle nécessaire afin de savoir d'où partir et réduire le champ des possibilités. Il est présenté en détail dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 – Le modèle théorique de fragmentation moléculaire SMF

Dans les plasmas froids, la modélisation cinétique des réactions est réalisée à partir de la résolution des équations de Boltzmann. Cette résolution permet d'obtenir la fonction de distribution en énergie des électrons (f.d.e.e.). A l'aide de la f.d.e.e. et des sections efficaces de collisions électroniques de certains composés présents dans le plasma (principalement N_2 et O_2), nous pouvons calculer les concentrations des espèces réactives primaires (principalement N_2^* , O_2^* , N^* et O^*) susceptibles d'exciter l'acétone. Cependant, très peu d'information existe sur les probabilités des voies de dissociation de l'acétone, en fonction de l'énergie d'excitation limitant ainsi les possibilités d'analyse cinétique de la dégradation de l'acétone.

On voit donc que l'analyse des données expérimentales requiert l'utilisation d'un modèle capable de prédire les voies de fragmentation en fonction de l'énergie déposée dans la molécule parent. Ce problème de fragmentation moléculaire est très général. Il concerne par exemple la chimie de l'espace interstellaire où la croissance moléculaire est contrecarrée par la fragmentation induite par les collisions et par l'irradiation par les photons. Il concerne également la dégradation des matériaux, par exemple celle des polymères soumis à des radiations lumineuses ou radioactives. D'autre part, la fragmentation moléculaire est, bien sûr, une technique prometteuse pour le traitement des pollutions gazeuses ou en milieu aqueux, par plasma mais aussi par faisceaux d'électrons et par attaque chimique. A notre connaissance, il n'existe pas actuellement de modèle théorique et de logiciel généraliste permettant de fournir des prédictions sur la fragmentation de systèmes moléculaires excités. Le modèle SMF (Statistical Molecular Fragmentation), que nous avons contribué à développer dans le cadre de cette thèse, traite la fragmentation de molécules isolées soumises à une énergie d'excitation dont on considère qu'elle a le temps de se thermaliser sur l'ensemble des degrés de liberté, ou, du moins, qu'un ensemble statistique de molécules excitées dans les mêmes conditions est susceptible d'explorer de manière uniforme son espace des phases. Ces hypothèses ont permis le développement des schémas théoriques expliquant la fragmentation nucléaire, au cours des années 90. On peut considérer que le modèle contient tous les ingrédients statistiques (ensemble des micro-états, lois de conservation, dégénérescences, fonctions de densités énergétiques, etc.) permettant, dans la cadre de l'hypothèse que l'évolution du système est gouvernée par les poids des voies de sortie, de calculer les probabilités des partitions de fragmentation du système isolé. Le modèle peut donc également être utilisé comme « hypothèse nulle » permettant de mettre en évidence, par comparaison, les effets dus, par exemple, aux modes d'excitation ou à la présence d'un milieu.

Cette approche prédictive est présentée et décrite dans ce chapitre. Le modèle permet d'obtenir les résultats de la fragmentation d'une molécule, c'est-à-dire les sous-produits créés, leurs proportions respectives et leurs énergies cinétiques moyennes pour une énergie d'excitation donnée. Les prédictions du modèle dépendent seulement des propriétés physiques de la molécule parent et de celles de ses fragments. On calcule la probabilité d'occurrence de toutes les voies possibles de fragmentation, pour tous les isomères de forme et de spins électroniques des fragments et pour toutes les énergies. Ce modèle microcanonique a été développé à partir d'un modèle physique décrivant la fragmentation d'agrégats de carbones neutres homogènes [55],[56]

et hétérogènes [57]. Ce modèle est lui-même issu du modèle de fragmentation de noyaux atomiques MMMC (Microcanonical Metropolis Monte Carlo) développé par D.H.E. Gross. [58]

Les précédents modèles ont recours à des tirages aléatoires de type Metropolis Monte Carlo pour explorer les espaces des phases. Le programme SMF utilise des méthodes de résolution algébrique permettant de se passer de tirages aléatoires. Il contient, par exemple, un algorithme récursif pour générer toutes les voies de fragmentation possibles. Le code formalisait les molécules par un ensemble de *pointeurs* (liaisons) et d'*objets* (atomes). Cette méthode, initialement développée pour des hydrocarbures (seulement deux types d'atomes, carbone et hydrogène), ainsi que d'autres routines du code se sont avérées difficiles à adapter pour des systèmes constitués d'un plus grand nombre de types d'atomes et des structures plus complexes. Un des objectifs de cette thèse a donc été la réécriture du noyau du code pour permettre, d'une part, de l'adapter à un nombre plus important de types de molécules et, d'autre part, d'accélérer son exécution afin de pouvoir traiter des molécules plus importantes. La nouvelle version a, par exemple, été utilisée, en-dehors du cadre de cette thèse, pour étudier la fragmentation du métronidazole, antibiotique de formule $C_6H_8N_3O_3$ contenant un cycle imidazol (carbone-azote). Nous présenterons aussi une nouvelle méthode de résolution algébrique du poids relatif à la convolution de l'énergie.

2.1. Théorie et Principe du modèle microcanonique

L'objet de cette étude est une molécule isolée, constituée d'atomes de différentes natures, après un dépôt initial d'énergie E . D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, cette énergie E n'est connue qu'à un δE près ($\delta E \ll E$). Le système peut donc se trouver dans n'importe quel micro-état d'énergie E_0 vérifiant :

$$E \leq E_0 \leq E + \delta E$$

Ces Ω micro-états définissent un ensemble statistique. Dans le cas d'un système isolé, le postulat de la physique statistique est que tous les micro-états sont équiprobables et donc de probabilité $\frac{1}{\Omega}$. Dans ces conditions, l'ensemble des micro-états forme un ensemble microcanonique.

Cet ensemble est à l'équilibre thermodynamique et chacun des micro-états X le composant correspond à une conformation de l'espace des phases. Un état X de cet espace, constitué à partir d'une molécule parente de n_t atomes de type t , est caractérisé par les paramètres physiques suivants :

$$X = \left\{ N_f, \left[\{n_1, \dots, n_N\}_j, S_{e_j}, O_{e_j}, G_{e_j}, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j, \boldsymbol{\phi}_j, \mathbf{l}_j, E_j^*, q_j \right]_{j=1}^{N_f} \right\}$$

Où N_f est le nombre de fragments. Chaque fragment j est composé de n_{tj} atomes de type t , et est défini par :

- sa multiplicité de spin S_e
- sa multiplicité orbitélaire O_e
- sa géométrie G_e
- sa position \mathbf{r}

- sa quantité de mouvement \mathbf{p}
- son angle de rotation ϕ (l'orientation dans l'espace)
- son moment angulaire \mathbf{l}
- son énergie d'excitation vibrationnelle E^*
- sa charge q (le modèle peut traiter la fragmentation de parents mono-chargés)

Chacun des micro-états accessibles doit satisfaire les lois de conservation de la masse, de la charge, de l'énergie totale, ainsi que du mouvement angulaire total (\mathbf{L}_0) et de la quantité de mouvement totale (\mathbf{P}_0) du système. La conservation des éléments atomiques se traduit par $(\forall t)(n_t = \sum_j^{N_f} n_{t_j})$. L'énergie totale E_0 du système est conservée. Elle est égale à la somme de l'énergie fondamentale de la molécule parent, E_{gs} et de l'énergie d'excitation initiale déposée, E^* . Cette énergie d'excitation est répartie entre les fragments suivant :

$$E^* = E_d + E^* + E_{k\text{tot}} \quad \text{Eq. 1}$$

- E_d est l'énergie de dissociation de la partition qui est donnée par la différence entre la somme des énergies fondamentales de chaque fragment E_{gs_j} et l'énergie fondamentale de la molécule parent :

$$E_d = \left(\sum_{j=1}^{N_f} E_{gs_j} \right) - E_{gs} \quad \text{Eq. 2}$$

- E^* est l'énergie d'excitation vibrationnelle totale des fragments donnée par :

$$E^* = \sum_{j=1}^{N_f} E_j^* \quad \text{Eq. 3}$$

- $E_{k\text{tot}}$ est l'énergie cinétique totale de translation et de rotation qui est donnée par :

$$E_{k\text{tot}} = \sum_{j=1}^{N_f} \left(\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_j} + \sum_{\mu=1}^{f_{rj}} \frac{l_{\mu j}^2}{2I_{\mu j}} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

Avec m_j la masse, f_{rj} le nombre de degrés de liberté de rotation et $I_{\mu j}$ les moments d'inertie principaux de chaque fragment.

On note $\mathbf{P} = \sum_{j=1}^{N_f} \mathbf{p}_j$ et $\mathbf{L} = \sum_{j=1}^{N_f} \mathbf{l}_j$. À chacun des micro-états de l'espace des phases est alors associé un poids microcanonique $w(X)$ donné par :

$$w(X) dX = \delta(E - E_0) \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0) \delta(\mathbf{L} - \mathbf{L}_0) \prod_t \delta\left(\sum_j n_{t_j} - n_t\right) dX \quad \text{Eq. 5}$$

avec \mathbf{P}_0 , \mathbf{L}_0 et n_t respectivement, la quantité de mouvement, le moment angulaire et les nombre d'atomes de la molécule parent non-fragmentée. Un élément de volume de l'espace des phases peut donc être exprimé par :

$$dX = \left(\prod_{j=1}^{N_f} \frac{d^3 \mathbf{r}_j d^3 \mathbf{p}_j}{(2\pi\hbar)^3} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_f} \frac{d^{f_{rj}} \phi_j d^{f_{rj}} \mathbf{l}_j}{(2\pi\hbar)^{f_{rj}} \sigma_{rj}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_f} \rho_{v_j}(E_j^*) dE_j^* \right) \quad \text{Eq. 6}$$

avec σ_{r_j} le nombre de symétrie du fragment j , qui correspond au nombre d'opérations (rotations, réflexions, ...) qui laissent la molécule identique et $\rho_{v_j}(E_j^*)$ la densité des états vibrationnels du fragment j pour une énergie vibrationnelle E_j^* . On peut alors définir, à partir des deux équations précédentes, l'estimateur d'une grandeur physique F , comme étant égale à sa moyenne statistique sur l'ensemble des micro-états de l'espace des phases Ω et qui vaut :

$$\langle F \rangle = \frac{\int_{\Omega} F(X) w(X) dX}{\int_{\Omega} w(X) dX} \quad \text{Eq. 7}$$

où X est un micro-état de l'espace des phases Ω , $\frac{w(X)}{\int_{\Omega} w(X) dX}$ est la distribution de probabilité de l'ensemble Ω et $\int_{\Omega} w(X) dX$ est la fonction de partition.

2.1.1. L'exploration de l'espace des phases par SMF et MMMC

Une différence principale entre SMF et MMMC est l'algorithme utilisé pour le calcul du poids des partitions :

- SMF fait l'inventaire complet des partitions possibles, calcule le poids de chacune en intégrant le volume correspondant d'espace des phases et obtient les probabilités des partitions en divisant le poids de chacune par la somme des poids.
- MMMC considère qu'il n'est pas possible de connaître la fonction de partition. Il explore donc l'espace état par état et calcule pour chacun son poids. Le nombre total d'états étant extrêmement grand, il n'est pas possible de l'explorer de manière exhaustive. MMMC procède donc par une méthode dite de Metropolis.

2.1.1.1. L'algorithme Metropolis

La méthode. Metropolis a montré qu'il existait une procédure d'exploration permettant d'obtenir des estimations non biaisées des grandeurs « observables » qui nous intéressent (dans notre cas, les probabilités des partitions) même s'il n'est pas possible d'explorer l'ensemble des états possibles. Son algorithme consiste à procéder par pas successifs constituant une chaîne de Markov à l'intérieur de l'espace des phases. Le principe de l'algorithme est le suivant :

Une *procédure d'exploration* de l'espace des phases doit d'abord être définie. Cette procédure est caractérisée par les probabilités de transitions d'un état i à un état j que nous noterons $p_{i \rightarrow j}$. On peut donc définir une matrice de transition \mathbf{M} dont les composantes sont $M_{ji} = p_{i \rightarrow j}$ et qui permet de générer la chaîne de Markov constituée des états X_n successivement explorés.

- 1) On part d'un état initial $X_0 = i$, aléatoirement choisi dans l'espace des phases, et on calcule son poids statistique w_i .
- 2) On tire ensuite un nouvel état j à l'aide des probabilités $p_{i \rightarrow \cdot}$. On calcule le poids statistique w_j de ce nouvel état et on construit la quantité suivante :

$$P = \frac{w_j p_{j \rightarrow i}}{w_i p_{i \rightarrow j}} \quad \text{Eq. 8}$$

3) Si $P > 1$ alors le nouvel état est l'état $X_1 = j$. Sinon, un nombre aléatoire $r \in [0,1]$ est généré et le passage $X_1 = j$ a lieu si et seulement si $P \geq r$. Dans le cas contraire, $X_1 = i$. On boucle ensuite à l'étape 2).

On note N le nombre total de récurrences de l'algorithme. Metropolis a montré que la moyenne statistique d'une observable G donnée par :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N G_n, \quad \text{Eq. 9}$$

où G_n est la valeur de l'observable à la récurrence n de l'algorithme, est une estimation sans biais de G .

Application à la fragmentation moléculaire. Pour illustrer cette méthode et évaluer ses caractéristiques, nous allons l'appliquer à un modèle très simple (« toy model ») de fragmentation moléculaire. Une molécule est définie uniquement par son graphe et la nature de ses atomes (Figure 20, partitions (a) et (b)). Chaque partition X est définie par la répartition des atomes dans les fragments. Les fragments sont obtenus en brisant un ou plusieurs liens dans le graphe de la molécule parent. Le poids d'une partition est simplement son poids combinatoire. Par exemple, le poids de la partition $C_2H_5 + H$ est 6 car il y a 6 choix possibles pour le H séparé. Pour l'éthane, il n'y a que 20 partitions différentes, il est donc possible de calculer le poids de chacune à la main pour vérifier les résultats des algorithmes.

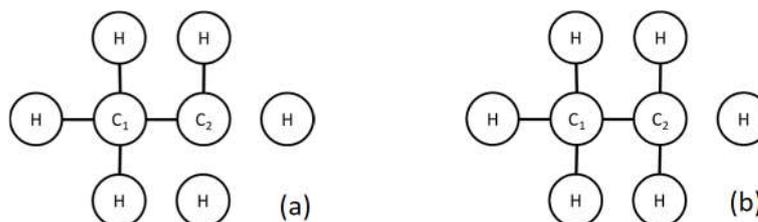


Figure 20 : Deux partitions voisines de l'éthane

Nous avons choisi une procédure d'exploration semblable à celle de MMMC. Comme nous le verrons plus bas, MMMC n'autorise que les transitions entre états proches, notre procédure consiste donc soit à n'ajouter qu'un lien à la partition (avec une probabilité $\frac{1}{2}$) soit à n'en retirer qu'un (avec une probabilité $\frac{1}{2}$). Si tous les liens ont déjà été brisés, alors on ne peut qu'en ajouter un (probabilité 1) et si tous les liens sont présents, on en peut qu'en casser un (probabilité 1). Dans le cas des molécules sans cycle, l'ajout, resp. la brisure, d'un lien a pour effet d'augmenter, resp. de diminuer, le nombre de fragments d'une unité.

Cette procédure d'exploration impose des probabilités $p_{i \rightarrow j} = 0$ entre partitions ayant une différence en nombre de liens brisés supérieure à 1. Pour illustrer la manière de calculer les probabilités de transition $p_{i \rightarrow j}$ et $p_{j \rightarrow i}$, entre partitions voisines, prenons le cas des deux partitions de la Figure 20. Lors du passage de la partition (a) vers la partition (b), l'algorithme a décidé de construire une liaison avec une probabilité de 0.5. Les seules liaisons brisées étant de type C_2-H , la probabilité de passage de la partition (a) à la partition (b) est donc $p_{i \rightarrow j} = 0.5$. Pour le passage de (b) vers (a), il est nécessaire de briser un lien (probabilité 0.5) parmi les liens existants : deux liaisons C_2-H , une liaison C_1-C_2 et trois liaisons C_1-H . Seules les deux premières donnent la partition (a), la probabilité de passer de (b) à (a) est donc $p_{j \rightarrow i} = 0.5 \frac{2}{6}$. La Figure 21 montre que les résultats

obtenus par l'algorithme Metropolis tendent bien vers la solution exacte (courbe noire). La solution exacte est dans les barres d'erreur, à un sigma, du calcul environ 2 fois sur 3, comme attendu.

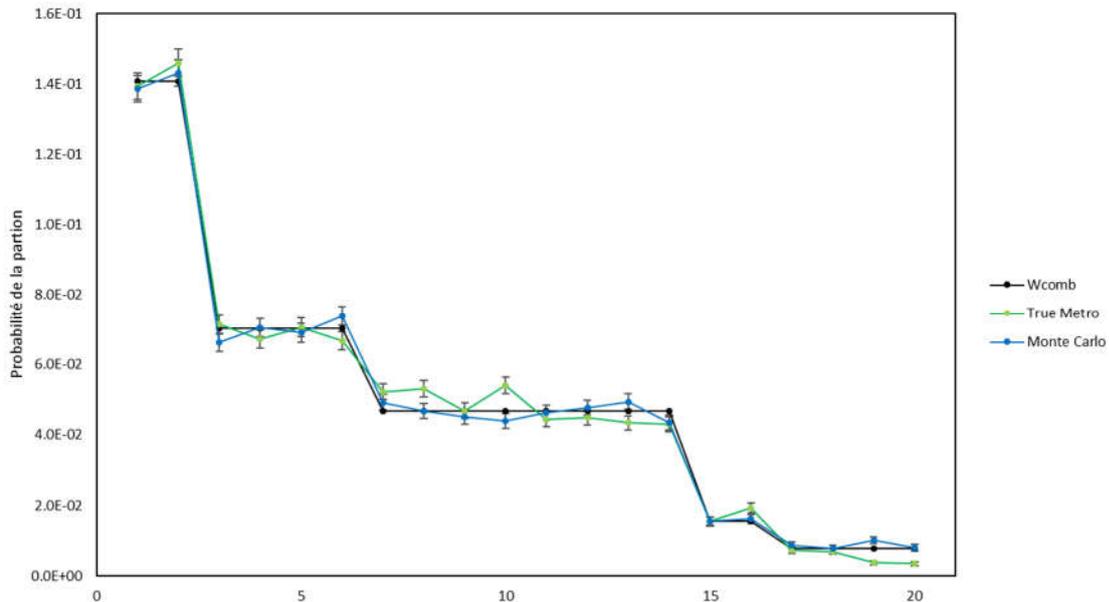
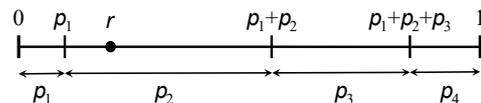


Figure 21 : Calculs de la probabilité d'une partition par l'algorithme Metropolis (courbe verte) et par algorithme Monte-Carlo (courbe bleue) comparés aux résultats exactes (courbe noire).

Comparaison avec Monte-Carlo. Afin de montrer la différence de logique entre algorithme Metropolis et algorithme Monte-Carlo traditionnel, nous avons également calculé les probabilités des partitions avec un tel algorithme.

Il est possible d'utiliser un algorithme Monte Carlo chaque fois que les probabilités des états sont connues. C'est le cas ici : la probabilité des 20 partitions est obtenue en divisant le poids combinatoire de chacune par la somme des poids. La technique consiste à construire la série cumulé des partitions définie par : $0, p_1, p_1+p_2, p_1+p_2+p_3, \dots, 1$:



L'algorithme boucle ensuite sur le numéro du tirage. Il tire un nombre aléatoire r compris entre 0 et 1. Lorsque ce nombre est compris entre $p_1+\dots+p_{n-1}$ et $p_1+\dots+p_n$, la partitions n est choisie et l'on passe au tirage suivant. L'estimateur de la probabilité de la partitions n est simplement N_n/N_{tot} où N_n est le nombre de fois que la partition n a été tirée et N_{tot} le nombre total de tirages. La variance d'échantillonnage de l'estimateur de p_n est $V(p_n) = p_n(1-p_n)/N_{tot}$.

Accélération de la convergence de l'algorithme de Metropolis. On remarque, Figure 21, que les fluctuations de l'algorithme Monte-Carlo sont moindres que celles de l'algorithme Metropolis pour un même nombre de tirages. Cela vient du choix de l'algorithme Metropolis de ne pas exploiter la valeur des poids w_n , pourtant calculés à chaque itération, dans l'expression de l'estimateur de G . Chaque visite (ou non-sortie) d'un état augmente l'estimation de son poids d'une unité. Cela explique également que MMMC choisisse de supprimer les premières itérations

de l'exploration, car les poids des premiers états visités sont artificiellement augmentés par le choix arbitraire de l'état de départ (voir ci-dessous). Metropolis a montré que son estimateur est sans biais, cependant il n'est pas optimum. Comme le poids exact des états visités est connu, il n'y a pas de raison de le remplacer par le nombre de visites même si ce dernier lui est proportionnel en moyenne. Nous proposons donc d'évaluer les observables par l'estimateur suivant :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{\sum_{i=1}^V w_i} \sum_{i=1}^V w_i G_i \quad \text{Eq. 10}$$

où i est l'indice de l'état visité et V le nombre total d'états visités.

2.1.1.2. L'implémentation de Metropolis dans MMMC

La chaîne de Markov par proches voisins. Pour obtenir une convergence plus rapide de l'algorithme Metropolis, la procédure d'exploration choisie dans MMMC ne permet que des transitions d'un état à un état voisin en modifiant une petite quantité de l'une des variables associées à ces états. Cela permet à la chaîne de Markov de rester piégée dans la zone de l'espace des phases contenant les états de poids forts, une fois qu'elle a atteint cette zone. En effet, ces poids sont ceux qui ont la plus forte influence sur la valeur des observables. Dans le calcul de la moyenne statistique de l'observable G , les premiers états de la chaîne de Markov sont exclus de la somme car ils sont probablement éloignés de la zone des hauts poids et altéreraient la précision des résultats.

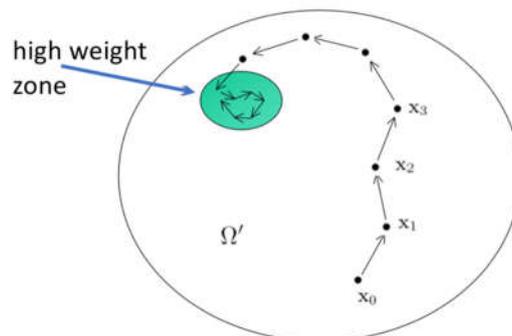


Figure 22 : Chaîne de Markov schématisant l'exploration de l'espace des phases suivant la méthode utilisée par MMMC.

Les probabilités de transition. MMMC fait l'hypothèse implicite que, à cause de la propagation par petits sauts entre états voisins, les probabilités $p_{i \rightarrow j}$ et $p_{j \rightarrow i}$ ne jouent pas de rôle. La valeur de P est calculée à partir des seuls poids des deux états :

$$P = \frac{w_j}{w_i} \quad \text{Eq. 11}$$

Dans la partie suivante, nous montrons les effets possibles de cette simplification.

2.1.1.3. Danger de l'exploration par proches voisins

Pour que la méthode de Metropolis soit effectivement sans biais, il est nécessaire que la chaîne de Markov permettant l'exploration de l'espace des phases soit *régulière*. Cela signifie qu'il doit toujours exister une suite de probabilités non nulles $p_{i_0 \rightarrow i_1} p_{i_1 \rightarrow i_2} \dots p_{i_{n-1} \rightarrow i_n}$ reliant n'importe quel état i_i à n'importe quel état i_n .

Dans le cas où l'on se contraint à ne se déplacer qu'entre proches voisins, ce critère de régularité risque de ne pas être respecté. En effet, il impose, par exemple, qu'il n'existe pas de « mur » infranchissable dans l'espace des phases, c'est-à-dire de zones dans lesquelles le poids des partitions seraient nuls telles que symbolisées par la zone grise de la Figure 23. Si c'est le cas, et que l'état initial est tiré du « mauvais côté du mur », alors la chaîne de Markov ne pourra jamais rejoindre la zone des grands poids. Cela est vrai également si les poids du « mur » ne sont pas nuls mais très petits devant les poids au bord du mur divisés par le nombre total de récurrences de l'algorithme.

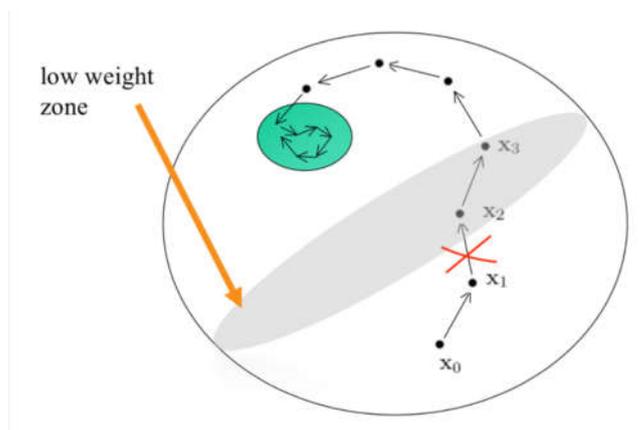


Figure 23 : Présence d'une zone de poids très petits empêchant l'exploration de l'espace des phases de passer d'un côté à l'autre.

2.1.1.4. Danger de la simplification des probabilités de transition

Nous avons modifié notre algorithme Metropolis pour utiliser la simplification de MMC : l'expression de la valeur P est donnée par l'équation (Eq. 11). La Figure 24 montre que les valeurs des probabilités des partitions sont très loin de leurs valeurs réelles, malgré un nombre de tirages $N = 10\ 000$ très grand devant le nombre de partitions. La forte différence entre les valeurs de $p_{i \rightarrow j}$ et $p_{j \rightarrow i}$ vue ci-dessus, joue donc un rôle important dans le cas des molécules où chaque atome est discernable contrairement aux nucléons dans les noyaux.

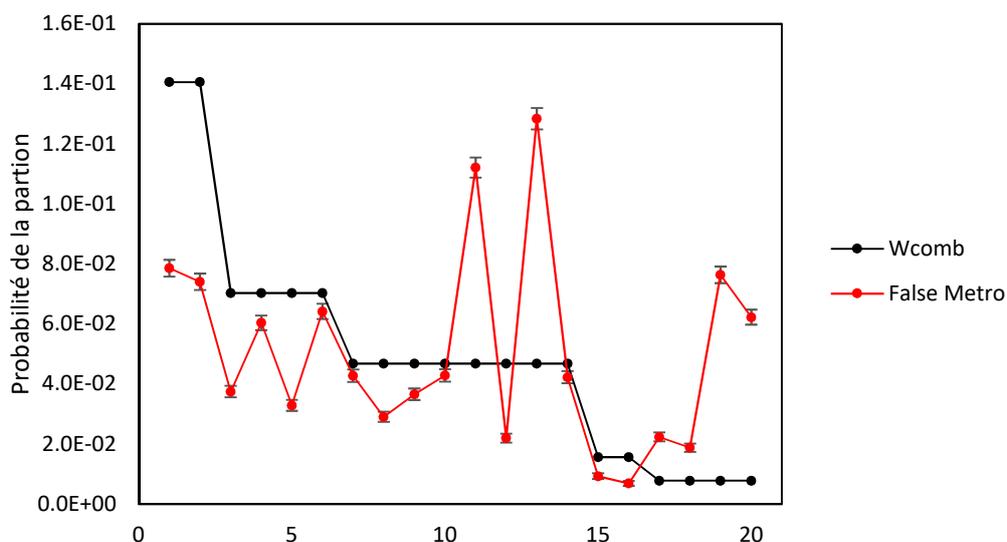


Figure 24 : Calcul de la probabilité des partitions, par l'algorithme Metropolis utilisant le paramètre P simplifié, pour 10000 tirages.

Si notre code de fragmentation moléculaire était resté Metropolis, cet effet aurait fortement affecté le poids de certaines partitions comme le montre l'étude suivante.

2.1.1.5. Impacts d'un algorithme Metropolis de type MMMC sur la fragmentation moléculaire.

Nous avons à nouveau considéré la fragmentation de l'éthane mais en prenant en compte cette fois-ci les poids complets $w(E)$, donnés par SMF. Ces poids de partitions, une fois normalisés par la somme des poids donnent les probabilités représentées Figure 25 a). Nous allons voir les effets, sur ces distributions, induits par les différents algorithmes Metropolis évoqués ci-dessus. Les distributions b) à d) ont toutes été obtenues pour un nombre total de récurrences égal à 10000 par valeur de l'énergie d'excitation.

Pour les Figure 25 b) et c), nous avons appliqué l'algorithme Metropolis avec une exploration par sauts équiprobables vers tous les autres états ($p_{i \rightarrow j} = 1/\Omega$, avec Ω le nombre total d'états). Pour la figure b) nous avons utilisé notre estimateur, (Eq. 10), et, pour la figure c), l'estimateur de Metropolis, (Eq. 9). Dans les deux cas, les résultats sont en accord, aux fluctuations statistiques près, avec les courbes SMF. Les distributions obtenues avec notre estimateur présentent cependant des fluctuations très inférieures : la Figure 25 b) aurait même pu être générée avec dix fois moins de statistique sans que le résultat n'en soit altéré.

Pour les Figure 25 d) et e), la procédure d'exploration ne permet que des passages entre voisins : les 20 partitions sont ordonnées sur un axe en fonction de leur énergie de dissociation. Pour la figure d) les probabilités de passage prennent en compte le rapport $p_{j \rightarrow i}/p_{i \rightarrow j}$, (Eq. 8). Ce n'est pas le cas pour la figure e) qui correspond donc à l'algorithme utilisé dans MMMC¹, (Eq. 11). Le fait d'imposer des déplacements entre voisins fausse les résultats (la chaîne de Markov n'est pas régulière pour ce nombre de récurrences). A basse énergie, différentes partitions apparaissent à la place de la fragmentation en 2 CH₃. Aux énergies intermédiaires, les amplitudes des distributions sont largement modifiées. Les résultats se dégradent encore si l'on utilise l'expression simplifiée de P .

Le code SMF ne comprend pas d'algorithme stochastique ce qui permet d'une part d'éviter les écueils évoqués dans cette partie et, comme nous le verrons, d'augmenter de manière très significative sa vitesse d'exécution.

¹ Rappelons que l'algorithme Metropolis de MMMC explore l'espace des phases, pas l'espace des partitions comme dans cette étude simplifiée

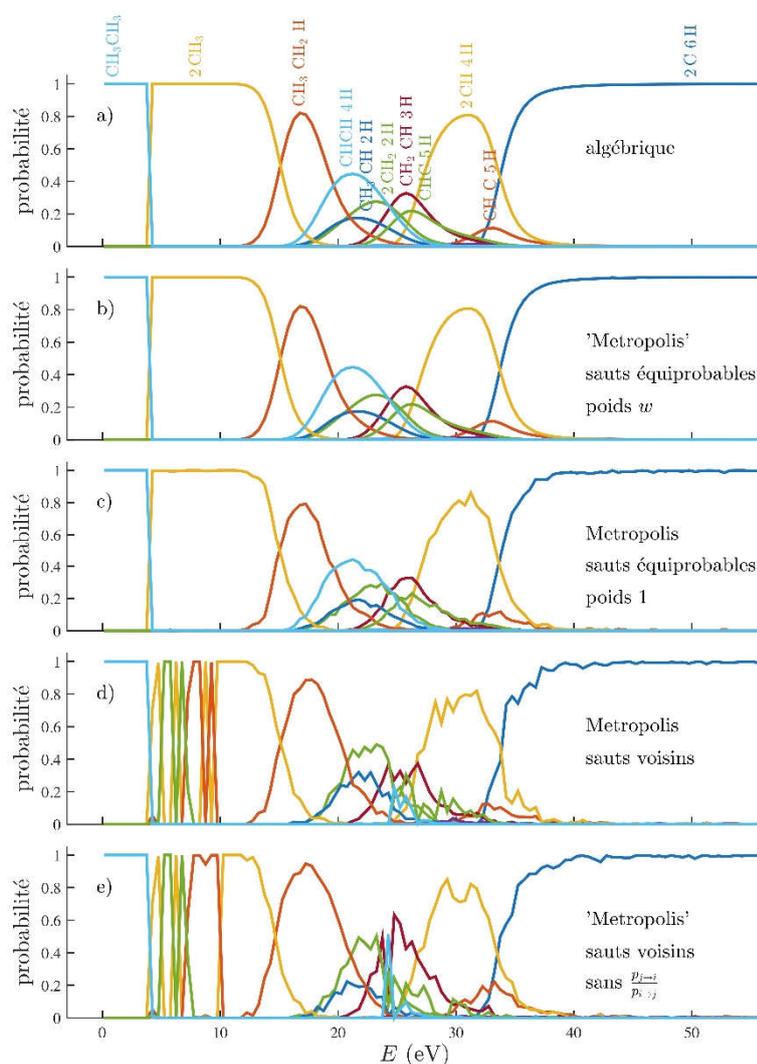


Figure 25 : a) probabilités des partitions de l'éthane calculées avec SMF (base G3). b) méthode Metropolis utilisant les poids donnés par SMF avec procédure d'exploration par sauts aléatoires équiprobables dans tout l'espace et calcul des poids par l'équation (2), c) similaire à b) mais les poids finals des états sont égaux aux nombres de visites (vrai Metropolis), d) similaire à c) mais en n'autorisant les sauts qu'entre voisins, e) similaire à d) mais en omettant le ratio $p_{j \rightarrow i}/p_{i \rightarrow j}$ dans le calcul de P

2.1.2. Le poids microcanonique

Une *partition* correspond à l'ensemble des fragments créés lors de la fragmentation de la molécule parent. Certains fragments simples n'ont qu'une seule conformation possible, comme les atomes et certaines petites molécules. Les fragments composés d'un plus grand nombre d'atomes peuvent exister sous différentes formes que l'on appelle des isomères. Ces isomères ont des géométries spatiales et des propriétés différentes, par exemple différentes multiplicités de spins, différentes répartitions stéréochimiques, etc. Ces molécules étant différentes, il est nécessaire de s'assurer de toutes les prendre en compte afin d'obtenir la totalité des partitions possibles. On note alors n_{CF} le nombre de conformations possibles pour une molécule. Si l'on précise la conformation de chacun des fragments, on parlera de *partition de conformations*.

Le poids d'une partition est alors la somme des poids de toutes les partitions de conformations correspondantes.

Dans un premier temps, le modèle va générer toutes les partitions possibles et calculer le poids combinatoire. C'est-à-dire identifier toutes les voies de fragmentations créant les mêmes fragments. Ensuite, pour chacun de ces partitions :

- calculer toutes les conformations possibles des fragments de la partition,
- calculer les poids réduits correspondant aux différents degrés de liberté (voir plus loin) pour toutes les partitions de conformations,
- en déduire le poids de la partition,
- calculer la probabilité d'occurrence de cette partition pour une énergie d'excitation E^* .

2.1.3. Représentation de la structure des molécules et des partitions

Une molécule est ici représentée comme une combinaison d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. Une telle structure peut être représentée par un graphe qui se compose de nœuds reliés entre eux par des arêtes. Ainsi, les nœuds correspondent aux atomes de la molécule et les arêtes aux liaisons. L'ensemble des nœuds V et l'ensemble des arêtes E du système permettent de définir le graphe :

$$\Gamma = (V, E)$$

Une arête a qui appartient à l'ensemble E s'écrit $a = (x, y)$ avec x et y deux sommets de V , qui forment les extrémités de l'arête a . Dans un tel système, deux nœuds x et y séparés par une seule arête de E sont dits adjacents. L'ordre du graphe est défini par l'ensemble de nœuds V . Chaque nœud est l'extrémité d'un nombre fini d'arêtes définissant le degré de sommet, $d_{\Gamma}(x)$. Le degré d'un nœud correspond donc aux nombres de sommets qui lui sont adjacents.

Deux nœuds non-adjacents sont reliés par une succession finie d'arêtes qui forment une chaîne C , définie par :

$$C(x, a_0, x_1, a_1, \dots, x_{k-1}, a_{k-1}, y)$$

Où k est la longueur de la chaîne C . Une chaîne est dite simple si toutes les arêtes qui la composent sont différentes. Dans le cas où les deux extrémités de la chaîne sont le même nœud alors la chaîne est dite fermée et forme un cycle. Le parallèle peut être fait avec les molécules qui peuvent être cyclées lorsqu'une chaîne d'atomes se referme.

Un graphe $\Gamma' = (V', E')$ définit un sous-graphe de Γ si et seulement si V' et E' sont des ensembles contenus respectivement dans V et E . Si les ensembles V et V' sont identiques, alors le graphe Γ' est un graphe partiel équivalent au graphe Γ auquel on a retiré une ou plusieurs arêtes. Si l'arête supprimée crée deux groupes distincts dont les nœuds ne peuvent plus être reliés par une chaîne C , alors elle est appelée isthme. Le graphe Γ n'est plus connexe.

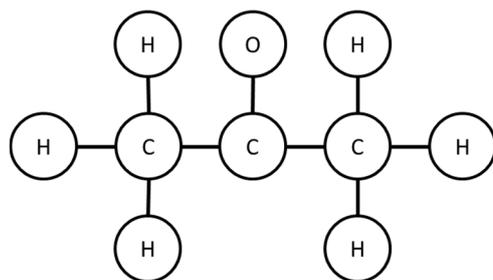


Figure 26 : Graphe représentant l'acétone C_3H_6O

Ainsi, grâce aux définitions fondamentales de la théorie des graphes, les molécules peuvent être remplacées par des graphes simple Γ_X . Chaque atome est symbolisé par un nœud et chaque liaison covalente par une arête. Pour les molécules non cycliques, chaque arête est un isthme et la fragmentation correspond donc à l'élimination d'une ou plusieurs arêtes de ce graphe. Enfin, les fragments formés sont donc des sous-graphes induits du graphe de la molécule parent.

Ainsi, un graphe simple représentant la molécule M est défini par $\Gamma_M = (V, E)$, où V est l'ensemble des atomes et E est l'ensemble des liaisons covalentes. La suppression d'une ou plusieurs liaisons covalentes dans la molécule se traduit par l'élimination du même nombre d'arêtes dans le graphe associé. Dans le cas d'une molécule linéaire, cette perte entraîne la création de fragments j , eux-mêmes définis par des sous-graphes, Γ'_{M_j} .

Pour simplifier la manipulation de ces graphes, nous avons utilisé dans SMF une autre forme de représentation. Un graphe Γ d'ordre fini n (le nombre d'atomes dans la molécule parent) peut être aussi défini par une matrice carrée de dimension $(n \times n)$, $\mathbf{A} = (a_{ij})$ où a_{ij} est le nombre d'arêtes reliant les sommet i et j du graphe. Cette matrice est appelée matrice d'adjacence du graphe Γ . Les fragments étant représentés par des graphes simples, les matrices d'adjacences sont définies par :

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{si } i \text{ et } j \text{ sont liés} \\ 0, & \text{sinon} \end{cases}$$

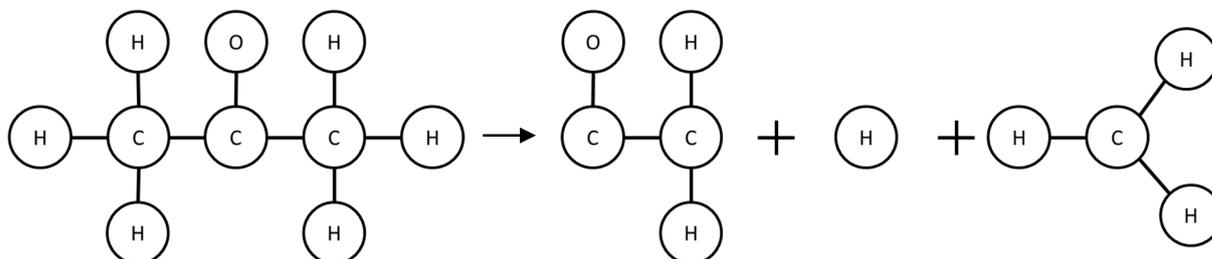
Les atomes constituant la molécule peuvent être de natures différentes, il est donc nécessaire d'ajouter à la matrice d'adjacence un vecteur \mathbf{v} de dimension n où v_i correspond à la nature du sommet i (l'atome). Dans ce vecteur, les sommets sont rangés par ordre de masse décroissante. Par exemple, l'acétone (C_3H_6O) dont la structure est symbolisée par le graphe $\Gamma_{C_3H_6O}$ (Figure 26) est représenté par le couple $(\mathbf{A}_{C_3H_6O}, \mathbf{v}_{C_3H_6O})$, où $\mathbf{A}_{C_3H_6O}$ est la matrice d'adjacence et $\mathbf{v}_{C_3H_6O}$ le vecteur des sommets associé à la matrice $\mathbf{A}_{C_3H_6O}$.

$$\mathbf{v}_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = [0 \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}]$$

$$\mathbf{A}_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La structure du graphe est représentée par une matrice d'adjacence $\mathbf{A}_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}$ symétrique par rapport à la diagonale. On conserve donc uniquement l'information portée par la matrice triangulaire supérieure. Cette écriture sous forme matricielle combinée aux vecteurs contenant la nature des atomes permet de connaître précisément la nature des liaisons dans les molécules, c'est-à-dire la nature des atomes concernés. Cette information nous permet, en effet, de différencier les isomères de constitution les uns des autres.

Dans le cas de l'acétone, qui est une molécule linéaire, la rupture d'une liaison covalente entraîne la création d'un fragment j et donc d'un sous-graphe $\Gamma'_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_j}$. Ce sous-graphe peut aussi être représenté par une matrice d'adjacence \mathbf{A}'_j . Il est donc intéressant de pouvoir identifier les différents fragments au sein de la matrice $\mathbf{A}_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}$. Aussi, sur la diagonale de la matrice d'adjacence est ajoutée un chiffre correspondant au numéro du fragment auquel appartient chaque atome. Prenons par exemple la partition suivante avec trois fragments.



La nouvelle matrice d'adjacence \mathbf{A}_{frag} correspondante est alors :

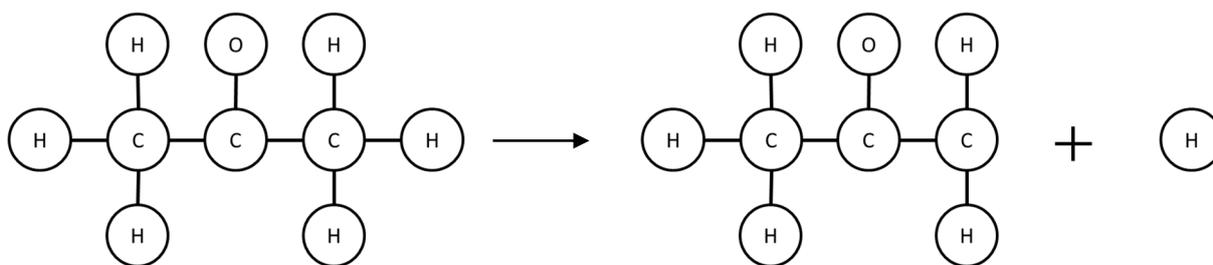
$$\mathbf{v}_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = [0 \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}]$$

$$\mathbf{A}_{\text{frag}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ & & & & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & 3 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & & 2 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & 2 & 0 \\ & & & & & & & & & 2 \end{bmatrix}$$

Ainsi, la matrice \mathbf{A}_{frag} contient la totalité des informations sur la structure de la partition, son nombre de fragments et leurs compositions.

2.1.4. Génération des partitions et poids combinatoire w_{comb}

La fragmentation d'une molécule revient à la rupture d'une ou plusieurs liaisons covalentes et donne une liste de fragments appelée la partition. Il est donc nécessaire de générer seulement des partitions pouvant provenir de la rupture d'une ou plusieurs liaisons de la molécule parent. Les molécules étant constituées de différents types d'atomes, la (les) liaison(s) covalente(s) rompue(s) caractérise(nt) la nature des fragments formés. Générer toutes les partitions revient à explorer toutes les combinaisons possibles d'exclusions d'arêtes (d'une arête à toutes les arêtes). Cette méthode permet de fournir la totalité des voies de fragmentation possibles et renseigne en même temps sur la structure (isomères de constitution) des fragments composants chaque partition. Une partition donnée peut provenir de différentes voies de fragmentation, on associe donc à chaque partition un poids w_{comb} égal au nombre de fragmentations dont elle est la conséquence. Ainsi, l'exclusion d'une arête (liaison C-H) sur le graphe $\Gamma_{C_3H_6O}$ représentant l'acétone peut créer la partition suivante :



Dans le cas où tous les sommets de deux fragments sont de mêmes ordres et sont liés à des sommets de types identiques, alors les deux fragments sont équivalents. Dans le cas de la partition précédente, elle peut donc être obtenue par la rupture de six liaisons différentes. Ainsi, le poids de cette partition est $w_{comb} = 6$.

La détermination informatique de toutes les partitions est donc un programme typiquement récursif, c'est-à-dire émulé par un programme capable de s'appeler lui-même. Ce programme récursif a pour but de générer toutes les partitions possibles d'une molécule parent en générant toutes les combinaisons possibles de liaisons brisées. Ses entrées-sorties sont la matrice d'adjacence de la molécule parent et la position i, j du dernier lien considéré. Au premier appel, la matrice d'adjacence est complète (toutes les liaisons du parent existent) et $i=1, j=1$.

Le programme cherche la prochaine liaison venant après (i, j) en balayant la matrice ligne par ligne. Deux cas se présentent :

- 1- Il détecte une liaison ($a_{ij} = 1$). Il s'appelle alors lui-même deux fois :
 - a. la première sans briser la liaison,
 - b. la seconde en la brisant ($a_{ij} = 0$)
- 2- Il arrive à la fin du graphe (matrice d'adjacence). La construction de la partition est donc terminée. Il l'enregistre et la compare avec celles déjà existantes. Si elle existe déjà, il ajoute 1 à son poids combinatoire, sinon il l'enregistre et initialise son poids à 1.

Le programme « backtrace » alors à son instance précédente.

Lorsque le programme arrive à la fin du graphe, il peut également appeler un autre programme récursif qui va traiter les réarrangements possibles de la molécule après fragmentation. Les réarrangements que SMF peut traiter sont les suivants :

- formation de H₂ à partir de deux H libres venant de carbones voisins
- formation de CH₂ à partir d'un CH et d'un H venant d'un carbone voisin
- formation de CH₃ à partir d'un CH₂ et d'un H venant d'un carbone voisin
- formation de CH₄ à partir d'un CH₃ et d'un H venant d'un carbone voisin
- fermeture d'une chaîne linéaire de trois carbones si cela est compatible avec le nombre de H fixés aux carbones de bout de chaîne
- migration d'un oxygène vers le carbone en extrémité de chaîne si cela est compatible avec le nombre de H
- migration de la liaison brisée à l'intérieur d'une chaîne de trois carbones

Seuls les trois derniers réarrangements peuvent être envisagés dans le cas de l'acétone.

D'autre part, il est souvent utile de n'étudier la fragmentation de la molécule parent qu'à basse énergie d'excitation. Dans ce cas, les probabilités des partitions ayant plus qu'un certain nombre de liens brisés deviennent nulles. On peut donc imposer la fin des récurrences lorsqu'un nombre donné de liaisons a déjà été brisé.

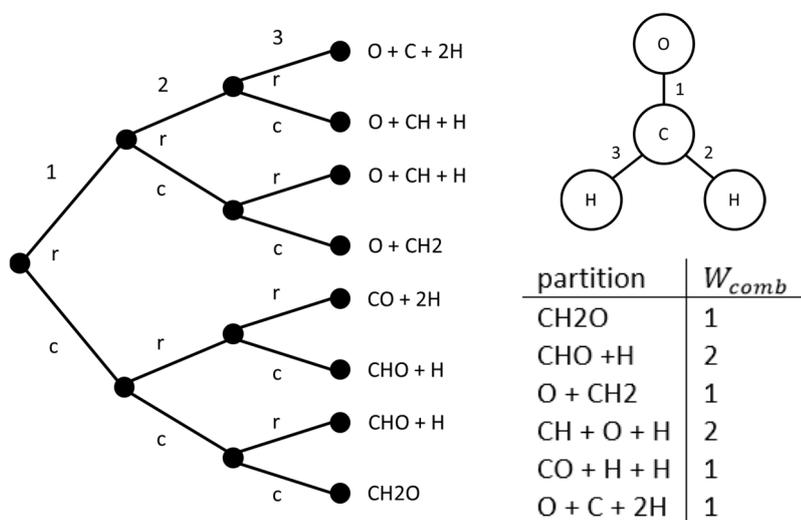


Figure 27 : Détermination des partitions du formaldéhyde et de leur poids. Dans l'arbre de gauche une branche correspond à une liaison (numéro indiqué au-dessus). Cette liaison peut être rompue (r) ou conservée (c).

Pour illustrer l'avantage du calcul des poids combinatoires exactes pour toutes les partitions possibles, nous avons simulé l'effet d'un tirage aléatoire des partitions. Les partitions sont tirées aléatoirement par un algorithme de type Monte Carlo, avec un nombre de tirages choisis tel que le temps de simulation soit égal à dix fois le temps de calcul par la méthode algébrique. La Figure 28 est obtenue en faisant tourner quatre fois le programme et met en évidence d'importantes fluctuations induites par le tirage aléatoire des poids combinatoires de chaque partition.

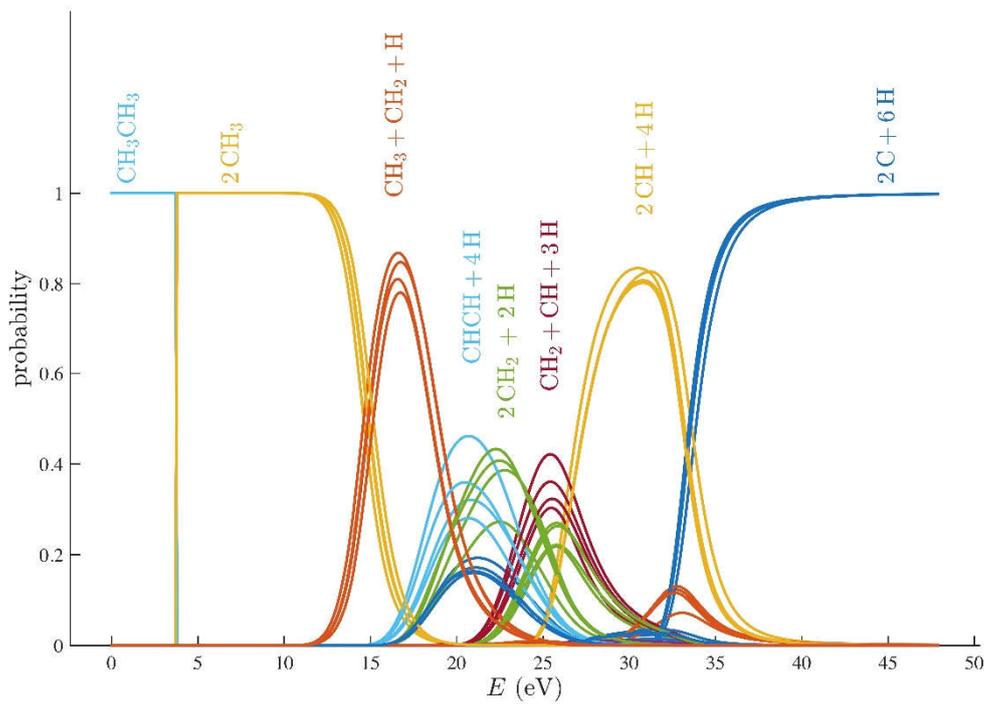


Figure 28 : probabilités des partitions de l'éthane calculées à partir de poids combinatoires w_{comb} tirés de façon aléatoire par un algorithme Monte Carlo. (Calcul réalisé à quatre reprises).

2.1.5. Le poids lié à la dégénérescence électronique des fragments w_e

Le poids électronique w_e permet de prendre en compte la dégénérescence de l'état électronique fondamental de chaque fragment. Il est déterminé par les multiplicités orbitales O_e et de spin électronique S_e .

$$w_e = \prod_{j=1}^{N_f} (2S_{ej} + 1)O_{ej} \quad \text{Eq. 12}$$

avec : $O_{ej} = (2I_j + 1)$ où I_j est le second nombre quantique du fragment j .

2.1.6. Énergie interne et cinétiques w_{qpl}

Si l'énergie d'excitation de la molécule parent E^* est strictement supérieure à l'énergie de dissociation de la partition, l'énergie restante est répartie entre les fragments soit sous forme d'énergie interne soit sous forme d'énergie cinétique. Les poids w_q et w_{pl} permettent de représenter la répartition de l'énergie restante disponible entre énergie d'excitation vibrationnelle parmi les fragments d'une partition et, énergie cinétique, translationnelle et rotationnelle. Ils représentent la partie énergétique, de l'espace des phases, qui est la partie dominante pour la fragmentation.

Le poids w_q

Le poids w_q contient les termes tenant compte de l'énergie d'excitation des états vibrationnels des fragments est donné par :

$$w_q = \prod_{j=1}^{N_f} \int \rho_{vj}(E_j^*) dE_j^* \quad \text{Eq. 13}$$

Pour l'obtenir, il est nécessaire de connaître les densités des états vibrationnels en fonction de l'énergie d'excitation interne $\rho_{vj}(E_j^*)$ pour chaque fragment j . L'excitation interne des fragments est approximée par le modèle harmonique classique, bien que pour les hautes énergies d'excitation les vibrations anharmoniques soient importantes. Dans cette approximation, la densité des états vibrationnels ρ_{vj} est fonction de l'énergie d'excitation et s'exprime par :

$$\rho_{vj}(E_j^*) = \frac{(E_j^*)^{f_{vj}-1}}{\Gamma(f_{vj}) \prod_{i=1}^{f_{vj}} (\hbar \nu_{ij})} \quad \text{Eq. 14}$$

avec Γ la fonction Gamma d'Euler et ν_{ij} la fréquence vibrationnelle harmonique du $i^{\text{ème}}$ niveau de vibration du $j^{\text{ème}}$ fragments. En pratique, le facteur $\prod_{i=1}^{f_{vj}} (\hbar \nu_{ij})$ est noté $\bar{\nu}_j^{f_{vj}}$ où $\bar{\nu}$ est la moyenne géométrique des fréquences de vibration du fragment j . Cette moyenne est calculée à partir des fréquences vibrationnelles harmoniques obtenues par les calculs *ab-initio* de chimie quantique.

Le poids w_{pl}

Ce poids représente les moments, angulaire et linéaire, des fragments en supposant que la molécule parent ne tourne pas sur elle-même. Dans l'ensemble microcanonique, la somme de ces grandeurs associées à chaque fragment doit être conservée. L'énergie restante, c'est-à-dire l'énergie d'excitation initiale diminuée des énergies internes des fragments est convertie en énergie cinétique (translationnelle et rotationnelle). Ce poids s'exprime par :

$$w_{pl} = \int \prod_{j=1}^{N_f} d^f r_j \mathbf{l}_j \prod_{j=1}^{N_f} d^3 \mathbf{p}_j \delta \left(\sum_j \mathbf{L}_j \right) \delta \left(\sum_j \mathbf{p}_j \right) \delta(E - E_0) \quad \text{Eq. 15}$$

Le poids w_{qpl}

Ce poids s'écrit comme un produit de convolution des fonctions de densité des énergies internes des fragments et de l'énergie cinétique totale. Il s'écrit :

$$w_{qpl} = w_q w_{pl} = \int_0^{E_{max1}^*} \dots \int_0^{E_{maxn}^*} w_q(\mathbf{E}^*) w_{pl}(E_{ktot}) \delta(E_{disp} - E_{ktot} - E_{tot}^*) d\mathbf{E}^* \quad \text{Eq. 16}$$

avec $\mathbf{E}^* = (E_1^*, \dots, E_{n^*}^*)$ le vecteur des énergies d'excitation de chacun des n^* fragments pouvant absorber de l'énergie d'excitation, $E_{\max j}^* = \min(E_{dj}, E_{\text{disp}} - \sum_{i < j} E_i^*)$, l'énergie maximum d'un fragment quand l'énergie disponible est E_{disp} et que les énergies d'excitation des fragments d'indice inférieur i est E_i^* (si $E_j^* = E_{\max j}^*$, l'énergie cinétique totale est $E_{k \text{ tot}} = 0$ et les énergies d'excitation des fragments d'indice supérieur k sont $E_k^* = 0$)

L'intégrale multiple est la convolution selon toutes les répartitions possibles de l'énergie disponible entre énergies cinétiques et énergies d'excitation des fragments. En remplaçant $w_q(\mathbf{E}^*)$ et $w_{pl}(E_{k \text{ tot}})$ par leurs expressions, on obtient :

$$w_{qpl} = \int_0^{E_{\max 1}^*} \dots \int_0^{E_{\max n^*}^*} \prod_j \frac{E_j^{* f_{vj}-1}}{\Gamma(f_{vj}) \bar{v}_j^{f_{vj}}} \frac{\Pi_{\Delta} (E_{\text{disp}} - \sum_j E_j^*)^{\alpha-1} (2\pi)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)} d\mathbf{E}^* \quad \text{Eq. 17}$$

avec :

$$\Pi_{\Delta} = \left(\frac{\prod_{j=1}^n m_j}{\sum_{j=1}^n m_j} \right)^{\frac{3}{2}} \prod_{\mu} \left(\frac{\prod_{j \supset \mu} I(\mu, j)}{\sum_{j \supset \mu} I(\mu, j)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

L'indice μ désigne les axes principaux (x, y, z) de la molécule et le symbole $j \supset \mu$ signifie que le moment $I(\mu, j)$ est non nul, c'est-à-dire que la rotation selon l'axe μ est bien un degré de liberté du fragment j . Les facteurs ne dépendant de l'énergie sont regroupés dans la constante F :

$$F = \frac{(2\pi)^{\alpha} \Pi_{\Delta}}{\Gamma(\alpha) \prod_j \Gamma(f_{vj}) \bar{v}_j^{f_{vj}}}$$

La convolution des énergies s'écrit alors :

$$w_{qpl} = F \prod_{j=1}^{n^*} \int_0^{E_{\max j}^*} E_j^{* f_{vj}-1} \left(E_{\text{disp}} - \sum_j E_j^* \right)^{\alpha-1} d\mathbf{E}^* \quad \text{Eq. 18}$$

Nous allons voir, dans la partie suivante, comment nous avons réduit le temps de calcul de ce poids.

Nouvelle méthode de calcul de w_{qpl}

Le calcul du poids de la convolution en énergie est l'étape induisant le plus long temps de calcul. Cela était déjà vrai pour MMMC dans lequel le calcul était effectué par un algorithme Monte Carlo. Dans SMF, le calcul explicite de l'intégrale multiple, était beaucoup plus rapide, mais serait devenu le facteur limitant pour les tailles de molécules qu'il serait capable de traiter. La convolution implique de calculer n^* intégrales imbriquées. Nous allons voir comment nous avons pu réduire le problème, ce qui a mené à un gain extrêmement important dans le temps d'exécution du programme.

Dans un premier temps, on procède à un changement de variables : $x_j = \frac{E_j^*}{E_{\text{disp}}}$ et $x_{d_j} = \frac{E_{d_j}^*}{E_{\text{disp}}}$ dans l'équation (Eq. 18). Le nombre de valeurs x_{d_j} plus petites que 1 est noté k . On place ces k valeurs en premier. On a donc :

$$w_{qpl} = F E_{\text{disp}}^{\sum_j f_{v_j} + \alpha - 1} \prod_{j \leq k} \int_0^{x_{d_j}} x_j^{f_{v_j} - 1} \prod_{j > k} \int_0^{1 - \sum_{i < j} x_i} x_j^{f_{v_j} - 1} \left(1 - \sum_j x_j \right)^{\alpha - 1} dx \quad \text{Eq. 19}$$

On introduit $B(\mathbf{x}_d, \mathbf{a})$ la fonction Bêta incomplète multivariée dans Eq. 19, qui dépend des deux vecteurs suivants : $\mathbf{x}_d = (x_{d_1}, \dots, x_{d_k})$ et $\mathbf{a} = (f_{v_1}, \dots, f_{v_n}, \alpha)$. La convolution se résume alors à :

$$w_{qpl} = F E_{\text{disp}}^{\sum_j f_{v_j} + \alpha - 1} B(\mathbf{x}_d, \mathbf{a}) \quad \text{Eq. 20}$$

Les fonctions Bêta

Nous définissons ici les fonctions Bêta que nous utiliserons par la suite.

La fonction Bêta est définie par une intégrale

$$B(a_1, a_2) = \int_0^1 x^{a_1 - 1} (1 - x)^{a_2 - 1} dx = \int_0^1 x_1^{a_1 - 1} \int_0^{1 - x_1} x_2^{a_2 - 1} \delta_{1 - x_1 - x_2} dx_1 dx_2$$

Elle est liée à la fonction Gamma par l'équation suivante :

$$B(a_1, a_2) = \frac{\Gamma(a_1) \Gamma(a_2)}{\Gamma(a_1 + a_2)}$$

Dans nos équations, les valeurs des a_i sont des entiers ou des demi-entiers. Il s'agit des nombres de degrés de liberté de vibration des fragments, f_{v_j} , ou de la moitié du nombre de degrés de liberté cinétiques, α . Les valeurs des fonctions Gamma sont données, n étant un entier quelconque, par $\Gamma(n) = (n - 1)!$ et $\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi}$. Ainsi le calcul de la valeur de Bêta est très rapide.

Cette définition peut être étendue à un nombre de paramètres plus grand que deux (vecteur de paramètres $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_n)$). La fonction Bêta multivariée s'écrit :

$$\begin{aligned} B(\mathbf{a}) &= \int_0^1 x_1^{a_1 - 1} \int_0^{1 - x_1} x_2^{a_2 - 1} \dots \int_0^{1 - \sum_{j=1}^{n-2} x_j} x_{n-1}^{a_{n-1} - 1} \left(1 - \sum_{j=1}^{n-1} x_j \right)^{a_n - 1} dx \\ &= \prod_{j=1}^n \int_0^{1 - \sum_{i < j} x_i} x_j^{a_j - 1} dx_j \delta_{1 - \sum_{i=1}^n x_i} = \frac{\prod_i \Gamma(a_i)}{\Gamma(\sum_i a_i)} \end{aligned}$$

Ainsi la fonction Bêta multivariée s'exprime à l'aide des fonctions Gamma, permettant un calcul rapide. La fonction Bêta incomplète correspond à une intégrale dont la borne supérieure x est comprise entre 0 et 1 :

$$B(x, a_1, a_2) = \int_0^x x'^{a_1 - 1} (1 - x')^{a_2 - 1} dx' = \int_0^x x_1^{a_1 - 1} \int_0^{1 - x_1} x_2^{a_2 - 1} \delta_{1 - x_1 - x_2} dx_1 dx_2$$

On peut également définir une fonction Bêta incomplète multivariée :

$$B(\mathbf{x}, \mathbf{a}) = \prod_{j=1}^n \int_0^{\min(x_j, 1 - \sum_{i < j} x'_i)} x_j'^{a_j - 1} \delta\left(1 - \sum_{i \leq n} x'_i\right) dx'_j$$

Les fonctions Bêta sont donc d'une grande utilité pour le calcul du poids w_{qpl} (Eq. 20). Nous allons voir dans la partie suivante comment leur calcul peut être accéléré.

Calcul des fonctions Bêta incomplètes multivariées

Nous distinguons maintenant les x_j supérieurs à 1, qui ont été placés sur les intégrales intérieures, des x_j inférieurs à 1 (au nombre de k) placés sur les intégrales extérieures. À cause du delta de Dirac, les bornes supérieures des intégrales intérieures sont simplement $1 - \sum_{i=1}^{j-1} x'_i$:

$$B(\mathbf{x}, \mathbf{a}) = \prod_{j=1}^k \int_0^{\min(x_j, 1 - \sum_{i < j} x'_i)} x_j'^{a_j - 1} \prod_{j=k+1}^n \int_0^{1 - \sum_{i=1}^{j-1} x'_i} x_j'^{a_j - 1} dx'_j \delta_{1 - \sum_{i=1}^n x'_i}$$

On traite d'abord l'intégrale multiple intérieure :

$$I = \prod_{j=k+1}^{n-1} \int_0^{1 - \sum_{i=1}^{j-1} x'_i} x_j'^{a_j - 1} dx'_j \left(1 - \sum_{i=1}^n x'_i\right)^{a_n - 1}$$

par le changement de variables : $(\forall j > k) \left(x_j'' = \frac{x'_j}{1 - \sum_{i \leq k} x'_i}\right)$. Les bornes supérieures des intégrales deviennent : $1 - \sum_{i=k+1}^{j-1} x_i''$ et le facteur de droite : $1 - \sum_{i < n} x'_i = (1 - \sum_{i \leq k} x'_i)(1 - \sum_{i=k+1}^{n-1} x_i'')$. Comme $\sum_{i \leq n} x'_i = 1$ et que $(\forall i)(x'_i \geq 0)$, on a $1 - \sum_{i \leq k} x'_i \geq 0$. Les intégrales intérieures peuvent donc s'écrire :

$$I = \left(1 - \sum_{i \leq k} x'_i\right)^{\sum_{i > k} a_i - 1} \prod_{j=k+1}^{n-1} \int_0^{1 - \sum_{i=k+1}^{j-1} x_i''} dx_j'' x_j''^{a_j - 1} \left(1 - \sum_{i=k+1}^{n-1} x_i''\right)^{a_n - 1}$$

$$I = \left(1 - \sum_{i \leq k} x'_i\right)^{\sum_{i > k} a_i - 1} B(a_{k+1}, \dots, a_n)$$

où $B(a_{k+1}, \dots, a_n) = \frac{\prod_{j=k+1}^n \Gamma(a_j)}{\Gamma(\sum_{j=k+1}^n a_j)}$ est la fonction Bêta multivariée. On considère maintenant la k ième intégrale :

$$B(x, a) = B(a_{k+1}, \dots, a_n) \prod_{j=1}^{k-1} \int_0^{\min(x_j, 1 - \sum_{i < j} x'_i)} dx'_j x_j'^{a_j - 1} \int_0^{x_k} dx'_k x_k'^{a_k - 1} \left(1 - \sum_{i \leq k} x'_i\right)^{\sum_{i=k+1}^n a_i - 1}$$

et on procède au changement de variable $x_k'' = \frac{x'_k}{1 - \sum_{i < k} x'_i}$. Un calcul similaire au précédent donne :

$$\begin{aligned}
B(\mathbf{x}, \mathbf{a}) &= B(a_{k+1}, \dots, a_n) \prod_{j=1}^{k-1} \int_0^{\min(x_j, 1 - \sum_{i < j} x'_i)} dx'_j x_j'^{a_j-1} \left(1 - \sum_{i < k} x'_i \right)^{\sum_{i=k}^n a_i-1} \int_0^{\min\left(1, \frac{x_k}{1 - \sum_{i < k} x'_i}\right)} dx''_k x_k''^{a_k-1} (1 - x''_k)^{\sum_{i=k+1}^n a_i-1} \\
&= B(a_{k+1}, \dots, a_n) \prod_{j=1}^{k-1} \int_0^{\min(x_j, 1 - \sum_{i < j} x'_i)} dx'_j x_j'^{a_j-1} \\
&\quad \left(1 - \sum_{i < k} x'_i \right)^{\sum_{i=k}^n a_i-1} B\left(\min\left(1, \frac{x_k}{1 - \sum_{i < k} x'_i}\right), a_k, \sum_{i=k+1}^n a_i\right)
\end{aligned}$$

On remarque que cette dernière expression ne contient plus que $k - 1$ intégrales imbriquées alors que l'expression de départ en contenait $n - 1$. De plus, les fonctions Bêta qui y apparaissent peuvent être pré-calculées d'autant plus facilement que, dans notre cas, les $a_{i < n}$ sont entiers et a_n est entier ou demi-entier. D'un point de vue technique, ce sont les valeurs de $\log(B(x, a, b))$, pour des valeurs de x variant de 0 à 1 par pas de 1/100 qui sont tabulées pour réduire les biais dus aux interpolations.

Cas particulier : basse énergie disponible

. cas $k = 0$

Lorsque l'énergie disponible est très petite, de sorte que toutes les énergies de dissociation des fragments lui sont supérieures : $(\forall i) (x_{d_j} = E_{d_j}/E_{\text{disp}} > 1)$. Comme il n'y a pas d'intégrale extérieure, il reste : $B(\mathbf{x}, \mathbf{a}) = B(\mathbf{a})$. On a donc :

$$w_{qpl} = F \frac{\Gamma(\alpha) \prod_j \Gamma(f_{v_j})}{\Gamma(\alpha + \sum_j f_{v_j})} E_{\text{disp}}^{\sum_j f_{v_j} + \alpha - 1} \quad \text{Eq. 21}$$

. cas $k = 1$

Pour une énergie disponible un peu plus élevée, une seule des énergies de dissociation (que l'on indexe donc $k = 1$) est inférieure à l'énergie disponible. On intègre l'intégrale k comme vu ci-dessus et l'on obtient :

$$w_{qpl} = F \frac{\Gamma(\alpha) \prod_{j>1} \Gamma(f_{v_j})}{\Gamma(\alpha + \sum_{j>1} f_{v_j})} B\left(\frac{E_{d_1}}{E_{\text{disp}}}, f_{v_1}, \alpha + \sum_{j>1} f_{v_j}\right) E_{\text{disp}}^{\sum_j f_{v_j} + \alpha - 1} \quad \text{Eq. 22}$$

Dans les deux cas, il n'est pas nécessaire de calculer d'intégrale.

cas général

$$w_{qpl} = F B \left((f_{v_1}, \dots, f_{v_{n^*}}, \alpha), \left(\frac{E_{d_1}}{E_{disp}}, \dots, \frac{E_{d_{n^*}}}{E_{disp}} \right) \right) E_{disp}^{\sum_j f_{v_j} + \alpha - 1} \quad \text{Eq. 23}$$

Choix du fragment indexé k

On remarque dans l'équation

$$= B(a_{k+1}, \dots, a_n) \prod_{j=1}^{k-1} \int_0^{\min(x_j, 1 - \sum_{i < j} x'_i)} dx'_j x_j'^{a_j - 1} \\ (1 - \sum_{i < k} x'_i)^{\sum_{i=k}^n a_i - 1} B \left(\min \left(1, \frac{x_k}{1 - \sum_{i < k} x'_i} \right), a_k, \sum_{i=k+1}^n a_i \right)$$

le choix du fragment indexé k est arbitraire parmi les fragments dont l'énergie de dissociation est inférieure à l'énergie disponible. Ce choix est important puisque l'intégrable correspondant à ce fragment disparaît de l'équation. Il doit être choisi de sorte que le temps de calcul T soit minimum. Ce temps est proportionnel au nombre de volumes élémentaires d'intégration dans l'espace des énergies $[E_1^*, \dots, E_{k-1}^*]$, ou de ses équivalents normalisés $[x_1, \dots, x_{k-1}]$. Le pas d'intégration dx doit être le même le long des $k - 1$ dimensions. Il doit être très petit devant toutes les constantes x_{d_j} , typiquement $dx \approx \min(x_{d_j})/100$. Par conséquent :

$$T \propto \left(\prod_{j=1}^{k-1} x_{d_j} \right) / (dx)^{k-1} = \left(\prod_{j=1}^k x_{d_j} \right) / (x_{d_k} (\min_{j < k} (x_{d_j}))^{k-1}). \text{ Il y a deux possibilités :}$$

- Soit le x_{d_k} choisi est le plus petit des x_{d_j} , $x_{d_{\min 1}}$, quel cas le plus petit des $(k - 1)x_{d_j}$ restants est le second plus petit, $x_{d_{\min 2}}$, le temps CPU est $T = T_{k \rightarrow \min} \propto 1 / (x_{d_{\min 1}} x_{d_{\min 2}}^{k-1})$.
- Soit le x_{d_k} choisi n'est pas le plus petit des x_{d_j} , auquel cas $T = T_{k \rightarrow \min 1} \propto 1 / (x_{d_k} x_{d_{\min 1}}^{k-1})$. Pour que T soit minimum, il faut choisir pour x_{d_k} le plus grand des x_{d_j} , donc $T = T_{k \rightarrow \max} \propto 1 / (x_{d_{\max}} x_{d_{\min 1}}^{k-1})$.

Selon les valeurs des x_{d_j} , le plus court sera soit le temps $T_{k \rightarrow \min}$, soit le temps $T_{k \rightarrow \max}$. Pour le savoir, il faut comparer $x_{d_{\min 1}} x_{d_{\min 2}}^{k-1}$ à $x_{d_{\min 1}}^{k-1}$.

Ces analyses ont des conséquences importantes sur le temps de calcul. Ceci est dû au fait qu'une grande partie du temps CPU est consacré à un petit nombre de partitions dans lesquelles l'un des fragments a une énergie de dissociation très faible devant les autres. Cela impose que le pas dx soit très petit devant les plus grandes énergies de dissociation. Pour l'acétone, la partition la plus longue est $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3 + \text{CH} + \text{H}_2$, puisque sa multiplicité est grande et que les énergies de dissociation sont très différentes pour CH (3.56 eV) et CH_3 (12.7 eV).

Conséquences sur le temps de calcul

L'utilisation des fonctions Bêta multivariées incomplètes apporte un gain de temps particulièrement important. Pour l'acétone, les temps de calcul des intégrales sur l'énergie à partir de l'équation 7 est de 16 minutes 16 secondes alors qu'avec l'utilisation des fonctions Bêta il n'est plus que de 34 secondes.

Le temps de calcul nécessaire dépend grandement du pas d'intégration de l'énergie dE . Ce pas d'énergie dE est calculé à partir de l'énergie $E_{\min} = \min(E_{\text{dmin } 1}, \dots, E_{\text{dmin } n^*}, E_{\text{disp}})$. E_{\min} est donc soit la plus petite des énergies de dissociation des fragments, soit l'énergie disponible pour exciter les fragments. Nous avons réalisé le calcul pour différents pas d'intégration dE pour le calcul de la convolution dans le cas de la fragmentation de l'éthane.

dE	temps de calcul
$E_{\min}/1$	4 s
$E_{\min}/2$	6 s
$E_{\min}/10$	12 s
$E_{\min}/20$	21 s
$E_{\min}/100$	5 minutes 26 s

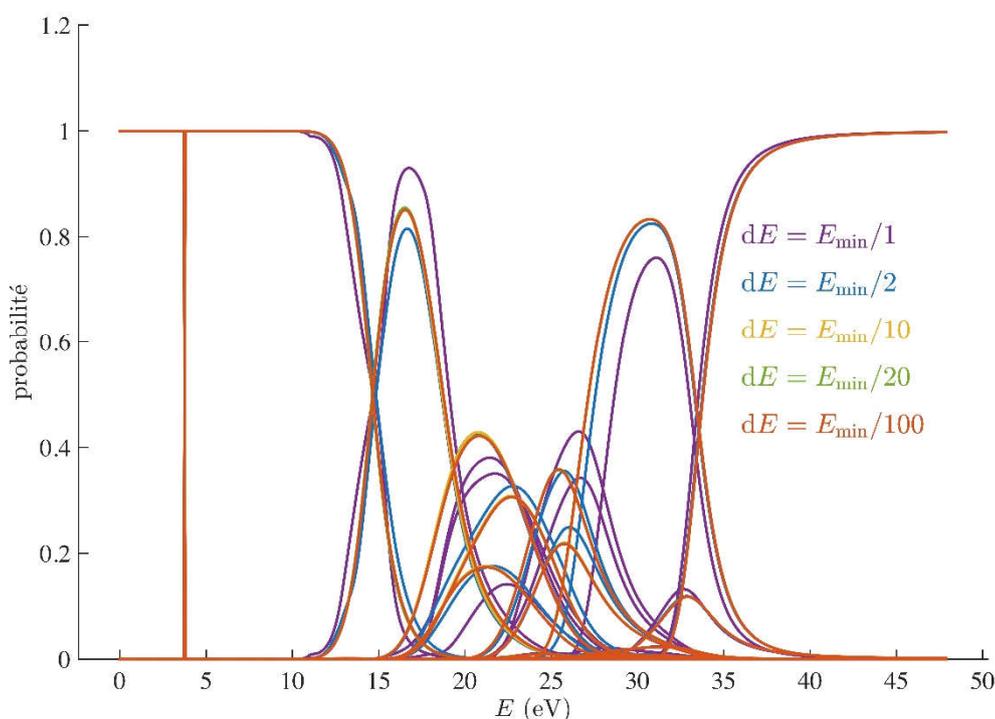


Figure 29 : Probabilités d'occurrence des partitions de l'éthane calculées pour différents pas d'intégration pour le calcul de la convolution en énergie

Plus le pas dE est petit, plus le calcul est précis. Cependant, le temps de calcul augmente fortement. La Figure 29 montre qu'à partir d'un pas $dE = \frac{E_{\min}}{20}$ les courbes de probabilité se superposent. Ainsi, la précision du calcul ne s'améliore plus. On choisit donc $dE = \frac{E_{\min}}{20}$ comme pas pour le fonctionnement du programme.

À titre de comparaison, nous avons utilisé un algorithme de type Monte Carlo pour calculer la convolution en énergie. Le nombre de tirage a été fixé de telle sorte que le temps calcul soit de dix fois supérieur (10 minutes) à celui nécessaire en utilisant la méthode algébrique avec la fonction Bêta. La Figure 30 présente encore d'importantes fluctuations statistiques montrant qu'il est nécessaire d'augmenter le nombre de tirages et donc le temps de calcul qui est pourtant déjà dix fois supérieur à celui de la méthode algébrique.

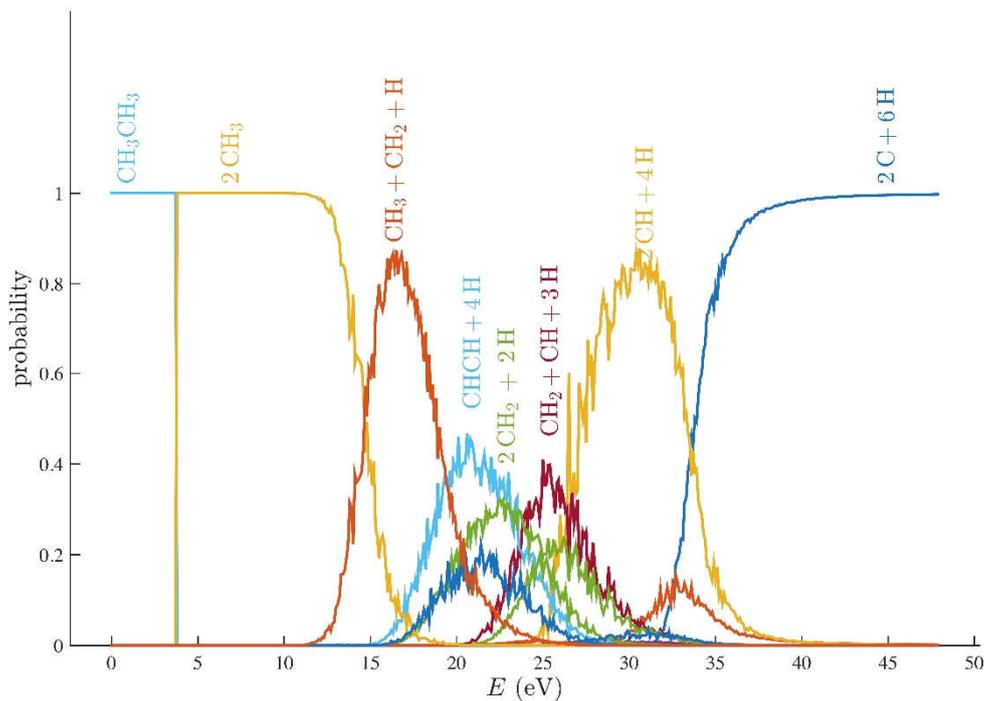


Figure 30 : probabilités des partitions de l'éthane en fonction de l'énergie d'excitation obtenues avec le calcul de la convolution par un tirage aléatoire de type Monte Carlo.

Forme des courbes $w(E)$

Dans les parties précédentes, nous avons calculé l'expression des poids des partitions en fonction de l'énergie d'excitation E . L'expression (Eq. 20) montre que la seule dépendance énergétique du poids est avec l'énergie disponible E_{disp} . Le fait que le poids soit une loi de puissance de l'énergie disponible nous conduit à tracer l'évolution du poids en fonction de cette variable en échelle log-log (Figure 31). On constate que la loi de puissance est une bonne explication, à l'ordre 0, de la forme des courbes. Ceci est particulièrement vrai à basse énergie disponible. A plus haute énergie, la croissance décélère, parfois de manière brutale.

Sur la partie gauche de la figure, on se trouve dans le cas de l'équation (Eq. 21) : l'énergie disponible est inférieure à l'énergie de dissociation minimum $E_{d \text{ min}}$ de tous les fragments de la partition. La courbe est une pure loi de puissance de pente $\sum_j f_{v_j} + \alpha - 1$ où α est la moitié du nombre de degrés de liberté de la partition, soit, dans le cas général, $\alpha = 3n - 3$ avec n le nombre de fragments et f_{v_j} est le nombre de fréquence propres du fragment, soit, dans le cas général, $f_{v_j} = 3n_{\text{at}_j} - 6$ où n_{at_j} est le nombre d'atome dans le fragment. Finalement : $\sum_j f_{v_j} + \alpha - 1 = 3(n_{\text{at tot}} - n) - 4$. Pour l'éthane, $n_{\text{at tot}} = 8$, la pente de la loi de puissance ne dépend que de la multiplicité de fragments.

Sur la partie droite de la figure, la croissance est modulée par les fonctions Bêta dont la valeur décroît pour des énergies disponibles croissantes.

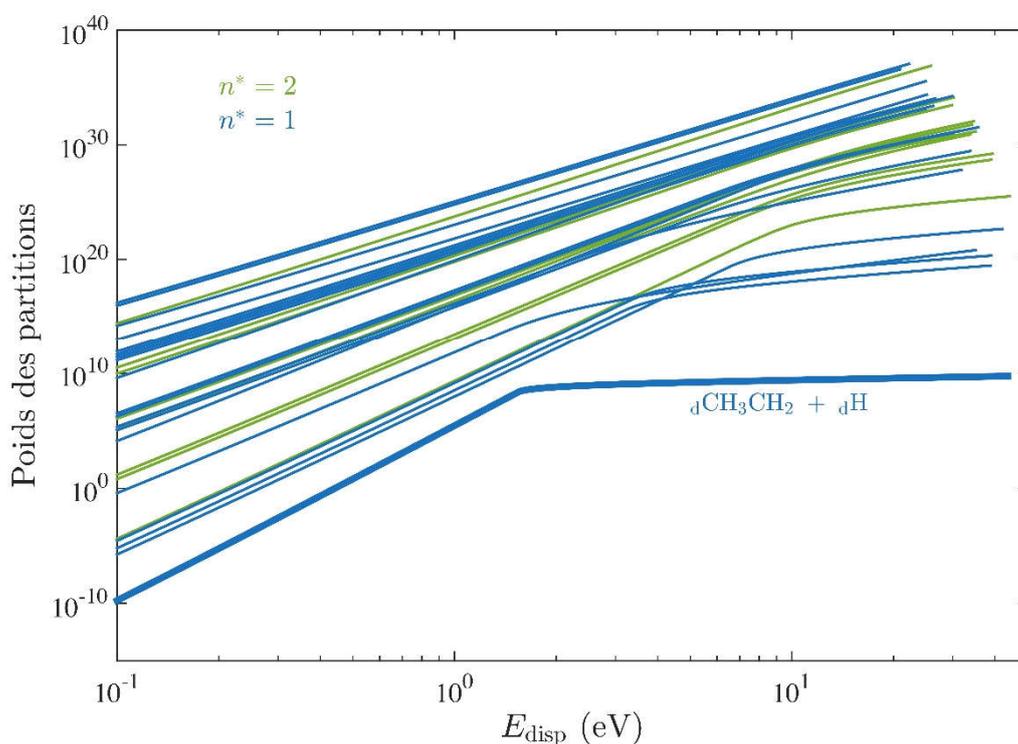


Figure 31 : Poids des partitions de l'éthane, en fonction de l'énergie disponible, présentés en échelle log-log. courbes bleues : un seul fragment excitable dans la partition, courbes vertes : deux fragments excitables.

Le passage de l'équation (Eq. 21) à l'équation (Eq. 22) se produit lorsque l'énergie disponible devient égale à l'énergie de dissociation $E_{d \min}$ la plus basse de la partition. La Figure 332 illustre le cas où un seul fragment est excitable.

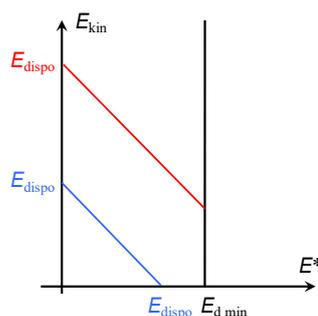


Figure 32 : Support de la fonction de convolution lorsqu'un seul fragment est excitable. Bleu : cas de l'équation (10). Rouge : cas de l'équation (11).

Considérons le cas de la partition $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{H}$ pour laquelle on voit une brusque rupture de pente sur la Figure 31. On a tracé l'évolution de son poids en fonction de l'énergie d'excitation, en échelle lin-lin, sur la Figure 33. L'énergie de dissociation de cette partition est de 4.39 eV et l'énergie de dissociation minimum de CH_3CH_2 est 1.54 eV. Le passage de l'équation (Eq. 21) à l'équation (Eq.

22), dans laquelle apparait le terme Bêta, a donc lieu pour $E = 5.93$ eV. On constate que le point d'inflexion de la courbe a lieu exactement à cette abscisse.

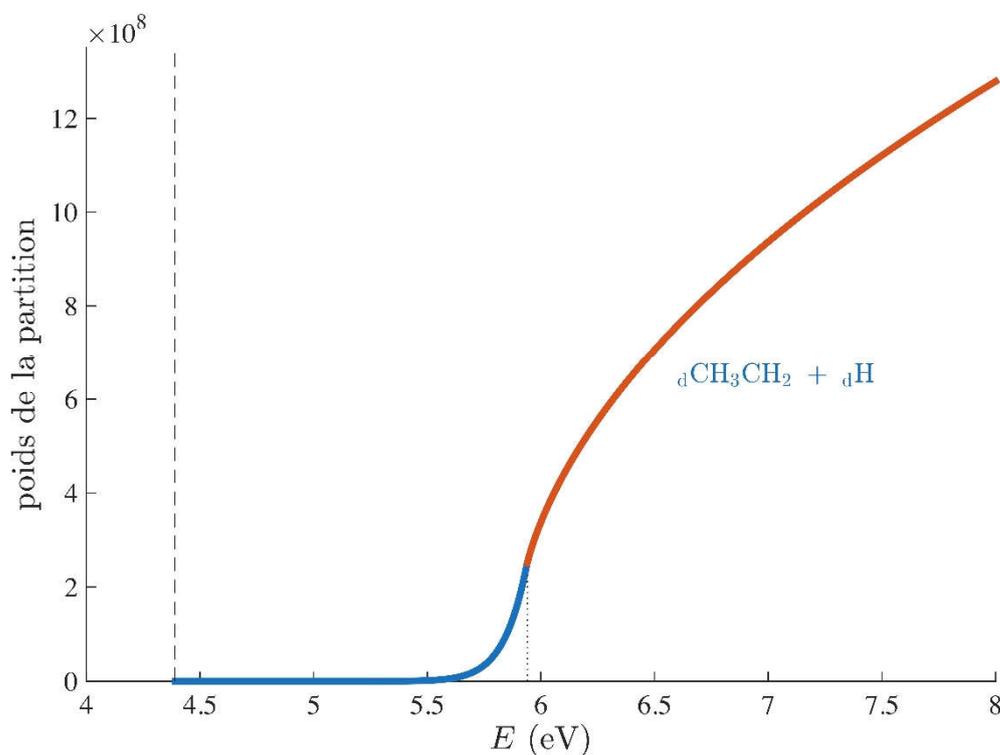


Figure 33 : Poids de la partition $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{H}$, en fonction de l'énergie d'excitation de l'éthane, présenté en échelle lin-lin. Tiretés : seuil de la partition à 4.39 eV. Pointillés : point d'inflexion de la courbe à 5.94 eV.

2.2. Constitution de la base de données

2.2.1. Calcul des paramètres de molécules avec Gaussian

Le calcul des poids statistiques de SMF requiert la connaissance de paramètres physiques décrivant la molécule parent et les molécules fragments. Les propriétés de chaque fragment sont obtenues par des calculs ab-initio de chimie quantique réalisés à l'aide du logiciel GAUSSIAN09[®]. Le calcul consiste à résoudre l'équation de Schrödinger non relativiste, avec ajout de corrections relativistes. La résolution de cette équation n'est cependant possible que pour les très petits systèmes. Pour ces molécules, de nombreuses méthodes d'approximations permettent d'obtenir un compromis entre précision et « coût de calcul ». Actuellement, ces méthodes permettent d'obtenir précisément les propriétés de systèmes chimiques contenant quelques dizaines d'électrons. Pour réaliser ces calculs, il est nécessaire de choisir une méthode de calcul ainsi que des fonctions de bases sur lesquelles développer la fonction d'onde moléculaire. Les méthodes les plus utilisées sont : les méthodes *Hartree-Fock* (HF) et *Post Hartree-Fock* ainsi que la théorie de la *fonctionnelle de la densité* (DFT). La méthode et la base de calcul doivent être adaptées au système considéré et surtout à l'état de charge de la molécule étudiée.

Dans le cas de l'étude de petites molécules non chargées, nous avons montré, dans la référence [59], que ce choix n'a que peu d'influence sur les résultats de la fragmentation. Notre étude de la fragmentation du propane a, de plus, montré que le choix de la méthode de calcul hybride G2 présente des résultats très proches des données expérimentales [60]. Aussi, nous avons choisi pour l'étude de l'acétone d'utiliser une méthode hybride de type G. Notre choix s'est porté sur la méthode G3 qui est une amélioration de la méthode G2 et qui donne des résultats plus précis.

Pour le calcul des poids, nous avons vu précédemment que le fragment formé doit d'abord être dans son état fondamental avant de recevoir de l'énergie interne. Ainsi, la géométrie obtenue par le calcul de Gaussian est la géométrie d'équilibre. Cependant, la surface d'énergie potentielle des molécules peut présenter plusieurs minima. Il est donc possible que la géométrie d'équilibre ne soit en fait qu'un équilibre local. Il est nécessaire de chercher le minimum global sur la surface d'énergie potentielle. Les calculs des molécules sont donc réalisés par optimisation géométrique.

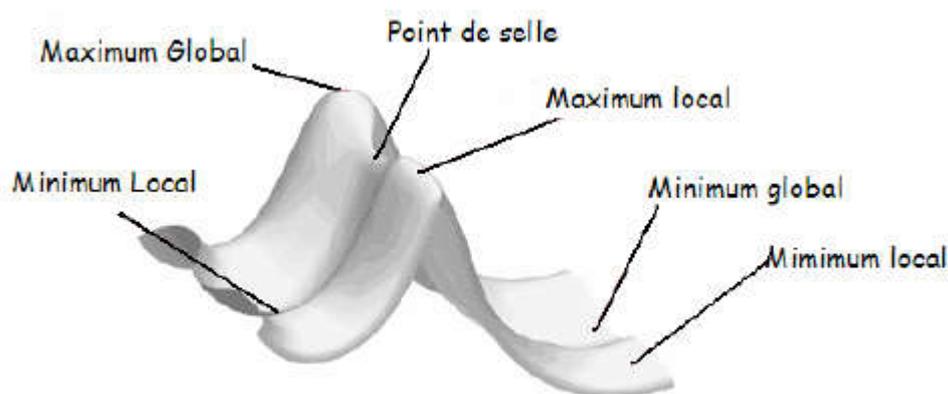


Figure 34 : Illustration de la surface d'énergie potentielle avec des minima et maxima

Dans certains cas, les fragments issus de l'algorithme récursif de SMF sont trop instables et fragmenteraient immédiatement. Ces fragments sont alors exclus du tableau de données et donc des fragments potentiels.

La convergence de la simulation Gaussian de la molécule peut se faire sur un point selle, la molécule se trouve donc dans état de transition. Cet état est caractérisé par des fréquences de vibrations de la molécule. Si une seule d'entre elles est négative, alors on se trouve sur un point selle. Le problème peut être résolu par l'utilisation de la commande IRC de Gaussian. Cette commande permet d'optimiser le calcul en explorant la déformation selon la coordonnée généralisée correspondant à la descente de plus fort gradient depuis le point selle. De plus, cette exploration permet de mettre en évidence d'éventuels réarrangements atomiques. Au cours de notre travail, cela a été le cas pour le C_3O . La forme proposée par le code de fragmentation, C-CO-C, est instable. Le traitement par le calcul IRC a permis de montrer que la molécule converge très rapidement vers la fermeture du cycle à trois carbonés.

2.2.2. Constitution du tableau de données

L'algorithme qui génère récursivement toutes les partitions produit 35 fragments (molécules + radicaux) différents pour l'acétone. Ce nombre est porté à 55 si l'on prend en compte les multiplicités de spin et à 120 si on prend aussi en compte les réarrangements post-fragmentation (fermeture du cycle de trois carbones, migration d'une liaison brisée dans le cycle, migration de l'oxygène en bout de chaîne). Il serait extrêmement difficile de procéder à la main à la gestion d'un tel nombre de molécules : lancement de Gaussian, correction des fragments n'ayant pas convergé, manipulation des fichiers de résultats, leur vérification et l'extraction des paramètres nécessaires à SMF, sans commettre d'erreur. Le code pallie ce problème en générant des géométries initiales raisonnables pour chacun des fragments, en prenant charge la construction des fichiers de commandes (.com) de Gaussian, en gérant le lancement des jobs, éventuellement en parallèle, et en lisant automatiquement les fichiers de résultats (.log). La cohérence des résultats de chaque fichier est vérifiée à l'aide d'une soixantaine de critères très divers portant notamment sur :

- la cohérence de la multiplicité de spin avec la composition et la charge de la molécule
- le signe des fréquences propres
- la longueurs des liaisons
- la cohérence du nombre de liaisons et de la nature des atomes
- le fait que le programme a convergé vers la molécule demandée
- la cohérence des résultats avec des valeurs de la littérature tabulées pour certaines molécules
- la valeur des moments d'inertie
- la cohérence de la géométrie de la molécule avec le groupe de symétrie et le nombre d'axe de symétrie
- etc.

Les deux derniers points demandent un traitement plus long. Les positions des atomes lues dans le fichier de résultats doivent d'abord être transférées dans le référentiel principal de la molécule. Les moments principaux peuvent alors être calculés pour être comparés aux valeurs délivrées par Gaussian. En faisant tourner la molécule, par petit pas angulaires, suivant les trois axes principaux, on dénombre les recouvrements de la molécule avec elle-même pour en déduire le nombre de symétrie σ_T et pour en déduire le groupe de symétrie de la molécule. Ce groupe de symétrie est souvent faux dans les fichiers .log (Gaussian sous-estime le nombre de symétries, ce que GaussView permet souvent de corriger).

Sur les 120 molécules et radicaux possibles inventoriés par SMF, 43 ne sont pas stables selon Gaussian. Le code extrait ensuite l'ensemble des paramètres nécessaires au modèle de fragmentation statistique pour les 77 fragments existants et les stocke dans un fichier (Figure 35).

L'énergie minimum de dissociation $E_{d \min}$ est la dernière quantité calculée. Le programme génère toutes les partitions possibles de chacun des 77 fragments, calcule les énergies de dissociation à partir des énergies fondamentales E_{gs} correspondantes pour ne garder que la valeur minimum.

id	formula	geometry	e ⁻ spin m. charge	$2L_c + 1$	σ_r	E_{gs} (Ha)	$\bar{\mu}$ (Ha)	f_r	f_v	I_x (a.u.)	I_y (a.u.)	I_z (a.u.)	m (m _e ⁻)	$E_{\text{d min}}$ (Ha)	id ₁	id ₂	graph (Godel)	
1	sO	s	0	1	0	-74.953	0.000000	0	0	0	0	0	29139	0.0000	1	0	1	
2	tO	t	0	1	0	-75.029	0.000000	0	0	0	0	0	29139	0.0000	2	0	1	
3	sC	s	0	5	0	-37.777	0.000000	0	0	0	0	0	21874	0.0000	3	0	1	
4	tC	t	0	3	0	-37.825	0.000000	0	0	0	0	0	21874	0.0000	4	0	1	
5	dH	d	0	1	0	-0.499	0.000000	0	0	0	0	0	1835	0.0000	5	0	1	
6	dCH	d	0	3	1	-38.455	0.013482	2	1	7581	7581	0	23710	0.1310	4	5	2	
7	sCH ₂	s	0	1	2	-39.099	0.011015	3	3	15207	9748	5459	25546	0.1456	6	5	6	
8	tCH ₂	t	0	1	2	-39.114	0.010748	3	3	14844	12654	2190	25546	0.1607	6	5	6	
9	dCH ₃	d	0	1	6	-39.789	0.007710	3	6	22866	11433	11433	27381	0.1761	8	5	30	
10	sC ₂	s	0	1	2	-75.886	0.008546	2	1	62339	62339	0	43749	0.2355	4	4	2	
11	tC ₂	t	0	5	2	-75.880	0.008028	2	1	68133	68133	0	43749	0.2288	4	4	2	
12	tC ₃	Δ	t	0	1	6	-113.950	0.005646	3	3	150008	75004	75004	65623	0.2380	10	4	30
13	sC ₃	Λ	s	0	1	2	-113.984	0.002298	2	4	264936	264936	0	65623	0.2728	10	4	10
14	tC ₃	Λ	t	0	1	2	-113.907	0.002739	3	3	259607	259607	0	65623	0.1948	10	4	10
15	dCHC	d	0	1	1	-76.561	0.005292	2	4	71540	71540	0	45585	0.1760	10	5	10	
16	dCHCC	Δ	d	0	1	1	-114.602	0.006254	3	6	173638	100428	73211	67459	0.1184	13	5	210
17	tCHCHC	Λ	t	0	1	1	-115.155	0.005096	3	9	289310	245369	43941	69295	0.0548	16	5	1870
18	sCHCHC	Δ	s	0	1	2	-115.268	0.006541	3	9	196995	102324	94671	69295	0.1682	16	5	5610
19	tCHCHC	Δ	t	0	1	1	-115.184	0.005878	3	9	201240	126644	81437	69295	0.0836	16	5	5610
20	sCHCCH	Λ	s	0	1	1	-115.231	0.004772	3	9	326656	320406	6250	69295	0.1312	16	5	2530
21	sCH ₂ C	s	0	1	2	-77.203	0.006936	3	6	95734	84208	11526	47420	0.1433	15	5	30	
22	tCH ₂ C	t	0	1	2	-77.128	0.007431	3	6	95890	84580	11309	47420	0.0687	15	5	30	
23	tCH ₂ CC	Δ	t	0	1	2	-115.157	0.006297	3	9	199225	143684	77792	69295	0.0564	16	5	2310
24	sCH ₂ CC	Λ	s	0	1	2	-115.248	0.005456	3	9	324767	313543	11224	69295	0.1478	16	5	770
25	tCH ₂ CC	Λ	t	0	1	1	-115.189	0.004875	3	9	328407	316247	12160	69295	0.0887	16	5	770
26	dCH ₂ CHC	Λ	d	0	1	1	-115.829	0.005441	3	12	327597	288068	39529	71131	0.0617	18	5	20930
27	dCH ₂ CHC	Δ	d	0	1	1	-115.796	0.005840	3	12	218026	134472	105027	71131	0.0287	18	5	62790
28	dCH ₂ CCH	Λ	d	0	1	2	-115.906	0.005004	3	12	354869	343527	11342	71131	0.1395	18	5	33670
29	sCH ₂ CH ₂ C	Δ	s	0	1	2	-116.442	0.006336	3	15	228341	150848	120845	72966	0.0369	28	5	3209430
30	tCH ₂ CH ₂ C	Δ	t	0	1	2	-116.415	0.006764	3	15	230643	163933	110500	72966	0.0105	28	5	3209430
31	sCH ₂ CCH ₂	Λ	s	0	1	1	-116.549	0.006217	3	15	371987	371987	22523	72966	0.1445	28	5	2404990
32	tCH ₂ CCH ₂	Λ	t	0	1	2	-116.468	0.005676	3	15	372996	338436	34560	72966	0.0626	28	5	2404990
33	dCH ₃ C	d	0	1	1	-77.749	0.007217	3	9	115595	114812	20640	49256	0.0479	21	5	210	
34	dCH ₃ CC	Λ	d	0	1	3	-115.839	0.005924	3	12	339696	339695	20573	71131	0.0921	24	5	10010
35	sCH ₃ CHC	Λ	s	0	1	1	-116.478	0.005784	3	15	374553	366824	28508	72966	0.0729	28	5	405790
36	sCH ₃ CCH	Λ	s	0	1	3	-116.550	0.006196	3	15	387965	387962	20514	72966	0.1455	28	5	615230
37	tCH ₃ CCH	Λ	t	0	1	1	-116.411	0.005838	3	15	357824	328434	50023	72966	0.0065	28	5	615230
38	dCH ₃ CCH ₂	Λ	d	0	1	1	-117.107	0.005834	3	18	396298	372347	44393	74802	0.0580	36	5	52653370
39	sCH ₃ CCH ₃	Λ	s	0	1	2	-117.669	0.005856	3	21	390315	349783	79706	76638	0.0631	38	5	6149992310
40	tCH ₃ CCH ₃	Λ	t	0	1	2	-117.665	0.005667	3	21	440283	419247	62165	76638	0.0589	38	5	6149992310
41	sCO	s	0	1	1	-113.264	0.010744	2	1	59006	59006	0	51013	0.4101	2	4	2	
42	tCO	t	0	1	1	-113.044	0.007600	2	1	61731	61731	0	51013	0.1901	2	4	2	
43	sCOC	s	0	1	1	-151.146	0.003971	2	4	292189	292189	0	72888	0.0567	41	4	10	
44	tCOC	t	0	1	1	-151.177	0.003775	2	4	289887	289887	0	72888	0.0874	41	4	10	
45	tCOCC	Δ	t	0	1	2	-189.182	0.004431	3	6	472610	397632	74978	94763	0.0315	41	10	2002
46	dCHOC	d	0	1	1	-151.750	0.005222	3	6	197887	110837	87049	74724	0.0742	44	5	154	
47	dCOCH	d	0	1	1	-151.832	0.003256	2	7	305822	305822	0	74724	0.1132	41	6	182	
48	dCOCHC	Δ	d	0	1	1	-189.868	0.004715	3	9	495333	406933	88400	96598	0.0427	41	15	124982
49	sCHOCCH	Λ	s	0	1	1	-190.531	0.004968	3	12	737101	686647	50453	98434	0.1648	48	5	616018
50	sCOCHCH	Λ	s	0	1	1	-190.484	0.004926	3	12	616039	518243	97796	98434	0.1177	48	5	1005082
51	tCOCHCH	Λ	t	0	1	1	-190.451	0.004307	3	12	708101	638296	69804	98434	0.0845	48	5	1005082
52	sCOCHCH	Δ	s	0	1	2	-190.520	0.005596	3	12	527840	424797	103043	98434	0.1541	48	5	17086394
53	tCOCHCH	Δ	t	0	1	2	-190.419	0.004765	3	12	519347	421690	113264	98434	0.0527	48	5	17086394
54	sCOCH ₂	s	0	1	2	-152.502	0.005890	3	9	336965	325408	11557	76559	0.1240	41	8	9614	
55	tCOCH ₂	t	0	1	1	-152.416	0.005412	3	9	329670	299461	30208	76559	0.0373	41	8	9614	
56	sCOCCH ₂	Λ	s	0	1	1	-190.533	0.004042	3	12	771022	745001	26022	98434	0.0663	41	21	1329302
57	tCOCCH ₂	Λ	t	0	1	2	-190.473	0.003879	3	12	823624	812234	11391	98434	0.0057	41	21	1329302
58	dCHOCCH ₂	Λ	d	0	1	1	-191.089	0.004586	3	15	663284	549643	113641	100270	0.0572	56	5	104133466
59	dCOCHCH ₂	Λ	d	0	1	1	-191.128	0.004711	3	15	761726	694191	67535	100270	0.0959	56	5	185629222
60	dCOCH ₂ CH	Δ	d	0	1	1	-191.077	0.004880	3	15	544890	429937	136803	100270	0.0448	56	5	2570492786

id	formula	geometry	e ⁻ spin m.	charge	$2L_e + 1$	σ_r	E_{gs} (Ha)	$\bar{\nu}$ (Ha)	f_r	f_v	I_x (a.u.)	I_y (a.u.)	I_z (a.u.)	m (m _e ⁻)	$E_{\text{d min}}$ (Ha)	id ₁	id ₂	graph (Godel)
61	^t COCH ₂ CH ₂	Λ	t	0	1	1	-191.676	0.004314	3	18	796892	745425	80985	102105	0.0500	59	5	23473385498
62	^s COCH ₂ CH ₂	Δ	s	0	1	2	-191.737	0.005866	3	18	563815	446578	161101	102105	0.1109	59	5	539887866454
63	^t COCH ₂ CH ₂	Δ	t	0	1	1	-191.653	0.005679	3	18	538836	458126	164810	102105	0.0264	59	5	539887866454
64	^t CH ₂ COCH ₂	Λ	t	0	1	2	-191.688	0.005057	3	18	611088	329441	281647	102105	0.0614	59	5	12707290383
65	^d COCH ₃	d	0	1	1	-153.069	0.005560	3	12	350556	330952	39963	78395	0.0157	41	9	864838	
66	^d COCCH ₃	Λ	d	0	1	1	-191.112	0.004522	3	15	831259	813865	37659	100270	0.0798	56	5	239959726
67	^d CH ₃ COC	Λ	d	0	1	1	-191.035	0.004517	3	15	562633	452511	130650	100270	0.0033	56	5	39017199
68	^s CHOCCH ₃	Λ	s	0	1	1	-191.661	0.004846	3	18	655519	590151	132885	102105	0.0349	59	5	19402529402
69	^t CHOCCH ₃	Λ	t	0	1	1	-191.666	0.004894	3	18	708801	592918	136367	102105	0.0401	59	5	19402529402
70	^s COCHCH ₃	Λ	s	0	1	1	-191.770	0.005322	3	18	800876	735879	85538	102105	0.1433	59	5	31445478686
71	^t COCHCH ₃	Λ	t	0	1	1	-191.693	0.004829	3	18	836606	792885	63979	102105	0.0665	59	5	31445478686
72	^s CH ₃ COCH	Λ	s	0	1	1	-191.665	0.004728	3	18	601601	467455	154941	102105	0.0389	59	5	6440681427
73	^t CH ₃ COCH	Λ	t	0	1	1	-191.667	0.004804	3	18	609913	357085	273217	102105	0.0403	59	5	6440681427
74	^d COCH ₂ CH ₃	Λ	d	0	1	1	-192.338	0.005092	3	21	828605	785754	92928	103941	0.0462	54	9	7650655781746
75	^d CH ₃ COCH ₂	Λ	d	0	1	1	-192.339	0.005045	3	21	641476	358315	303575	103941	0.0473	54	9	1684865908983
76	^s CH ₃ COCH ₃	Λ	s	0	1	2	-192.991	0.005269	3	24	670933	384579	327071	105777	0.1330	65	9	456238407951723
77	^t CH ₃ COCH ₃	Λ	t	0	1	1	-192.861	0.005325	3	24	666123	400684	320602	105777	0.0036	65	9	456238407951723

Figure 35 : Tableau des données physiques relatives à l'acétone et à ses fragments (molécules et radicaux) obtenues à l'aide du logiciel ab-initio Gaussian (méthode composite G3) nécessaire au modèle SMF.

. Pour les molécules comprenant trois carbones, les symboles Δ et Λ indiquent si les carbones forment un cycle ou non respectivement

. La colonne notée $2L_e + 1$ contient la multiplicité orbitalaire

. La colonne notée σ_r contient le facteur de symétrie de la molécule (nombre de rotations/inversions laissant la molécule inchangée)

. La colonne notée $\bar{\nu}$ contient la moyenne géométrique des fréquences propres, ces fréquences ont été corrigées du facteur 0,967 indiqué par Gaussian.

. Les colonnes f_r et f_v contiennent respectivement les nombres de degrés de liberté de rotation et de vibration

. Les colonnes I_x , I_y et I_z contiennent les moments angulaires principaux

. La colonne notée $E_{\text{d min}}$ contient l'énergie minimum de dissociation du fragment. Les deux colonnes suivantes (id₁ et id₂) indiquent les deux produits correspondants

. La dernière colonne contient un nombre qui code la matrice d'adjacence. La formule utilisée est la suivante : $G = \prod_k p(k)^{a(k)}$ où k est le numéro de la composante de la matrice d'adjacence numérotée suivant la logique donnée ci-dessous :

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ & 4 & 5 \\ & & 6 \end{bmatrix}$$

La composante $a(k)$ vaut 0 ou 1 suivant que la liaison est brisée ou pas et $p(k)$ est le k ième nombre premier (en débutant à 2). En appliquant cette logique, G vaut $2 \times 7 \times 11 = 154$ pour le formaldéhyde. La décomposition de G en nombres premiers permet de reconstruire la matrice d'adjacence du fragment correspondant.

2.3. Résultats pour l'acétone

La fragmentation de l'acétone comporte 257 voies de fragmentation composées de 77 fragments. L'évolution de leurs poids statistiques en fonction de l'énergie d'excitation est présentée Figure 36 : Poids statistiques des partitions en fonction de l'énergie déposée dans la molécule parent. A partir des équations, on peut remarquer que le modèle évalue les poids sur plus de 60 ordres de grandeur, ce qui est indispensable notamment pour prendre correctement en compte la compétition des voies proches des seuils. Chaque fonction de poids est caractérisée par une énergie seuil, par une croissance initiale très rapide due à l'ouverture des dimensions de l'espace des phases correspondant à la fois aux énergies d'excitation des fragments et aux degrés de liberté cinétiques. Les courbes s'aplatissent lorsque l'énergie d'excitation disponible devient plus grande que la somme des énergies de liaison des fragments. La partition de gauche, c'est-à-dire l'acétone non fragmenté, ne présente que le premier comportement car elle ne peut pas transférer l'excitation initiale en énergie cinétique. Au-delà de leur seuil, toutes les partitions ont un poids non nul et donc une probabilité d'occurrence. Le modèle SMF peut prendre en compte certains réarrangements intra-moléculaires pouvant avoir lieu pendant la phase de fragmentation : migration de l'oxygène vers l'extrémité de la chaîne, fermeture du cycle de trois carbones, migration de la liaison brisée dans le cycle. Les partitions correspondantes sont en traits pleins. Si on interdit les réarrangements, certaines partitions vont voir leurs probabilités diminuer. Elles correspondent aux courbes en pointillés.

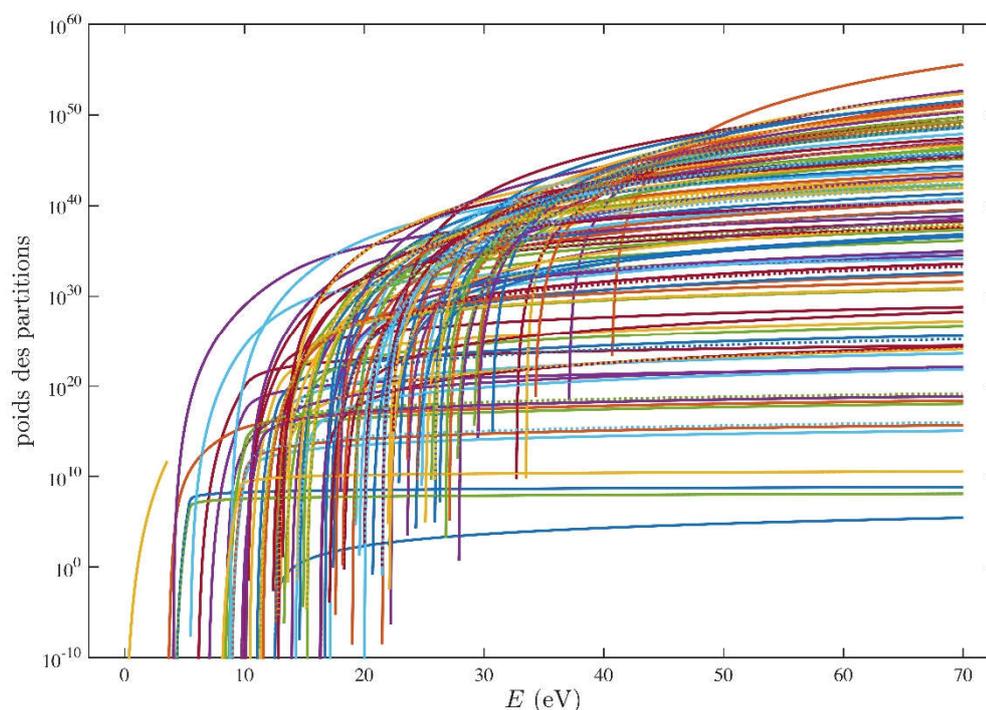


Figure 36 : Poids statistiques des partitions en fonction de l'énergie déposée dans la molécule parent. Les courbes en pointillées montre la diminution des poids de certaines partitions lorsque les réarrangements intra-moléculaires sont interdits.

En normalisant le poids de chaque partition par la somme des poids, à énergie donnée, on obtient les probabilités d'occurrence des partitions. Bien que les 257 partitions aient un poids statistique non-nul, seul un nombre très réduit, une quinzaine, possède des probabilités visibles en échelle linéaire (Figure 37). Pour les faibles énergies, c'est-à-dire de 0 à 15 eV, la première partition possible est, bien sûr, la molécule parent. Ensuite, on n'observe que deux partitions qui auront une probabilité d'occurrence quasi-certaine ($\approx 100\%$) dans leur domaine énergétique :

- $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{COCH}_3 + \text{CH}_3$ devient la seule partition possible dès que la première liaison est rompue. L'énergie de dissociation pour cette voie est de 3.60 eV. À titre de comparaison, l'énergie de dissociation de la liaison C-H du méthyl et de la liaison C-O du groupement hydroxyde sont de : 4.77 eV et 11.12 eV. Ces énergies sont supérieures à l'énergie de dissociation de cette voie montrant qu'il est énergétiquement plus économique de rompre une liaison C-C qu'une liaison C-H ou C-O.
- $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ est la deuxième partition possible lorsque l'énergie déposée augmente. Cela correspond à la rupture des deux liaisons C-H de l'acétone.

Le COCH_3 n'apparaît que dans une fenêtre réduite de largeur environ 1 eV. Si l'acétone est excitée sur une plage large en énergie d'excitation (à basse énergie) cette molécule sera très minoritaire devant CO et CH_3 .

Autour de 20 eV, la voie dominante comporte quatre fragments, $\text{CO} + \text{CH}_3 + \text{CH}_2 + \text{H}$ et atteint une probabilité de 80%. Pour des énergies d'excitation allant de 20 eV à 30 eV, il existe trois voies principales. Les deux premières, $\text{CO} + \text{CH}_3 + \text{CH} + 2 \text{H}$ et $\text{CO} + 2 \text{CH}_2 + 2 \text{H}$, sont constituées de cinq fragments, et la troisième $\text{CO} + \text{CH}_2 + \text{CH} + 3 \text{H}$ est constituée de six fragments. Lorsque l'énergie d'excitation augmente, la fragmentation continue d'être majoritairement issue de la rupture des liaisons C-H avec une voie dominante constituée de sept fragments $\text{CO} + 2 \text{CH} + 4 \text{H}$ qui a une probabilité de maximale de 80%. Il faut atteindre une énergie d'excitation supérieure à 40 eV pour que les voies de fragmentation rompant la liaison C-O deviennent plus probables, mais sans atteindre 10%. Enfin la vaporisation devient la voie dominante pour une énergie de l'ordre de 50 eV et sature à 1 à 60 eV (Figure 37).

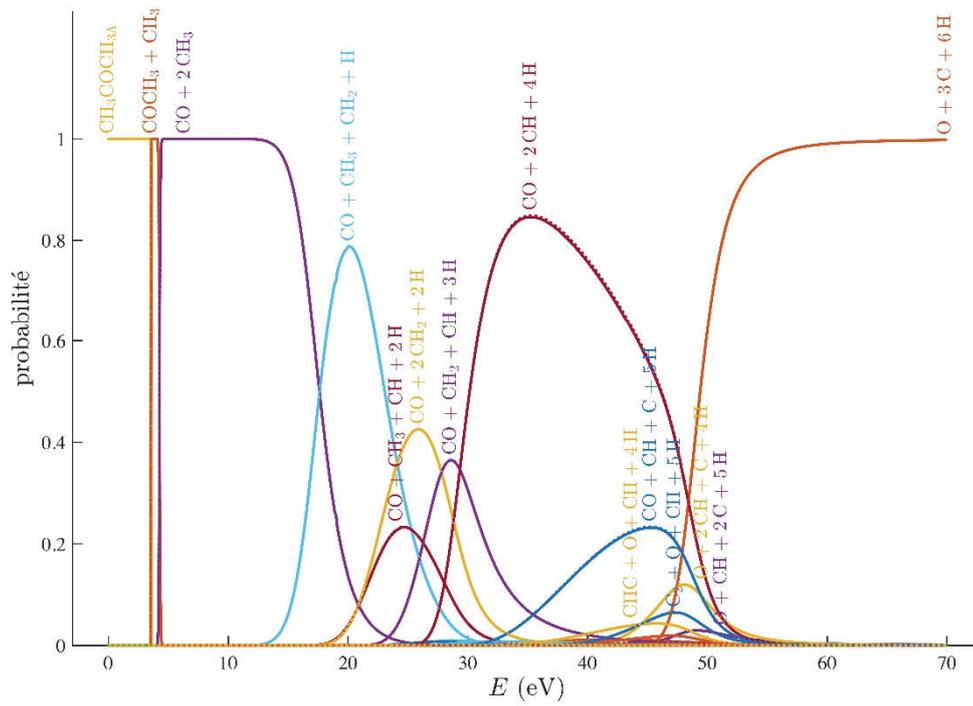


Figure 37 : Probabilités d'occurrence des partitions en fonction de l'énergie d'excitation en sommant les multiplicités de spin des fragments.

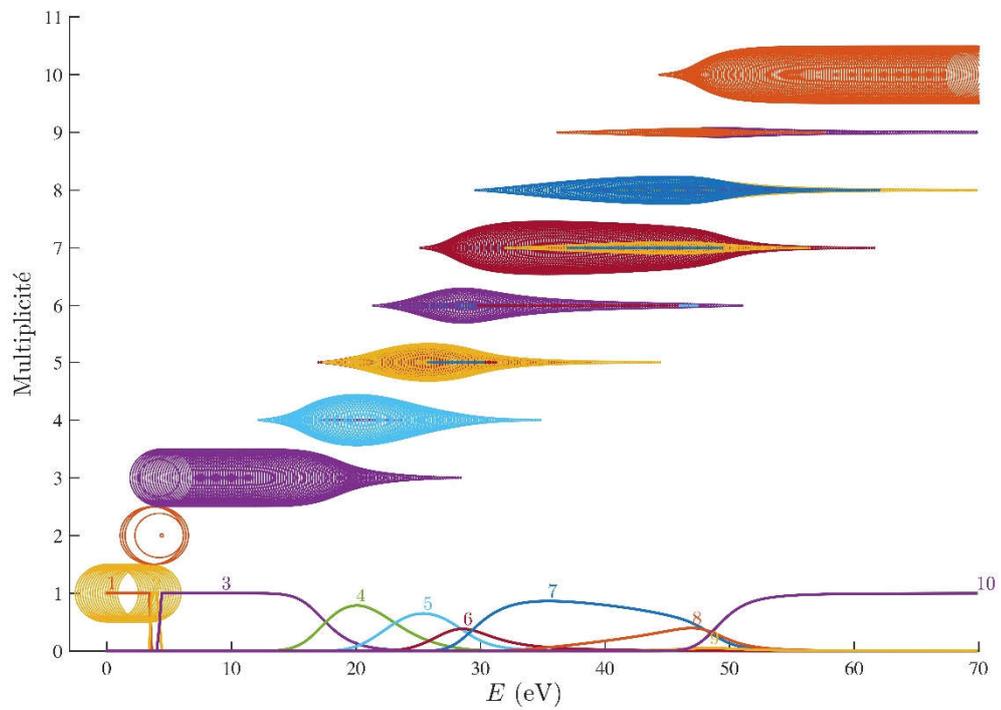


Figure 38 : Évolution de la multiplicité des partitions en fonction de l'énergie d'excitation.

On note que la multiplicité, c'est-à-dire le nombre de fragments de la partition, augmente avec l'énergie d'excitation. La Figure 38 présente la corrélation entre la multiplicité des partitions et l'énergie d'excitation. Chaque partition est représentée par une série de cercles colorés (les couleurs des partitions sont les mêmes sur chaque figure). Le centre du cercle donne l'énergie d'excitation et sa surface est proportionnelle à la probabilité. On note que la croissance de la multiplicité moyenne, en fonction de l'énergie, n'est pas loin d'être linéaire. Ceci est un comportement « universel » pour de nombreux systèmes de natures très différentes mais relativement homogènes (noyaux atomiques, clusters métalliques et carbonés, modèles de percolation sur réseau 2D ou 3D, graphes aléatoires, etc.). Il est intéressant de constater que l'acétone, système hautement hétérogène, présente un comportement similaire.

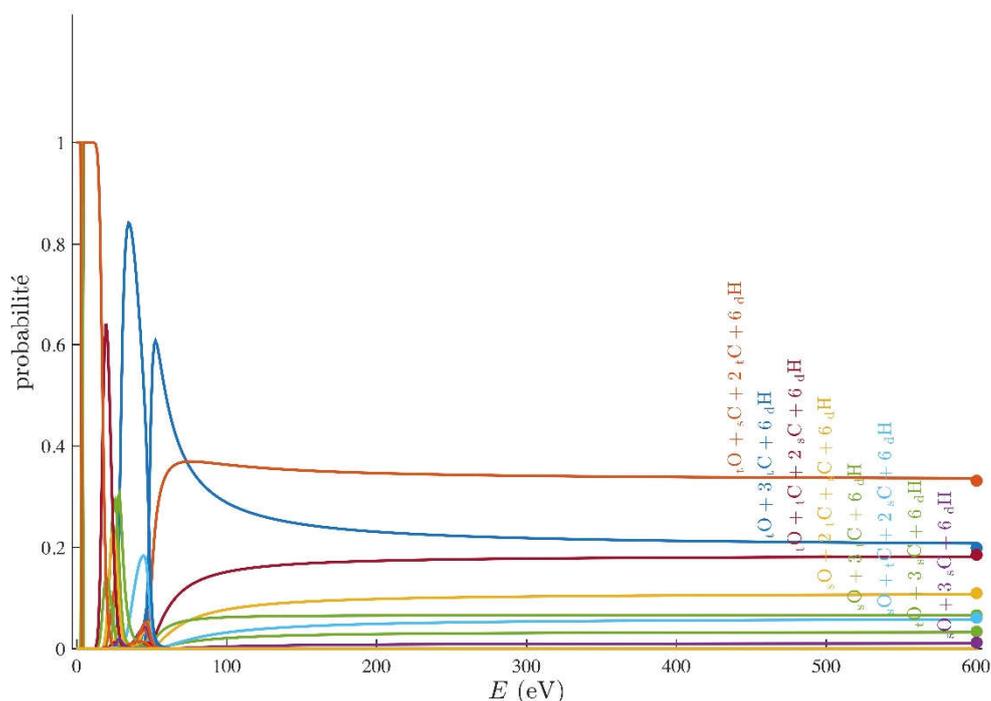


Figure 39 : Probabilité d'occurrence des partitions en fonction de l'énergie d'excitation en distinguant le spin des fragments.

Le poids d'une partition est obtenu en sommant les poids des partitions de conformations (c'est-à-dire prenant en compte l'état de spin électronique, de charge et la géométrie des fragments) correspondantes. La Figure 39 présente les probabilités des partitions de conformations. On constate que, contrairement aux partitions simples, la saturation n'est pas atteinte à 70 eV.

À très haute énergie, les probabilités des partitions d'atomisation ne sont plus sensibles aux poids des autres partitions (puisque leurs probabilités tendent vers 0), ni aux différences d'énergies fondamentales des O, H, C (donc elles ont le même poids de convolution des énergies $w_{q\ pl}$). Leur poids relatifs ne dépendent donc plus que des poids w_e (poids de spin électronique) et w_{comb} (poids combinatoire). Le poids combinatoire dépend, ici, de deux facteurs. Le premier est le nombre de façons de briser les liens qui est le même pour toutes les partitions et égal à 1 car il s'agit de l'atomisation. La deuxième composante de ce poids combinatoire correspond au nombre de combinaisons de conformations possibles des spins électroniques des atomes constituant la partition. Nous le noterons $w_{comb\ spin}$. Pour les partitions de type $O_s + 3\ C_t + 6\ H_d$, ce poids est

simplement $w_{comb\ spin} = 1$. Pour les partitions du type $O_s + 2 C_t + C_s + 6 H_d$, ce poids est $w_{comb\ spin} = 3$ puisqu'il existe 3 possibilités de choisir le carbone C_s .

On rappelle que le poids électronique est $w_e = (2s + 1)(2l + 1)$. Ainsi, les poids des atomes sont :

$$w_e(H_d) = 2 \times 1$$

$$w_e(C_t) = 3 \times 3$$

$$w_e(C_s) = 1 \times 5$$

$$w_e(O_t) = 3 \times 1$$

$$w_e(O_s) = 1 \times 1$$

- Pour les atomes j (avec N_j le nombre d'atomes j), les courbes convergent donc vers : $\frac{N_j w_{e_j}}{(w_{e_s} + w_{e_t})}$.

Pour elle, le C_t , converge donc vers $\frac{3 \times 9}{5+9}$

- Pour les partitions \mathbf{n} , les courbes convergent vers la probabilité : $P(\mathbf{n}) = \frac{w_e(\mathbf{n}) w_{comb\ spin}(\mathbf{n})}{\sum_{\mathbf{n}'} w_e(\mathbf{n}') w_{comb\ spin}(\mathbf{n}')}$ avec $w_e(\mathbf{n}) = \prod_j w_{e_j}$ ne dépendant plus que de la multiplicité de spin. Pour $O_s + 2 C_t + C_s + 6 H_d$ on a $w_{comb\ spin} = 3$ et $w_e(\mathbf{n}) = (1 \times 3)(1 \times 5)^2(3 \times 3)(2 \times 1)^6 = 43200$ et sa probabilité est 0,1845. On procède de même pour les autres partitions d'atomisation. Les résultats sont indiqués par des points à l'extrémité droite de la figure.

Les probabilités des partitions portent une information plus riche que celle des fragments puisqu'elles contiennent aussi les corrélations. Les probabilités des fragments se déduisent de celles des partitions alors que le contraire n'est pas vrai. Toujours est-il que, lors de notre étude expérimentale, nous ne suivrons pas une partition, mais analyserons la composition chimique du mélange. Il est donc intéressant de connaître les molécules qui seront majoritairement créées dans notre plasma (Figure 41).

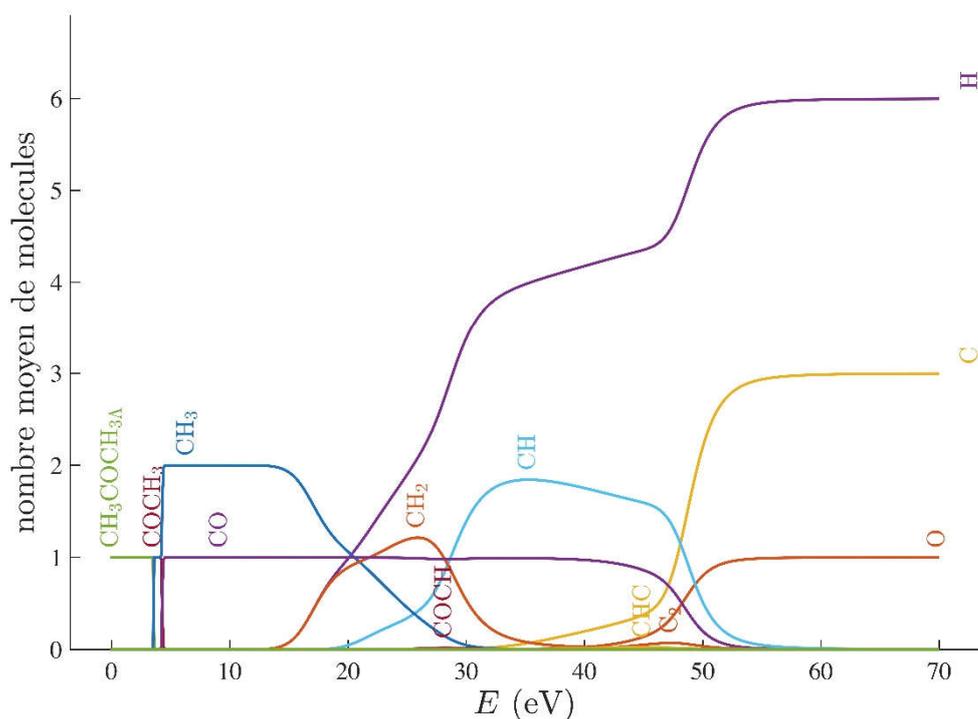


Figure 40 : Nombre moyen de molécules par acétone fragmenté en fonction de l'énergie d'excitation.

Nous pouvons voir Figure 40 qu'à basse énergie ($E < 10$ eV) les espèces principalement formées sont le groupe CH_3CO , deux groupements méthyl CH_3 et le groupement hydroxyde CO . La présence importante de groupement méthyl est intéressante car il entraîne de nombreux processus de recombinaison radicalaire créant principalement du méthane et de petits alcanes. Le groupement CH_3CO est pour sa part, impliqué dans la production de formaldéhyde dans des milieux réactifs riches en oxygène, ce qui est le cas des plasmas d'air. Pour des énergies plus importantes, à partir de 15 eV, nous pouvons observer une importante production d'atomes d'hydrogène provenant des ruptures d'une liaisons C-H sur les groupements CH_3 (en atteste la montée simultanée du groupe CH_2). Toutes ces espèces seront donc celles à prendre en compte et étudier lors de l'étude expérimentale de la dégradation de l'acétone par plasma.

D'autres espèces minoritaires apparaissent aussi comme le montre la Figure 4141. Nous pouvons constater que la production d'hydrogène atomique commence en réalité dès 5 eV et croît très rapidement. L'hydrogène est donc une espèce qui pourra être produite à basse énergie dans notre plasma. Toujours à basse énergie, nous observons la présence du groupe COCH_2 qu'il sera intéressant de suivre. Les recombinaisons de fragments, bien qu'elles ne créent pas d'espèces majoritaires ne sont pas négligeables. Par exemple, le fragment CHCCH_Λ peut se recombinaison par la fermeture de son cycle de trois carbones en CHCCH_Δ , et nous voyons que les nombres de chacune des deux molécules isomères sont très proches. De manière générale, il est un peu inattendu que les possibilités de réarrangements atomiques au cours de la fragmentation aient eu si peu d'effet. Sur les courbes de probabilité des partitions ou des fragments en échelle linéaire, aucune conséquence n'est visible. Sur la courbe ci-dessous, on voit que les fragments nouveaux résultant de réarrangements sont très minoritaires (inférieur au 10 millièmes).

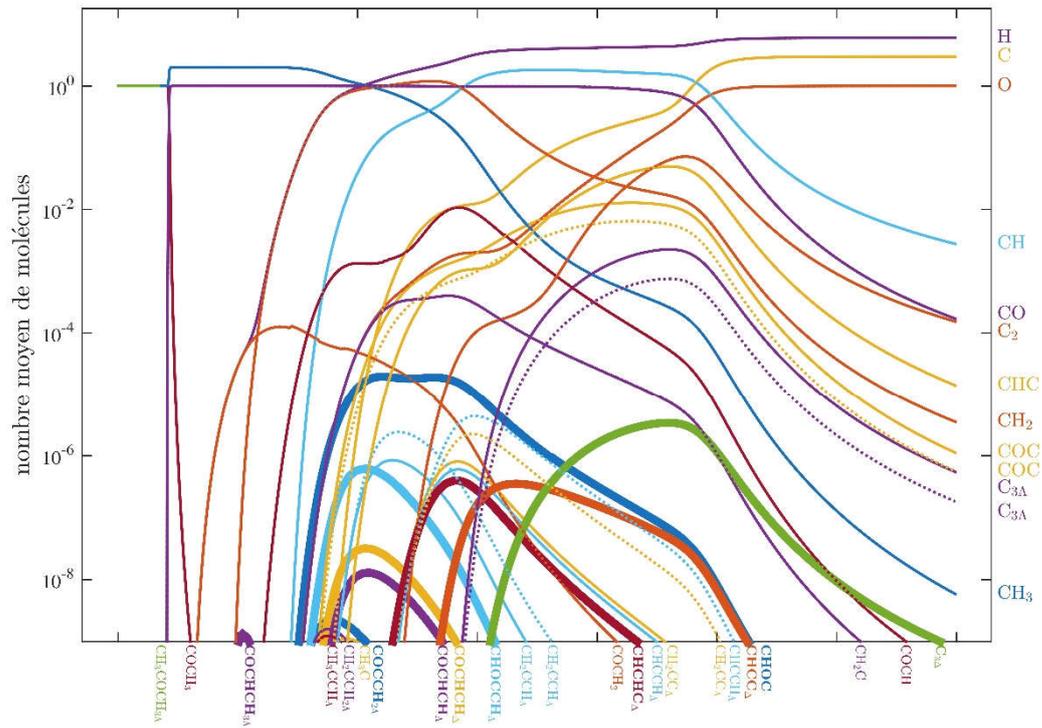


Figure 41 : Nombre moyen de molécules en fonction de l'énergie d'excitation (échelle logarithmique). Les partitions résultant d'un réarrangement atomique sont en gras.

3. Chapitre 3

Mise en œuvre expérimentale

Ce chapitre présente la décharge plasma utilisée ainsi que les différents appareils de détection. La première partie est consacrée à une description du dispositif de décharge, le réacteur UV 510. Ce réacteur a été développé au LPGP et a servi à l'étude des plasmas d'air. Les premières études, réalisée par Mme Rozoy s'intéressait aux processus mis en jeu pour la formation du NO et NO₂ dans les plasmas d'air [61]. Ensuite, le réacteur a servi à l'étude de l'influence de petits hydrocarbures (C₂H₄) sur la production des composés NO, réalisée par Fresnet [62],[63]. Par la suite, les études ont porté sur la destruction de certaines espèces, le propane (par Morreau [64]) et l'acétaldéhyde (par Faider [65]). Notre travail s'inscrit dans la suite des études réalisées, dans le réacteur UV 510, avec la dégradation de l'acétone dans les plasmas d'azote et d'air. La bonne connaissance de ce réacteur, des mesures de tension de courant et des pulses de courant nous permettent de connaître précisément les paramètres physiques du plasma.

La deuxième partie présente les spectromètres de masse transportables FT-ICR Aquarem développé au LCP et le Btrap 6 de la société Alyxan utilisés pour identifier et suivre en temps réel les produits issus de la fragmentation de l'acétone, ainsi que le GC FID permettant de valider la méthode de fonctionnement.

Enfin le couplage de ces appareils et les tests réalisés pour valider notre méthode expérimentale seront présentés dans la troisième partie.

3.1. La décharge homogène (UV 510)

Le montage instrumental permettant de délivrer la décharge peut être divisé en 3 blocs présentés sur la Figure 42. Ils sont, de gauche à droite les circuits électroniques de pilotage de la décharge, les lignes de stockages de l'énergie et cellule de décharge et les systèmes d'introduction et prélèvement des gaz :

- Le dispositif de décharge, comprenant la ligne de stockage de l'énergie, la cellule de décharge et la décharge couronne UV de pré-ionisation. Ces éléments forment un bloc unique.
- Les différents circuits électriques d'alimentation et de contrôle de la décharge principale et la décharge de pré-ionisation permettant leur bonne synchronisation.
- Les systèmes de pompage et d'admission de gaz ainsi que les points de prélèvement pour l'échantillonnage.

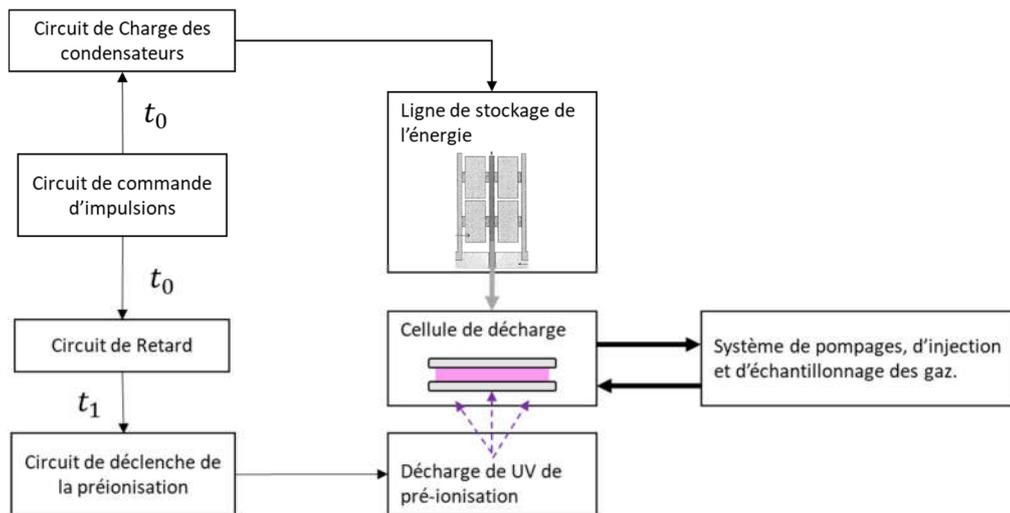


Figure 42 : Schéma général du dispositif expérimental

La ligne de stockage est alimentée en énergie par un circuit d'excitation par impulsions, déclenché par l'électronique de commande au temps t_0 . Les condensateurs de la ligne sont chargés à une tension V_{cap} au temps t_1 . Une fois cette tension atteinte, la décharge de pré-ionisation qui injecte les rayons UV dans la chambre de décharge principale est déclenchée par une impulsion très courte. Le rayonnement UV ionise le gaz contenu dans la cellule et provoque une avalanche électronique. L'énergie accumulée dans les condensateurs est alors rapidement transférée au milieu. Le délai entre les deux impulsions est géré par le circuit de retard. Les éléments principaux de la décharge sont décrits dans les sections suivantes.

3.1.1. La cellule de la décharge homogène

La cellule de décharge est construite en aluminium et a été initialement créée pour un laser excimère, elle peut donc supporter une pression de 6 bars. Un système de pompage secondaire, constitué par une pompe turbomoléculaire et une pompe mécanique, permet d'évacuer les gaz de la cellule. La pression est diminuée jusqu'à une valeur inférieure à 10^{-5} mbar.

Les surfaces internes de la cellule sont recouvertes par une fine couche de nickel ($50 \mu\text{m}$) afin d'augmenter la résistance des électrodes à l'érosion due aux courants de décharge élevés. Ces électrodes ont été remise en état avant ce travail de thèse. Cette couche peut aussi servir de protection contre les attaques chimiques de certains produits comme HCl.

La Figure 43 schématise une coupe transverse du réacteur UV510. On y distingue les condensateurs des bancs primaires et secondaires qui stockent l'énergie. Sous la décharge se trouve la décharge principale se trouve la décharge couronne et de surface auxiliaire qui pré-ionise le gaz. De chaque côté de l'espace de la décharge, des fenêtres sont placées afin d'une part d'observer le plasma et de s'assurer visuellement de l'homogénéité de la décharge et d'autre part de réaliser des diagnostics optiques. Des fenêtres placées sur les côtés du réacteur permettent de vérifier à l'œil l'homogénéité de la décharge.

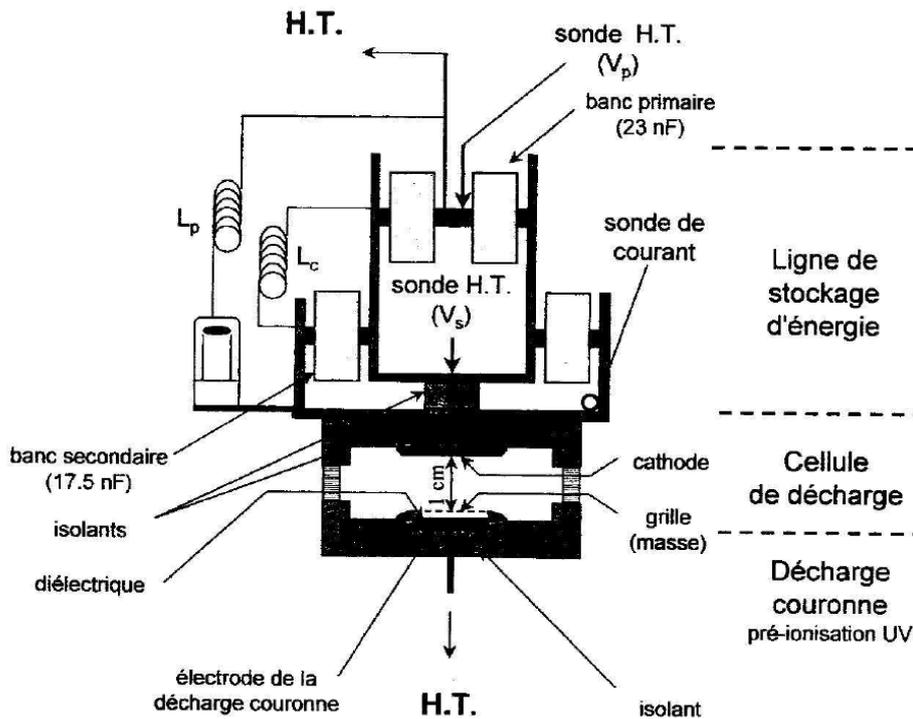


Figure 43 : Coupe transversale de la cellule de décharge [3]

Les photos suivantes permettent de voir les électrodes du réacteur. Elles sont constituées de deux plaques planes de 50×1 cm espacées de 1 cm formant un espace de décharge de 50 cm^3 . L'anode (Figure 44) est une plaque percée de trous à intervalles réguliers, cette architecture est appelée grille. La cathode (Figure 44) est usinée sans arête afin d'éviter les effets de bords sur le champ électrique. Cette architecture assure l'homogénéité du champ de Laplace s'établissant entre les deux électrodes favorisant la création d'une décharge homogène. La cathode est reliée au banc de condensateurs qui stockent puis délivrent l'énergie qui sera transférée au gaz.



Figure 44 : Photographies des électrodes du réacteur UV 510.

3.1.2. La décharge couronne de pré-ionisation UV

La décharge de pré-ionisation est une décharge hybride associant les techniques des décharges couronnes et des décharges à barrière diélectrique. Elle est déclenchée au cours de la charge des bancs de condensateurs. Elle est placée sous le réacteur de la décharge (Figure 43) et donc sous l'anode. Elle permet de générer des rayons UV. La forme de grille a d'ailleurs été choisie

pour permettre le passage du rayonnement UV vers l'espace inter-électrodes où ce rayonnement permet d'augmenter la densité d'électrons.

3.1.3. L'électronique de la décharge

Le circuit électrique équivalent de l'UV 510 est schématisé sur la Figure 45. L'unité de stockage de l'énergie est constituée par deux bancs de condensateurs en céramique, un banc primaire et un banc secondaire de capacités respectives C_p et C_s . Le fonctionnement du réacteur peut être simplement modélisé par un circuit CLC avant la décharge puis comme un circuit RLC pendant la décharge.

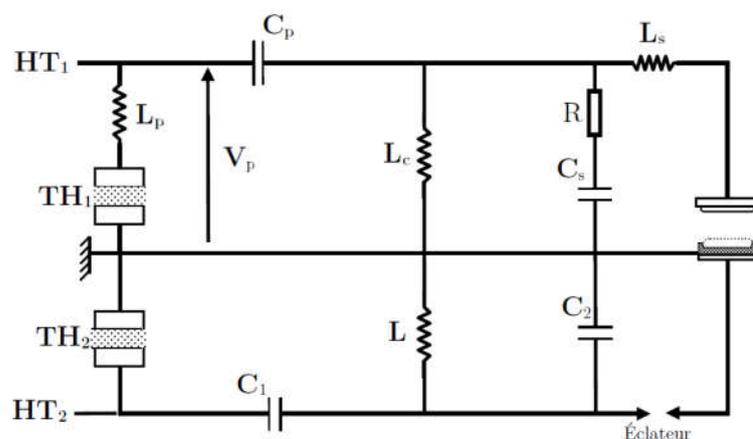


Figure 45 : Montage électrique du réacteur UV 510 [23]

Une alimentation continue contrôle la charge de C_p . Une fois sa charge maximale atteinte, l'énergie est transférée au circuit secondaire avec le déclenchement du thyatron TH_1 . Pour protéger le thyatron, une self saturable $L_p = 0.8 \mu H$ est utilisée pour limiter la montée du courant au début de l'oscillation. Lorsque le courant de saturation est atteint, l'impédance L_p devient négligeable devant L_c , ainsi toute la tension est appliquée sur L_c . Dès lors, le circuit de charge est équivalent à un circuit CLC, de capacités C_p et C_s et d'inductance L_c dans lequel la totalité de la charge de C_p est transférée à C_s . La tension maximale du banc primaire est $V_0 = C_p/C_s V_p$.

Les bornes du banc secondaire C_s sont directement reliées à la cathode. Suite au déclenchement de la pré-ionisation, la décharge se développe dans l'espace inter-électrodes et l'énergie stockée dans le banc secondaire est alors rapidement transférée au gaz. La décharge dure 60 ns. Au cours de cette période, le circuit peut être modélisé par un circuit RLC de résistance R (la résistance du gaz), de capacité C_s et d'inductance L_s (l'inductance des plaques reliant le banc secondaire aux électrodes). Dans le cas des mélanges N_2/O_2 utilisés, la résistance R du plasma diminue pendant la décharge et devient très faible devant l'impédance du circuit $Z_s = (L_s/C_s)^{1/2}$. Les valeurs sont : $L_s = 6.5 \text{ nH}$, $C_p = 23 \text{ nF}$ et $C_s = 17.44 \text{ nF}$. La perte d'énergie due à l'inductance des plaques est négligeable donc la totalité de l'énergie stockée dans le banc secondaire est déposée dans le mélange de gaz. L'énergie est donc donnée par la relation :

$$E_{\text{imp}} = \frac{1}{2} C_s V_0^2$$

Pour contrôler le dépôt d'énergie, une mesure de la charge V_0 est réalisée au niveau de la plaque de laiton, entre le banc secondaire et la cathode, par une sonde de tension (P6015 Tektronix). Il est particulièrement important de s'assurer de la bonne synchronisation de la décharge de pré-ionisation et de la décharge principale. En effet, si elle n'est pas correctement assurée, des filaments peuvent se former dans la décharge. Le plasma pourrait même passer à l'arc ce qui pourrait causer d'importants dommages sur les électrodes tels que des déformations et des cratères. Une sonde (ROSS Engineering VD 45-8) est donc installée aux bornes de la capacité C_2 délivrant l'énergie de la décharge de pré-ionisation. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un oscilloscope Lecroy (LT584, 1 GHz, 4 GS/s). La Figure 46 montre l'évolution temporelle de la tension de la décharge de pré-ionisation et de la tension aux bornes de la décharge lors d'une décharge dans un mélange N_2/O_2 à 20% d'oxygène. La tension de claquage de $V_0 = 23$ kV.

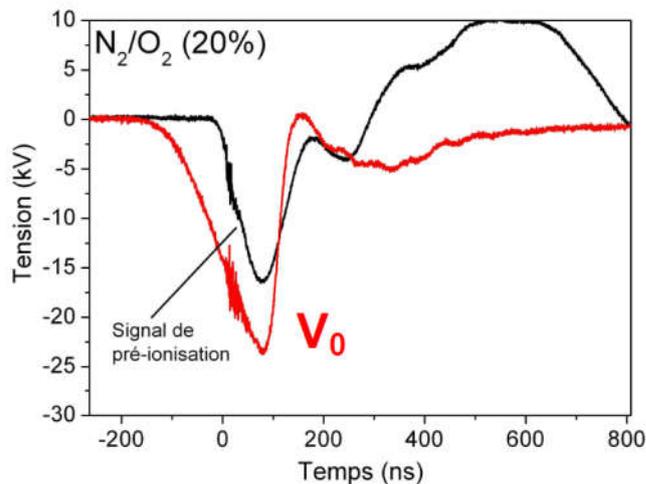


Figure 46 : Mesure de tension de la décharge UV 510 pour un mélange N_2/O_2 à 20% d'oxygène et $V_0 = 23$ kV.

Pour une tension de claquage $V_0 = 23$ kV, l'énergie déposée dans les 50 cm³ de plasma est de 4.6 J. Des mesures, réalisées précédemment, ont montré que le ratio de N_2/O_2 influe de manière négligeable sur le dépôt d'énergie et n'affecte pas l'homogénéité de la décharge.

3.1.4. Le montage

La décharge est intégrée dans un circuit de gaz qui fonctionne en boucle fermée. Le volume total du réacteur UV510 est de 9 L dont 50 cm³ correspondent à la décharge. Les décharges ont une fréquence de 1 Hz. Un compresseur de débit de 7 L s⁻¹ (à 460 mbar), permet le renouvellement du gaz dans l'espace inter-électrodes entre deux impulsions.

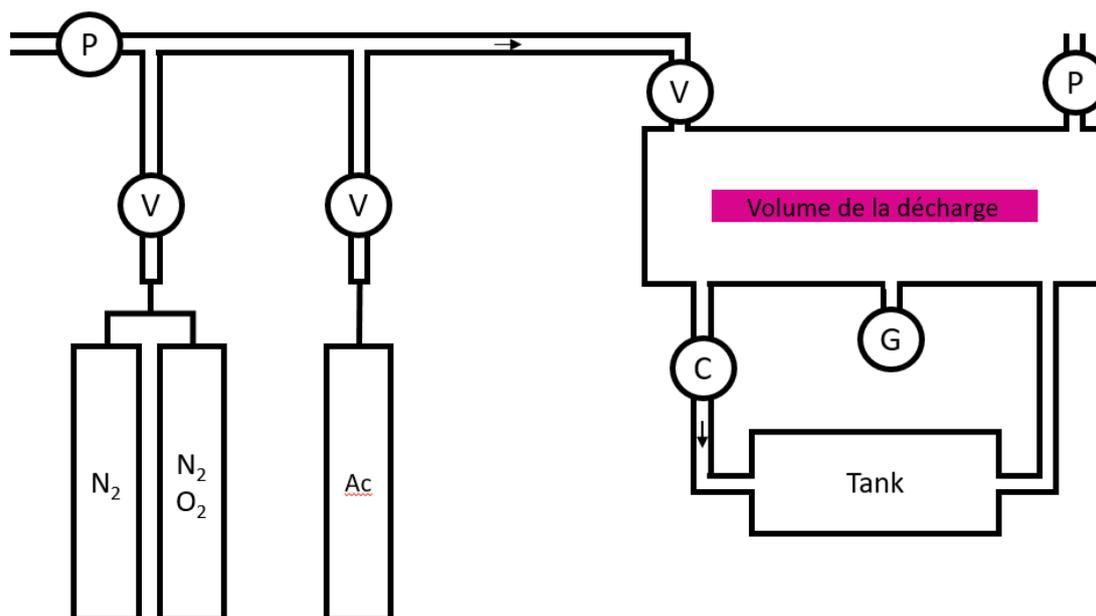


Figure 47 : Circuit de gaz du montage UV 510. V : vanne, P : pompe, Ac : acétone, C : compresseur, G : jauge de pression

Les mélanges sont obtenus à partir d'une bouteille d'azote (Alphagaz 1), d'une bouteille contenant un mélange N_2/O_2 (20%) (Alphagaz 1) et d'une bouteille de mélange Crystal Alphagaz contenant 1000 ppm d'acétone dilués dans de l'azote. Les mélanges de différentes concentrations d' O_2 et d'acétone sont réalisés en procédant à des dilutions directes dans le volume du réacteur. Ces dilutions sont ajustées en suivant la pression dans le circuit à l'aide d'une jauge de pression de type baratron dans la gamme 1 – 1000 Torr. La qualité du mélange est vérifiée grâce au spectromètre de masse FT-ICR.

3.2. Les analyseurs

3.2.1. Les spectromètres de masse FT-ICR transportables

Les performances des spectromètres de masse FT-ICR dépendent principalement de l'intensité et de l'homogénéité du champ magnétique ainsi que du volume et de la taille de la cellule de piégeage. La tendance actuelle est de construire des instruments avec des champs magnétiques toujours plus intenses (jusqu'à 21 T), et avec des cellules de plus en plus grandes (300 cm^3) afin de pouvoir accéder à des rapports m/z de plus en plus grands et des pouvoirs de résolutions très élevés. Le choix fait au Laboratoire de Chimie Physique a été d'utiliser les performances de la spectrométrie de masse FT-ICR pour l'analyse des petites molécules. Les gammes de masse étudiées par ces instruments sont comprises entre 4 et 300 u. Pour ces applications, la FT-ICR a de nombreux avantages : piège à ions dans lequel l'ionisation chimique peut être mise en oeuvre, détection large bande, haute résolution en masse. Nous allons ici présenter le couple aimant-cellule des deux FT-ICR transportables utilisés pour évaluer leurs performances.

3.2.1.1. L'aimant

Les instruments commercialisés par la société Alyxan et ceux développés au laboratoire sont basés sur des aimants permanents (structure de Halbach en NdFeB). La Figure 48 représente schématiquement un aimant avec une structure de Halbach.

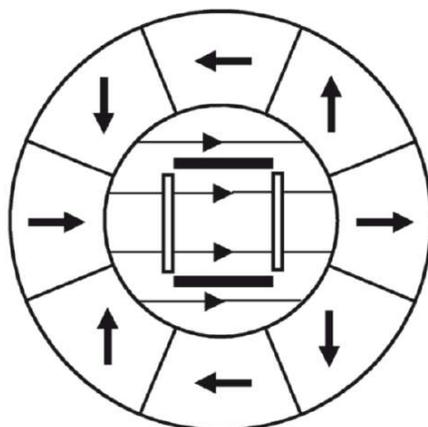


Figure 48 : Structure de Halbach représentant l'orientation du champ magnétique dans chacun des quartiers constituant l'aimant et le champ résultant au centre.

Les flèches noires représentent l'orientation de l'aimantation de chacun des segments. L'aimant se présente sous la forme d'un cylindre creux et le champ résultant au centre du cylindre est un champ magnétique transverse et homogène.

L'intensité du champ magnétique obtenu dépend du diamètre interne de l'aimant. Il est théoriquement possible de diminuer ce dernier, pour maximiser le champ jusqu'à des valeurs supérieures à 2 Tesla. Cependant, pour atteindre ces valeurs, la taille disponible pour la cellule deviendrait trop petite et ne permettrait pas un bon fonctionnement. Sur la Figure 48, la cellule est représentée par 4 plaques. Les deux parties blanches correspondent aux plaques de piégeage. La distance entre ces deux plaques d joue un rôle important sur les performances de l'appareil. Ce type d'aimant, pèse une cinquantaine de kilos et ne nécessite aucun système additionnel. Les spectromètres micra, Aquarem et BTrap sont tous des instruments compacts et transportables.

3.2.1.2. La cellule ICR

La cellule ICR est placée dans une enceinte maintenue sous vide par un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à membrane et d'une pompe turbomoléculaire de 70 L s^{-1} . Ce système permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-9} mbar. La cellule doit être placée dans la partie homogène du champ magnétique.

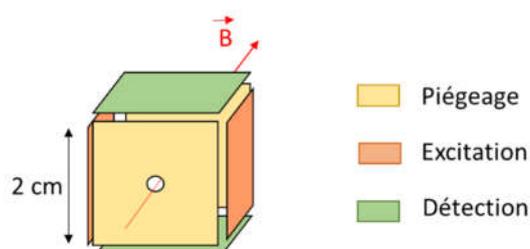


Figure 49 : Schéma de la cellule de micra

La première cellule, celle de MICRA (Mobile ICR Analyzer)[66], est cubique simple de 2 cm de côté (Figure 49). Cette cellule est équipée d'un filament de tungstène qui permet de réaliser l'ionisation par impact électronique. Une limite de cette cellule tient à la linéarité de l'excitation. En effet, les ions, lorsqu'ils sont à proximité des plaques de piégeage et d'excitation, sont soumis à un champ d'excitation moins intense ce qui conduit à un élargissement du paquet d'ions après excitation. Pour réduire ce problème, une nouvelle cellule a été développée et installée sur Aquarem. L'objectif recherché est de linéariser le potentiel d'excitation pour améliorer l'homogénéité du champ électrique.

Cette seconde cellule est constituée d'une série de trois cubes installés perpendiculairement à l'axe du champ magnétique. Cette architecture ouverte peut permettre l'utilisation de diagnostics optiques. Cet ensemble peut fonctionner avec deux modes différents. Le premier mode est appelé mode « commut », pour commutation. Dans ce mode, les différentes plaques servent successivement à l'excitation puis la détection. Lors de la phase d'excitation le potentiel est appliqué sur les plaques inférieures et supérieures des trois cubes (Figure 50 b). Cela permet de rendre ce potentiel plus linéaire dans le cube central où se situent les ions et donc théoriquement d'améliorer l'excitation de ces derniers. Lors de la détection, les plaques commutent. Les deux plaques du cube central permettent alors la détection et les autres plaques sont mises à la masse (Figure 50 c). Le second mode, mode « micra » utilise les deux cubes extérieurs comme des équivalents de plaques d'excitation (Figure 50 a). Ce mode permet donc de réaliser l'équivalent d'une cellule cubique simple comme celle de « micra ».

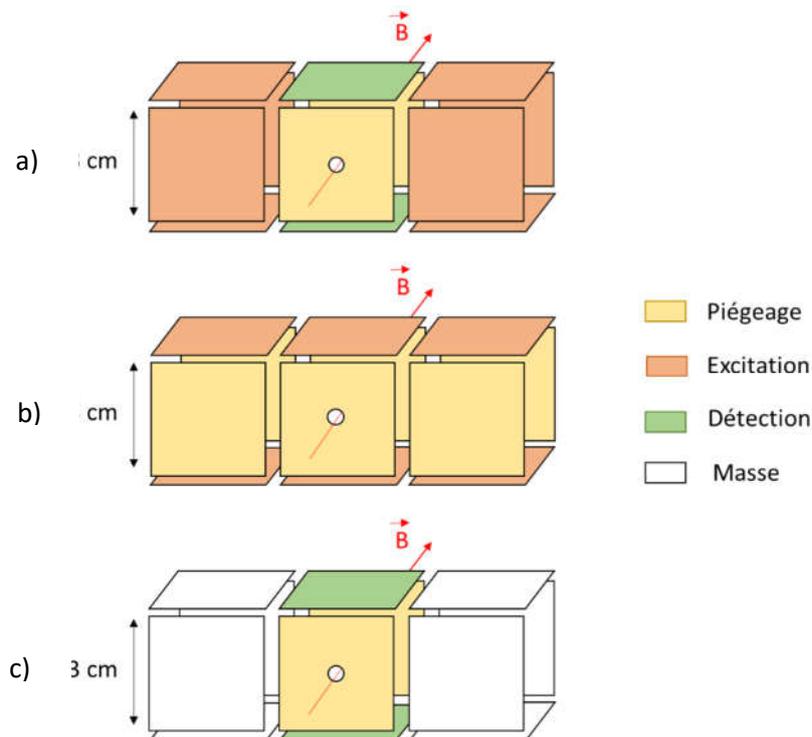


Figure 50 : Schéma de la cellule d'Aquarem. a) Mode micra, b) Mode commut excitation, c) Mode commut détection

Bien que le mode « commut » de la cellule d'Aquarem permette d'appliquer un potentiel d'excitation plus linéaire, lorsque les ions dans la cellule se retrouvent à proximité du centre des

plaques de piégeages, le champ d'excitation perçu n'est plus homogène. La cellule du BTrap 6 apporte une nouvelle modification pour pallier ce problème. La plaque de piégeage est découpée en cinq barreaux sur lesquelles le potentiel d'excitation appliqué varie linéairement. Pour un potentiel d'excitation de 1 V, le potentiel de la plaque centrale est nul, celui des deux plaques suivantes de 0.33 V et celui des plaques à proximité des plaques d'excitations de 0,67 V. Les huit plaques des cubes extérieures sont maintenues à la masse. Cette nouvelle approche doit permettre d'améliorer l'homogénéité du champ électrique vu par les ions.

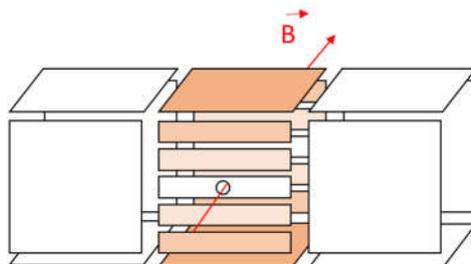


Figure 51 : Schéma de la cellule du BTrap 6 en phase d'excitation

3.2.1.3. Couplage avec l'ionisation chimique

Pour l'analyse de traces, les paramètres critiques sont la sensibilité et le potentiel d'identification c'est-à-dire la précision en masse des mesures. En FT-ICR, le piège peut contenir au maximum un million d'ions. Pour qu'une espèce soit détectée, un minimum d'une centaine d'ions est nécessaire. Ainsi, la gamme dynamique est de 10^4 [67]. En utilisant l'ionisation par impact électronique, la totalité des gaz de la matrice étant ionisés, la limite de détection est de 100 ppm. L'ionisation chimique, méthode sélective permettant de ne pas ioniser la matrice de gaz, permet d'atteindre des limites de détection beaucoup plus faibles, descendant jusqu'à la centaine de ppb. Avec cette méthode la compétition entre réaction et perte par collision est responsable de la limite de détection. Le nombre de collisions est directement relié à la quantité de gaz introduit dans la cellule, c'est-à-dire au facteur Pxt , où P est la pression et t le temps d'introduction du gaz. Pour améliorer la sensibilité, il est nécessaire de limiter les pertes par collision (par exemple en réduisant le piégeage lors de l'introduction du gaz à analyser, le volume disponible pour les ions augmente, réduisant les collisions).

3.2.2. Caractérisation des deux modes d'Aquarem

Pour l'analyse des sous-produits créés par la dégradation de l'acétone, nous avons choisi d'utiliser le FT-ICR transportable. La cellule d'Aquarem proposant deux modes différents de fonctionnement, nous allons donc caractériser chacun de ces modes afin de sélectionner celui présentant les meilleures caractéristiques pour l'identification des sous-produits à l'état de trace.

3.2.2.1. Position de l'aimant dans la cellule.

La position de l'aimant n'est pas fixe autour de son axe. Dans un premier temps, nous avons donc fait varier la valeur de l'angle de rotation entre l'axe du champ magnétique et celui de la cellule

de détection pour vérifier le bon alignement. Dans le cas où il ne l'était pas totalement, trouver la position la plus correcte.

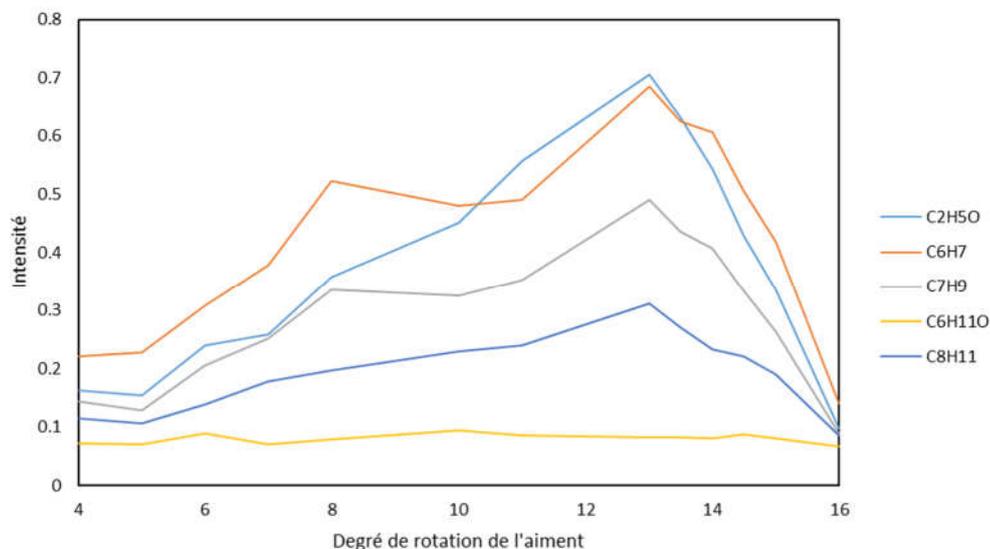


Figure 52 : Signal détecté en fonction de l'angle de rotation de l'aimant autour de son axe.

L'intensité du signal présenté sur la Figure 52 n'est pas constante avec l'angle de rotation de l'aimant autour de son axe. La rotation de l'angle de l'aimant permet d'aligner le « faisceau d'électrons », le champ magnétique et la cellule pour maximiser le nombre d'électrons introduit dans cette dernière. L'intensité du signal dépend directement de la quantité d'ions formés de chaque espèce. Le signal est donc maximisé lorsque la quantité d'électrons disponibles dans la cellule est maximisée. Ainsi, la position de travail retenue est celle avec un angle de rotation de 13°.

3.2.2.2. Résolution

La détermination de la masse des ions est réalisée en mesurant le courant image qui est le reflet du mouvement de rotation cyclotron des ions. La résolution de l'instrument est liée, d'une part, à l'homogénéité du champ magnétique qui conditionne la précision expérimentale sur la détermination des fréquences, et, d'autre part, à l'intensité du champ magnétique et aux conditions des mesures qui conditionne la capacité à distinguer des composés de fréquences voisines. L'incertitude sur la mesure de la fréquence du courant d'ions étant fixe, le pouvoir de résolution augmente avec la fréquence des ions, le pouvoir de résolution est donc plus important pour les petites masses.

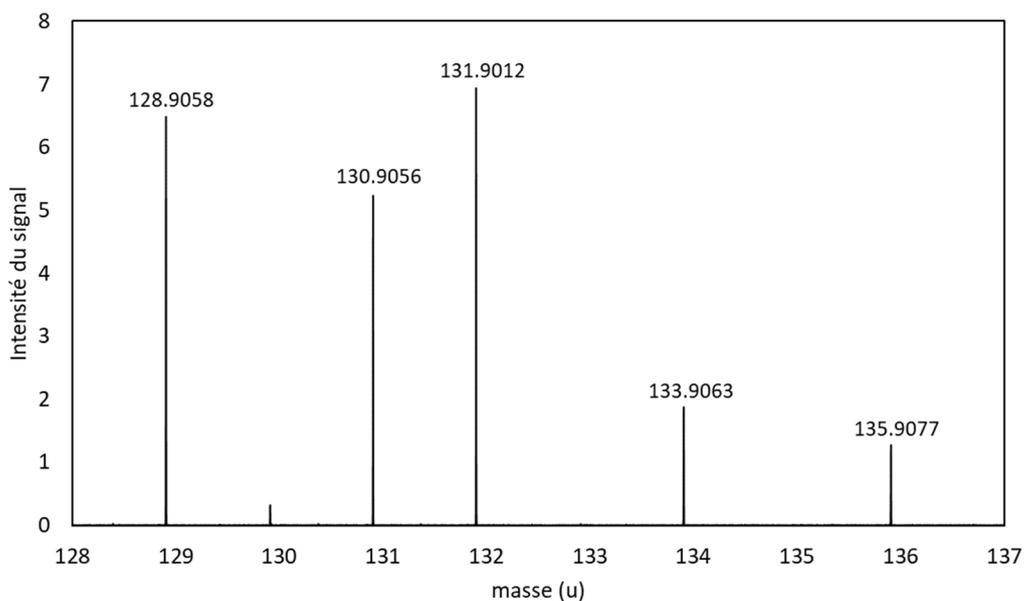


Figure 53 : Spectre du xénon en mode « commut »

Le pouvoir de résolution a été testé avec le xénon dont les 7 isotopes majoritaires ont pour m/z : 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136. Les ions sont obtenus par impact électronique à 70 eV sur une impulsion de gaz pur. Le calcul de la résolution est réalisé en utilisant une fenêtre de Hann ($R=\Delta m/m$, où Δm est la largeur à mi-hauteur du pic) sur le pic le plus intense m/z 131.

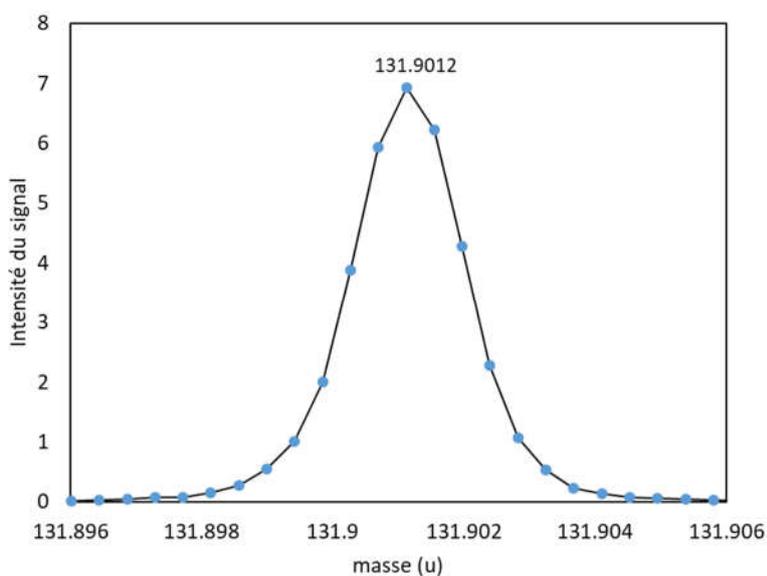


Figure 54 : pic du ^{132}Xe obtenu en mode commut. Le temps de traitement FFT est de 1sec.

$$R_{\text{exp_commut}} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{131.9012}{0.0020} \approx 65000$$

Pour le mode « micra », la résolution n'est que $R_{\text{exp_micra}} \approx 26000$. La résolution théorique maximale d'un FT-ICR équipé d'un aimant de 1.2 T est $R_{\text{exp_micra}} \approx 70\,000$ pour une fenêtre de traitement FFT d'une seconde et pour ce rapport m/z [68]. La résolution du mode « commut »

est donc relativement proche de la résolution théorique attestant que l'intensité du champ magnétique et son homogénéité ainsi et que la position de la cellule sont correctes. La résolution du mode « micra » est plus faible, ce qui peut être le signe d'une désorganisation du paquet d'ions lors de l'excitation.

En plus de la résolution, la précision de la mesure a été explorée. Le Tableau 1 présente les écarts de masses mesurées pour les isotopes principaux du xénon en mode « micra » et « commut ». La précision maximale en masse est de 23 ppm pour « commut » et de 45 ppm par « micra ». Ainsi, la précision et la résolution en masse des deux modes permettent de les utiliser pour l'identification des produits de dégradation de l'acétone.

Isotope	Masse réelle	Mode « commut »		Mode « micra »	
		Masse mesurée	Δm	Masse mesurée	Δm
^{129}Xe	128.9047	128.9058	0.0011	128.9041	0.0006
^{131}Xe	130.9050	130.9056	0.0005	130.9021	-0.0029
^{132}Xe	131.9041	131.9012	-0.003	131.8983	-0.0059
^{134}Xe	133.9053	133.9063	0.0009	133.905	-0.0004
^{136}Xe	135.9072	135.9077	0.0005	135.9101	0.0029

Tableau 1 : Masse mesurée et écart de masse pour les 5 isotopes majoritaires du Xenon.

3.2.2.3. Choix et comparaison des méthodes d'excitation

La suite du travail est réalisée en utilisant une bouteille de gaz étalon contenant quatre espèces différentes : butène, benzène, toluène et xylène à la concentration de 10 ppm. Le but ici est d'optimiser les paramètres de l'excitation des ions dans le but de réduire autant que possible la limite de détection. Pour ce faire, les deux modes d'excitation que sont le swift et le chirp sont comparés. Ces deux modes sont utilisés avec chacun des modes de fonctionnement de la cellule, c'est-à-dire « commut » et « micra ».

Mode « commut » :

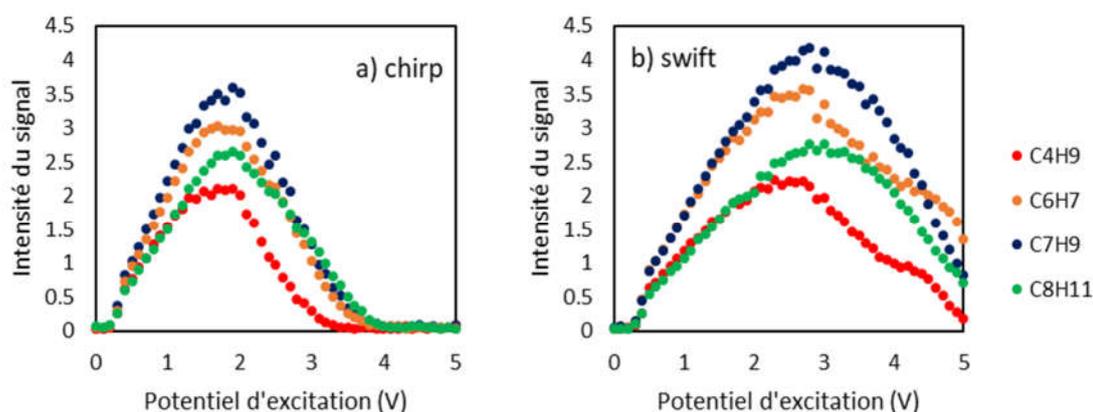


Figure 55 : Comparaison des profils d'excitation en mode « commut ». Excitations de durée 0.5 ms, a) de type chirp et b) de type swift.

Sur la Figure 55, la nature du buffer d'excitation influe sur le signal obtenu. Le buffer d'excitation de type swift, le plus adapté à l'excitation large bande, permet d'obtenir une intensité de détection plus importante des ions. Cependant, le signal de chacune des espèces n'atteint pas

son maximum pour la même valeur de potentiel. Inversement, l'excitation est plus uniforme avec le buffer de type chirp, avec le maximum de signal atteint pour la même valeur de potentiel pour toutes les espèces. Ce comportement n'est pas le comportement théoriquement attendu.

Comme vu précédemment, la gamme dynamique de l'appareil est limitée. Dans le cas du suivi de la dégradation d'une molécule, celle-ci est présente en grande concentration et représente une importante part des ions présents dans la cellule. Les sous-produits seront donc très minoritaires au début de la réaction, il est donc nécessaire de favoriser l'intensité du signal pour réussir à les détecter. Dans ce but, une excitation de type swift est choisie pour le mode « commut ».

Le second paramètre caractérisant l'excitation est sa durée. En effet, théoriquement, plus celle-ci est longue, plus les ions occupent de grandes orbites, ce qui augmente le signal. Toutefois, la durée de l'excitation n'est pas infinie car elle entraîne à terme un risque d'éjection des ions à analyser.

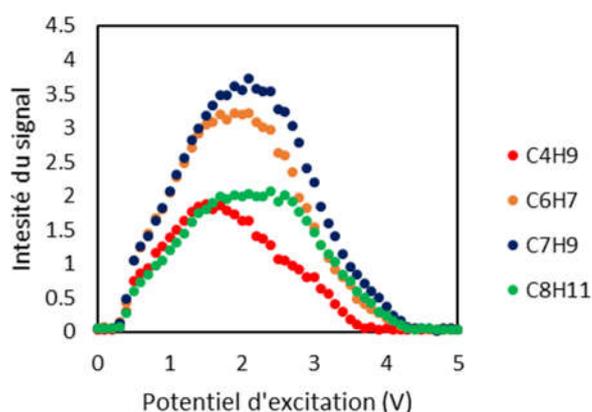


Figure 56 : Profil d'excitation en mode « commut », avec une excitation de type swift, d'une durée de 1 ms

Comme le montre la Figure 56, bien que l'excitation soit plus longue, l'intensité du signal ne s'est pas améliorée par rapport à une excitation de 0.5 ms (Figure 55 b). L'excitation plus longue a bien eu pour effet d'augmenter le rayon des ions mais ceux-ci se retrouvent alors à proximité des bords de la cellule et peuvent se neutraliser à leur contact. Pour cette méthode, le buffer d'excitation retenu est donc du type swift et la durée d'une excitation de 0.5 ms.

Mode « micra »

Les mêmes expériences sont réalisées sur le mode « micra ». Dans ce mode de fonctionnement, les résultats observés diffèrent des précédents. En effet, comme le montre la Figure 57, le buffer de type chirp permet une meilleure excitation des ions avec un signal plus important. Cependant, ce signal reste très inférieur à celui observé avec le mode « commut ». Une explication possible de cette différence peut être que l'excitation en mode commut est répartie sur les trois électrodes (Figure 50 b). Elle est donc plus homogène ce qui donne un effet de linéarité du point de vue des ions. L'augmentation de la durée de ce buffer ne permet pas de retrouver les signaux obtenus avec le mode « commut ».

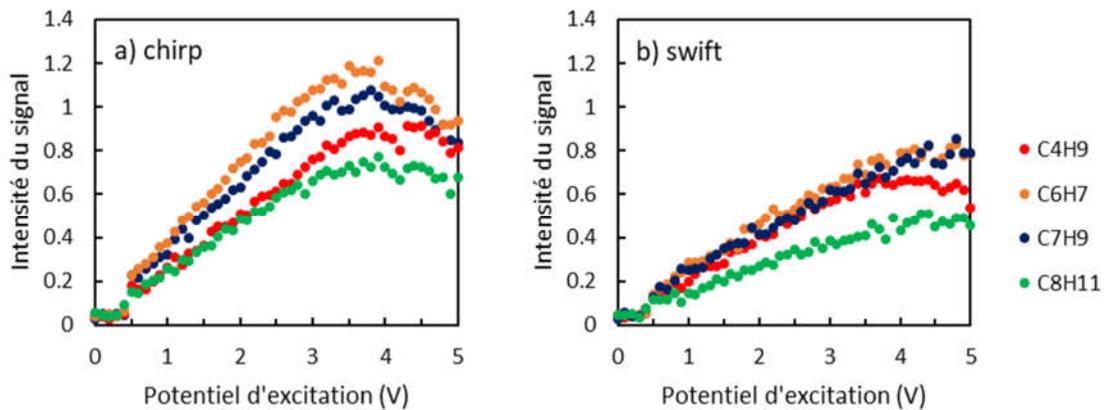


Figure 57 : profils d'excitation en mode « micra ». Excitation de durée 0.5 ms, a) de type chirp et b) de type swift.

Pour la suite de l'étude de la dégradation des COV, la méthode de fonctionnement retenue sera donc le mode « commut » avec un buffer d'excitation de type swift d'une durée de 0.5 ms.

3.2.2.4. Calibration et limite de détection

La mesure de l'appareil est testée pour différentes concentrations de gaz étalons pour s'assurer qu'elle est bien linéaire. Les dilutions sont réalisées par l'utilisation d'un mélangeur de gaz, gazmix de la société Alytech.

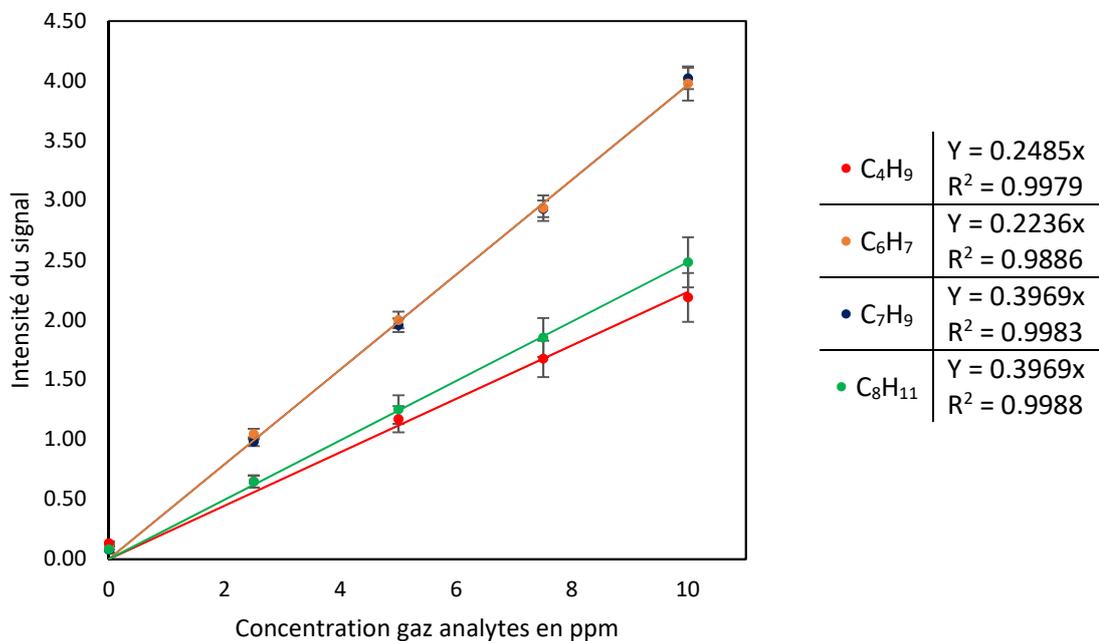


Figure 58 : Courbes de calibration pour le butène, le benzène, le toluène et le xylène.

La limite de détection de l'appareil pour une détection dépend de la gamme dynamique de l'appareil et de la compétition réaction/perte par collision. Cependant, le bruit de fond de l'appareil, dû aux fluctuations aléatoires, peut être diminué en accumulant le signal brut de plusieurs spectres avant le traitement par transformée de Fourier. Le bruit étant aléatoire, lors de

l'accumulation le rapport signal sur bruit va augmenter, dans la limite où la mesure de la fréquence cyclotron des ions est bien reproductible d'une mesure à une autre. Ainsi, en accumulant les spectres, nous obtenons une limite de détection théorique plus basse. Le Tableau 2 suivant les présente pour les gaz de la bouteille étalon.

Limite de détection (ppm)				
Accumulation	Butène	Benzene	Toluene	Xylene
1	1.42	1.24	0.94	1.07
10	1.02	0.80	0.31	0.35
25	0.93	0.68	0.25	0.39
50	0.86	0.64	0.20	0.28

Tableau 2 : limite de détection mode "commut"

3.2.3. Le chromatographe phase gazeuse couplé avec un détecteur à ionisation à flamme (GC-FID)

Pour valider et compléter notre étude, nous utilisons un chromatographe phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation à flamme. L'appareil utilisé est un GC-FID 7890A du fabricant Agilent Technologies. Cet appareil est équipé de deux colonnes différentes :

- Colonne Varian CP Porabond d'une longueur de 25m, d'un diamètre de 0.25 mm et d'épaisseur de film de 3 μm . Cette colonne est adaptée à l'analyse des hydrocarbures.
- Colonne Varian Al_2O_3 d'une longueur de 50 m et d'un diamètre de 0.32 mm. Cette colonne est utilisée pour le suivi des espèces oxygénées.

Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium. La température du four est réglée à 300K pour l'intégralité des expériences réalisées au cours de ce travail.

Pour l'analyse, un prélèvement est réalisé avec une seringue à gaz hamilton à travers un septum installé sur le circuit de gaz. Chaque prélèvement est d'un volume de 1 cm^3 et est réalisée deux fois afin d'être analysé sur les deux colonnes du GC. Différentes calibrations ont été réalisées entre autre pour l'acétone, le méthane, l'éthane, et certaines espèces nitrées qui seront détaillées dans le chapitre suivant.

3.3. Le couplage expérimental

3.3.1. Résolution des problèmes de couplage et limite du FT-ICR Aquarem

Le couplage du FT-ICR transportable Aquarem au circuit de gaz de l'UV510 a présenté d'importantes difficultés qui sont présentées rapidement ici. En raison de l'encombrement, le FT-ICR est écarté de la décharge. Dans un premier temps, le couplage était réalisé par la connexion d'un tuyau d'un mètre de long connecté directement sur le circuit de gaz de l'UV510, la pompe

d'échantillonnage du FT-ICR possédant un débit assez important pour évacuer le volume de gaz contenu dans le tuyau durant l'intervalle entre deux décharges, soit une seconde.

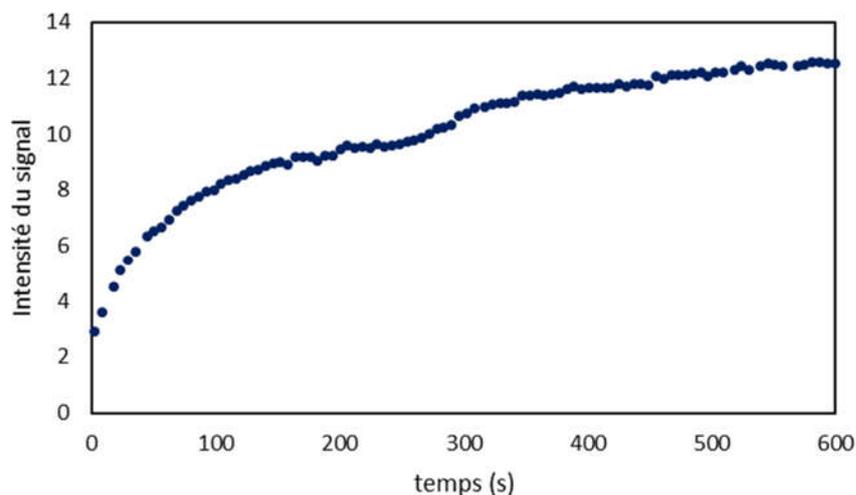


Figure 59 : Signal d'acétone détecté par le FT-ICR Aquarem pour une concentration d'acétone de 500 ppm.

Comme le présente la Figure 59, le temps de réponse de l'appareil est particulièrement long. Après un temps de plusieurs minutes d'écoute, le signal correspondant à l'acétone n'est toujours pas stabilisé. Cela signifie que la concentration réelle dans l'appareil évolue toujours. Dès lors, deux questions se sont posées. Soit le système de prélèvement ne permet pas un mélange efficace du gaz, soit l'acétone s'adsorbe sur des surfaces de l'appareil. Après plusieurs tests de chauffage de la cellule et des voies d'échantillonnage, des tuyaux de prélèvement et de la pièce, nous n'avons pas observé de changement notable dans ce temps de réponse. Nous avons alors décidé de monter une boucle d'échantillonnage rapide suivant le schéma de la Figure 60. Pour ce faire, nous avons utilisé une pompe à membrane (KNF N86KT18) d'un débit de $5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ soit $80\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Cela permet de renouveler la totalité du gaz dans les tuyaux de prélèvement, dont le volume est de 40 cm^3 , entre deux décharges. Le temps de montée observé a alors été ramené à moins de 3 secondes. Pour obtenir un signal stable.

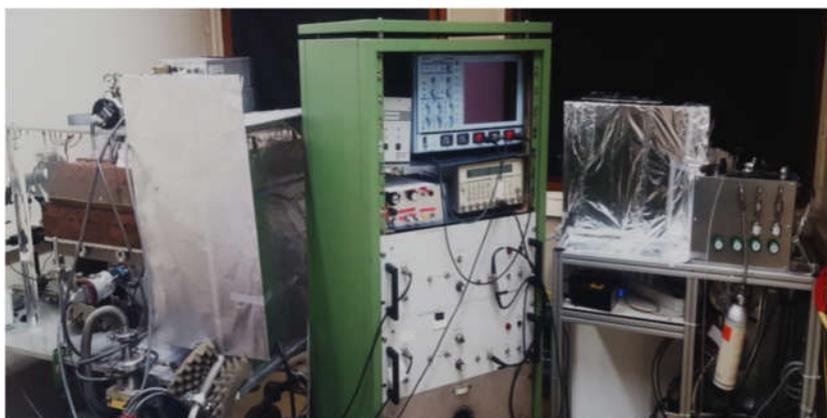
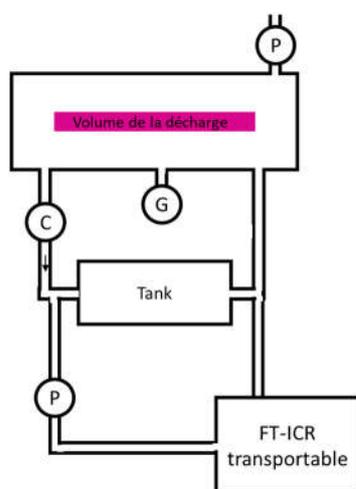


Figure 60 : Photo et schéma du couplage UV 510 - FTICR transportable

Nous avons ensuite réalisé des tests de décharges. La décharge plasma crée d'importantes interférences électromagnétiques. C'est notamment le cas de l'éclateur déclenchant la décharge

de pré-ionisation. De plus, comme le montre la photo de la Figure 60, les appareils sont très proches les uns des autres. Ces perturbations interfèrent avec le système de détection d'Aquarem bruyant alors complètement le signal. Nous avons donc dû installer une série d'écrans métalliques afin de protéger le FT-ICR des perturbations ce qui a réduit fortement le bruit électromagnétique réduisant son effet à quelques dizaines de sauts du signal par heure (Figure 61).

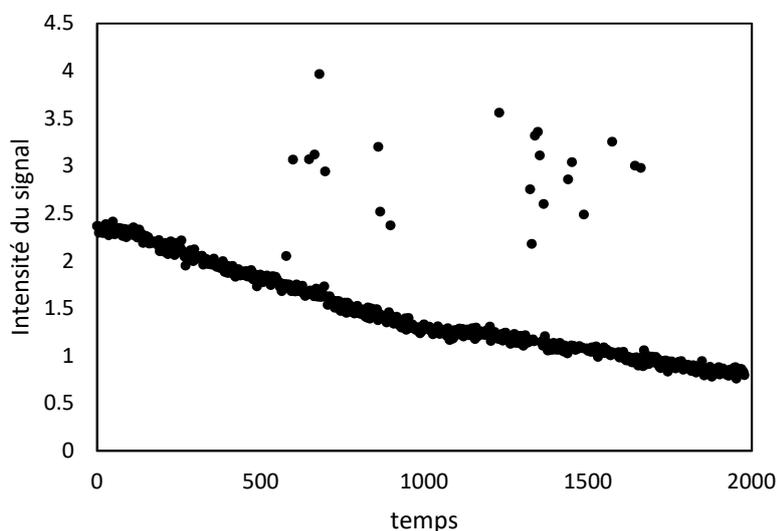


Figure 61 : Suivi de la concentration de l'acétone au cours des décharges.

L'obtention et l'analyse des premiers spectres présente le dernier des problèmes. L'acétone restant en forte concentration après les premières décharges, son signal est un des seul perçu. En observant le spectre de masse obtenu, nous voyons que l'acétone ($m/z = 59.058$) décroît avec le nombre de décharges passant de 2.5 à 0.7. Cependant, cette décroissance ne s'accompagne pas de l'augmentation d'autres pics parmi les sous-produits.

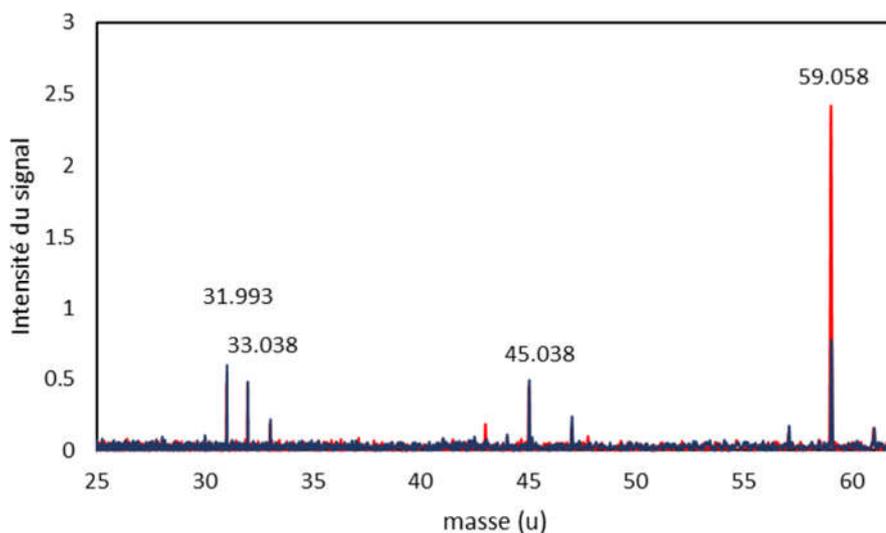


Figure 62 : Spectre de masse avec H_3O^+ comme précurseur, en rouge après 100 décharges, en bleu après 700 décharges.

Au vu de ces résultats, le FT-ICR aquarem semble ne pas être assez sensible pour exploiter les traces des autres espèces. Il est aussi possible que la forte concentration d'ions acétone dans la

cellule perturbe le mouvement des autres espèces détruisant alors le signal. Nous avons donc pour la suite utilisé le FT-ICR Btrap 6 dont l'aimant plus puissant permet de détecter les sous-produits très minoritaires.

3.3.2. Calibration du BTrap 6 et Validation de la méthode

Pour la suite, nous avons utilisé le FT-ICR transportable B Trap6 de la société Alxyan. Nous utilisons toujours l'ionisation chimique avec la réaction de transfert du proton à partir de l'ion H_3O^+ . L'objectif est de suivre et quantifier en temps réel l'acétone au cours de sa dégradation par plasma. Nous commençons donc par réaliser une courbe de calibration sur l'acétone. Nous utilisons un mélangeur de gaz contrôlé (GasMix, Alytech, Juvisy sur Orges) pour réaliser des dilutions. Le mélange est effectué à partir d'une bouteille calibrée de 500 ppm d'acétone diluée dans l'azote et d'une bouteille d'alpha gaz N_2 .

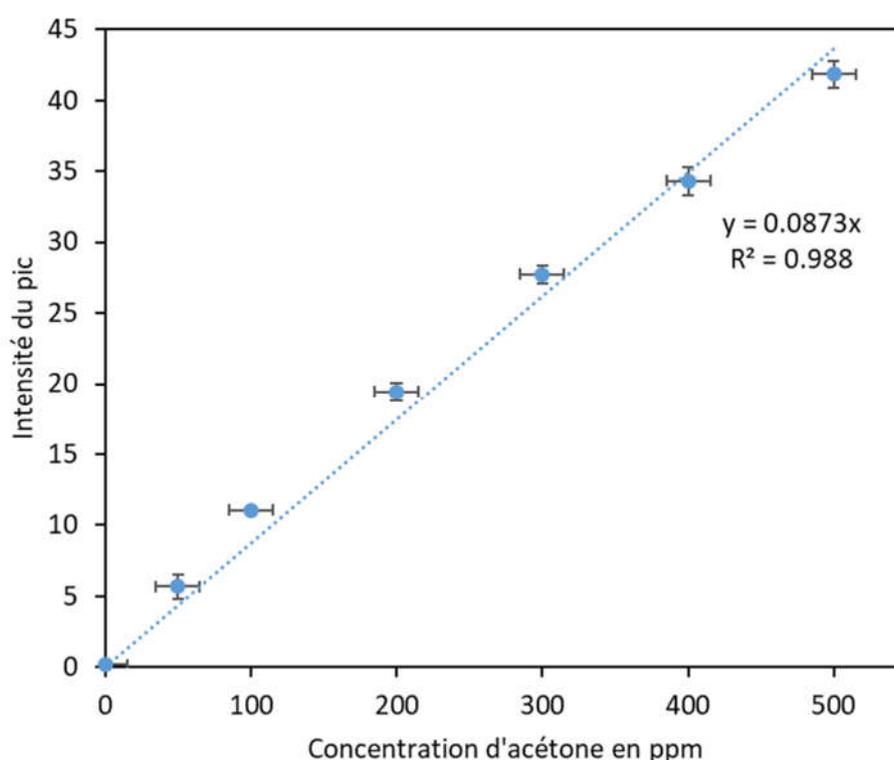


Figure 63 : Courbe de calibration de l'acétone réalisée avec le gazmix.

Pour valider notre méthode, nous réalisons une série de décharges plasma dans un mélange d'azote contenant 500 ppm d'acétone. Le Btrap 6 suit en temps réel l'évolution de la concentration de l'acétone. Par intervalles réguliers nous stoppons les décharges et effectuons un prélèvement par seringue et une analyse avec le GC-FID. La quantification de l'acétone obtenue par le Btrap 6 est réalisée en utilisant la courbe de calibration réalisée précédemment et le calcul de quantification présenté dans le chapitre 1.

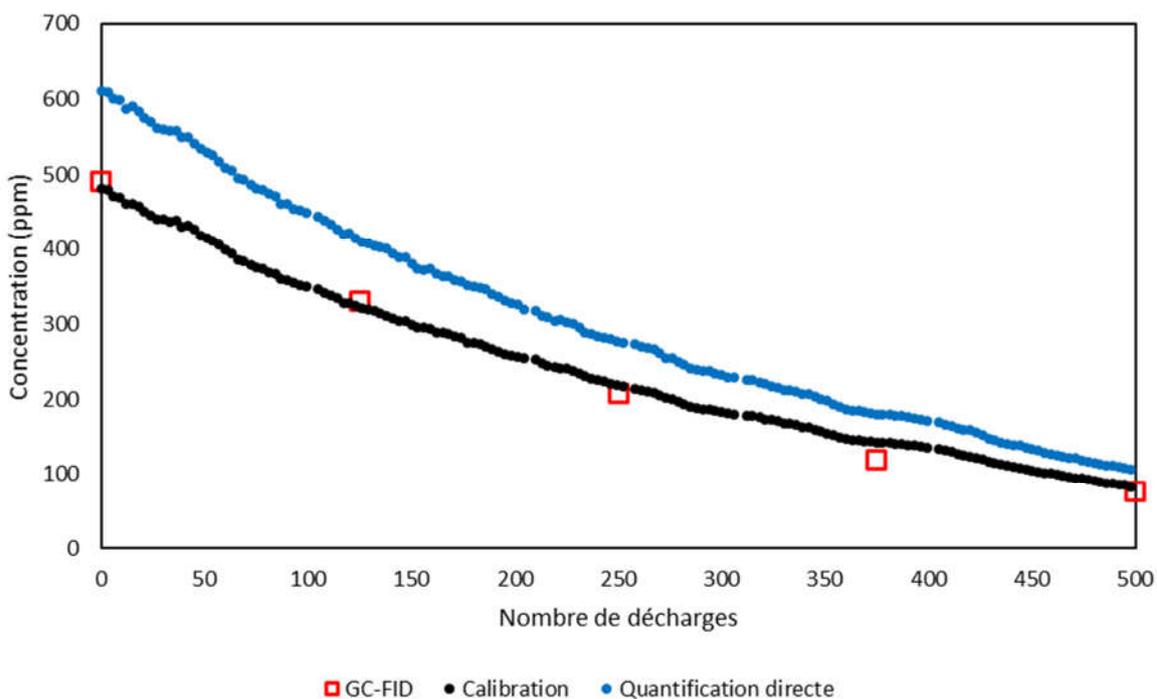


Figure 64 : Suivi de la dégradation de 500 ppm d'acétone en fonction du nombre de décharges plasma.

La Figure 64 présente la comparaison des quantifications obtenues par le Btrap 6 et par le GC-FID. La quantification obtenue par l'utilisation de la courbe de calibration permet d'obtenir des résultats cohérents avec ceux du GC. La quantification absolue, obtenue par le calcul des abondances relatives des ions, est supérieure de 20% à celles obtenues par le GC et par le calcul via la courbe de calibration. Cette différence peut s'expliquer par la perte des ions H_3O^+ dans la cellule. Leur masse étant faible, les potentiels de piégeages peuvent ne pas être suffisant pour les conserver efficacement dans le piège lors des collisions. Cependant, cet écart reste limité et nous permet d'obtenir un ordre de grandeur correct. Nous pouvons voir que la réponse n'est pas décalée en temps, ce qui nous confirme l'efficacité de la boucle de prélèvement rapide. Ces tests ont été réalisés avec certains sous-produits et confirment les observations obtenues avec l'acétone.

La méthode de suivi en temps réel est donc adaptée au suivi en temps réel de la dégradation de l'acétone et est donc utilisée pour l'analyse des sous-produits formés et leur quantification. Toutefois, la quantification absolue calculée présente un écart de 20% sur l'acétone quantifiée par la calibration.

3.4. Modélisation cinétique

3.4.1. Modélisation de la décharge homogène photo-déclenchée

Grâce à l'homogénéité spatiale de la décharge créée dans le réacteur UV-510, le plasma peut être modélisé par un modèle 0D. Ce modèle auto-cohérent couple l'équation de Boltzmann pour les électrons, les équations de bilan des espèces issues du schéma réactionnel supposé et les équations du circuit électrique données par les lois de Kirchhoff. Il permet de décrire en détail la décharge et la post-décharge. Beaucoup de coefficients de réaction dépendent de la température.

L'évolution de celle-ci doit être prise en compte et est calculée à l'aide de l'équation de conservation de l'énergie. L'équation de Boltzmann est résolue en utilisant des algorithmes développés par P. Ségur et M. C. Bordage [69]. Les détails sur les configuration du code et la procédure numérique sont donnés par Brunet et al [70]. Pour appliquer ce modèle, on pose deux hypothèses fondamentales :

- La décharge est homogène, il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte les variations spatiales des grandeurs physiques.
- Le temps de relaxation de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) est très court comparé au temps caractéristique du plasma et l'état d'équilibre est atteint sur une distance négligeable devant celle du plasma. C'est l'approximation du champ local. Cette hypothèse est vérifiée dans les plasmas avec d'importantes densités d'électrons (haute pression) [71]

La structure du modèle est représentée par la Figure 65. Les principaux paramètres d'entrée sont les caractéristiques du circuit électrique, les sections efficaces des processus électroniques pris en compte dans le terme de collisions de l'équation de Boltzmann, et le schéma réactionnel supposé avec les coefficients de réactions et leurs dépendances en fonction de la température.

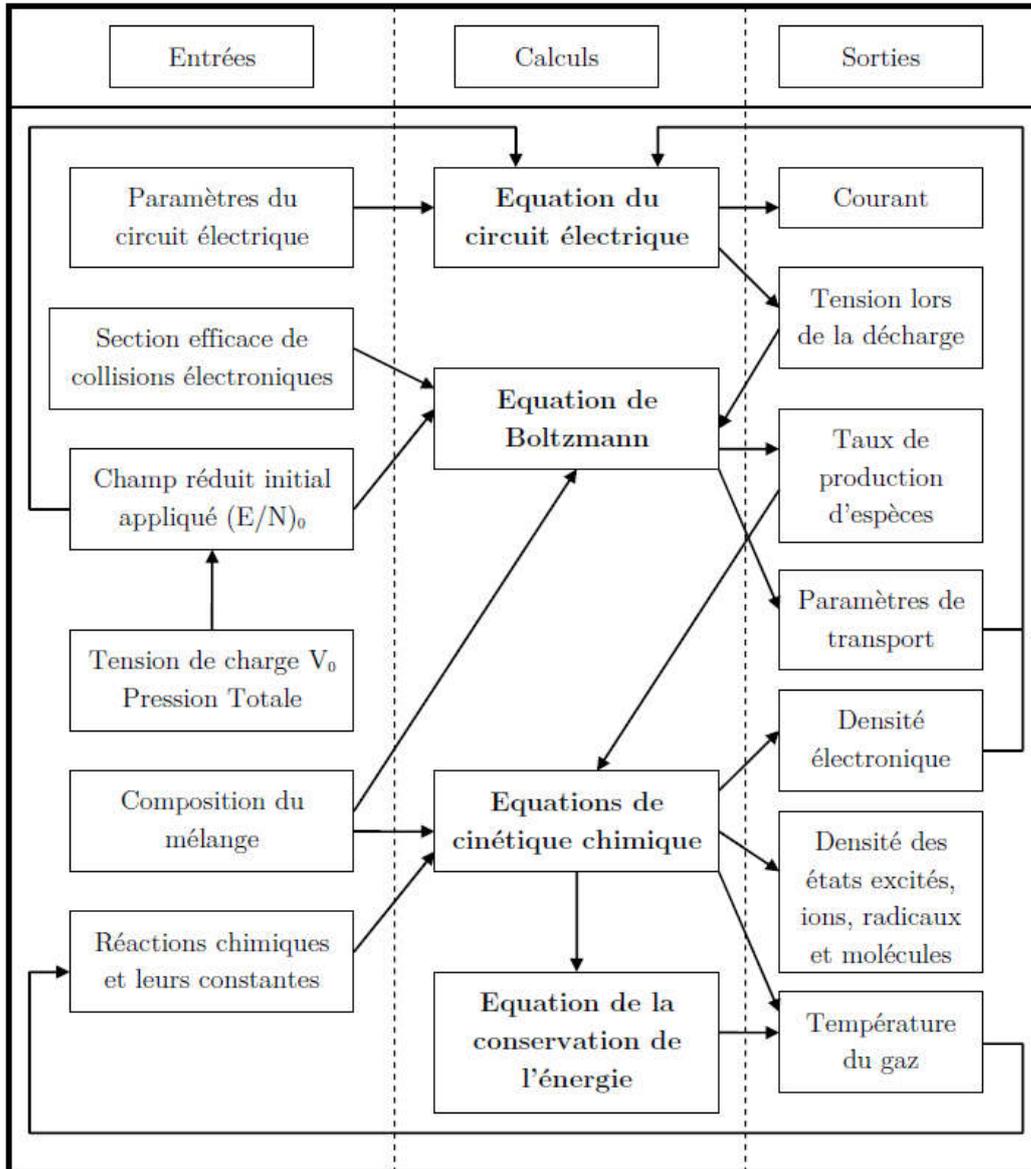


Figure 65 : Structure du code du modèle auto-cohérent

La tension aux bornes des électrodes V_0 au moment de la pré-ionisation du gaz et la pression totale définissent le champ électrique réduit initial, entrée pour la résolution de l'équation de Boltzmann :

$$\left(\frac{E}{N}\right)_0 = \frac{V_0}{N_{gaz}d}$$

où N_{gaz} est la densité du gaz et d la distance entre les deux électrodes.

La pré-ionisation est représentée par une densité initiale d'électrons-germes (10^{12} m^{-3}), d'états excités de l'azote (10^{14} m^{-3}). En ce qui concerne les processus électroniques, les états métastables de l'azote ont été regroupés en états effectifs qui ont été prédéfinis et discutés par M. Rozoy [27] comme présenté dans le chapitre 1. Ce schéma a été utilisé et validé dans de nombreuses études antérieures à cette thèse [63],[61],[72].

Les processus de transfert d'énergie vibration-vibration et vibration-translation de l'azote moléculaire sont pris en compte pour les huit premiers niveaux de vibration. Ces processus jouent un rôle important sur l'échauffement du mélange de gaz. Les coefficients utilisés sont ceux publiés pour Loureiro et Ferreira [73]. Les coefficients utilisés pour les processus entre particules lourdes (neutres et ions) proviennent en grande partie de bases de données [74],[75],[76] ou de revues critiques de diverses compilations [28],[77],[78].

Enfin, pour fonctionner, il est nécessaire de connaître les sections efficaces de l'acétone pour divers processus. Les valeurs utilisées seront présentées lors de l'étude cinétique. Enfin, il est nécessaire de prendre en compte les espèces mettant en jeu l'acétone (CH_3COCH_3), les oxydes de carbone (CO_x), les radicaux alkyles ($\bullet\text{C}_x\text{H}_y$), radicaux acétyle ($\bullet\text{C}_x\text{H}_y\text{CO}$), les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{HO}_x$), les hydrocarbures (C_xH_y), les nitriles ($\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$), les aldéhydes et les cétones ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$).

En sortie de calcul, les résultats donnent les évolutions temporelles des espèces, incluses dans la cinétique, de la température du gaz et des paramètres plasmas tels que la densité électronique, la fonction de distribution en énergie des électrons, la vitesse de dérives des électrons.

3.4.2. Modélisation de l'accumulation de décharges en circuit fermé pour le réacteur UV 510.

Le réacteur UV 510 fonctionne en circuit fermé de gaz. La figure 66 présente un exemple de résultat de mesure de la concentration du cyanure d'hydrogène HCN dans le volume total du réacteur en fonction du nombre de décharges effectuées dans le mélange initiale $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ à 500 ppm d'acétone et obtenu par PTR.

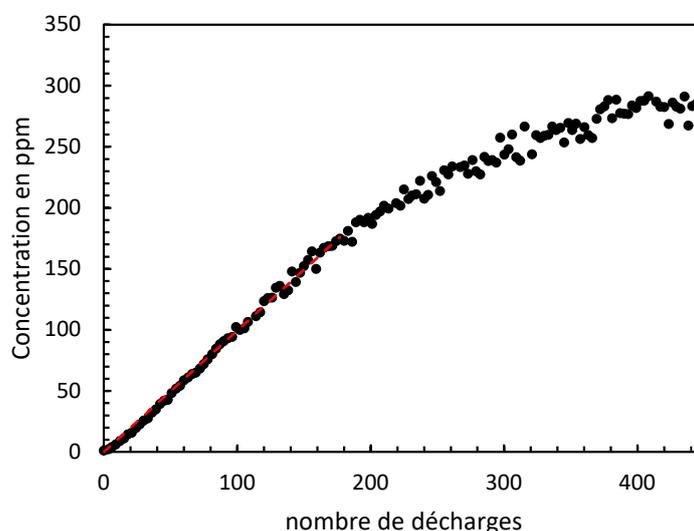


Figure 66 : Evolution de la concentration de cyanure d'hydrogène dans le volume total du réacteur au cours du traitement de l'acétaldéhyde avec une concentration initiale de 500 ppm d'acétone dans l'azote.

Pour un nombre de décharges inférieur à 150, l'évolution de la concentration est quasiment linéaire en fonction du nombre de décharges. Pour cette partie du graphe, l'effet des sous-produits stables accumulés dans le circuit de décharge est faible car les produits sont suffisamment dilués pour que leur présence n'affecte pas la cinétique de la dégradation de l'acétone. Dans ce cas, le modèle de la décharge photo-déclenchée auto-cohérent décrit

précédemment peut rendre compte des concentrations mesurées pour un petit nombre de décharges. En effet pour rendre compte de l'accumulation des décharges, les densités calculées en fin de post-décharges sont multipliées par le rapport de dilution (volume de la décharge/volume total du réacteur) et par le nombre de décharges réalisées.

À mesure des décharges, la concentration des sous-produits augmente et leur effet n'est plus négligeable. Ils affectent alors la cinétique et le bilan gain-perte de chaque espèce. Dès lors, le modèle cinétique auto-cohérent ne peut plus rendre compte de l'évolution des sous espèces. Pour tenir compte de ces évolutions des rapports gains pertes, un programme a été développé par Lionel Magne.

Pour tenir compte de l'accumulation des sous-produits stables au fil des décharges successives, la modélisation devrait être bouclée sur le modèle de la décharge, où les concentrations de sorties de la décharges N, multipliée par le facteur de dilution, serviraient de conditions initiales à la décharge N+1. Le manque de données concernant les processus électroniques impliquant les sous-produits empêche d'appliquer cette méthode. L'idée est alors de découpler la partie décharge (paramètres électriques, énergie des électrons, collisions électrons-molécules) de la partie chimie des espèces neutres post-décharge s'est donc imposée comme une solution avantageuse en temps de calcul. Dans cette approche simplifiée, seule la partie résolvant les équations de bilan des espèces neutres pendant la post-décharge temporelle est à traiter de façon itérative au fil des décharges successives. L'hypothèse réalisée est que les molécules accumulées pendant les n pulses dans le volume total V_R n'ont pas d'influence sur la physico-chimie dans le volume inter électrode V_D de la décharge n+1 mais elles entrent en compte dans les équations de bilan de la post-décharge correspondante.

Compte tenu de cette approche, la variation des densités d'espèces dans le volume V_T entre deux impulsions successives n et n+1 est due à deux contributions :

$$[X_i]_T^{n+1} - [X_i]_T^n = \frac{V_D}{V_T} (\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^n + \Delta_{\text{POST}}[X_i]^n)$$

Où $[X_i]_T^n$ est la densité de l'espèce i dans le volume total V_T après le pulse n. $\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^n$ représente la variation de la densité de l'espèce i dans le volume V_D pendant la phase de décharge n et $\Delta_{\text{POST}}[X_i]^n$ représente la variation de la densité de l'espèce i dans le volume V_D pendant la phase de post-décharge n.

Nous avons considéré que l'instant marquant la frontière entre la décharge et la post-décharge se situe à 100 ns. En effet, à cet instant, la fonction de distribution en énergie des électrons est presque refroidie (énergie moyenne de 0.17 eV) et les processus de gain par collisions électroniques n'existent plus à un temps ultérieur. Ceci nous assure que tous les processus de collisions électrons-molécules pour les espèces principales seront calculées dans $\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^n$.

Nous supposons que la réactivité du mélange, décharge et post-décharge, se déroule exclusivement dans le volume inter électrode V_D . La mélange contenu dans ce volume est ensuite simplement dilué dans le volume total V_T .

Pour calculer $\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^n$, nous lançons le calcul du code photo-déclenché une fois dans les conditions du mélange initial $[X_i]_T^0$. Nous obtenons alors les évolutions temporelles des densités $[X_i]^0(t)$ et l'évolution temporelle de la température du gaz $T_g(t)$ entre $t = 0$ et $t = 1$ ms (à cet instant, la composition chimique du mélange ne varie plus pour les mélanges qui nous

intéressent). La variation de densité dans le volume V_D pour chaque espèce $\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^0$ due à une décharge en partant du mélange initial est alors donnée par :

$$\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^0 = [X_i]^0(t = 100\text{ns}) - [X_i]^0(t = 0\text{ns})$$

D'après ce résultat, qui n'a nécessité qu'une seule exécution du code photo-déclenché nous pouvons estimer la variation de densité de chaque espèce dans V_D due à la décharge n , $\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^n$ partant de la condition initiale $[X_i]_T^n$. Par exemple, dans le cas d'un mélange $\text{N}_2/\text{acétone}$ et pour les espèces contenant du carbone, de l'hydrogène ou de l'oxygène, leurs variations pendant la décharge est liée à la densité d'acétone avant la décharge n $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_T^n$ car cette espèce est alors la source principale de ces éléments. Si nous supposons que pour ces espèces, leurs variations sont quasiment proportionnelles à la densité d'acétone, nous avons :

$$\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^n = \Delta_{\text{DECH}}[X_i]^0 \frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_T^n}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_T^0}$$

De la même manière, pour les espèces ne contenant que de l'azote, nous avons :

$$\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^n = \Delta_{\text{DECH}}[X_i]^0 \frac{[\text{N}]_T^n}{[\text{N}]_T^0}$$

Dans le cas des espèces provenant de la décomposition de l'acétone il est très important d'ajouter un facteur de correction au calcul de $\Delta_{\text{DECH}}[X_i]^n$. En effet la densité d'acétone dans le volume total peut varier fortement en fonction du nombre de décharges. En revanche, pour les espèces ne contenant que de l'azote, ce facteur de correction est quasiment égal à 1 car la quantité d'azote est quasiment constante.

Le second terme $\Delta_{\text{POST}}[X_i]^n$ est calculé pour chaque post-décharge en résolvant les équations bilan des espèces et en utilisant l'évolution de la température du gaz $T_g(t)$ pour le calcul des coefficients de réactions. Les conditions initiales nécessaires pour obtenir les évolutions temporelles des densités d'espèces $[X_i]_{\text{POST}}^n(t)$ dans la post-décharge temporelle n sont données par :

$$[X_i]_{\text{ini POST}}^n(t) = [X_i]_{\text{POST}}^n(t = 1\text{ms})$$

Et donc les variations des densité des espèces dans le volume V_D pendant la phase de post-décharge n sont :

$$\Delta_{\text{POST}}[X_i]^n = [X_i]_{\text{final}}^n - [X_i]_{\text{ini POST}}^n = [X_i]_{\text{final}}^n - [X_i]_T^n - \Delta_{\text{DECH}}[X_i]^n$$

La relation entre les densités initiales d'espèces dans le volume total V_T pour deux pulses successif est donc donnée par :

$$[X_i]_T^{n+1} = [X_i]_T^n + \frac{V_D}{V_T} ([X_i]_{\text{final}}^n - [X_i]_T^n)$$

Les entrées nécessaires à ce calcul ont les mêmes que celle du modèle auto cohérent de la décharge photo déclenchée. Nous obtenons en sortie les densités des espèces prises en compte dans le volume total après chaque décharge mais aussi leurs évolutions temporelles dans l'espace inter électrodes pendant la post-décharge, ainsi que celles des vitesses de réactions.

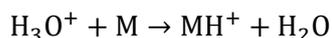
4. Chapitre 4 : Etude de la dégradation de l'acétone par plasma.

Ce chapitre présente les travaux effectués sur le traitement de l'acétone dans des mélanges N_2/CH_3COCH_3 et $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ par la décharge homogène produite par le réacteur UV 510. La concentration initiale d'acétone dans le mélange varie entre 50 et 500 ppm pour une pression de 460 mbar dans le réacteur. La tension appliquée est de 23 kV ce qui correspond à une énergie par impulsion de 4,6J, soit 92 J/L dans le volume du plasma. Les plasmas d'air sont un milieu particulièrement réactif, rendant l'étude de la dégradation d'un COV particulièrement complexe. Comme vu dans le chapitre un, les effets du quenching des états métastables de l'azote sont le phénomène le plus important dans ce processus. Ainsi pour démarrer l'étude, l'acétone est étudiée dans un plasma d'azote pur, permettant de réduire le nombre de réactions possibles et ainsi de mieux se focaliser sur l'action du quenching de l'azote. Enfin, un paramètre à prendre en compte est l'état des connaissances sur les réactions en jeu. La limitation à un plasma d'azote permet de réduire le nombre de paramètres inconnus dans la modélisation. Dans un premier temps, l'étude de la dégradation de l'acétone dans un plasma d'azote est réalisée puis comparée avec les résultats d'un modèle cinétique 0D. Ensuite, l'analyse des spectres de masse et donc l'identification des différents sous-produits sera présentée. De même, nous présenterons les évolutions temporelles de différents sous-produits ainsi que leur quantification. Enfin, ce travail sera présenté pour des mélanges contenant un petit pourcentage d'oxygène.

4.1. Dégradation de l'acétone dans un plasma d'azote.

Au cours des précédentes études réalisées au LPGP, des concentrations importantes d'acétone ont été utilisées, supérieures à 200 ppm [79]. Le protocole de mesure utilisait uniquement des chromatographes à phase gazeuse et il s'agissait d'une méthode par accumulation. Le travail réalisé ici vient en complément des précédentes études en s'intéressant aux faibles concentrations, allant de 50 à 500 ppm. De plus l'apport du suivi et de la quantification en temps réel permettra une étude plus fine de l'effet des décharges.

L'acétone et les sous-produits issus de sa conversion sont identifiés et suivis par spectrométrie de masse. L'ionisation est réalisée directement dans la cellule par l'utilisation précurseur H_3O^+ qui ionise les différents COV, M présents dans le mélange par la réaction :



Comme vu dans le chapitre 1, l'ionisation par H_3O^+ est une ionisation douce qui ne fragmente que très peu les COV. Ainsi, les rapports m/z mesurées correspondent généralement aux m/z $M+1$ des différents composés recherchés. Lors de l'attribution des m/z , plusieurs paramètres sont vérifiés, d'abord le rapport entre l'affinité protonique de l'espèce supposée et l'affinité protonique de l'eau. Si l'affinité de l'espèce est trop faible, alors celle-ci ne sera pas ionisée et donc ne pourra pas être détectée [80]. C'est le cas du méthane donc l'affinité protonique $AP(CH_4) = 543.6 \text{ kJ.mol}^{-1} < AP(H_2O) = 691 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour l'acétone, des expériences ont déjà été réalisées au laboratoire et ont permis de suivre les concentrations de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Ces résultats seront ajoutés aux résultats obtenus ici lors du calcul

des bilans carbone et hydrogène. Pour les petits alcanes, méthane, éthane, et propane, ils ont été mesurés à l'aide du GC-FID pour une concentration initiale en acétone de 500 ppm et seront aussi ajoutés lors de l'étude des sous-produits.

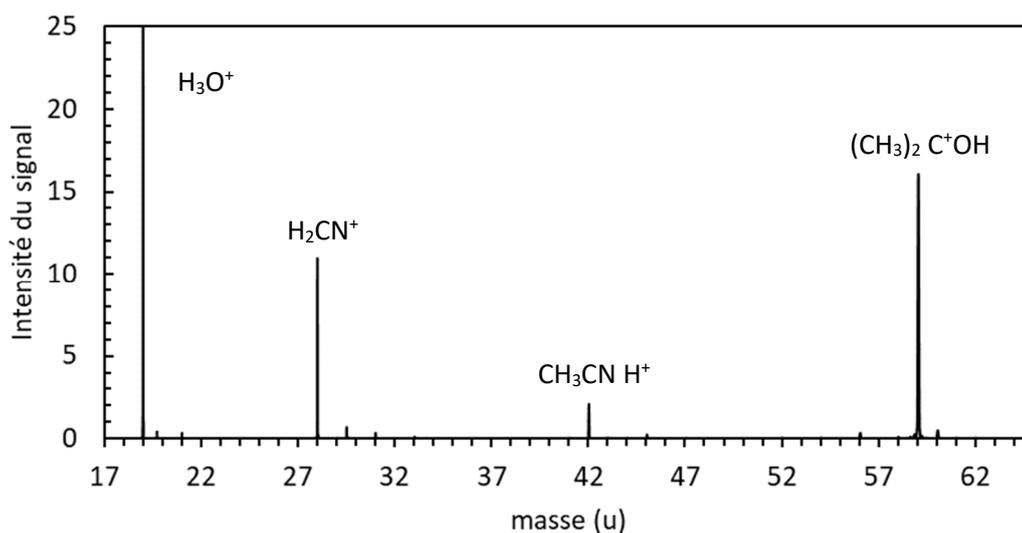


Figure 67 : spectres de masse des espèces majoritaires Cl/H₂O pour une concentration initiale de 500 ppm d'acétone et après 200 décharges.

4.1.1. Suivi cinétique de la décroissance de l'acétone en fonction de la concentration initiale dans le mélange.

Le traitement de l'acétone a été réalisé pour plusieurs concentrations initiales. La Figure 68 présente le traitement de l'acétone dans des mélanges N₂/CH₃COCH₃ avec des concentrations initiales d'acétone différentes : 500, 250, 100 et 50 ppm. Toutes les expériences ont été réalisées de manière à réduire la concentration d'acétone à des valeurs inférieures à 10 ppm. Les points de mesures perturbés par les interférences de la décharge ont été supprimés. Les mesures sont réalisées à l'aide du spectromètre de masse FT-ICR et les décharges réalisées par intervalle d'une seconde.

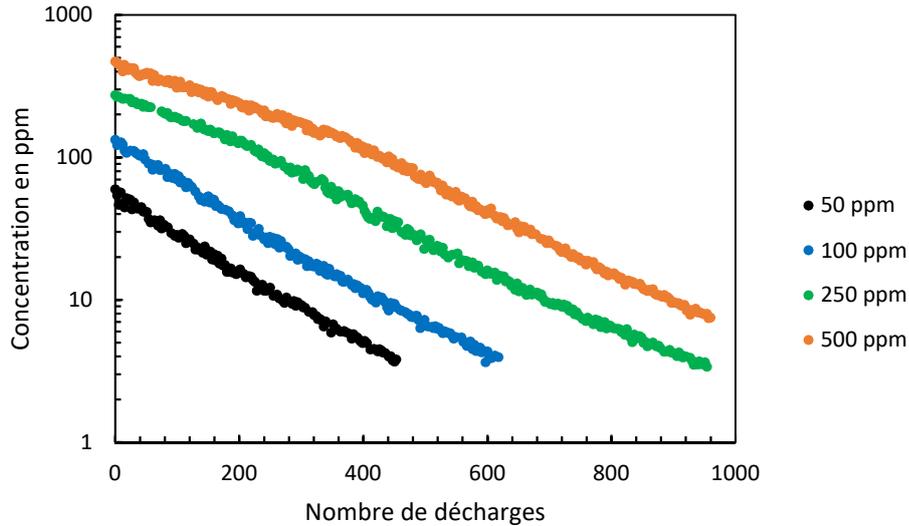


Figure 68 : Évolution de la concentration d'acétone lors de son traitement dans le réacteur UV 510 pour un mélange N_2/CH_3COCH_3 à différentes concentrations initiales ($C_0 = 500$ ppm, 250 ppm, 100 ppm et 50 ppm).

Sur la Figure 68, les évolutions des concentrations, pour $C_0 = 50$ ppm et 100 ppm suivent une loi exponentielle dont la constante caractéristique est la même (tableau 3). À des concentrations plus élevées, $C_0 = 250$ ppm et 500 ppm, la loi n'est plus exactement la même. Le régime est toujours exponentiel en première approximation, mais les courbes présentent chacune une rupture de pente se situant vers une concentration restante en acétone d'environ 150 ppm.

L'évolution de la concentration en acétone au cours du traitement, c'est-à-dire en fonction du nombre de décharges, dans le volume total du réacteur $V_r = 9L$, s'écrit d'une manière générale selon une loi exponentielle sous la forme :

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{N}{N_c}\right)$$

Où C_0 est la concentration initiale en acétone, et N_c est le nombre de décharges caractéristiques de conversion de l'acétone dans le volume total du réacteur. Ce nombre permet de caractériser l'efficacité de la décharge pour un mélange particulier et des paramètres électriques de décharge définis. On peut noter que $\frac{1}{N_c}$ représente le coefficient directeur de la tangente à l'origine de la décroissance exponentielle de la concentration d'acétone. Ainsi le nombre de décharge caractéristique est le nombre de décharges qui seraient nécessaire si la dégradation de l'acétone était linéaire. L'expression de la concentration d'acétone C s'exprime aussi en fonction de l'énergie déposée selon :

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{E_s}{\beta}\right)$$

Avec E_s l'énergie spécifique, c'est-à-dire la densité d'énergie du plasma (J/L), et β (J/L) l'énergie caractéristique. Cette dernière grandeur représente la quantité d'énergie permettant de caractériser le plasma pour ce type de réacteur et une certaine concentration initiale en COV :

$$\beta = N_c \frac{E_i}{V_r}$$

Dans le volume actif de la décharge ($V_d = 50 \text{ cm}^3$), à la première décharge, la quantité d'acétone convertie (ou consommée), C_D , est :

$$C_D = C_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{N_c}\right) \right) \frac{V_r}{V_d}$$

Les valeurs trouvées sont données en fonction de la concentration initiale en acétone dans le Tableau 3.

C_0	50 ppm	100 ppm	250 ppm	500 ppm
C_0 mesurée	59 ppm	132 ppm	273 ppm	470 ppm
C_D (ppm/pulse)	60	130	203	257
N_c	147	154	242	328
β (J/L)	75	79	123	167

Tableau 3 : Concentration C_D d'acétone détruite par la décharge, nombre de décharges caractéristique N_c , énergie caractéristique.

Ainsi pour une concentration initiale d'acétone inférieure ou égale à 100 ppm, la concentration détruite par pulse et dans l'espace inter-électrodes est égale à la concentration initiale. La décharge est donc efficace à 100%, à chaque décharge l'ensemble des molécules d'acétone présent dans le volume de la décharge est traité. Le nombre de décharges caractéristiques obtenues pour les deux premières concentrations sont 147 et 154 pour une concentration initiale d'acétone de 60 et 132 ppm respectivement. Ces deux valeurs sont très proches et compte tenu des incertitudes dues à la réalisation du mélange et au calcul de la pente à l'origine, elles sont considérées comme égales.

Pour les concentrations supérieures, 273 et 470 ppm, la concentration d'acétone initialement détruite est de 203 et 257 ppm respectivement. L'efficacité de la décharge est alors de 74% et 55%. Ces valeurs correspondent au régime observé pour les hautes concentrations avant la rupture de pente décrite précédemment à partir de concentrations de 150ppm.

La Figure 69 présente l'association de résultats obtenus précédemment au LPGP et les résultats obtenus lors de ce travail. Les résultats concordent et montrent que pour les faibles concentrations initiales d'acétone, jusqu'à 200 ppm environ, C_D la concentration d'acétone détruite par décharge est égale à la concentration initiale. Ceci traduit une efficacité de dégradation de 100% pour ces concentrations. Pour des concentrations initiales supérieures, la concentration d'acétone détruite est nettement inférieure à la concentration initiale, d'autant plus faible que la concentration initiale est forte, sans atteindre de pallier cependant.

Ainsi, l'utilisation d'un suivi en temps réel a permis, pour la première fois, de mettre en évidence que le basculement du régime d'efficacité totale à celui d'une efficacité plus réduite pour les grandes concentrations ne s'effectue pas progressivement à mesure que la concentration augmente mais qu'il se produit sur une gamme de concentrations très réduite. (Figure 68)

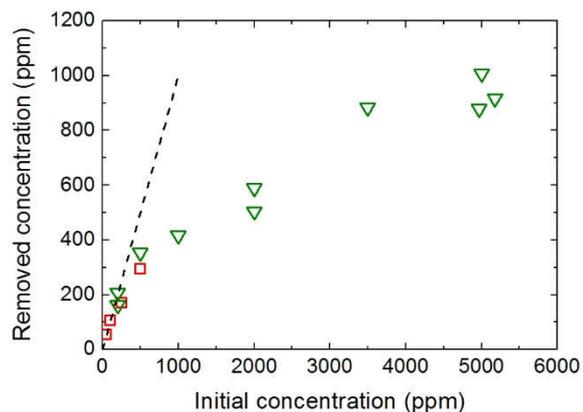


Figure 69 : Concentration d'acétone détruite par décharge C_D en fonction de la concentration initiale d'acétone. En vert, résultats d'une étude précédente, en rouge les résultats de notre étude. La courbe pointillée représente une conversion totale.

4.1.2. Analyse et identification des sous-produits de la dégradation de l'acétone dans un mélange N_2/CH_3COCH_3 .

Les sous-produits minoritaires sont présentés sur le spectre suivant (Figure 70). La table de masse (Tableau 4) présente les différentes espèces supposées correspondre aux ions détectés. Lors de l'identification, la recherche des espèces a été faite pour les écarts de masse les plus faibles possible et s'assurant que l'espèce de masse la plus proche puisse être ionisée par H_3O^+ . Certains pics, m/z 29.5, 41 et 47 ne sont pas identifiés ou sont des harmoniques de fréquence. En effet, l'écart de masse entre la valeur mesurée et les masses exactes des produits pouvant correspondre à ce pic est trop importante pour pouvoir conclure.

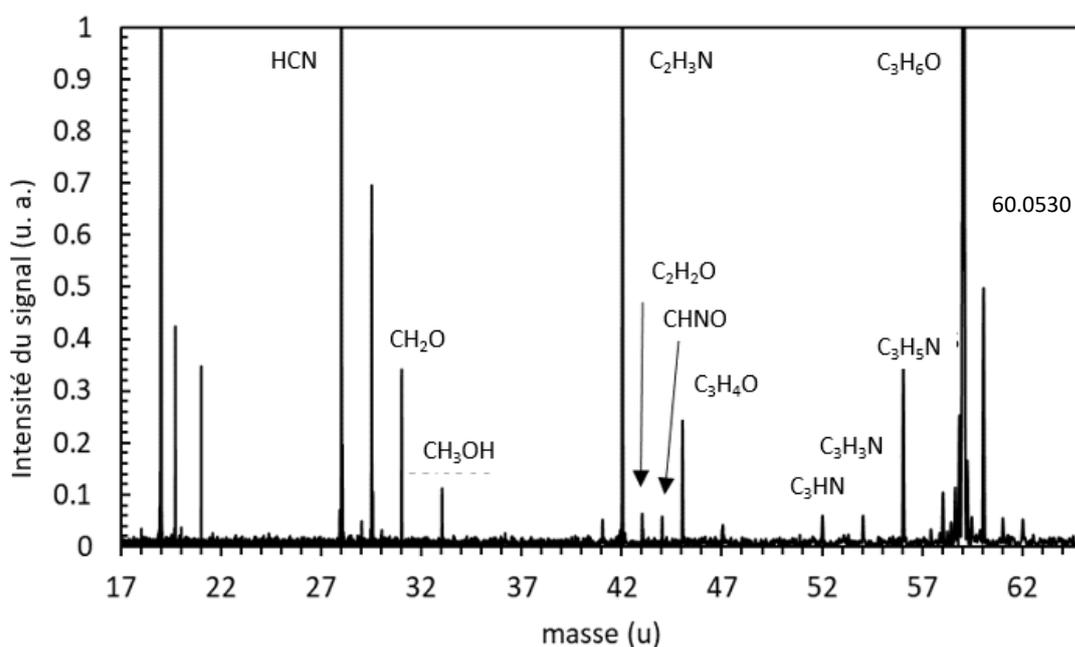


Figure 70 : spectres de masse Cl/H₂O pour une concentration initiale de 500 ppm d'acétone et après 200 décharges. Le spectre est zoomé sur les espèces de faibles intensités. 4 ions ont des intensités largement supérieures aux autres, voir précédente figure.

Molécule supposée	Ions correspondant	Masse de l'ion	Masse mesurée	Δ_m
H ₂ O	H ₃ O ⁺	19.0184	19.0145	0.0039
HCN	H ₂ CN ⁺	28.0187	28.0204	0.0017
CH ₂ O	CH ₃ O ⁺	31.0184	31.0216	0.0032
CH ₃ OH	CH ₅ O ⁺	33.0340	33.0366	0.0026
CH ₃ CN	C ₂ H ₄ N ⁺	42.0344	42.0363	0.0019
CH ₂ CO	C ₂ H ₃ O ⁺	43.0184	43.0181	0.0003
CH ₃ CHCH ₂	C ₃ H ₇ ⁺	43.0458	43.0472	0.0014
CH ₃ COH	C ₂ H ₅ O ⁺	45.0340	45.0343	0.0002
CHCCN	C ₃ H ₂ N ⁺	52.0187	52.0187	0.0000
CH ₂ CHCN	C ₃ H ₄ N ⁺	54.0344	54.0346	0.0002
CH ₃ CH ₂ CN	C ₃ H ₆ N ⁺	56.0500	56.0475	0.0026
CH ₃ COCH ₃	C ₃ H ₇ O ⁺	59.0497	59.0489	0.0008
¹³ CH ₃ COCH ₃	¹³ C ₁ C ₂ H ₇ O ⁺	60.0488	60.0530	0.0042

Tableau 4 : Espèces détectées lors de la dégradation de l'acétone. Les molécules, formules brutes et masses découlent des valeurs de masses exactes mesurées. Les molécules sont des propositions probables.

Nom de la molécule	Formule brute	Masse exacte (u)	Polarisabilité	moment dipolaire (Debye)	AP	kC	kM (cm ³ .s ⁻¹)	produits formés
acétone	C3H6O	58.04187	6.270	2.88	812	3,9	3,9	MH+
cyanure d'hydrogène	CHN	27.0109	2.593	2.98	712.9	4.2	3.5	MH+
acétonitrile	C2H3N	41.02655	4.280	3.92	779.2	5.1	4,7	MH+
propanenitrile	C3H5N	55.0422	6.240	4.02	794.1	5,1	4,6 [81]	MH+
2-propenenitrile Acrylonitrile	C3H3N	53.02655	6.2	3.87	784.7	5.1 1	5.1	MH+
Propiolonitrile Cyanoacetylene	C3HN	51.0109	5.4	3.72	751.2	4.8	3.8	MH+
formaldéhyde	CH2O	30.01057	2.770	2.33	712.9	3.4	3.4 [82]	MH+
acétaldéhyde	C2H4O	44.02622	4.278	2.69	768.5	3,7	3.6	MH+
cétène	C2H2O	42.01057	4.400	1.42	825.3		2,0 ± 0,5	MH+
methanol	CH4O	32.02622	3.210	1.7	754.3	2,7	2.7	MH+
méthane	CH4	16.0313	2.448	0	543.5			
éthane	C2H6	30.04695	4.226	0	596.3	'-	<0,0001	
propane	C3H8	44.0626	5.921	0.08	625.7	1	0.0003	C3H8H3O +
propène	C3H6	42.04695	5.990	0.36	751.6	1.7 4	1,70	MH+

Tableau 5 : Paramètre physico chimique des différentes espèces présentes dans le plasma permettant la détection et la quantification par PTRMS avec, AP affinité protonique (kJ.mol⁻¹), Kc constante de capture, kM constante de réaction PTRMS (10⁻⁹cm³.s⁻¹). Les valeurs en rouge dans le tableau sont les affinités protoniques inférieures à celle de l'eau. Les valeurs en orange sont celles proche de celle de l'eau.

Le tableau 5 réunit les informations nécessaires au calcul du coefficient de réaction de transfert de proton entre H₃O⁺ et chacune des molécules supposées. Les données pour la masse exacte, la polarisabilité, le moment dipolaire et l'affinité protonique AP, proviennent de la base de données du NIST [74]. Les constantes de vitesse et de capture des différentes réactions proviennent de la base de données réalisée par Anicich[83]. Comme nous le voyons, l'AP des petits alcanes est trop faible pour permettre la réaction de transfert du proton. Les affinités protoniques du cyanure d'hydrogène et du formaldéhyde sont proches de celle de l'eau. Ainsi la réaction d'échange du proton peut aussi avoir lieu dans le sens MH⁺ + H₂O → M + H₃O⁺. Les constantes de réaction de protonation de l'eau par ces deux COV sont très faibles (1% de la réaction de protonation des COV par l'eau) et peuvent donc être négligées.

Evolution de la concentration des sous-produits pour une concentration initiale de 500 ppm d'acétone

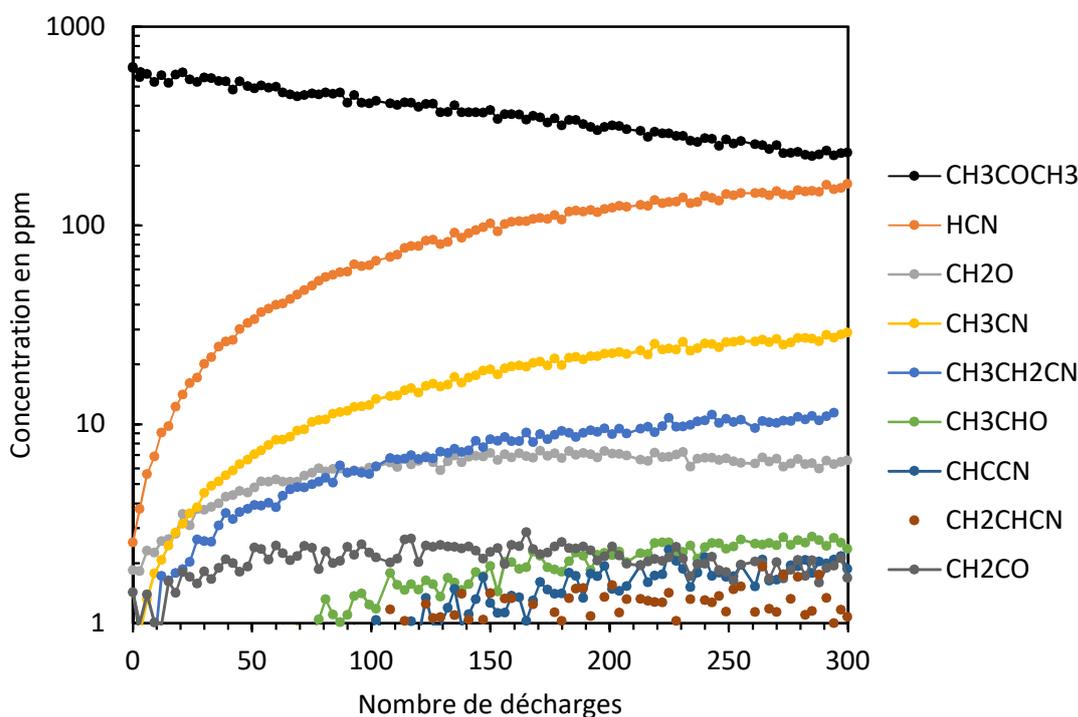


Figure 71 : Evolution des espèces formées dans le volume total de l'UV 510 lors du traitement de l'acétone dans un mélange N_2/CH_3COCH_3 ($C_0 = 500$ ppm). La dégradation est représentée en noir.

Les sous-produits détectés majoritaires formés lors de la décharge sont les composés nitriles, c'est-à-dire HCN, CH_3CN et CH_3CH_2CN (Figure 71). Le quatrième composé est le formaldéhyde CH_2O .

Pour un faible nombre de décharges, la concentration des espèces formées suit une loi linéaire. La décharge produit des espèces qui se diluent dans le volume total du réacteur. La production de ces espèces met en jeu deux phénomènes :

- le bilan gain-perte d'une espèce, c'est-à-dire le bilan entre la quantité produite et la quantité détruite de l'espèce par une décharge au sein du volume V_D de décharge ($V_D = 50$ cm^3). Ce bilan gain-perte est évidemment positif sinon l'espèce en question ne serait pas observable.
- l'effet de l'accumulation des décharges sur les sous-produits. En effet, même dilués les sous-produits subissent les effets de la décharge qui les traite. Cela a pour conséquence une saturation de l'évolution de la concentration des sous-produits pour un grand nombre d'impulsions accumulées dans le volume total. Lorsque le nombre de décharge devient très grand, la concentration des sous-produits peut même diminuer. Le traitement des sous-produits engendre également la production d'autres produits.

L'atteinte du maximum de concentration des sous-produits dépend de la différence entre leur vitesse de production et leur vitesse de dégradation. Plus cet écart est grand, moins l'effet des premières décharges est perceptible car la concentration des sous-produits est encore très faible et leur production maximale. Ainsi, pour les premières décharges (par exemple inférieure à 200

décharges pour le cyanure d'hydrogène), l'évolution de la concentration de sous-produits est linéaire en fonction du nombre de décharges (N_d) (Figure 72).

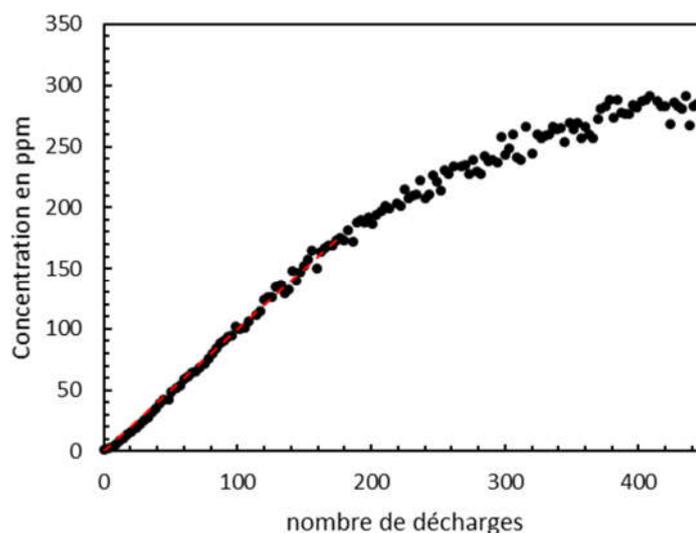


Figure 72 : Concentration de HCN en fonction du nombre de décharges, en rouge évolution linéaire.

On peut donner une concentration d'espèces, $[X]_D$, produite par la conversion de l'acétone pour une impulsion et une concentration initiale donnée. Elle correspond à la pente à l'origine de la droite représentant la concentration de l'espèce en fonction de N_d pour les premières décharges (où l'on n'observe pas l'effet du traitement) multiplié par le facteur de dilution qui est 180 (V_R/V_D). Les valeurs de $[X]_D$ sont reportées dans le tableau 6.

	C_0	50 ppm	100 ppm	250 ppm	500 ppm
Btrap 6	HCN	6,4	27	47,2	114
	CH ₂ O	1	2,3	6,5	10,2
	CH ₃ OH	0,2	0,2	1,5	2
	CH ₃ CN	1,1	2	8,1	22,3
	CH ₂ CO	-	-	0,6	3,6
	CH ₃ CHCH ₂	-	-	0,4	3,6
	CH ₃ COH	1,1	1	1,3	4,3
	CHCCN	0,2	0,3	0,3	1,1
	CH ₂ CHCN	-	-	0,2	1,1
	CH ₃ CH ₂ CN	-	-	2,6	10,3
GC-FID	CH ₄	-	-	-	88
	C ₂ H ₆	-	-	-	8
	C ₃ H ₈	-	-	-	3
Résultat antérieurs	CO	-	-	-	220
	H ₂	-	-	-	220

Tableau 6 : Production des espèces en ppm/pulse dans le volume de décharge V_D

À partir de ces mesures, il est possible de réaliser un bilan carbone en utilisant la concentration en acétone détruite par une décharge dans le volume actif. La molécule d'acétone contient 3 carbones et 6 hydrogènes. Le bilan carbone n'a été calculé que pour une concentration initiale d'acétone de 500 ppm. En effet, d'une part, à des concentrations plus basses, certaines espèces formées sont à des concentrations inférieures aux limites de détections, et, d'autre part, les mesures GC pour le méthane et FTIR pour le monoxyde de carbone et le dihydrogène (résultats

obtenus précédemment au FTIR) ne sont disponibles que pour une concentration initiale d'acétone de 500 ppm.

Le bilan carbone s'écrit :

$$\text{Bilan carbone} = \frac{\sum x \times [C_x H_y O_z N_w]_D}{3[CH_3 COCH_3]} = 61\%$$

Le bilan hydrogène s'écrit :

$$\text{Bilan hydrogène} = \frac{\sum y \times [C_x H_y O_z N_w]_D}{6[CH_3 COCH_3]} = 63\%$$

C ₀	%C(CO)	%C(HCN)	%C(CH ₄)	%C(CH ₃ CH ₂ CN)
500 ppm	15%	15%	11%	4%

Tableau 7 : sélectivité carbone du monoxyde de carbone, du cyanure d'hydrogène, du méthane et du propionitrile.

Environ 15% des atomes de carbone sont utilisés pour la formation du monoxyde de carbone. Le HCN est produit à 15% et le méthane à 11%. Le CO est le produit majoritaire parmi ceux qui ont été détectés (Tableau 7).

C ₀	%H(H ₂)	%H(HCN)	%H(CH ₄)	%H(CH ₃ CH ₂ CN)
500 ppm	15%	3.1%	23%	3.3%

Tableau 8 : sélectivité hydrogène du dihydrogène, du méthane et du cyanure d'hydrogène.

La production du dihydrogène consomme environ 15% des atomes d'hydrogène disponibles. Environ 23% des atomes d'hydrogène sont présents dans le méthane. Le HCN qui regroupe 15% des carbones présents, ne représente que 3% des hydrogènes.

Le coût énergétique correspond à l'énergie investie pour détruire une seule molécule d'acétone. Ce coût énergétique permet de comparer le coût de la dégradation pour une concentration donnée et pour un type de décharge donné. Le coût énergétique de la destruction de la molécule d'acétone s'écrit sous la forme :

$$\eta = \frac{E_i/N}{[X]_D}$$

E_i est l'énergie déposée par impulsion dans le volume actif et est égale à 4.6 J, et N est le nombre total de molécules dans l'espace de la décharge. D'un point de vue énergétique, pour détruire la molécule d'acétone à 500 ppm, il faut :

C ₀	50 ppm	100 ppm	250 ppm	500 ppm
Coût énergétique η (eV/molécule)	855	395	253	200
Coût énergétique η (eV/molécule) NTP	356	164	105	83

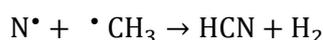
Tableau 9 : Coût énergétique de la destruction de la molécule d'acétone par le réacteur UV 510 dans les conditions de l'expérience (460 mbar et 298 K) et dans les conditions normales de température et de pression (1013.24 mbar et 273.15K)

Comme vu précédemment, pour des concentrations initiales de 50 et 100 ppm, la décharge est efficace à 100%. Cependant, le coût énergétique ramené à une molécule n'est pas le même. En effet, lorsque la quantité d'acétone dans le mélange diminue, la quantité d'énergie nécessaire

pour détruire une molécule augmente. Cela s'explique par le fait que la densité d'acétone diminue réduisant ainsi les probabilités de collision entre l'acétone et les états excités de l'azote par exemple. Ainsi, une grande partie de l'énergie déposée par le plasma est perdue pour la fragmentation de l'acétone, ce qui augmente alors le coût énergétique de la dégradation.

4.1.3. Comparaison des résultats expérimentaux et des résultats du modèle statistique de fragmentation moléculaire (SMF).

Les résultats obtenus pour la dégradation de l'acétone suggèrent plusieurs types de réactions. D'abord la sélectivité du carbone montre qu'une importante quantité des carbones de l'acétone, 15%, sont utilisés pour former le monoxyde de carbone CO. La réaction de dégradation étant réalisée dans un plasma d'azote, l'atome d'oxygène ne peut venir que de la liaison CO de l'acétone. Ainsi la présence abondante du monoxyde de carbone suggère que les liaisons C-C de l'acétone sont rompues. Toutefois, cette présence ne nous renseigne pas sur la manière dont serait réalisée cette rupture. Le méthane CH₄ représente 11% des atomes de carbone et 23% des atomes d'hydrogène. Sa présence importante suggère que le plasma, lors de la fragmentation de l'acétone, crée une importante quantité de groupements méthyles pouvant réagir avec le dihydrogène pour former le méthane. Le cyanure d'hydrogène HCN, qui représente 15% des atomes de carbones, peut aussi être formé à partir du groupement méthyle et son interaction avec l'azote atomique par la réaction suivante [84]:



Cette voie crée du dihydrogène qui représente, comme le montre le bilan hydrogène, une importante quantité de l'hydrogène (15 %) libéré par la fragmentation de l'acétone. Ainsi les résultats suggèrent que le plasma a pour effet principal de rompre les liaisons C-C de la molécule d'acétone et ensuite de favoriser des réactions entraînant la formation du dihydrogène, soit par réaction avec des composés présents, soit possiblement par rupture de la liaison C-H dans le groupement méthyle.

Le modèle théorique de fragmentation moléculaire (SMF) propose, à basse énergie c'est-à-dire moins de 10 eV, les deux voies de dissociation suivantes comme voies ultra majoritaires.



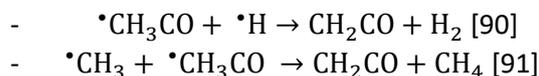
Le modèle propose la voie (1) pour une fourchette d'énergie autour de 3.6 eV. Ce qui est en accord avec les données bibliographiques sur la dissociation [85], [86]. Le modèle suggère très rapidement que la voie (2) devient dominante et fragmente les deux liaisons C-C. Cette voie propose donc qu'un tiers des atomes de carbone de l'acétone soient investis dans le monoxyde de carbone. Les résultats semblent pouvoir valider cette hypothèse avec une quantité de monoxyde représentant 15% des atomes de carbone. Cependant, la voie (1) ne peut être exclue. Le plasma est un milieu particulièrement réactif dans lequel le CH₃CO formé peut à son tour être dégradé et conduire à la production de CO [87], [88].

Dans la gamme des basses énergies, le modèle SMF propose aussi une voie minoritaire avec la formation du cétène CH₂CO (m=42.0367u). Or cette molécule est aussi observée à faible concentration dans les produits post-décharges sous la forme ionisée CH₂COH⁺ (m/z 43.0446). La concentration mesurée de cette molécule est de 3 ppm pour une concentration d'acétone initiale

de 500 ppm, alors que le modèle prédit une occurrence de seulement 10^{-4} . Huebner [89] et Pastega et al. [86] proposent une voie de formation pour CH_2CO par photodissociation :



La présence de cette voie de dissociation peut être une explication de l'écart de concentration mesuré entre l'expérience et les prédictions du modèle. Il faut aussi y ajouter les deux voies suivantes proposés par la littérature :



Finalement, les voies pouvant expliquer le bilan carbone, les voies de photodissociation trouvées dans la littérature et les prédictions du modèle SMF s'accordent tous pour supposer qu'une voie de fragmentation possible est majoritaire de l'acétone est :



Cette voie sera celle retenue comme hypothèse de départ pour tenter de modéliser la cinétique de dégradation de l'acétone avec le modèle OD.

4.2. Interprétation cinétique de la dégradation de l'acétone et de la formation de HCN.

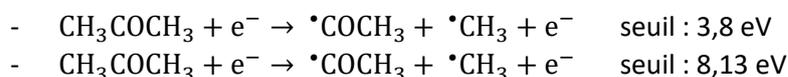
Les données expérimentales du suivi de la décroissance de l'acétone sont confrontées aux résultats de modélisation obtenus à partir du modèle cinétique OD. Il existe très peu de données bibliographiques pour l'acétone, cela pose des difficultés importantes pour la modélisation. Le schéma d'étude est alors une approche simplifiée. Dans ce travail, le modèle n'est comparé qu'avec les résultats expérimentaux de concentration de l'acétone et ceux de HCN.

4.2.1. Explication de la décroissance de l'acétone

Pour la dégradation de l'acétone, quatre types de réactions sont prises en compte pour tenter d'expliquer les mesures. La première étape prise en compte sont les collisions électroniques, la seconde prend en compte les réactions de transfert de charges et enfin les réactions de quenching avec les métastables de l'azote. Le quatrième type de réaction sont les réactions de recombinaison de l'acétone.

Collisions électroniques :

Les données issues de la bibliographie ne proposent pas d'information sur les collisions de dissociation électrons acétone. Les voies de photodissociation V-UV proposées par St. Jhon, Estler et Doering [85] et Pastega et al. [86] conduisent à la formation de $\cdot\text{CH}_3$ et $\cdot\text{COCH}_3$. De plus, lors de l'impact électronique avec l'acétone, Ben Arfa et Tronc montrent que les liaisons C-C de l'acétone sont déformées contrairement aux liaisons CO et CH [92]. La voie de dissociation de l'acétone retenue par impact électronique est donc :



Les seuils utilisés correspondent à l'énergie des premiers états excités de l'acétone. Le seuil le plus bas correspond à l'énergie des transitions optiquement interdites et le seuil le plus haut, aux transitions optiques autorisées [93].

Les collisions d'ionisation de l'acétone sont nombreuses. Cependant, seules les deux voies majoritaires sont utilisées dans ce modèle.

- $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3^+ + e^-$ seuil : 9.703 eV
- $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \cdot\text{CH}_3 + 2 e^-$ seuil : 12 eV

La somme de leurs deux sections efficaces correspond à la section efficace totale de l'ionisation de l'acétone. Les sections et les seuils utilisés sont ceux proposés par J-R Vacher. [94]

- $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3^-$ seuil : 6,14 eV

Pour la réaction d'attachement des électrons sur l'acétone, les sections efficaces utilisées sont celles du propane [64]. Ce choix est fait car le propane est bien connu et possède une chaîne de 3 carbones comme l'acétone. Cet attachement est probablement dissociatif formant des anions et des radicaux comme le suggère les travaux de Prahudesai et al. [95].

Transfert de charge :

Les réactions de transfert de charges prises en compte sont :

- $\text{N}^+ + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \cdot\text{CH}_3 + \text{N}^\bullet$ $k = 7.6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $\text{N}_2^+ + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \cdot\text{CH}_3 + \text{N}_2$ $k = 3.1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $\text{N}_4^+ + \text{H}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \cdot\text{CH}_3 + 2 \text{N}_2$ $k = 3.1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Les constantes de réaction sont données par L. W. Sieck and S. K. Swarles [96]. Pour la réaction avec l'ion N_4^+ , nous supposons que la constante de réaction est la même que celle de la réaction avec N_2^+ .

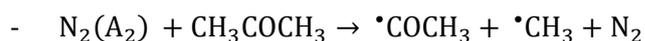
Quenching des états excités de l'azote :

Comme vu dans le chapitre 1, le quenching des états métastables de l'azote par les COV est particulièrement important dans les plasmas d'azote. La modélisation de ces phénomènes a été réalisée par des explications différentes sur les voies de dissociation. La première hypothèse réalisée a été que le quenching des métastables de l'azote par l'acétone entraîne une multitude de voies de dissociations produisant de nombreux sous-produits. Les deux voies majoritaires sont :

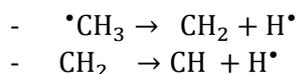
- $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \cdot\text{CH}_3\text{CO} + \cdot\text{CH}_3 + \text{N}_2$
- $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2^\bullet + \cdot\text{H} + \text{N}_2$

Pour ces réactions, le coefficient de réaction est celui issu de la littérature $k = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [97]. Les résultats obtenus par ce schéma réactionnel permettent d'expliquer l'évolution de la concentration de l'acétone au cours de la dégradation. Cependant, l'explication n'est pas satisfaisante pour les principaux produits observés expérimentalement, CO, CH₄, H₂ [79]. Pour tenter d'améliorer la modélisation des produits de réaction, une seule voie de dissociation de l'acétone par quenching des métastables d'azote est retenue. En effet, les données de dissociation V-UV et les voies de fragmentation proposées par le modèle théorique SMF ne proposent pas la rupture de la liaison C-H.

- $\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \cdot\text{COCH}_3 + \cdot\text{CH}_3 + \text{N}_2$
- $\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \cdot\text{COCH}_3 + \cdot\text{CH}_3 + \text{N}_2$



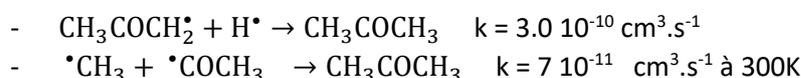
Les constantes de réaction de ces processus sont alors $k = 1.35 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ sont obtenus par un ajustement de la valeur de la littérature. Le schéma réactionnel est alors adapté pour expliquer la production des sous-produits. Le groupement méthyle peut aussi se dissocier :



Le coefficient de réaction $k = 5.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ est obtenue par ajustement et permet d'expliquer la production des produits majoritaires, monoxyde de carbone, méthane, dihydrogène et éthane [98]. L'explication du coefficient de réaction fait l'objet d'une publication en préparation.

Recombinaison de l'acétone

Enfin, il est nécessaire de prendre en compte les réactions de recombinaison post décharge pouvant amener à la production d'acétone [84].



La première voie, malgré sa constante de vitesse importante, ne joue qu'un rôle très secondaire du fait que le schéma réactionnel utilisé ne propose pas la création du $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$. L'effet de la recombinaison de l'acétone a été étudié pour différentes concentrations initiales d'acétone. (Figure 73)

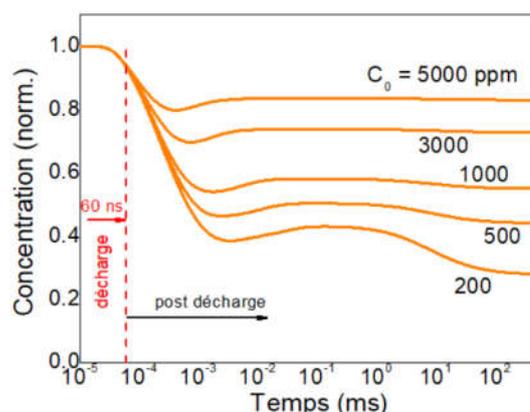


Figure 73: Evolution de la concentration d'acétone au cours du temps pour une décharge.

Immédiatement après la décharge, la concentration d'acétone chute fortement, mais les réactions de recombinaison favorisent la reconstitution d'une partie de l'acétone au cours de la post-décharge.

À partir de ces choix d'explication cinétiques, les résultats du modèle sont comparés avec les résultats expérimentaux pour une concentration initiale d'acétone de 50 ppm dans un plasma d'azote. La figure 74 montre que les résultats du modèle OD expliquent la cinétique de dégradation de l'acétone, que ce soit dès les premières décharges, ou après plusieurs centaines de décharges.

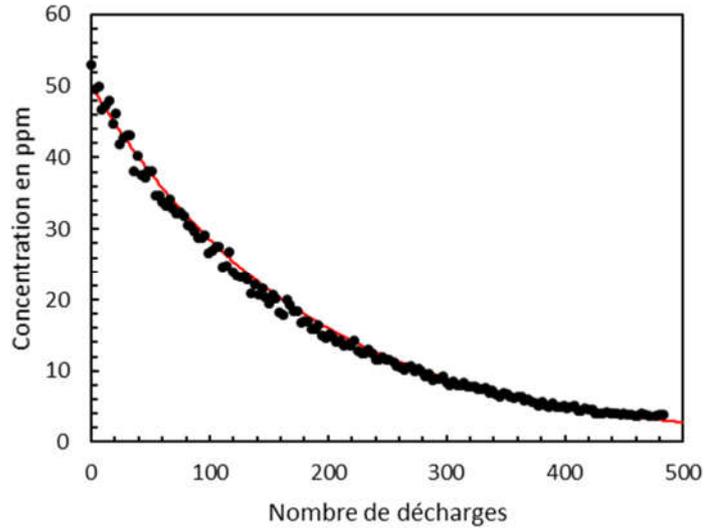


Figure 74 : Suivi de la décroissance de l'acétone pour une concentration initiale 50 ppm. En rouge, les résultats du modèle 0D

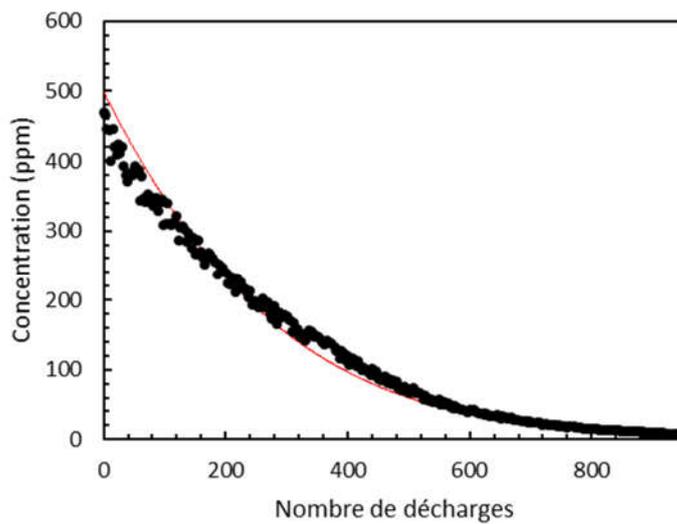
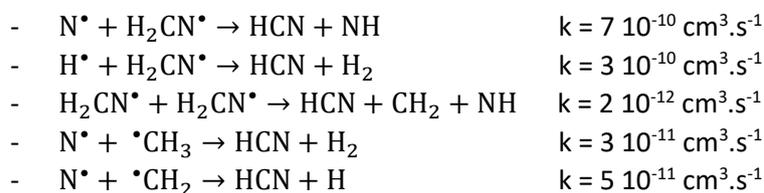


Figure 75 : Suivi de l'acétone en temps réel pour une concentration initiale de 500 ppm. En rouge, les résultats du modèle 0D.

Pour une concentration initiale de 500 ppm, la corrélation entre les résultats expérimentaux et cinétiques sont légèrement moins bons. En effet, le modèle propose une décroissance trop rapide pour les premières décharges. Il ne permet pas d'expliquer le changement de régime qui est observé (Figure 68 et 75) pour les grandes concentrations (autour de 400 décharges pour 500 ppm d'acétone).

4.2.2. Explication de la production de cyanure d'hydrogène

Pour la modélisation de la production du cyanure d'hydrogène, plusieurs réactions nécessitent le besoin de dissocier les groupements méthyles. Les autres réactions nécessitent la création préalable du groupement $\cdot\text{CN}$. Les réactions de production retenues sont les suivantes et proviennent de la base de données du NIST [84]:



L'évolution de la concentration d'un sous-produit étant un bilan gain-perte, plusieurs réactions de destruction du cyanure d'hydrogène sont proposées [84]:

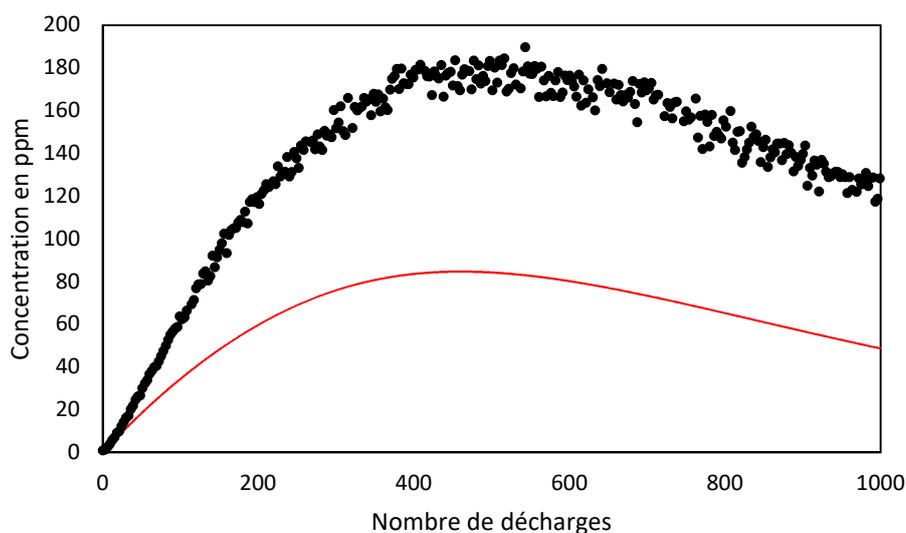
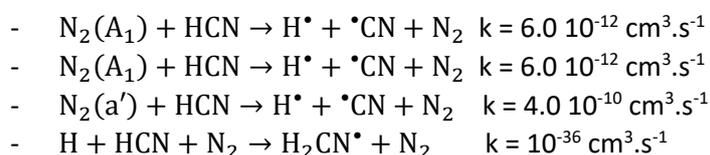


Figure 76 : Suivi de HCN en temps réel pour une concentration initiale d'acétone de 500 ppm, en rouge, la modélisation.

La Figure 76 présente les résultats expérimentaux (en noir) et les résultats issus de la modélisation (en rouge) pour la concentration de cyanure d'hydrogène HCN en fonction des décharges réalisées sur le mélange. Les résultats théoriques et la modélisation ne correspondent pas. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cet effet. En premier, la méthode de quantification du Btrap 6 peut introduire une différence $\Delta > 20\%$ entre la concentration réelle et celle calculée (manque de justesse) comme vu dans le chapitre 3. Cependant cette surestimation ne suffit pas à expliquer l'écart observé.

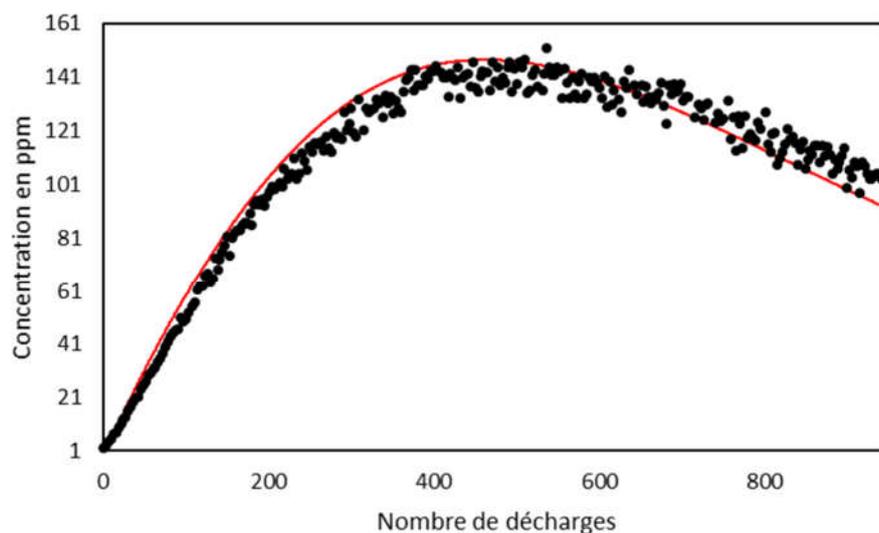


Figure 77 : Concentration d'HCN corrigée de 20% en noir, en rouge, la modélisation corrigée (facteur 1.74) pour correspondre aux résultats expérimentaux.

Sur la Figure 77, les valeurs expérimentales ont été réduites de 20% pour tenir compte de la surestimation de la concentration d'HCN calculée par le Btrap 6. La modélisation, en rouge a aussi été corrigée par un facteur de 1.74 afin de faire correspondre les valeurs de concentrations simulées et expérimentales. Cette correction a pour but de permettre la comparaison des évolutions en fonction du nombre de décharges. La Figure 77 montre que le schéma réactionnel utilisé pour modéliser la production de HCN donne une évolution en fonction du nombre de décharge qui correspond à l'évolution expérimentale. En effet, la concentration maximale est atteinte pour le même nombre de décharges et la vitesse de décroissance correspond aussi. En second lieu, il est donc possible que la prise en compte d'une unique voie de dissociation de l'acétone ne suffise pas à expliquer les résultats. Ainsi, la voie proposée par le modèle de fragmentation SMF, c'est-à-dire brisant les deux liaisons C-C, doublerait la quantité de groupements méthyle présents ; cela permettrait de favoriser deux des voies de production d'HCN. De plus cette voie est proposée à partir d'une énergie de 4.5 eV par le modèle SMF et est proposée par St. John et al. [85] comme voie de photo dissociation pour une énergie de 6.7 eV, soient des seuils énergétiques pouvant être atteints par le quenching des états métastables singulets de l'azote.

4.3. Dégradation de l'acétone dans des plasmas



Pour cette partie, les expériences réalisées cherchent à mettre en avant les effets de l'ajout d'oxygène dans la matrice de gaz sur l'efficacité de la dégradation de l'acétone. Les expériences sont menées pour une concentration initiale de 500 ppm d'acétone dans des mélanges contenant jusqu'à 5% d'oxygène.

4.3.1. Suivi de l'influence de l'oxygène sur l'efficacité de la dégradation de l'acétone.

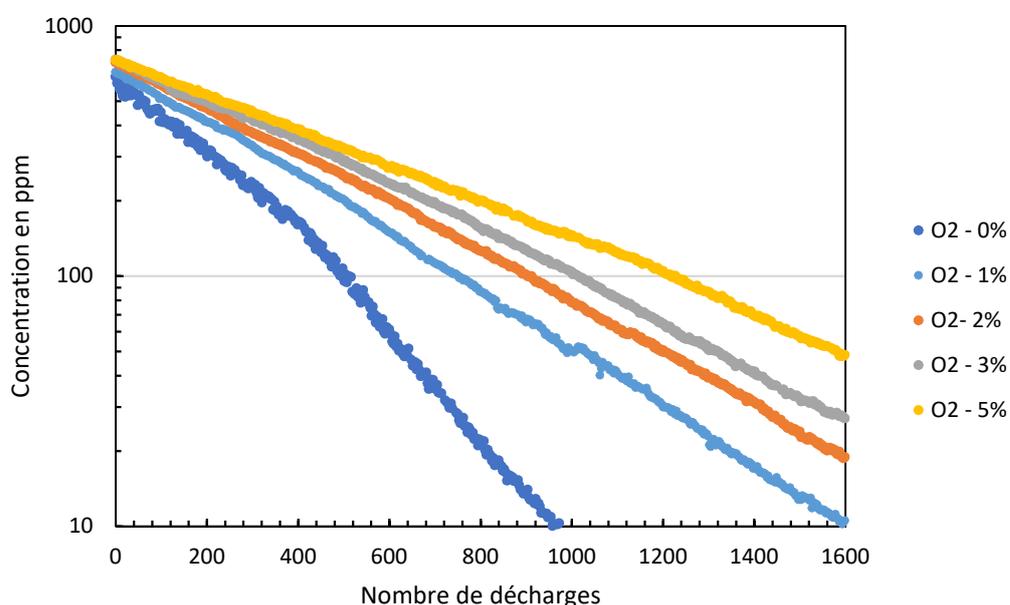


Figure 78 : traitement de l'acétone dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).

Sur la Figure 78, l'ajout d'oxygène réduit l'efficacité de la décharge. Dès 1% d'oxygène, l'écart est notable, il faut en effet, 600 décharges de plus pour réussir à détruire les 500 ppm d'acétone. L'ajout d'oxygène continu à ralentir cette réaction. Comme pour l'étude de la dégradation dans l'azote, il est possible de calculer la quantité d'acétone détruite par pulse. Nous pouvons voir qu'en présence d'oxygène, l'efficacité de la décharge n'évolue pas brusquement contrairement à l'effet observé dans le plasma d'azote.

	0 %	1%	2%	3%	5%
C_0 mesurée	506 ppm	503 ppm	529 ppm	540 ppm	535 ppm
C_D (ppm/pulse)	274	218	205	179	158
N_c	332	415	465	544	609
β (J/L)	170	212	238	278	311

Tableau 10 : Concentration C_D d'acétone détruite par la décharge dans le volume de la décharge, nombre de décharges caractéristique N_c , énergie caractéristique, pour différent pourcentage d' O_2 .

Le nombre de décharges caractéristiques obtenues augmente avec le pourcentage d'oxygène présent dans le mélange gazeux. Passant de 415 à 609, pour 1 à 5% d'oxygène dans le mélange respectivement. L'augmentation de la concentration d'oxygène se traduit par une perte d'efficacité de la décharge, celle-ci passant de 47% dans l'azote pur à 25% dans un mélange contenant 5% de dioxygène. Ces résultats expérimentaux confirment le phénomène de quenching des états métastables de l'azote par le dioxygène expliqué dans le chapitre 1. En effet, les états métastables de l'azote sont « quenchés » par le dioxygène réduisant les réactions permettant la dissociation de l'acétone.

4.3.2. Identification des sous-produits en présence d'oxygène.

Les spectres de masse obtenus pour les différents pourcentages d'oxygène ajoutés dans le mélange présentent tous les mêmes pics. Les différences sont sur l'intensité de ces derniers. Un seul de ces spectres est présenté, mais toutes les masses qu'il présente se retrouvent pour les mélanges oxygénés.

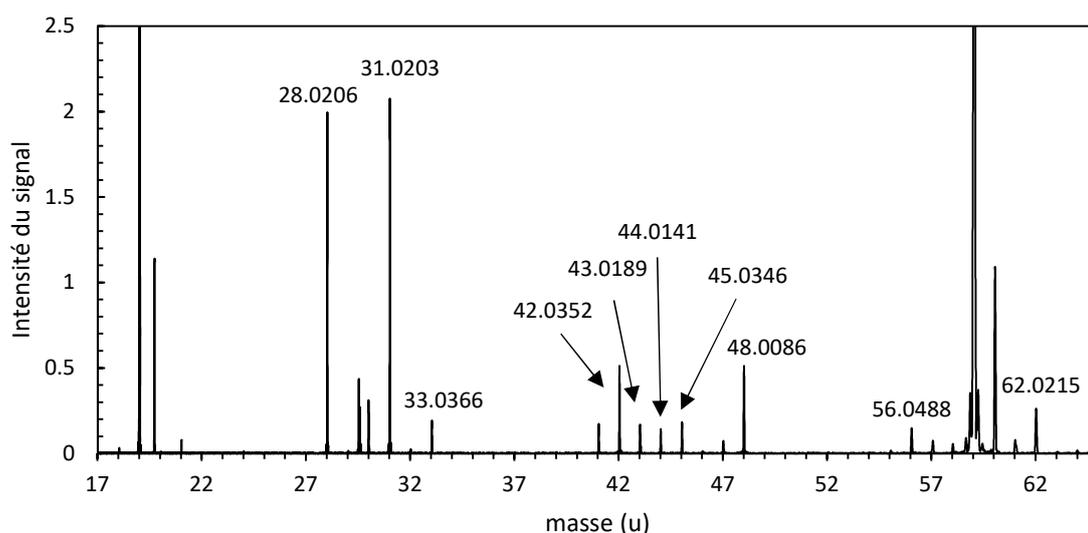


Figure 79 : spectre de masse après 300 décharges. Mélange N_2/O_2 1% $C_0 = 500$ ppm d'acétone.

Molécule supposée	Ions correspondant	Masse de l'ion	Masse mesurée	Δ_m
H_2O	H_3O^+	19.0184	19.0152	0.0032
HCN	H_2CN^+	28.0187	28.0206	0.0019
CH_2O	CH_3O^+	31.0184	31.0203	0.0020
CH_3OH	CH_5O^+	33.0340	33.0366	0.0026
CH_3CN	$C_2H_4N^+$	42.0344	42.0352	0.0008
CH_2CO	$C_2H_3O^+$	43.0184	43.0181	0.0003
CH_3CHCH_2	$C_3H_7^+$	43.0458	43.0472	0.0014
HNCO	$HNCOH^+$	44.0136	44.0141	0.0005
CH_3COH	$C_2H_5O^+$	45.0340	45.0346	0.0005
HNO_2	$H_2NO_2^+$	48.0086	48.0086	0.0000
CH_3CH_2CN	$C_3H_6N^+$	56.0500	56.0488	0.0012
CH_3COCH_3	$C_3H_7O^+$	59.0497	59.0484	0.0013
$^{13}CH_3COCH_3$	$^{13}C_1C_2H_7O^+$	60.0508	60.0530	0.0022
CH_3NO_2	$CH_4NO_2^+$	62.0242	62.0215	0.0027

Tableau 11 : table de masse pour un mélange avec 1% de O_2 .

De même que pour l'identification des sous-produits dans l'azote, certains pics n'ont pas pu être attribués. La présence d'oxygène dans le mélange plasma change les conditions du milieu et permet de créer de nouvelles espèces. Il s'agit des composés HNCO, HNO_2 et CH_3NO_2 . Il y a aussi un effet sur certaines espèces qui ne sont plus détectées, les nitriles C_3HN et C_3H_3N . Pour les autres espèces, le suivi temps réel permet de suivre l'influence de la présence d'oxygène sur l'évolution temporelle des concentrations en fonction du pourcentage d'oxygène ajouté dans le milieu.

4.3.3. Suivi en temps réel des sous-produits en fonction du pourcentage d'oxygène.

4.3.3.1. Les composés nitriles

Les deux nitriles détectés dans les mélanges N_2/O_2 sont le HCN et le CH_3CN . Le CH_3CH_2CN est détecté pour 1% d'oxygène ajouté dans le mélange mais pour des pourcentages d'oxygène supérieurs cette espèce n'est plus suffisamment détecté pour suivre l'évolution de sa concentration au cours des décharges.

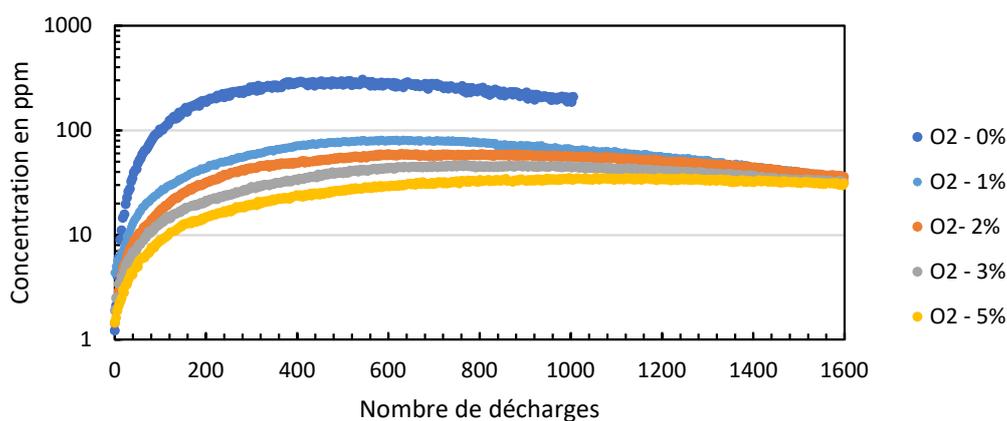


Figure 80 : Concentration d'HCN dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).

	0%	1%	2%	3%	5%
$[HCN]_D$ (ppm/pulse)	114	41.1	27.2	19.4	13.2

Tableau 12 : production de cyanure d'hydrogène en ppm/pulse dans le volume de la décharge

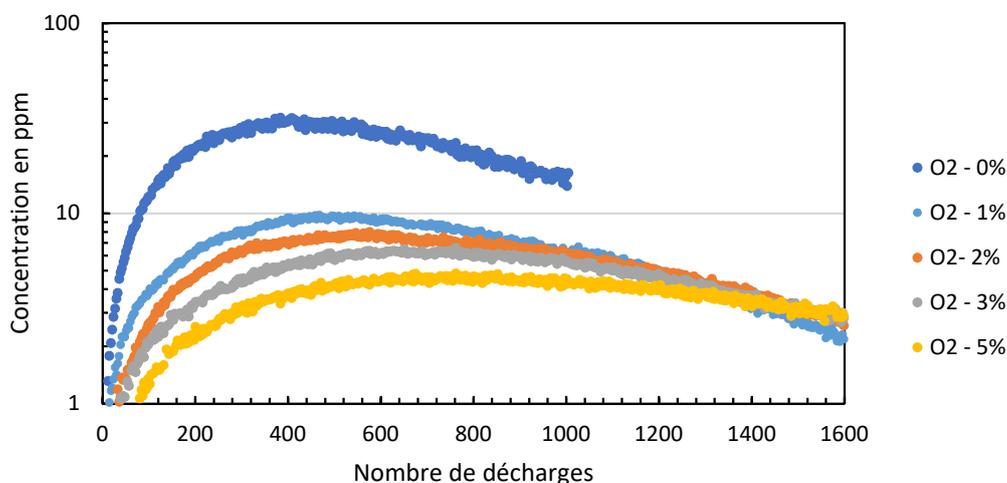


Figure 81 : Concentration de CH_3CN dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).

Les bilans gain-perte sur une décharge d'HCN, de CH₃CN décroissent progressivement à mesure que la quantité d'oxygène dans le mélange augmente (Figure 80 et Figure 81). Cette chute peut être due à une réaction ayant pour réactif l'oxygène et consommant les groupements méthyles. De plus, les courbes des concentrations des deux espèces évoluent de la même façon après un grand nombre de décharges. L'apport d'oxygène a pour effet de réduire l'efficacité du quenching de l'azote. Ainsi, les courbes se croisent en raison de la moins bonne efficacité de la décharge.

Comme vu dans le chapitre 1, dans les plasmas N₂/O₂, la réaction de quenching des états métastables de l'azote par le dioxygène crée une importante quantité d'oxygène radicalaire pouvant alors réagir. Pour expliquer que le bilan gain perte du HCN est plus faible en présence d'oxygène, plusieurs réactions d'oxydation de HCN proposées par Perry et al. [99] sont retenues :

- HCN + O^{••} → •CN + •OH
- HCN + O^{••} → CO + NH
- HCN + O^{••} → •H + NCO•
- HCN + O^{••} → produits $k = 1.48 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [100]

Pour expliquer que le bilan gain perte du CH₃CN est plus faible en présence d'oxygène, plusieurs réactions d'oxydation de CH₃CN sont proposées [84] :

- CH₃CN + •OH → produits $k = 2.16 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- CH₃CN + O• → produits $k = 2.71 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Il est probable que ce comportement s'applique aux autres composés nitriles, C₃HN, C₃H₃N et C₃H₅N, seulement leurs concentrations sont trop faibles pour être suivie dans les milieux oxygénés.

4.3.3.2. Le formaldéhyde et le méthanol.

L'apport d'oxygène a un effet opposé sur la production de formaldéhyde. Il est intéressant de voir qu'initialement le bilan gain perte décharges du formaldéhyde, pour les premières décharges, est relativement similaire suivant les différents pourcentages d'oxygène dans le mélange. Il est aussi intéressant de noter que la quantité de formaldéhyde accumulée dans le réacteur atteint un maximum de 40 ppm dès qu'il y a 3 % d'oxygène dans le milieu. Cela peut vouloir dire que la réaction permettant la production du formaldéhyde dépend de la concentration d'oxygène présente dans le milieu mais qu'elle fait aussi intervenir un fragment de l'acétone dont la quantité est limitée.

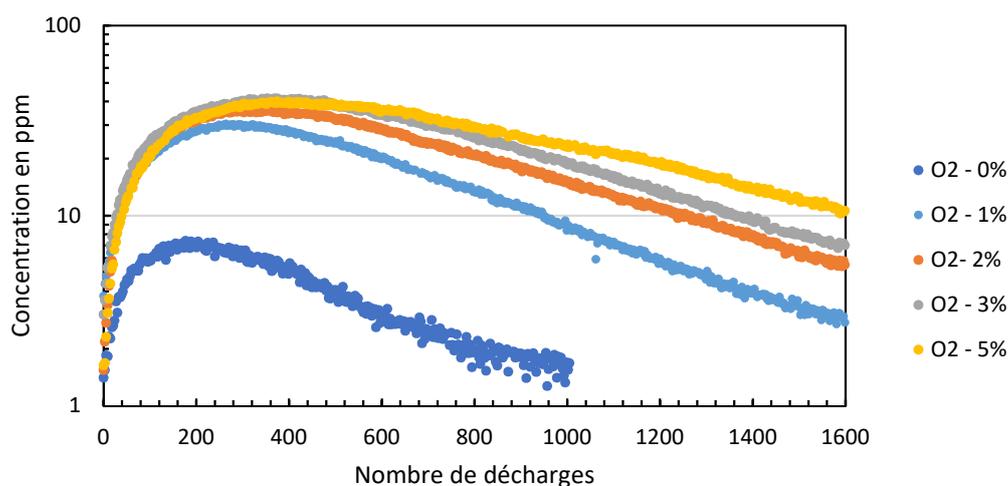


Figure 82 : Concentration de CH_2O dans le réacteur UV 510 dans un mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).

	0%	1%	2%	3%	5%
$[\text{CH}_2\text{O}]_D$ (ppm/pulse)	9.5	33.7	39.6	43.2	37.6

Tableau 13 : « production » de formaldéhyde en ppm/pulse dans le volume de la décharge

D'après les données bibliographiques [84], plusieurs réactions peuvent intervenir dans le bilan gain perte du CH_2O :

- $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ $k = 1.92 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $^\bullet\text{OH} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$
- $\text{O}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}^\bullet$
- $^\bullet\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + ^\bullet\text{OH}$ [101]
- $^\bullet\text{CH}_3 + \text{O}^{\bullet\bullet} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + ^\bullet\text{H}$ $k = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

- $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}^{\bullet\bullet} \rightarrow \text{produits}$ $k = 1.59 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{produits}$ $k = 3.76 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $\text{CH}_2\text{O} + ^\bullet\text{OH} \rightarrow \text{produits}$ $k = 2.36 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Toutes les constantes de réactions sont données pour une température $T = 298\text{K}$.

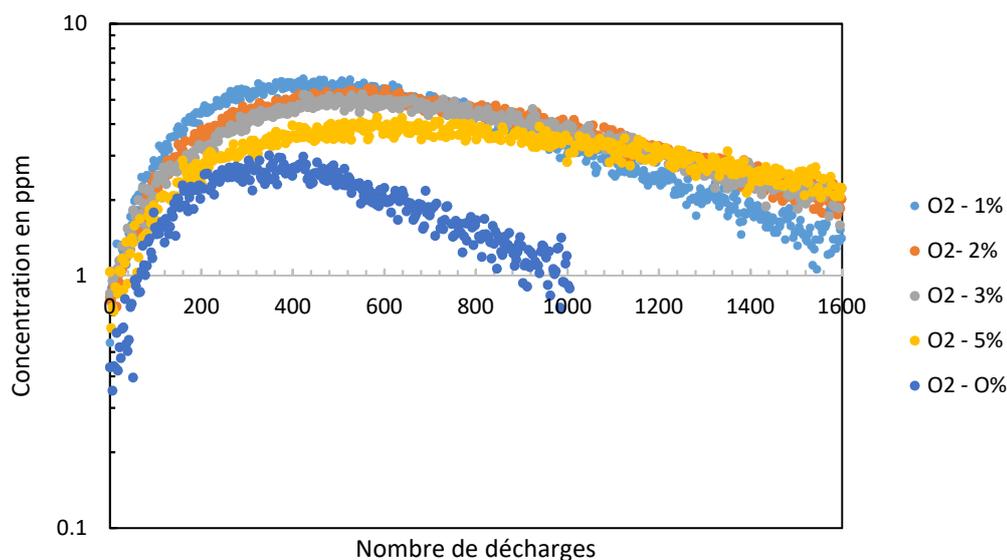


Figure 83 : Concentration de méthanol dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (0, 1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).

La formation de méthanol dans la décharge présente un comportement particulier. En effet, la production de méthanol est maximisée pour l'ajout de 1% d'oxygène dans le milieu. L'ajout d'oxygène supplémentaire réduit le bilan gain perte. L'ajout d'oxygène présente toujours le même effet sur la dégradation des produits. En effet, plus le pourcentage d'oxygène est élevé, moins la décharge est efficace pour détruire le méthanol. Les réactions proposées [84] pour expliquer l'évolution du bilan gain perte sont :

- $O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3OH$ $k = 4.98 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $\cdot CH_3 + \cdot OH \rightarrow CH_3OH$ $k = 1.45 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $CH_3OH + \cdot OH \rightarrow \text{produits}$ $k = 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $CH_3OH + \cdot O \rightarrow \text{produits}$ $k = 4.38 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

4.3.3.3. Les produits spécifiques au mélange N_2/O_2

Comme vu dans le chapitre 1, les plasmas d'air produisent beaucoup d'espèces $NO\cdot$ et $NO_2\cdot$. Ces composés peuvent alors se recombinaient avec des atomes ou des groupements présents dans le plasma. Le plus léger de ces composés est le HNCO. Comme le montre la figure 16, sa production est inverse à la concentration de dioxygène dans le plasma. En effet, le maximum est atteint pour 1% d'oxygène. Comme pour la plupart des composés, on observe l'influence de l'oxygène sur l'efficacité de la décharge.

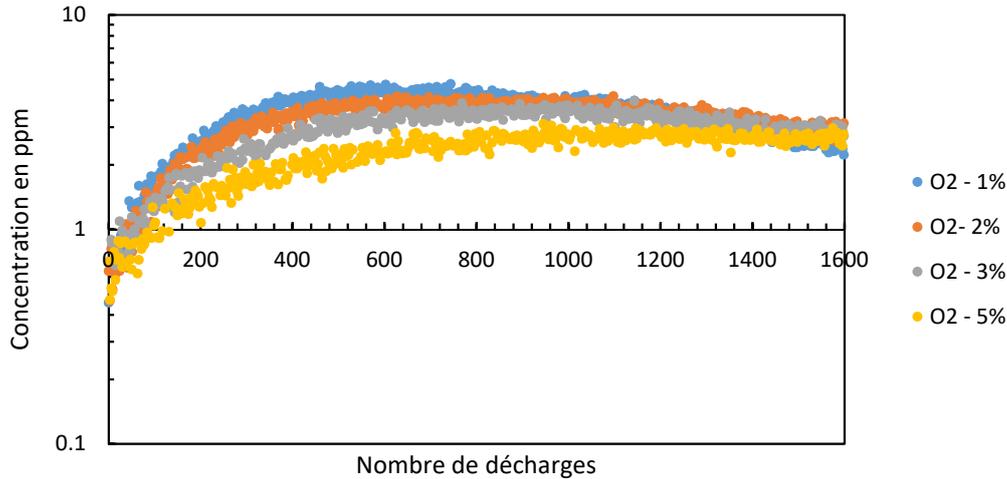


Figure 84 : Concentration de HCO dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).

D'après la base de données du NIST [84], toutes les réactions permettant la création du HCO impliquant O, OH ou O_2 impliquent la présence du NCO. La présence de ce composé est donc le marqueur de la création du NCO au cours de la dégradation de l'acétone dans la décharge. Notons qu'ici la production des espèces n'est pas linéaire suivant les premières décharges.

La production de HNO_2 est corrélée au pourcentage d'oxygène présent dans le plasma. Comme le montre la figure 85, lorsque le pourcentage d'oxygène atteint 5%, la décharge semble ne plus le détruire et la concentration devient constante à 40 ppm.

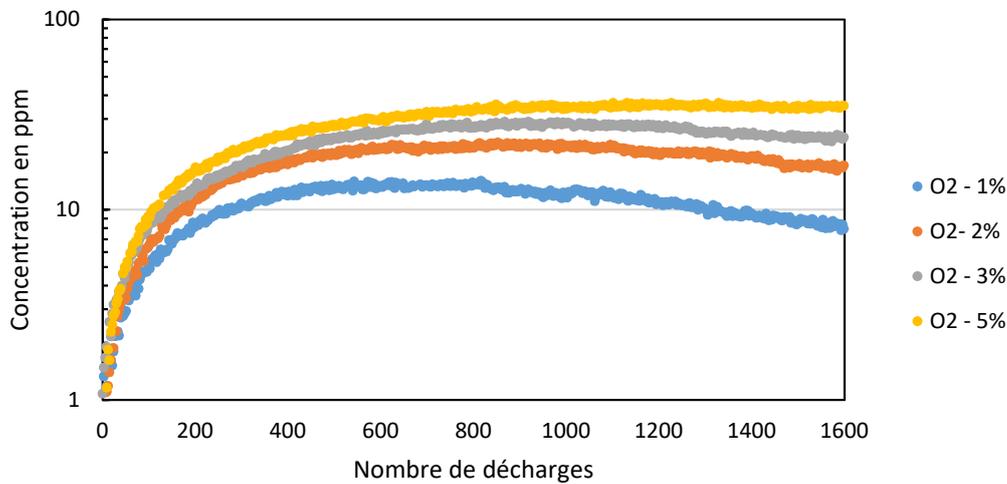


Figure 85 : Concentration de HNO_2 dans le réacteur UV 510 dans un mélange $N_2/O_2/CH_3COCH_3$ pour différents pourcentages d'oxygène (1, 2, 3, et 5%) ($C_0 = 500$ ppm acétone).

	1%	2%	3%	5%
$[HNO_2]_D$ (ppm/pulse)	8.01	10.5	13.1	15.9

Tableau 14 : « production » de HNO_2 en ppm/pulse dans le volume de la décharge

Comme le montrent les données calculées dans le tableau 14, l'ajout d'oxygène favorise la production de HNO_2 . La présence de cette molécule est le marqueur de la présence d'hydrogène atomique pouvant réagir avec NO_2 .

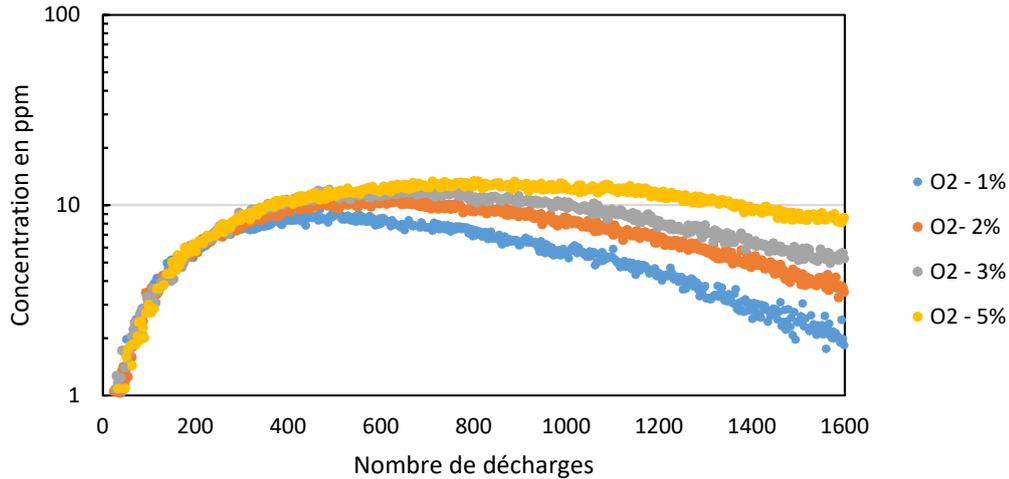
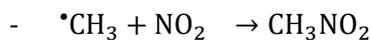


Figure 86 : Concentration de CH₃NO₂ dans le réacteur UV 510 dans un mélange N₂/O₂/CH₃COCH₃ pour différents pourcentages d'oxygène (1, 2, 3, et 5%) (C₀ = 500 ppm acétone).

	1%	2%	3%	5%
[CH ₃ NO ₂] _D (ppm/pulse)	4.4	4.7	4.4	4.2

Tableau 15 : « production » de HNO₂ en ppm/pulse dans le volume de la décharge

Le bilan gain perte du CH₃NO₂ semble indépendant du pourcentage d'oxygène ajouté dans le mélange de gaz. En effet, pour les différents pourcentages d'oxygène, les premières décharges produisent la même quantité de CH₃NO₂ environ 4.4 ppm/pulse. Ce comportement semble indiquer que les réactions de production sont indépendantes de la concentration d'oxygène dans le milieu. La seule réaction proposée dans la littérature [84] est :



L'ajout d'oxygène dans le mélange entraîne la complexification de la cinétique chimique. En effet, de nombreuses réactions nouvelles sont possibles. Pour la plupart des espèces, l'efficacité de la décharge est diminuée par le quenching des états métastables de l'azote par l'oxygène. Cependant, tous les espèces sont soumises à des réactions d'oxydation dont les sous-produits ne sont pas connus. Le travail réalisé ici peut alors servir de base à la constitution d'un fichier de réaction pour tenter de modéliser les processus en jeu dans les plasmas N₂/O₂. Ce travail est actuellement en cours.

Conclusions

L'objet d'étude de cette thèse est la dégradation des C.O.V. par plasma froid et plus spécifiquement le traitement de l'acétone par des plasmas d'azote et d'air. Pour étudier la cinétique de cette dégradation, un réacteur générant un plasma homogène permet de traiter uniformément le mélange de gaz en contrôlant le dépôt d'énergie. Une nouvelle méthode de détection a été développée en couplant le réacteur UV 510 avec un spectromètre de masse FT-ICR compact. Cette méthode employant un appareil innovant permet de suivre pour la première fois la dégradation de l'acétone en temps réel. De plus, l'utilisation de l'ionisation chimique contrôlée associée à la grande précision en masse de cet appareil permet d'identifier et quantifier les sous-produits de la réaction en temps réel présentant une seconde nouveauté. Grâce à l'homogénéité de la décharge, le plasma est modélisé par un modèle OD. Ce modèle auto cohérent a besoin des équations-bilan des réactions de dissociation de l'acétone par impact électronique, par les réactions de quenching des états métastables de l'azote.... Ces phénomènes sont peu connus dans la littérature, c'est pourquoi l'utilisation d'un modèle de physique statistique capable de prédire les voies de fragmentation de l'acétone, en fonction de l'énergie déposée est particulièrement intéressant et nouveau. Pour ce faire, nous avons développé le modèle statistique de fragmentation moléculaire (SMF) à partir d'un modèle de fragmentation de petits agrégats de carbone de type Microcanonical Metropolis Monte Carlo (MMMC).

Notre travail théorique a porté sur quatre points : i) adapter le code existant aux molécules de type $C_nH_mO_l$, ii) y introduire la notion de réarrangement moléculaire, iii) éliminer tout aspect stochastique des algorithmes et iv) accélérer son exécution. Le modèle SMF réalise maintenant l'inventaire complet de toutes les partitions possibles de la molécule parent. Ensuite il calcule la convolution de l'énergie sur les différents degrés de liberté de manière algébrique. MMMC exécute le même calcul en explorant l'espace des phases de manière aléatoire. Ces deux calculs devraient donner les mêmes résultats (dans la limite d'un nombre infini de tirages dans le cas de MMMC). Cependant, notre étude théorique sur la fragmentation de l'éthane a montré des différences importantes. Les causes de ces différences ont été étudiées en détail. La première est le fait que MMMC utilise une formule simplifiée pour calculer les probabilités de sauts (les « jump probabilities » ne sont pas prises en compte). La seconde est qu'il explore l'espace des phases par sauts vers un état voisin uniquement. Dans cette approche, les « murs » statistiques, c'est-à-dire des régions de poids statistiques très faibles, ne pouvant être franchies pour un nombre de tirages raisonnables, apparaissent. Le processus d'exploration n'est donc pas régulier puisque certaines zones de l'espace des phases ne peuvent être atteintes. Une troisième cause est que les résultats du code MMMC dépendent de l'état initial choisi ; pour pallier ce problème, les premiers tirages peuvent ne pas être considérés, leur nombre ne pouvant être fixé que de manière arbitraire.

Nous souhaitons que le modèle SMF puisse être également utilisé pour étudier la fragmentation de molécules plus grosses que l'acétone. Il a donc été nécessaire d'accélérer son utilisation. Dans un premier temps, le travail a porté sur l'accélération du calcul. L'algorithme le plus chronophage était celui de la résolution de la convolution de l'énergie disponible. Les intégrales du calcul ont été réécrites de manière à faire apparaître des fonctions Bêta multivariées (éventuellement incomplètes). L'utilisation de ces fonctions présente plusieurs avantages. Cette approche permet, d'une part, de réduire le nombre d'intégrales imbriquées et, d'autre part, d'exprimer le résultat à l'aide de fonctions Bêta qui peuvent être pré-calculées. Cette nouvelle méthode de résolution de

la convolution permet d'accélérer le calcul d'un facteur 30. Dans le cas de l'acétone, le temps de calcul passe de 16 minutes à une trentaine de secondes.

Dans un second temps, le travail a porté sur l'automatisation du programme. Le calcul des poids microcanoniques des partitions nécessite les caractéristiques mécaniques et quantiques de chacun des fragments produit, ou obtenu après réarrangement moléculaire. Ces caractéristiques sont calculées à l'aide du code de modélisation *ab-initio* Gaussian. Dans le cas de l'acétone, 120 molécules différentes ont dû être simulées. La génération à la main des fichiers correspondant ainsi que leur exploitation impliquerait des risques d'erreur très importants. Une interface utilisateur a donc été ajoutée à SMF de manière à préparer automatiquement tous les fichiers d'entrée de Gaussian (natures des molécules et positions initiales de leurs atomes), puis de vérifier les fichiers résultats et en extraire toutes les grandeurs nécessaires à la base de données. L'utilisateur dispose d'une interface graphique lui présentant les erreurs facilitant grandement la génération de la base de données et sa vérification.

Ces implémentations permettent une utilisation simple, rapide et sûre du modèle SMF. Il a alors été utilisé pour explorer les voies de fragmentation de l'acétone. Dans le cas des décharges plasma utilisées dans cette étude, les énergies mises en jeu sont faibles, c'est-à-dire inférieures à 10 eV. Dans ce cas, le programme propose deux voies de fragmentation majoritaires :

- 1) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \cdot\text{COCH}_3 + \cdot\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO} + 2 \cdot\text{CH}_3$

Ces voies sont accompagnées par une série de voies minoritaires de probabilité d'occurrence inférieure à 10^{-4} .

Pour l'étude expérimentale de la dégradation de l'acétone et de ses sous-produits, une nouvelle méthode de suivi de la dégradation a été développée : un spectromètre de masse FT-ICR transportable a été couplé à la boucle de gaz traité par la décharge plasma. La première partie du travail a consisté à étudier les deux modes de fonctionnement de la cellule ICR du FT-ICR (Aquarem). Le premier mode, « micra », est un piégeage standard, le second « commut » améliore l'homogénéité de l'excitation dans la cellule ICR. Les résultats ont montré que le mode « commut » permet une meilleure réponse de l'appareil. La résolution et la précision en masse sont accrues et la limite de détection est abaissée. La seconde partie a donc été le couplage d'Aquarem avec le réacteur UV 510 qui traite le gaz par l'accumulation de décharges. Pour que le traitement de l'acétone reste homogène d'une décharge à une autre, il est nécessaire d'assurer le renouvellement du gaz entre deux décharges. Le détecteur ne pouvant pas être intégré directement dans la boucle de gaz du réacteur, un simple tuyau de prélèvement représenterait un volume « mort » trop important dans lequel le mélange n'aurait pas lieu. Un système de prélèvement avec une boucle de circulation a donc été mis en place afin d'assurer le mélange de gaz sur cette ligne.

Les premières expériences, réalisées avec le spectromètre de masse FT-ICR Aquarem, couplé à l'ionisation chimique par échange de proton, n'a pas permis de détecter correctement les sous-produits issus de la décharge. Cette mauvaise détection a apporté plusieurs enseignements sur les limites d'Aquarem. Lors de l'étude de la dégradation de l'acétone, les sous-produits à analyser sont à l'état de traces (<ppm). Cependant, la concentration d'acétone reste très importante. Cette présence importante d'ions (m/z 59.04 acétone protonée) perturbe le mouvement des espèces minoritaires rendant leur détection impossible. Il est donc nécessaire d'utiliser un aimant générant un champ plus important. Finalement, de nouvelles expériences ont été réalisées à l'aide

du Btrap 6, un FT-ICR transportable ayant un aimant de 1.5 Tesla. La méthode d'analyse a été validée en la comparant ces résultats à ceux obtenus avec un chromatographe phase gazeuse à ionisation à flamme. Cette nouvelle méthode de détection permet alors de suivre et quantifier en temps réel l'acétone et les sous-produit. Les méthodes précédentes nécessitaient de préparer un nouveau mélange à chaque mesure induisant des incertitudes sur reproductibilité des mélanges. Travailler sur un seul mélange tout au long de la dégradation réduit donc ces incertitudes.

Les résultats obtenus par le spectromètre Btrap 6 sur la dégradation de l'acétone ont permis de confirmer et de surtout compléter des mesures précédentes. Dans les plasmas d'azote et pour des concentrations initiales d'acétone inférieures à 200 ppm, l'efficacité de la décharge est de 100%. Pour les concentrations supérieures, l'efficacité décroît progressivement en fonction de la concentration initiale. Le suivi en temps réel est un apport très important. En effet le passage du régime où l'efficacité est de 100% à celui où l'efficacité diminue s'effectue sur une gamme de concentration très étroite induisant un changement de régime particulièrement brusque. L'efficacité de la décharge diminue aussi avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène dans le mélange. Cependant, en présence d'oxygène, le changement de d'efficacité de la décharge n'est pas observé. Ainsi, ce changement de régime est probablement le résultat de réactions, ayant lieu dans l'azote, perturbées par la présence d'oxygène.

Les performances du spectromètre de masse FT-ICR (quelques centaines de ppb) nous permet d'observer le cétène produit à seulement 3 ppm. Cette molécule est un des fragments proposés par une des voies minoritaires du programme SMF. Cependant, le rapport entre la concentration observée et la concentration initiale d'acétone ($5 \cdot 10^{-3}$) est supérieur à la probabilité d'occurrence (10^{-4}) calculée par le modèle. Cet écart peut s'expliquer par des réactions favorisant la production de cétène dans la post décharge.

L'analyse des produits de la décharge montre que les espèces principalement formées dans les plasmas d'azote sont le monoxyde de carbone, le méthane, le dihydrogène et le cyanure d'hydrogène. Le mécanisme proposé pour la dissociation de l'acétone implique des collisions électroniques inélastiques et le quenching des états métastables de l'azote par l'acétone. La voie de dissociation proposée entraîne la formation de deux radicaux $\text{CH}_3\text{CO}^{\bullet}$ et $\bullet\text{CH}_3$. Le radical $\bullet\text{CH}_3$ peut aussi se dissocier en $\bullet\text{CH}$ et $\bullet\text{CH}_2$. Les sous-produits formés vont alors réagir entre eux pour former différentes espèces comme, par exemple, les composés nitriles HCN, CH_3CN , CHCCN , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ par recombinaison radicalaire. Le schéma réactionnel proposé explique bien la dégradation de l'acétone pour les basses concentrations, mais n'explique pas le changement de régime observé dans l'efficacité de la décharge. L'ajout d'un petit pourcentage d'oxygène (entre 1 et 5%) induit des réactions d'oxydation des différents sous-produits et autorise de nouvelles réactions qui vont entrer en compétition. Par exemple, la production d'HCN est fortement réduite, remplacée par celle du formaldéhyde CH_2O dont les réactions de formations consomment des groupements méthyle. Plusieurs réactions pouvant expliquer les différents produits observés ainsi que les nouveaux bilans gain-perte ont été proposées. Elles pourront être intégrées à un schéma réactionnel adapté à la dégradation de l'acétone dans un milieu oxygéné.

Le nouveau protocole expérimental de suivi en temps réel des sous-produits présente des résultats intéressants et prometteurs. Ils sont notamment en accord avec les résultats obtenus sur des temps longs par d'autres méthodes expérimentales. Afin d'affiner l'étude de la dégradation des COV par plasmas froids, d'autres précurseurs comme O_2^+ , pour ioniser les petits alcanes tels que le propane et l'éthane, ou Kr^+ pour ioniser le méthane, pourront être utilisés. (Le précurseur O_2^+ a d'ores et déjà été utilisé, les résultats sont en cours d'étude.) Le schéma réactionnel actuel sous-estime la production de HCN. Or à partir des résultats du modèle SMF et

des voies issues de la littérature pour la photodissociation, une seconde voie majoritaire $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{CH}_3$ pourrait être prise en compte pour améliorer l'explication des sous-produits de réactions. Cette nouvelle voie permettrait d'augmenter la quantité de groupements méthyles disponibles pour la production du HCN. Par ailleurs, le modèle SMF ne tient pas compte de la possibilité de créer des fragments mono-chargés à partir d'un parent neutre ou la possibilité d'un attachement dissociatif. Une prochaine étape pourrait être l'intégration de ces processus dans le modèle.

Ce couple expérience (dégradation des C.O.V. par plasmas froids suivi en temps réel des sous-produits), et modélisation (simulation des voies de dissociation et modélisation cinétique 0D) pourrait être utilisé pour étudier la dégradation de nombreux types de C.O.V. et améliorer la compréhension des différents processus cinétiques mis en jeu.

Bibliographie

- [1] B. C. McDonald *et al.*, "Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions," *Science*, vol. 359, no. 6377, pp. 760–764, Feb. 2018.
- [2] *Directive 1999/13/CE du Conseil relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.* .
- [3] "Ozone : formation et taux dans l'air," ADEME. [Online]. Available: <https://www.ademe.fr/ozone-formation-taux-lair>. [Accessed: 21-Oct-2018].
- [4] H. Frumkin, *Environmental Health: From Global to Local*. John Wiley & Sons, 2016.
- [5] S. D. Piccot, J. J. Watson, and J. W. Jones, "A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources," *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 97, no. D9, pp. 9897–9912, Jun. 1992.
- [6] "COV - CITEPA." [Online]. Available: <https://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/aep-item/composes-organiques-volatils>. [Accessed: 19-Sep-2018].
- [7] L. Mølhave, "Volatile Organic Compounds, Indoor Air Quality and Health," *Indoor Air*, vol. 1, no. 4, pp. 357–376, Dec. 1991.
- [8] H. Dai *et al.*, "VOC characteristics and inhalation health risks in newly renovated residences in Shanghai, China," *Sci. Total Environ.*, vol. 577, pp. 73–83, Jan. 2017.
- [9] P. Garnier, E. Quivet, G. Karr, A. Albinet, F. Maupetit, and M. Nicolas, "Evaluation of volatile organic compounds and particulate emissions of incense and candle in emission test chamber : impact of test parameters," presented at the 14. International Conference on Indoor Air Quality and Climate (Indoor Air 2016), 2016.
- [10] C. Mandin *et al.*, "Assessment of indoor air quality in office buildings across Europe – The OFFICAIR study," *Sci. Total Environ.*, vol. 579, pp. 169–178, Feb. 2017.
- [11] G. Leson and A. M. Winer, "Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology For VOC Emissions," *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 41, no. 8, pp. 1045–1054, Aug. 1991.
- [12] "Les concentrations et émissions de polluants dans l'air en Europe [L'essentiel sur..., Environnement, Pollution de l'air extérieur] : Observation et statistiques." [Online]. Available: <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/0/emissions-concentrations-polluants-lair-europe.html>. [Accessed: 07-Sep-2018].
- [13] P. LE CLOIREC, "COV (composés organiques volatils)," *Tech. Ing. Trait. Air*, vol. base documentaire : TIB600., no. ref. article : g1835, 2004.
- [14] M. Schiavon, V. Torretta, A. Casazza, and M. Ragazzi, "Non-thermal Plasma as an Innovative Option for the Abatement of Volatile Organic Compounds: a Review," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 228, no. 10, p. 388, Sep. 2017.
- [15] "Dépollution des effluents gazeux par plasma." [Online]. Available: <http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/2003-04.htm>. [Accessed: 21-Oct-2018].
- [16] E. Marode *et al.*, "Physics and applications of atmospheric non-thermal air plasma with reference to environment," *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 51, no. 12, p. 124002, 2009.
- [17] J.-M. Rax, *Physique des plasmas: Cours et applications*. Dunod, 2005.
- [18] U. Kogelschatz, "Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–46, Mar. 2003.
- [19] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, "From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges," *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, no. 10, pp. 1819–1828, 1999.
- [20] "The Mechanism of Spark Discharge in Air at Atmospheric Pressure. I: Journal of Applied Physics: Vol 11, No 6." [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1712792>. [Accessed: 27-Sep-2018].

- [21] Y. P. Raizer, G. M. Milikh, M. N. Shneider, and S. V. Novakovski, "Long streamers in the upper atmosphere above thundercloud," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 22, p. 3255, 1998.
- [22] S. Celestin, G. Canes-Boussard, O. Guaitella, A. Bourdon, and A. Rousseau, "Influence of the charges deposition on the spatio-temporal self-organization of streamers in a DBD," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 20, p. 205214, 2008.
- [23] W. Faider, "Traitement de l'acétaldéhyde par décharges électriques impulsionnelles dans les mélanges de gaz atmosphériques : cinétique et efficacité énergétique," thesis, Paris 11, 2013.
- [24] H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno, "Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal," *J. Electrostat.*, vol. 55, no. 1, pp. 25–41, May 2002.
- [25] G. Dilecce, P. F. Ambrico, and S. D. Benedictis, "New $N_2(C^3\Pi_u, v)$ collision quenching and vibrational relaxation rate constants: 2. PG emission diagnostics of high-pressure discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, p. S45, 2007.
- [26] F. R. Gilmore, "POTENTIAL ENERGY CURVES FOR N_2 , NO, O_2 , AND CORRESPONDING IONS," RAND CORP SANTA MONICA CA, RAND CORP SANTA MONICA CA, RM-4034-1-PR, Apr. 1966.
- [27] M. Rozoy, "Etude d'une décharge photo-déclenchée dans l'air application au traitement des effluents gazeux," thesis, Paris 11, 1997.
- [28] J. T. Herron, "Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of $N(2D)$, $N(2P)$, and $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in the Gas Phase," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 28, no. 5, pp. 1453–1483, Sep. 1999.
- [29] B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Electron impact dissociation in oxygen," *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 19, no. 8, p. 1241, 1986.
- [30] J. T. Herron and D. S. Green, "Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 21, no. 3, pp. 459–481, Sep. 2001.
- [31] B. M. Penetrante *et al.*, "Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 6, no. 3, p. 251, 1997.
- [32] J. M. Thomas and F. Kaufman, "Rate constants of the reactions of metastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in $v=0, 1, 2$, and 3 with ground state O_2 and O ," *J. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 6, pp. 2900–2903, Sep. 1985.
- [33] M. E. Fraser and L. G. Piper, "Product branching ratios from the nitrogen ($A^3\Sigma_u^+$) + oxygen interaction," *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 3, pp. 1107–1111, Feb. 1989.
- [34] I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, and V. P. Silakov, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 1, no. 3, p. 207, 1992.
- [35] W. Faider, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, and L. Magne, "Role of quenching of metastable states in acetaldehyde decomposition by a non-equilibrium nitrogen plasma at sub-atmospheric pressure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10, p. 105202, 2013.
- [36] C. Zheng *et al.*, "Experimental study of acetone removal by packed-bed dielectric barrier discharge reactor," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 2761–2768, Sep. 2014.
- [37] S. Pasquiers, "Removal of pollutants by plasma catalytic processes*," *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, vol. 28, no. 3, pp. 319–324, Dec. 2004.
- [38] O. Koeta, "Élimination des polluants par plasmas froids et association à la catalyse : acétaldéhyde et phénol," phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2015.
- [39] F. M. Penning, "Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld," *Physica*, vol. 3, no. 9, pp. 873–894, Nov. 1936.

- [40] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, and G. S. Jackson, "Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, American Cancer Society, 2006.
- [41] M. B. Comisarow and A. G. Marshall, "Frequency-sweep fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 4, pp. 489–490, Jun. 1974.
- [42] "Theory of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectroscopy: Response to frequency-sweep excitation: The Journal of Chemical Physics: Vol 73, No 4." [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.440338>. [Accessed: 02-Oct-2018].
- [43] "Tailored excitation for Fourier transform ion cyclotron mass spectrometry - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications)." [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00312a015?journalCode=jacsat>. [Accessed: 02-Oct-2018].
- [44] A. G. Marshall, T. L. Ricca, and T.-C. L. Wang, "Tailored excitation for trapped ion mass spectrometry," US4761545A, 02-Aug-1988.
- [45] C. Dehon, J. Lemaire, M. Heninger, A. Chaput, and H. Mestdagh, "Chemical ionization using CF₃⁺: Efficient detection of small alkanes and fluorocarbons," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 299, no. 2, pp. 113–119, Jan. 2011.
- [46] H. Latappy, J. Lemaire, M. Heninger, E. Louarn, E. Bauchard, and H. Mestdagh, "Protonated 1,4-difluorobenzene C₆H₅F₂⁺: A promising precursor for proton-transfer chemical ionization," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 405, pp. 13–23, Jul. 2016.
- [47] C. L. Vot, J. Lemaire, P. Pernot, M. Heninger, H. Mestdagh, and E. Louarn, "Oxygen anion (O⁻) and hydroxide anion (HO⁻) reactivity with a series of old and new refrigerants," *J. Mass Spectrom.*, vol. 53, no. 4, pp. 336–352, 2018.
- [48] C. Dehon *et al.*, "Quantitative analysis of a complex mixture using proton transfer reaction in an FTICR mass spectrometer," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 272, no. 1, pp. 29–37, Apr. 2008.
- [49] M. Heninger *et al.*, "Gas Analysis by Electron Ionization Combined with Chemical Ionization in a Compact FTICR Mass Spectrometer," *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 12, pp. 7517–7525, Jun. 2018.
- [50] R. S. Blake, K. P. Wyche, A. M. Ellis, and P. S. Monks, "Chemical ionization reaction time-of-flight mass spectrometry: Multi-reagent analysis for determination of trace gas composition," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 254, no. 1, pp. 85–93, Jul. 2006.
- [51] "On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research - ScienceDirect." [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com.proxy.scd.u-psud.fr/science/article/pii/S0168117697002814>. [Accessed: 02-Oct-2018].
- [52] "On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research - ScienceDirect." [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com.proxy.scd.u-psud.fr/science/article/pii/S0168117697002814>. [Accessed: 27-Sep-2018].
- [53] G. Drozd *et al.*, "Detailed gas and diesel vehicle emissions: PTR-MS measurements of real-time VOC profiles and comprehensive characterization of primary emissions for IVOC, SVOC, and LVOC by gas chromatography with vacuum ultra-violet ionization mass spectrometry," *AGU Fall Meet. Abstr.*, vol. 23, p. A23N–09, Dec. 2015.
- [54] C. Schueuermann, P. Bremer, and P. Silcock, "PTR-MS volatile profiling of Pinot Noir wines for the investigation of differences based on vineyard site," *J. Mass Spectrom.*, vol. 52, no. 9, pp. 625–631, Sep. 2017.
- [55] G. Martinet *et al.*, "Fragmentation of Highly Excited Small Neutral Carbon Clusters," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 6, p. 63401, Aug. 2004.

- [56] S. Díaz-Tendero, P.-A. Hervieux, M. Alcamí, and F. Martín, "Statistical fragmentation of small neutral carbon clusters," *Phys. Rev. A*, vol. 71, no. 3, p. 33202, Mar. 2005.
- [57] N. Do-Thi, "Etude théorique de la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone C_n et des hydrocarbures C_nH," phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [58] D. H. E. Gross, "Statistical decay of very hot nuclei-the production of large clusters," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 53, no. 5, p. 605, 1990.
- [59] P. Désesquelles *et al.*, "The fragmentation of molecules. New statistical model and first comparison to plasma induced hydrocarbon decays.," *soumis*.
- [60] A. Chollet, "Étude expérimentale et théorique de la fragmentation de Composés Organiques Volatils pour des applications environnementales," phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2015.
- [61] F. Fresnet *et al.*, "Time-resolved laser-induced fluorescence study of NO removal plasma technology in N₂/NO mixtures," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 11, p. 1315, 2000.
- [62] F. Fresnet *et al.*, "Influence of water on NO removal by pulsed discharge in N₂/H₂O/NO mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 11, no. 2, p. 152, 2002.
- [63] F. Fresnet *et al.*, "Kinetic of the NO removal by nonthermal plasma in N₂/NO/C₂H₄ mixtures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 25, pp. 4118–4120, Dec. 2000.
- [64] N. Moreau *et al.*, "Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 28, p. 285201, 2010.
- [65] W. Faider, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, and L. Magne, "Effect of oxygen on the conversion of acetaldehyde in homogeneous plasmas of N₂/O₂/CH₃CHO mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, no. 6, p. 65010, 2013.
- [66] G. Mauclaire, J. Lemaire, P. Boissel, G. Bellec, and M. Heninger, "MICRA: A Compact Permanent Magnet Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer," *Eur. J. Mass Spectrom.*, vol. 10, no. 2, pp. 155–162, Apr. 2004.
- [67] H. Latappy, "Étude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative des matériaux polymères," phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2014.
- [68] "FTICR mass spectrometry calculations." [Online]. Available: https://warwick.ac.uk/fac/sci/chemistry/research/barrow/barrowgroup/calculators/fticr_tools/. [Accessed: 19-Oct-2018].
- [69] P. Segur and M.-C. Bordage, presented at the 19th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Beograd: University of Beograd, p. 86.
- [70] "Theoretical and experimental studies of phototriggered discharges in argon and neon: Journal of Applied Physics: Vol 68, No 9." [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.346197>. [Accessed: 26-Oct-2018].
- [71] M. J. Kushner, presented at the Plenum Press NEW YORK, 1990, pp. 425–432.
- [72] M. Rozoy, C. Postel, and V. Puech, "NO removal in a photo-triggered discharge reactor," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 8, no. 3, p. 337, 1999.
- [73] J. Loureiro and C. M. Ferreira, "Coupled electron energy and vibrational distribution functions in stationary N₂ discharges," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 1, p. 17, 1986.
- [74] W. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. Hampson, and D. Frizzell, "NIST Chemical Data Base," 1998.
- [75] "IUPAC, Evaluation 2009," 2009.
- [76] J. T. Herron, "Evaluated Chemical Kinetic Data for the Reactions of Atomic Oxygen O(3P) with Saturated Organic Compounds in the Gas Phase," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 3, pp. 967–1026, Jul. 1988.
- [77] R. Atkinson *et al.*, "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species," *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 6, no. 11, pp. 3625–4055, Sep. 2006.

- [78] S. P. Sander *et al.*, "Chemical kinetics and photochemical data for use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15," Pasadena, CA : Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, 2006, Technical Report, Jul. 2006.
- [79] S. Pasquiers *et al.*, "Dissociation Kinetics of acetone in a sub-atmospheric pressure nitrogen plasma," Escampig, 2016.
- [80] G. Bouchoux, J. Y. Salpin, and D. Leblanc, "A relationship between the kinetics and thermochemistry of proton transfer reactions in the gas phase," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 153, no. 1, pp. 37–48, Mar. 1996.
- [81] S. J. Edwards, C. G. Freeman, and M. J. McEwan, "The ion chemistry of methylenimine and propionitrile and their relevance to Titan," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 272, no. 1, pp. 86–90, Apr. 2008.
- [82] A. Vlasenko, A. M. Macdonald, S. J. Sjostedt, and J. P. D. Abbatt, "Formaldehyde measurements by Proton transfer reaction – Mass Spectrometry (PTR-MS): correction for humidity effects," *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 3, no. 4, pp. 1055–1062, Aug. 2010.
- [83] V. G. Anichich, "An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics," Nov. 2003.
- [84] *NIST Chemical Kinetics Database*. .
- [85] W. M. St. John, R. C. Estler, and J. P. Doering, "Low-energy electron impact study of acetone," *J. Chem. Phys.*, vol. 61, no. 3, pp. 763–767, Aug. 1974.
- [86] D. F. Pastega *et al.*, "Combined experimental and theoretical study on the differential elastic scattering cross sections for acetone by electron impact energy of 7.0–50 eV," *Phys. Rev. A*, vol. 93, no. 3, p. 32708, Mar. 2016.
- [87] O. Koeta, N. Blin-Simiand, W. Faider, S. Pasquiers, A. Bary, and F. Jorand, "Decomposition of Acetaldehyde in Atmospheric Pressure Filamentary Nitrogen Plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 32, no. 5, pp. 991–1023, Oct. 2012.
- [88] W. Faider, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, and L. Magne, "Role of quenching of metastable states in acetaldehyde decomposition by a non-equilibrium nitrogen plasma at sub-atmospheric pressure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10, p. 105202, 2013.
- [89] R. H. Huebner, R. J. Celotta, S. R. Mielczarek, and C. E. Kuyatt, "Electron energy loss spectroscopy of acetone vapor," *J. Chem. Phys.*, vol. 59, no. 10, pp. 5434–5443, Nov. 1973.
- [90] K. Ohmori, A. Miyoshi, H. Matsui, and N. Washida, "Studies on the reaction of acetaldehyde and acetyl radicals with atomic hydrogen," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 8, pp. 3253–3255, Apr. 1990.
- [91] E. Hassinen, K. Kalliorinne, and J. Koskikallio, "Kinetics of reactions between methyl and acetyl radicals in gas phase produced by flash photolysis of acetic anhydride," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 22, no. 7, pp. 741–745, Jul. 1990.
- [92] M. B. Arfa and M. Tronc, "Symmetry selection rules vs. vibronic coupling in resonant selective vibrational excitation of polyatomic molecules by electron impact," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 50, no. 1, pp. 117–128, Jan. 1990.
- [93] A. Shastri and P. J. Singh, "Vibrational modes in excited Rydberg states of acetone: A computational study," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 173, pp. 92–105, Apr. 2016.
- [94] J. R. Vacher, F. Jorand, N. Blin-Simiand, and S. Pasquiers, "Partial ionization cross-sections of acetone and 2-butanone," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 273, no. 3, pp. 117–125, Jun. 2008.
- [95] V. S. Prabhudesai, V. Tadsare, S. Ghosh, K. Gope, D. Davis, and E. Krishnakumar, "Dissociative electron attachment studies on acetone," *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 16, p. 164320, Oct. 2014.
- [96] L. W. Sieck and S. K. Searles, "High-pressure photoionization mass spectrometry. II. Thermal H- (H.deg.) and H2- (H2.deg.) transfer reactions occurring in alkane-olefin mixtures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, no. 10, pp. 2937–2943, May 1970.

- [97] W. G. Clark and D. W. Setser, "Energy Transfer Reactions of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. 5. Quenching by Hydrogen Halides, Methyl Halides, and Other Molecules," *J. Phys. Chem.*, no. 84, pp. 2225–2233, 1980.
- [98] N. Blin-Simiand *et al.*, "Acetone decomposition in homogeneous and filamentary plasmas of atmospheric gases," presented at the ESCAMPIG, Glasgow, 2018.
- [99] R. A. Perry and C. F. Melius, "The rate and mechanism of the reaction of HCN with oxygen atoms over the temperature range 540–900 K," *Symp. Int. Combust.*, vol. 20, no. 1, pp. 639–646, Jan. 1985.
- [100] W. B. S. DeMore, "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation No. 12," Jan. 1997.
- [101] I. C. Plumb and K. R. Ryan, "Kinetics of the reactions of CH_3 with $O(^3P)$ and O_2 at 295 K," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 14, no. 8, pp. 861–874, Aug. 1982.
- [102] C. Mandin *et al.*, "Assessment of indoor air quality in office buildings across Europe – The OFFICAIR study," *Sci. Total Environ.*, vol. 579, pp. 169–178, Feb. 2017.

Titre : La fragmentation moléculaire : modèle statistique et réduction par plasma de l'acétone avec identification en ligne des produits.

Mots clés : Fragmentation moléculaire, plasma, mass spectrometry, proton reaction transfer

Résumé : La fragmentation moléculaire est une technique prometteuse pour le traitement d'effluents gazeux pollués. Ce travail porte sur l'étude théorique et expérimentale de l'abattement de polluants chimiques de type COV par fragmentation. Nous avons transformé un modèle théorique de fragmentation statistique de noyaux atomiques et de clusters, retravaillé au CSNSM, à n'importe quel type de molécules (modèle SMF). Les efforts ont porté sur l'accélération du calcul des poids à l'aide de fonctions Bêta incomplètes multivariées (facteur 30 sur la vitesse), l'interfaçage avec le code ab-initio Gaussian, la généralisation du formalisme moléculaire ainsi que sur le réarrangement moléculaire. Pour tenir compte des caractéristiques de notre dispositif expérimental (réactivité entre la fragmentation et la détection) les résultats

ont été traités par un modèle 0-D de cinétique chimique. Les prédictions sur la fragmentation de l'acétone ont ensuite été comparées à nos résultats expérimentaux obtenus grâce à un dispositif innovant. La dégradation de l'acétone a été réalisée dans un réacteur plasma homogène, développé au LPGP, permettant de garantir l'uniformité des conditions réactionnelles. Pour mesurer l'importante quantité de sous-produits issus de la décharge, nous avons utilisé une nouvelle méthode de détection développée au LCP : des spectromètres de masse FT-ICR compacts réalisant des mesures temps réel in situ. Ce nouveau dispositif expérimental a été mis en œuvre avec succès. Il a permis l'étude fine des mécanismes d'excitation-désexcitation-oxydation de l'acétone et la validation des prédictions théoriques.

Title : Molecular fragmentation : statistical model and acetone plasma abatement with product on-line identification

Keywords : Molecular fragmentation, plasma

Abstract: Molecular fragmentation is a promising technique for the treatment of polluted gaseous effluents. This work deals with the theoretical and experimental study of the reduction of VOC chemical pollutants by fragmentation. We have transformed an atomic nucleus and cluster fragmentation model, redesign at CSNSM, into a model that treats any type of molecules (SMF model). The efforts have been focused on accelerating the computation of the weights with multivariate incomplete Beta functions (factor 30 on speed), on the interfacing with the Gaussian ab-initio software, on the generalization of the molecular formalism as well as on molecular rearrangements. To account for the characteristics of our experimental setup (reactivity between

fragmentation and detection) the results were processed by a 0-D chemical kinetics model. Predictions on acetone fragmentation were then compared to our experimental results obtained using an innovative device. Acetone degradation was carried out in a homogeneous plasma reactor, developed at LPGP, to guarantee the uniformity of the reaction conditions. To measure the large number of discharge by-products, we used a new detection method developed at LCP: compact FT-ICR mass spectrometers producing in situ real-time measurements. This new experimental device has been successfully implemented. It allowed the fine study of the acetone excitation - de-excitation - oxidation mechanisms and the validation of the theoretical predictions.