



**HAL**  
open science

# Mise en évidence et caractérisation des espèces chimiques à l'origine de la nucléation des particules de suie dans les flammes

Jessy Elias

► **To cite this version:**

Jessy Elias. Mise en évidence et caractérisation des espèces chimiques à l'origine de la nucléation des particules de suie dans les flammes. Génie chimique. Université de Lille, 2022. Français. NNT : 2022ULILR072 . tel-04131626

**HAL Id: tel-04131626**

**<https://theses.hal.science/tel-04131626v1>**

Submitted on 16 Jun 2023

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

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



THÈSE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Ecole doctorale : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : Energétique, Thermique, Combustion

# Mise en évidence et caractérisation des espèces chimiques à l'origine de la nucléation des particules de suie dans les flammes

Préparée et soutenue publiquement par

Jessy Elias

<b>Rapporteurs :</b>	T. Pino	Directeur de recherche CNRS, ISMO, Université Paris-Saclay
	B. Franzelli	Chargée de recherche CNRS, EM2C, Université Paris-Saclay
<b>Examineurs :</b>	B. Apicella	Directrice de recherche CNR, IRC-CNR Naples
	F.-X. Ouf	Ingénieur-chercheur, LNE, Trappes
	C. Pirim	Maître de conférences, PhLAM, Université de Lille
<b>Président du jury :</b>	H. Vezin	Directeur de recherche CNRS, LASIRE, Université de Lille
<b>Membre invité :</b>	L. Gagnepain	Ingénieur projet, ADEME
<b>Directeur de thèse :</b>	X. Mercier	Directeur de recherche CNRS, PC2A, Université de Lille
<b>Co-encadrant :</b>	A. Faccinnetto	Chargé de recherche CNRS, PC2A, Université de Lille

9 décembre 2022



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Université de Lille et a été financée par l'ADEME et la Région Hauts-de-France que je tiens à remercier.

J'ai l'honneur d'exprimer ma reconnaissance à tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail : Benedetta Franzelli, Thomas Pino, Barbara Apicella, François-Xavier Ouf, Claire Pirim, Hervé Vezin, le président du jury et Laurent Gagnepain, l'ingénieur référent ADEME.

J'exprime ma plus profonde gratitude à mon directeur de thèse Xavier Mercier pour sa bienveillance, sa grande disponibilité et ses conseils. Ce fut un privilège de connaître et de travailler avec cette personne exceptionnelle. Je remercie chaleureusement mon co-encadrant Alessandro Faccineto pour son soutien, son aide, ses grandes compétences et les bons moments partagés ensemble.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous les collaborateurs avec lesquels j'ai eu l'opportunité de travailler au cours de ma thèse et de bénéficier de leur expertise : Nicolas Nuns, Cristian Focsa, Claire Pirim, Hervé Vezin, Cornelia Irimiea, Eric Therssen, Mariano Sirignano et Andrea D'Anna.

Je remercie également l'ensemble du PC2A et du CERLA et plus particulièrement ceux avec qui j'ai partagé des moments de travail et de convivialité.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur tous les membres de ma famille, notamment mon père, ma mère et mes sœurs, ainsi que mes proches, mes amis proches et lointains, et mon partenaire de vie Maroun, pour leur présence dans ma vie et leur soutien indéfectible.



# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	<b>9</b>
<b>Chapitre 1. Etude bibliographique</b> .....	<b>13</b>
1.1. Mécanismes de formation des particules de suie .....	13
1.1.1. Formation et croissance des précurseurs gazeux.....	13
1.1.2. Nucléation .....	16
1.1.3. Croissance en taille des suies .....	18
1.1.4. Oxydation des suies.....	19
1.2. Nucléation des particules de suie : Etat de l'art.....	20
<b>Chapitre 2. Techniques expérimentales</b> .....	<b>31</b>
2.1. Flamme et brûleur.....	31
2.2. Echantillonnage .....	32
2.3. Spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) .	35
2.3.1. Méthode expérimentale .....	35
2.3.2. Traitement de données .....	41
2.3.2.1. Alignement des spectres .....	41
2.3.2.2. Calibrage en masse .....	42
2.3.2.3. Identification des pics.....	44
2.4. Spectroscopie Raman .....	47
2.4.1. Principe de la technique .....	47
2.4.2. Dispositif expérimental .....	48
2.4.3. Traitement de données .....	50
2.5. Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	53
2.5.1. RPE en onde continue .....	53
2.5.2. RPE en onde pulsée.....	58
2.5.2.1. ESEEM et HYSCORE .....	58
2.5.3. Imagerie RPE .....	60
2.5.4. Dispositifs expérimentaux.....	60
2.6. Fluorescence induite par laser (LIF).....	63
2.6.1. Principe de la LIF.....	63
2.6.2. Expression du signal de fluorescence.....	65
2.6.3. Propriétés spectroscopiques des HAPs .....	68

2.6.4.	Dispositif expérimental .....	71
2.6.4.1.	Dispositif optique d'excitation et de collection.....	71
2.6.4.2.	Conditions d'acquisition des spectres LIF .....	73
2.6.4.3.	Fonction de transmission du système de collection .....	77
2.7.	Incandescence induite par laser (LII) .....	79
2.7.1.	Principe de la LII.....	79
2.7.2.	Définition du signal LII.....	80
2.7.3.	Dispositif expérimental .....	85
2.7.3.1.	Dispositif optique d'excitation et de collection.....	85
2.7.3.2.	Détermination de la courbe de fluence .....	87
2.7.3.3.	Acquisition du signal LII.....	88
2.7.3.4.	Fonction de transmission du système de collection .....	89
2.8.	Mesure de température par thermocouple .....	90
2.8.1.	Introduction aux méthodes de mesure de température par thermocouples .....	90
2.8.2.	Dispositif expérimental .....	93
<b>Chapitre 3. Caractérisation de la formation des suies par LII et mesure de température de la flamme .....</b>		<b>95</b>
3.1.	Détermination du profil de température de la flamme .....	95
3.1.1.	Caractérisation de l'évolution temporelle de la température mesurée ..	95
3.1.2.	Correction de la température liée au dépôt des suies .....	96
3.1.3.	Correction des pertes radiatives par la méthode d'extrapolation .....	97
3.1.4.	Validation de la méthode d'extrapolation pour la mesure de températures dans les flammes.....	99
3.2.	Détermination du profil de fraction volumique de suies .....	102
3.2.1.	Détection des suies dans la flamme.....	102
3.2.2.	Détermination de l'évolution de la fonction d'absorption des suies $E(m)$ .....	104
3.2.3.	Détermination du profil de fraction volumique de suies.....	111
3.3.	Conclusion .....	114
<b>Chapitre 4. Couplage des méthodes ToF-SIMS/Raman et analyses PCA ....</b>		<b>117</b>
4.1.	Principe de la méthode PCA ( <i>Principal Component Analysis</i> ).....	117
4.2.	Etude des échantillons prélevés de la flamme par ToF-SIMS.....	119

4.2.1.	Analyse exploratoire des spectres de masse.....	120
4.2.1.1.	Elimination des composés inorganiques .....	120
4.2.1.2.	Elimination des fragments.....	123
4.2.2.	Analyse des spectres de masse corrigés .....	125
4.2.3.	Fraction atomique d'hydrogène .....	132
4.3.	Etude des échantillons prélevés de la flamme par spectroscopie Raman	134
4.3.1.	Analyse des spectres Raman .....	134
4.3.2.	Variation des pics Raman avec HAB .....	139
4.4.	Analyses PCA des spectres de masse ToF-SIMS et des spectres Raman ....	142
4.4.1.	Analyse PCA des spectres de masse ToF-SIMS .....	142
4.4.1.1.	Analyse PC1 <sub>m/z</sub> .....	146
4.4.1.2.	Analyse PC2 <sub>m/z</sub> .....	147
4.4.2.	Analyse PCA des spectres Raman .....	149
4.4.2.1.	Photoluminescence Raman.....	151
4.5.	Couplage des analyses PCA ToF-SIMS et Raman.....	152
4.6.	Conclusion.....	154

**Chapitre 5. Apport des techniques LIF et RPE pour la caractérisation des espèces impliquées dans les processus de nucléation.....157**

5.1.	Caractérisation spectrale des précurseurs des suies au moyen des matrices EEM obtenues par LIF.....	157
5.1.1.	Mise en œuvre des matrices excitation-émission (EEM).....	157
5.1.2.	Définition des matrices EEM de référence des HAPs purs.....	160
5.1.3.	Détermination des matrices EEM de la flamme.....	168
5.1.3.1.	Présentation des résultats.....	168
5.1.3.2.	Analyse des matrices EEM.....	169
5.1.3.3.	Tentative d'analyse des signaux visibles.....	173
5.2.	Identification des HAPs radicalaires par RPE.....	179
5.2.1.	RPE en onde continue .....	180
5.2.1.1.	Imagerie RPE.....	180
5.2.1.2.	Analyse des spectres RPE en onde continue .....	182
5.2.2.	RPE en onde pulsée.....	186
5.2.2.1.	Introduction à l'analyse des spectres HYSCORE .....	186
5.2.2.2.	Analyse des spectres HYSCORE <sup>1</sup> H.....	188



5.2.2.3. Analyse des spectres HYSORE <sup>13</sup> C.....	191
5.3. Conclusion.....	195
<b>Chapitre 6. Conclusions et perspectives.....</b>	<b>197</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>205</b>
1. Liste des pics construite par les analyses ToF-SIMS .....	205
2. Graphe de défaut de masse .....	206
3. Répartition des <i>m/z</i> sur les échantillons.....	207
4. Fraction atomique d'hydrogène.....	207
5. PCA sur les spectres de masse ToF-SIMS .....	209
6. PCA sur les spectres de masse négatifs ToF-SIMS.....	210
7. PCA sur les spectres Raman.....	213
8. Dépendance des paramètres spectraux Raman.....	215
<b>Références .....</b>	<b>217</b>

## Introduction

La formation des particules de suie en combustion est une problématique majeure de recherche du fait de l'effet délétère de ces particules sur la santé humaine et sur l'environnement. L'Organisation Mondiale de la Santé estime que l'émission de ces particules est à l'origine d'environ 4 millions de décès par an dans le monde [1]. Après avoir été inhalées, les particules de suie ultrafines d'un diamètre inférieur à 100 nm peuvent s'insinuer à l'intérieur des poumons et intégrer le système circulatoire [2]. Ces particules peuvent ensuite être transportées vers d'autres organes comme le foie, le cœur et le cerveau provoquant ainsi des maladies cardiovasculaires [3]. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) adsorbés à la surface des particules de suie sont également associés à des effets cancérigènes et mutagènes [4] [5]. Sur le plan environnemental, les particules de suie sont définies comme le deuxième contributeur au changement climatique après le CO<sub>2</sub> [6] [7]. En effet, elles affectent directement le bilan radiatif de l'atmosphère, en absorbant la lumière solaire. Par ailleurs, ces mêmes particules peuvent agir comme des noyaux de condensation provoquant des effets météorologiques comme la formation de nuages (cirrus induits par les traînées de condensation) et des précipitations. En outre, les particules piégées dans la glace accélèrent la fonte des glaciers et diminuent l'albédo des surfaces enneigées et glacées [8] [9] [10] [11].

La combustion d'hydrocarbures, qui fournit encore aujourd'hui la plus grande partie de l'énergie primaire mondiale représente la source principale de formation de ces particules de suie dans l'atmosphère. Et la transition écologique à grande échelle est considérée comme un défi majeur pour les 40 prochaines années sur le plan technologique, économique et sociale [12]. En outre, bien que d'ores et déjà amorcée dans certains secteurs industriels, notamment pour les véhicules thermiques, cette transition s'annonce beaucoup plus complexe pour les domaines maritimes, fluviaux et aéronautiques, pour lesquels il est fort probable que la combustion d'hydrocarbures reste la source de production d'énergie principale encore pour de nombreuses années.

Aussi, afin d'améliorer nos connaissances pour permettre le développement de technologies moins polluantes et limiter l'émission de particules, il est indispensable d'acquérir une bonne connaissance des processus chimiques impliqués dans la formation des particules de suie. Malgré des décennies de recherche active, l'état de l'art concernant ces mécanismes chimiques fait encore à ce jour apparaître des carences notamment en ce qui concerne la nature des espèces chimiques impliquées et les voies réactionnelles mises en jeu. La connaissance de ces processus présente également des intérêts pour d'autres domaines de recherche à forte valeur ajoutée comme la science des matériaux à travers l'utilisation croissante du « black carbon » [13] ou d'ordre plus académique en astrochimie permettant notamment d'aller vers une meilleure compréhension des étapes de formation des planètes et autres entités célestes qui peuplent notre univers [14].

L'étape de nucléation, qui conduit à la formation des particules de suie à partir des précurseurs gazeux, est l'étape la moins connue parmi les mécanismes de formation des

particules de suie dans les flammes. Actuellement, plusieurs hypothèses sont envisagées dans la littérature, pour rendre compte de cette étape, mettant notamment en jeu la formation de HAPs et de leurs clusters moléculaires pour lesquels peu de données expérimentales sont actuellement disponibles dans la littérature.

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre en œuvre un ensemble de techniques expérimentales innovantes et complémentaires, dont certaines en collaboration avec d'autres laboratoires de recherche, dans le but d'obtenir un panel de données suffisamment riche d'informations pour permettre une meilleure caractérisation physico-chimique des espèces moléculaires impliquées spécifiquement dans le processus de nucléation et améliorer les connaissances concernant les mécanismes et les voies réactionnelles permettant la transformation d'espèces en phase gaz en particules de suie solides dans les flammes.

Ce manuscrit est divisé en 6 chapitres.

Le premier chapitre bibliographique présente une synthèse des principaux mécanismes de formation des particules de suie dans les flammes proposés dans la littérature, avec une attention plus particulière portée sur les études en lien avec le processus de nucléation des particules.

Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des différentes techniques de mesure expérimentales que nous avons mises en œuvre dans ce travail de thèse, à savoir les méthodes *ex situ* de spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS), de spectroscopie Raman et de résonance paramagnétique électronique (RPE) et les techniques de mesures *in situ* de fluorescence induite par laser (LIF) et d'incandescence induite par laser (LII). Par ailleurs, ce chapitre présente également le brûleur et la flamme de laboratoire sélectionnée pour ce travail ainsi que le protocole d'échantillonnage défini pour la préparation des échantillons de l'ensemble des techniques expérimentales *ex situ* ainsi que le dispositif et le protocole expérimental des mesures de température réalisées par thermocouple.

Le troisième chapitre est constitué de 2 parties. La première partie repose sur le développement et la mise en œuvre d'une méthode de mesure de température par thermocouple, permettant la détermination du profil de température de la flamme corrigé des pertes radiatives du thermocouple et du dépôt des suies sur ce celui-ci. La deuxième partie est dédiée à l'analyse des résultats obtenus par LII dans le but d'identifier la zone de formation des suies dans la flamme et déterminer le profil de fraction volumique des suies au moyen d'une méthode de calibrage direct.

Le quatrième chapitre est consacré au couplage des techniques *ex situ* ToF-SIMS et spectroscopie Raman visant à caractériser la zone de nucléation des particules de suie dans la flamme et obtenir des informations sur la composition chimique et la structure

des espèces impliquées dans le processus de formation des suies, notamment à travers l'analyse de ces données par la méthode d'analyse en composantes principales PCA.

Le cinquième chapitre est dédié aux résultats obtenus par les techniques LIF *in situ* et RPE *ex situ* permettant l'obtention de données complémentaires pour la caractérisation des espèces impliquées dans les processus de nucléation. L'analyse des spectres LIF est réalisée au moyen de matrices excitation-émission (EEM) pour l'étude des propriétés spectroscopiques des composés formés dans la flamme. Les données RPE quant à elles sont obtenues au moyen de diverses méthodes (imagerie RPE, RPE en onde continue et RPE en onde pulsée) permettant la localisation des espèces aromatiques radicalaires le long de la hauteur de la flamme, leur quantification et l'analyse de leurs structures.

Enfin, ce manuscrit se termine par un résumé des principaux résultats de ce travail en guise de conclusion générale et un ensemble de propositions de perspectives à venir à ce travail de thèse.



## Chapitre 1. Etude bibliographique

### 1.1. Mécanismes de formation des particules de suie

Les particules de suie sont définies comme des particules carbonées résultant de la pyrolyse ou de la combustion incomplète de combustibles hydrocarbonés. D'un point de vue chimique, elles sont principalement composées de carbone et hydrogène. Les mécanismes de formation des particules de suie mettent en jeu un ensemble de processus physico-chimiques complexes que l'on peut classiquement résumer suivant les 4 étapes principales présentées sur le schéma de la Figure 1.1 [15] :

- Formation et croissance des précurseurs gazeux
- Nucléation
- Croissance en taille des suies
- Oxydation des suies

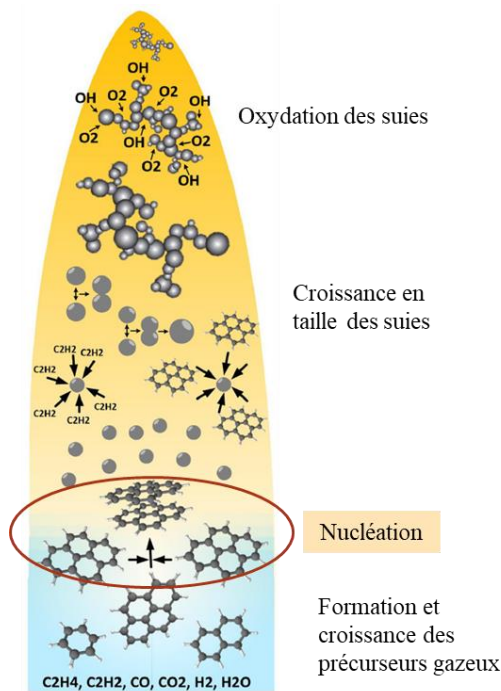


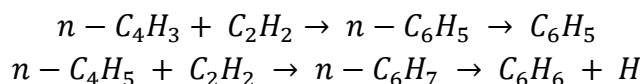
Figure 1.1 : illustration graphique des processus de formation des particules de suie [15].

#### 1.1.1. Formation et croissance des précurseurs gazeux

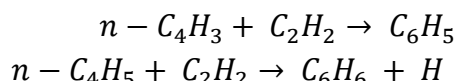
Dans les flammes, la pyrolyse du carburant produit une grande variété d'espèces moléculaires, d'ions et de radicaux qui se recombinent dans des structures progressivement plus larges suivant des voies réactionnelles dépendantes des conditions de flamme (pression, température et nature chimique des hydrocarbures) [16]. Il est établi de longue date que les HAPs font partie des espèces précurseuses à l'origine de la formation des suies dans les flammes [17]. La formation du premier cycle aromatique est

donc une étape particulièrement importante dans la cinétique de la formation de ces particules. Les principales voies réactionnelles proposées dans la littérature qui mènent à la formation des premières espèces aromatiques comme le benzène ou le phényle sont :

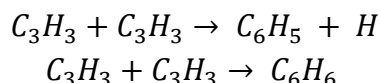
- Voie en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> qui implique des réactions de recombinaisons de radicaux de type C<sub>4</sub> avec l'acétylène [18] [19] [20] :



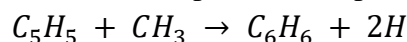
Ces résultats ont été confirmés par Westmoreland et al. pour des flammes d'acétylène. Ils proposent ainsi des chemins plus directs permettant la formation du benzène et du phényle [21] :



- Voie en C<sub>3</sub>-C<sub>3</sub> qui implique des réactions de recombinaisons de radicaux de type C<sub>3</sub> entre eux [22] [23]. Cette voie est basée sur les travaux de Miller et Melius qui montrent que les concentrations des radicaux  $n - C_4H_3$  et  $n - C_4H_5$  ne sont pas importantes et qu'ils se transforment rapidement en leurs isomères stables [22]. Ils suggèrent ainsi que les premiers noyaux aromatiques sont formés suivant :



- Voie en C<sub>5</sub>-C<sub>1</sub> qui implique des réactions de recombinaisons de radicaux de type C<sub>5</sub> avec le méthyl [24] pour former les premières espèces aromatiques :



Le processus majeur de formation et de croissance des HAPs est connu sous l'acronyme HACA (pour *H-abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-addition*) représenté sur la Figure 1.2 [25] [26] [27]. Ce mécanisme se caractérise par une séquence répétitive impliquant l'arrachement d'un atome d'hydrogène et l'activation consécutive d'un site radicalaire, suivi de l'addition d'une molécule d'acétylène sur ce site actif, entraînant ainsi la formation d'un cycle aromatique supplémentaire à 5 ou 6 carbones.

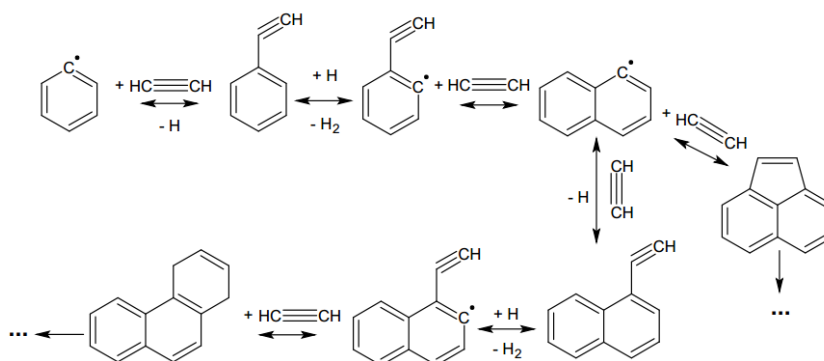


Figure 1.2 : schéma réactionnel de croissance des HAPs par le mécanisme HACA [28].

Il est à noter que d'autres mécanismes ont été proposés dans la littérature, impliquant notamment l'addition du radical phényle (PAC pour *Phenyl Addition/Cyclisation*) ou du radical méthyl (MAC pour *Methyl Addition/Cyclisation*) à la place de l'acétylène [29]

[30] [31]. Le mécanisme PAC a été proposé par Shukla et al. qui ont observé une apparition de séquences de pics de masse à intervalles de 76 unités en étudiant la pyrolyse d'un mélange de benzène et d'acétylène [29] [30]. Les auteurs ont suggéré alors l'addition du radical phényle sur le radical formé. Ce mécanisme peut être combiné au mécanisme HACA et il est illustré sur la Figure 1.3.

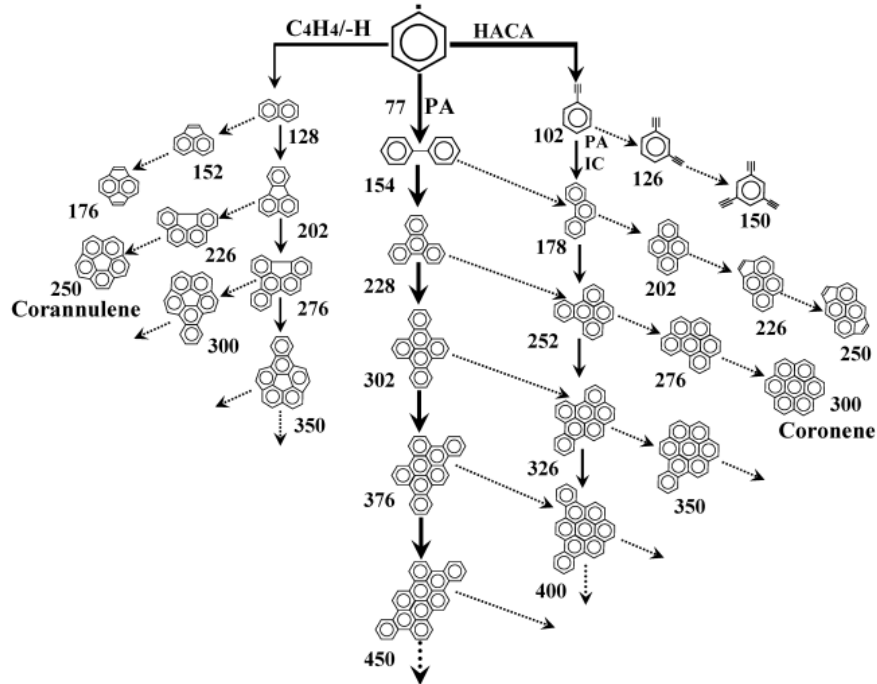


Figure 1.3 : formation des HAPs par le mécanisme PAC [30].

Le mécanisme MAC a été également proposé par Shukla et al. basé sur l'analyse de spectres de masse d'espèces en phase gazeuse prélevées lors de la pyrolyse du toluène et de mélanges toluène/acétone [31]. Des pics de masse ont été observés dans plusieurs séquences à un intervalle de 14 unités de masse correspondant à l'abstraction d'hydrogène suivie de l'addition de radicaux méthyles. Ce processus de croissance de HAPs est présenté sur la Figure 1.4.



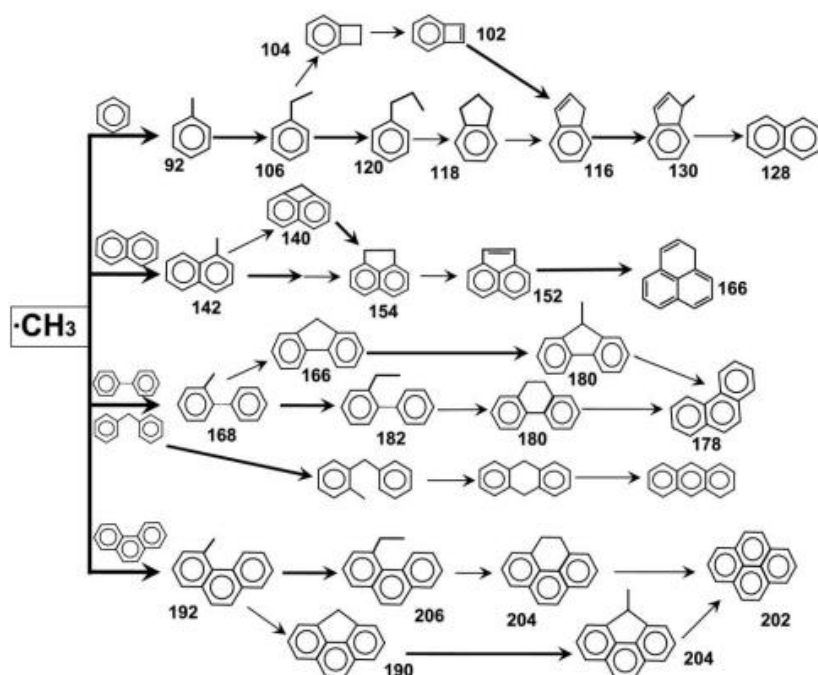


Figure 1.4 : formation des HAPs suivant le mécanisme MAC [31].

### 1.1.2. Nucléation

L'étape de nucléation, qui est une des étapes cruciales des mécanismes de formation des particules de suie, correspondant à la transformation des précurseurs gazeux en nanoparticules en phase condensée, soulève toujours de nombreuses questions et interrogations. En effet, on constate dans la littérature que non seulement les processus mais aussi la nature des espèces impliquées dans le processus de nucléation restent pour l'essentiel encore mal compris. Pour appréhender cette complexité, on peut notamment se référer au travail de synthèse publié par Wang [32] en 2011.

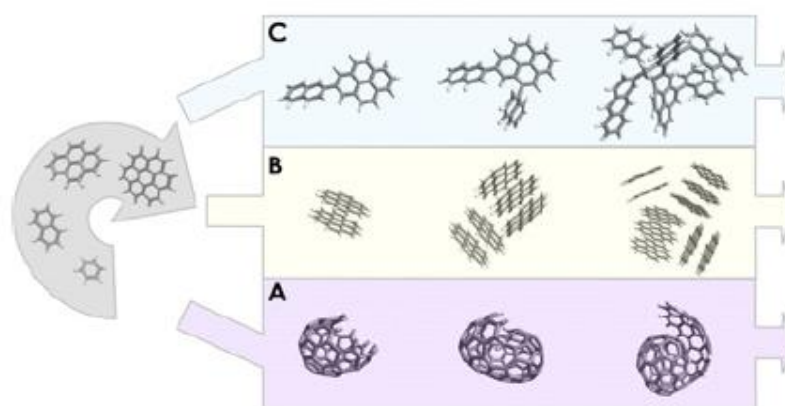


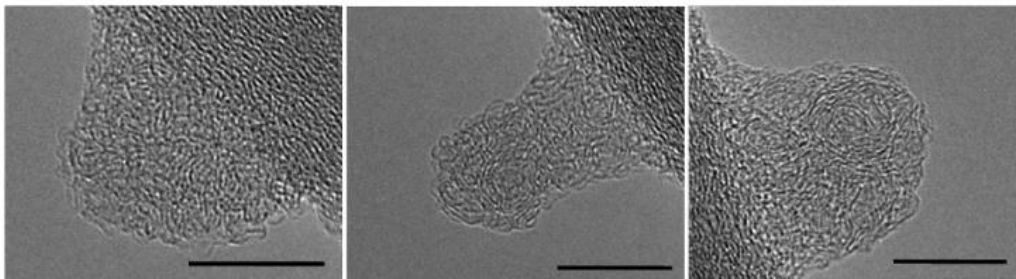
Figure 1.5 : mécanismes proposés par Wang pour la nucléation des particules de suie [32].

Dans cet article, 3 voies majeures étaient envisagées pour expliquer le processus de nucléation, représentées sur la Figure 1.5, impliquant potentiellement la formation de fullerène (voie A), le passage par des intermédiaires réactionnels de type dimères de Van

der Waals (voie B) ou la formation d'édifices tridimensionnels de HAPs liés entre-deux par liaisons de type aliphatique (voie C). Plus récemment, et nous y reviendrons plus en détails dans la prochaine section de ce chapitre, divers auteurs [33] [34] ont proposé l'idée que ces mécanismes de nucléation pourraient être gouvernés par la formation et la réaction d'espèces aromatiques radicalaires stabilisées par résonance dont la mise en évidence expérimentale fait partie de ce travail de thèse.

Concernant la nature des particules de suie naissantes, des mesures multiples par microscopie électronique et atomique ont montré que le cœur des particules primaires de suie était constitué de structures amalgamées de HAPs, ce qui montre l'importance des réactions de regroupement dans les premières étapes de formation de ces particules [35] [36] [37] [38] [39].

Ces travaux indiquent que les particules de suie naissantes sont majoritairement constituées de matière amorphe relevant d'un agencement de HAPs de taille modérée comme le révèle par exemple l'analyse de la Figure 1.6 issue de mesures réalisées sur des particules de suie naissantes prélevées dans une flamme de diffusion d'éthylène à pression atmosphérique [36]. Cette figure montre les différentes structures internes des particules de suie naissantes observées par ces auteurs. L'analyse de ces images par microscopie électronique en transmission à haute résolution permet en effet d'évaluer la longueur, la courbure, l'empilement et la distance inter planaire dans les particules [36]. Les données obtenues montrent que la taille des HAPs au cœur des particules est de l'ordre de 16 cycles aromatiques avec un degré d'empilement plus élevé que les régions extérieures, suggérant que la transition des précurseurs en particules de suie primaires pourrait être gouvernée par la formation de noyaux stables de clusters de HAPs.



*Figure 1.6 : images de microscopie électronique en transmission à haute résolution de particules de suie naissantes prélevées d'une flamme de diffusion d'éthylène à pression atmosphérique. La barre d'échelle correspond à 10 nm [36].*

Par ailleurs, parmi les nombreuses études réalisées sur les propriétés des particules de suie naissantes, D'Anna et al. ont montré, en utilisant la spectroscopie UV-visible et la technique de diffusion/excitation laser dans une flamme de diffusion d'éthylène, que ces particules possédaient un diamètre moyen de l'ordre de 2-3 nm [40]. Leur composition chimique a été étudiée par spectrométrie de masse par photoionisation, qui a mis en évidence la présence de HAPs de taille modérée [41] [42] [43] mais aussi de composés aliphatiques [44] [45] [46] dans ces particules naissantes.

Dans le même contexte, des études récentes réalisées par microscopie à force atomique à basse température après une procédure de sublimation rapide des échantillons [35] sur des particules de suie naissantes cette fois générées dans une flamme laminaire de prémélange éthylène/air ont permis une grande avancée dans la caractérisation de ces espèces. L'analyse des images obtenues ont en effet permis d'identifier la structure de plusieurs espèces aromatiques individuelles (Figure 1.7). Elles montrent notamment la présence significative de penta-cycles, de chaînes aliphatiques, de radicaux  $\pi$  persistants et de composés aromatiques liés entre eux par des liaisons covalentes dans une molécule, qui participent à la formation des suies (molécule M10 dans la Figure 1.7).

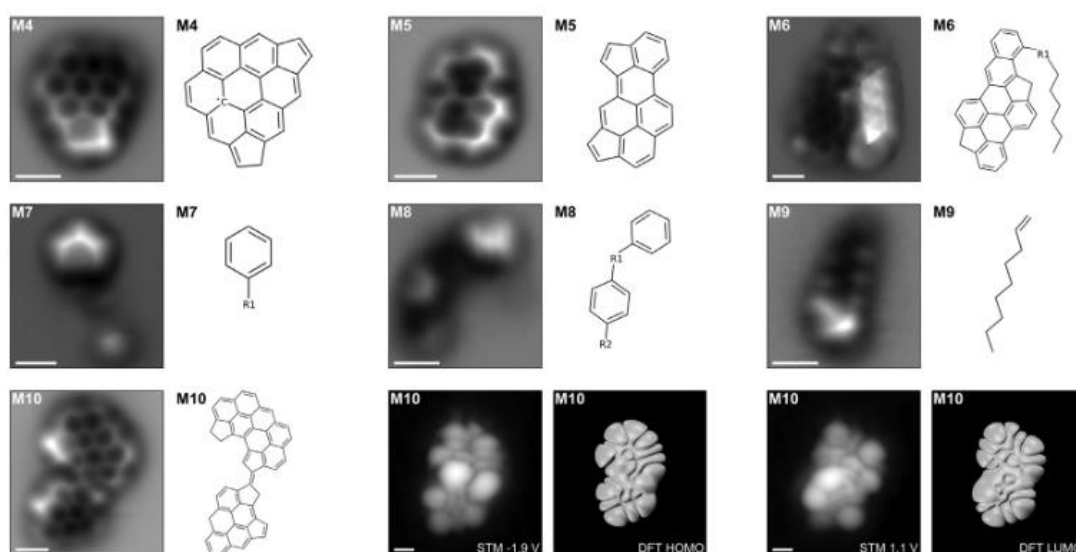


Figure 1.7 : images de microscopie à force atomique d'échantillons de nanoparticules de suie prélevées d'une flamme laminaire de prémélange éthylène/air et structure chimique de quelques molécules représentatives, ainsi que les densités orbitales moléculaires mesurées par microscopie à effet tunnel pour M10 et simulations par la théorie de la fonctionnelle de la densité correspondante. Les étiquettes "R" indiquent les parties non identifiées des molécules. Les barres d'échelle sont de 0.5 nm [35].

### 1.1.3. Croissance en taille des suies

Une fois les particules de suie créées, celles-ci croissent en taille suivant des processus gouvernés par des réactions chimiques entre les espèces gazeuses et les sites actifs présents à la surface des suies. L'acétylène est considéré comme l'espèce dominante pour la croissance en masse via le mécanisme HACA [47]. Cette croissance de surface nécessite l'abstraction d'hydrogène pour former un site radicalaire de type aryle, suivi d'une addition d'acétylène d'une manière similaire au mécanisme en phase gazeuse. En outre, l'addition des HAPs à la surface des suies contribue également à leur croissance en masse [48].

Simultanément et/ou consécutivement aux processus de croissance de surface, les particules de suie sont susceptibles de s'agglomérer et de coaguler entre elles pour former des agrégats de particules dont la taille et la structure peuvent être variables suivant les

conditions de flammes (richesse, pression, température, combustible...). La coagulation correspond à la fusion de plusieurs particules de suie résultant en une réduction de la surface totale. Tandis que l'agglomération fait référence à l'adhésion des particules entraînant la formation d'agrégats. Des schémas des 3 processus de croissance en taille des particules de suie sont présentés dans la Figure 1.1. Les particules naissantes possèdent une forme sphérique alors que les particules de suie matures plus carbonées et turbostratiques sont formées à partir de particules primaires presque sphériques de 10 nm à 30 nm de diamètre rassemblées en agrégats dont la structure est de type fractal et pouvant atteindre plusieurs microns voir centaine de microns [49]. Des images de microscopie électronique à transmission d'agrégats de particules de suie avec différentes tailles de particules primaires sont illustrées dans la Figure 1.8 [50].

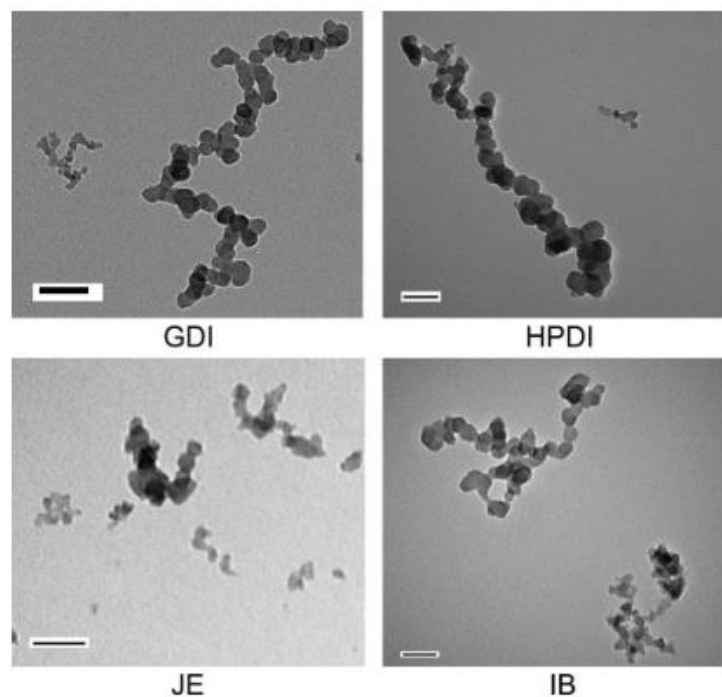


Figure 1.8 : images de microscopie électronique à transmission d'agrégats de particules de suie prélevées de différentes sources de combustion : GDI pour gasoline direct injection, HPDI pour high pressure direct injection pour un moteur à gaz naturel, JE pour aviation gas turbine et IB pour laminar inverted burner alimenté en méthane [50]. Toutes les barres d'échelle sont de 100 nm.

#### 1.1.4. Oxydation des suies

L'oxydation des suies est un processus qui s'oppose à celui de la croissance, entraînant une diminution en taille et en masse des particules. Les espèces oxydantes responsables de ce phénomène sont principalement les radicaux OH et les molécules d'O<sub>2</sub> [51] [52]. Les radicaux OH sont particulièrement efficaces pour l'oxydation des suies, surtout lorsque les concentrations d'O<sub>2</sub> sont relativement faibles [53]. En plus des réactions de surface, des mesures par microscopie électronique ont montré que les particules de suie s'oxydent intérieurement en raison de la pénétration de l'oxygène dans celles-ci [54]. Les auteurs de ce travail ont ainsi observé que l'oxydation de surface entraînait une diminution

constante du diamètre des particules primaires, tandis que l'oxydation interne entraînait leur creusement en gardant leur diamètre constant jusqu'à leur effondrement. Ces modes d'oxydation auraient un effet significatif sur le comportement de fragmentation de l'agrégat et sur sa taille, lié au fait que l'oxydation interne briserait l'agrégat au fur et à mesure que les particules primaires se désintègrent, tandis que l'oxydation de surface affaiblirait les liaisons entre les particules primaires coalescées. La Figure 1.9 et la Figure 1.10 présentent ces 2 modes d'oxydation des particules de suie.

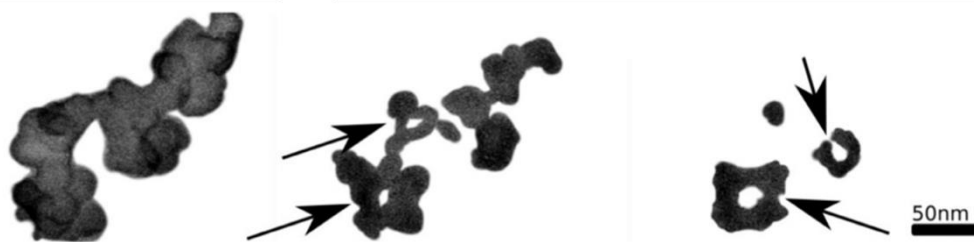


Figure 1.9 : mode d'oxydation interne des particules de suie qui entraîne le creusement de celles-ci [54].

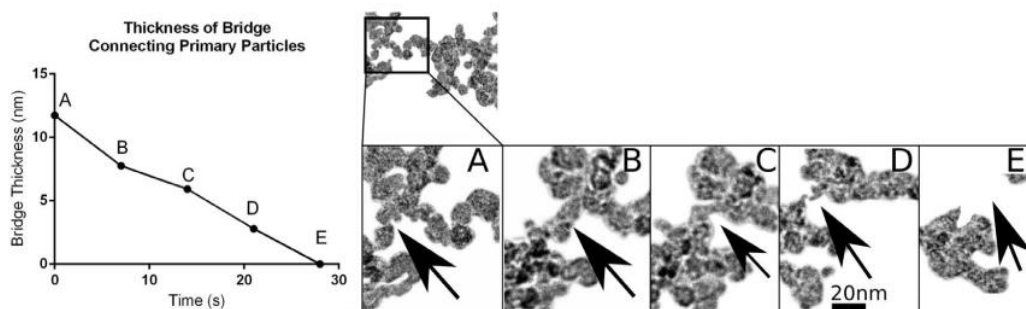


Figure 1.10 : mode d'oxydation de surface des particules de suie qui entraîne l'affaiblissement des liaisons entre les particules primaires qui forment l'agrégat [54].

## 1.2. Nucléation des particules de suie : Etat de l'art

Comme on peut le voir, la formation des suies implique un ensemble de processus physico-chimiques complexes et mettant en jeu de nombreuses espèces réactionnelles. L'objet de ce travail de thèse a été défini autour de la compréhension du processus de nucléation qui apparaît comme l'étape cruciale dans le mécanisme de formation des suies et pour lequel un certain nombre de questions majeures restent encore en suspens.

Comme indiqué précédemment, plusieurs hypothèses sont envisagées actuellement dans la littérature [32] [55] [56] pour rendre compte de l'étape de nucléation des particules de suie. Une des hypothèses les plus anciennes suggère la formation de structures de type fullerène par le biais de réactions bimoléculaires produites entre des HAPs [57] [58]. Cette suggestion a été étayée par la découverte de fullerènes [59] ainsi que par la détection de corannulène et de buckminsterfullerène dans des flammes suitées [60]. Elle se base sur le fait qu'une espèce aromatique se forme et se recourbe ensuite sur elle-même pour former une entité carbonée tridimensionnelle. Cette géométrie qui s'appelle l'icospirale est obtenue par des dislocations permettant aux couches de fullerène de s'enrouler

ensemble [61]. Homann et al. [58] ont étudié la formation de fullerènes et de suies dans des flammes de prémélange stabilisées à basse pression en utilisant la spectrométrie de masse à faisceau moléculaire avec une ionisation par photons et ont observé des ions négatifs, couvrant un spectre de masse continu jusqu'à 2000 u à chaque fois que les suies ou les fullerènes étaient formés. Ils ont ainsi proposé la présence d'oligomères aromatiques possédant de nombreux cycles à 5 carbones, dont la formation proviendrait de produits de réactions HAPs-HAPs et possédant des structures courbes facilitant la perte d'hydrogène, suggérant leur rôle possible comme précurseurs de fullerènes et de suies [58]. Cependant la cinétique de formation des fullerènes apparaît trop lente pour permettre la formation de suies en quantités comparables à celles couramment observées expérimentalement dans les flammes [62].

Des simulations proposent également un mécanisme reposant sur la formation de polyynes semblable à celui du fullerène [63] [64]. Ces espèces sont mises en évidence par des études récentes par spectroscopie Raman en ligne sur une flamme d'éthylène/oxygène de prémélange à basse pression [65]. Cependant, la croissance de longues chaînes de polyynes n'est pas toujours observée dans des flammes d'hydrocarbures par des analyses par spectrométrie de masse [58]. La Figure 1.11 montre les mécanismes proposés pour expliquer la formation des particules de suie à partir de structures de type fullerène.

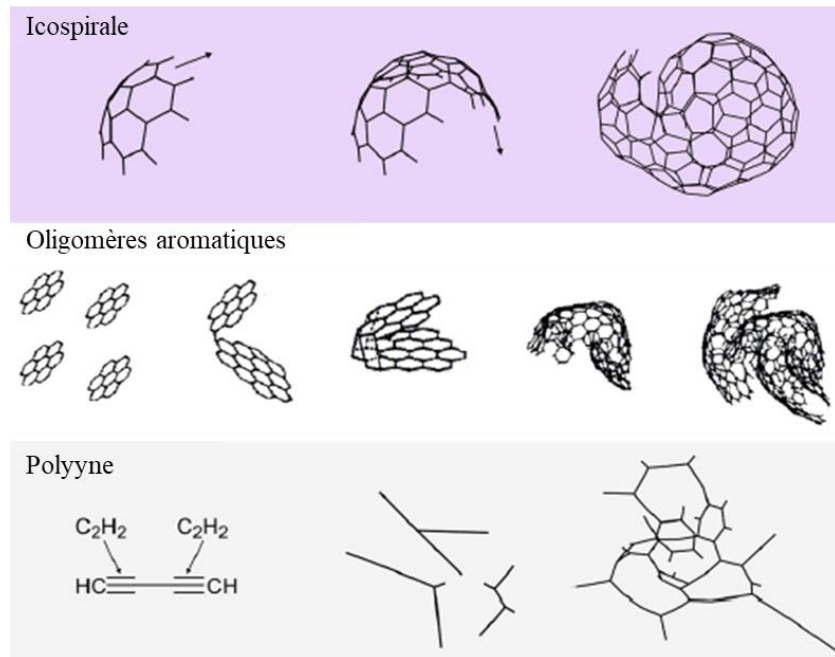


Figure 1.11 : mécanismes suggérant la formation de structures de type fullerène (mécanisme icospiral, formation d'oligomères aromatiques et mécanisme de polyynes) pour expliquer la nucléation des particules de suie [58] [55].

Une autre hypothèse propose la formation d'édifices tridimensionnelles impliquant des HAPs liés entre eux par des liaisons de type aliphatique [66] [67]. Ce mécanisme de coalescence chimique implique des réactions entre des HAPs avec un radical aryle. Cela est généré par une réaction d'abstraction d'hydrogène de l'espèce aromatique nécessitant

alors un environnement de flamme riche en hydrogène pour former ces structures. Un exemple de ce mécanisme est illustré dans la Figure 1.12. La deuxième structure ( $C_{64}H_{38}$ ) est formée à partir de la première ( $C_{32}H_{18}$ ) par abstraction d'hydrogène et addition supplémentaire de 2 molécules de naphthalène et d'acénaphthylène. Les sites d'addition des composés sont mis en évidence dans la Figure 1.12. Après une nouvelle abstraction d'hydrogène et une addition de naphthalène, la troisième structure ( $C_{104}H_{57}$ ) est produite. L'introduction de réactions de fermeture de cycle par déshydrogénation dans la quatrième structure ( $C_{126}H_{69}$ ) permet la formation de structures courbes et donc la poursuite d'autres réactions de déshydrogénation conduisant à la formation de nanoparticules de carbone telles que les particules de suie et les fullerènes [66]. D'Alessio et al. ont envisagé également ce type de structure par des mesures d'absorption, de fluorescence et de diffusion appliquées sur une flamme de prémélange d'éthylène. Les résultats suggèrent qu'il y a un processus initial de polymérisation rapide d'espèces aromatiques à 2 cycles reliées par des liaisons aliphatiques et/ou de l'oxygène. Ensuite, ces polymères dont la taille typique est de quelques nanomètres, subissent un réarrangement interne conduisant à des structures en anneaux aromatiques plus condensés et une forme tridimensionnelle plus compacte [68].

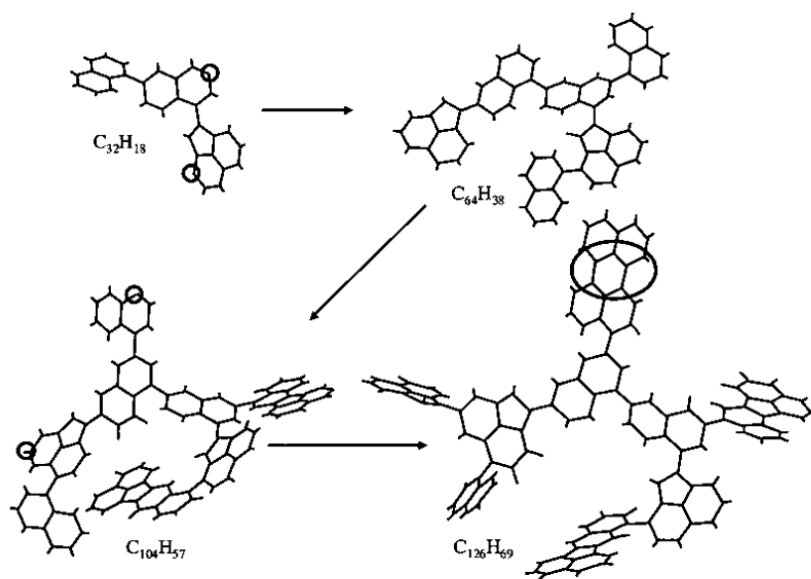


Figure 1.12 : mécanisme impliquant des réactions par des liaisons aliphatiques entre des HAPs et des radicaux ayles pour former des structures tridimensionnelles aboutissant à la formation des particules de suie [66].

Une hypothèse très utilisée aujourd'hui dans les modèles cinétiques de formation de suies est la formation de dimères de HAPs de taille modérée comme le pyrène, par des liaisons de type Van der Waals [69]. Celle-ci a permis en effet de reproduire avec un certain succès la formation de particules de suie mesurées dans les flammes [70]. Il existe dans la littérature un certain nombre de mises en évidence expérimentales de ces composés, pour la plupart obtenues de manière indirecte, qui soutiennent la dimérisation des HAPs comme étape initiale de la nucléation. A titre d'illustration, on peut citer les

travaux réalisés par spectrométrie de masse à ionisation laser sur des particules de suie extraites d'une flamme d'acétylène et d'oxygène par Grotheer et al. qui montrent une périodicité des masses des molécules avec une fréquence autour de 500 u, caractéristique d'empilements de HAPs conduisant à la formation des suies naissantes (Figure 1.13) [71].

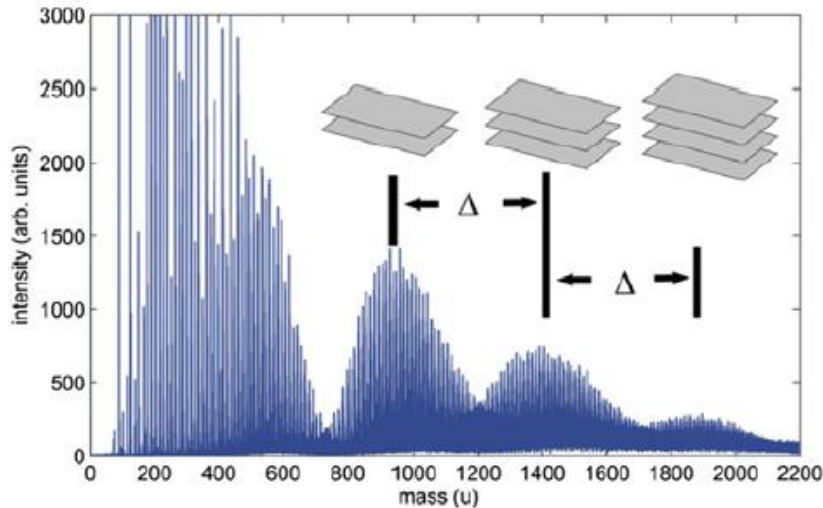


Figure 1.13 : spectre de masse d'espèces de poids moléculaire élevé extraites d'une flamme d'acétylène-oxygène par spectrométrie de masse à faisceau moléculaire avec ionisation laser à 193 nm montrant une périodicité des masses caractéristique de la coalescence des HAPs [71].

Par ailleurs, il a été montré récemment que les spectres de fluorescence enregistrés dans la zone de nucléation d'une flamme de diffusion, attribués généralement aux HAPs de grande taille, ne pouvaient pas provenir de ces derniers et seraient potentiellement compatibles avec la formation de dimères de HAPs de taille modérée [72] [73].

Néanmoins, cette hypothèse, ou plus exactement la formation de dimères de HAPs de taille modérée dans les flammes, est confrontée à une problématique d'ordre thermodynamique. En effet, Sabbah et al. ont montré que les forces d'attraction électrostatiques impliquées dans les liaisons de type Van der Waals n'étaient pas assez fortes pour maintenir liées les molécules de HAPs de cette taille sous forme de dimères, aux températures typiques de flamme (1500-2000 K) [74]. Par ailleurs, en utilisant des simulations de dynamique moléculaire, Mao et al ont estimé que les HAPs comme le naphthalène, l'anthracène, le pyrène, le coronène et l'ovalène ne pouvaient pas former de particules de suie via ce type d'interaction physique à des températures supérieures à 800 K pour les 3 premiers, à 1200 K pour le coronène et à 1600 K pour l'ovalène [75]. Ces études thermodynamiques indiquent que seuls des HAPs aussi gros que le circumcoronène pourraient suivant cette hypothèse mener à la formation de particules de suie à des températures typiques de flamme via la formation de dimères de Van der Waals. A ce sujet, Wang a quant à lui montré, moyennant des approximations et des hypothèses concernant les constantes vibrationnelles, rotationnelles et les valeurs d'énergie de liaison issues de la littérature ( $24.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  pour une paire de monomères de coronène [76]), que la valeur de la constante d'équilibre  $K_p$  de la dimérisation du coronène était égale à  $4 \cdot 10^{-8} \text{ atm}^{-1}$  à 1600 K [32]. Ce travail indique que la température nécessaire pour que  $K_p$



passer en dessous de la valeur critique pour la dimérisation (environ  $10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ) devrait être autour de 1000 K pour le coronène correspondant à une énergie de liaison d'au moins  $40 \text{ kcal mol}^{-1}$  pour permettre la dimérisation de 2 molécules de coronène (Figure 1.14). Selon Herdman et Miller [76], l'énergie de liaison de l'ovalène est également faible ( $35 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) pour avoir une valeur de  $K_p$  supérieure à  $10^{-6} \text{ atm}^{-1}$  et permettre la dimérisation. Wang conclut alors que seuls les HAPs de la taille du circumcoronène seraient capables de former un dimère de Van der Waals dont les liaisons seraient suffisamment fortes pour permettre la survie de ce dimère aux températures de la flamme.

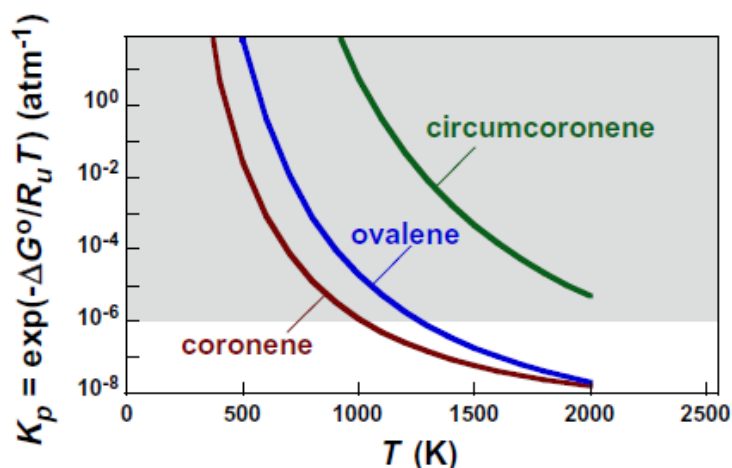


Figure 1.14 : constante d'équilibre pour la dimérisation du coronène, ovalène et circumcoronène. Les zones ombragées indiquent les régions où la dimérisation homo-moléculaire est possible [32].

Cependant, cette hypothèse impliquant des HAPs de haut poids moléculaire se heurte à une réalité expérimentale liée aux quantités de suies produites dans les flammes. Ainsi, des simulations de dynamique moléculaire montrent que les gros HAPs envisagés dans ces théories ne sont pas formés en quantité suffisante dans les flammes pour expliquer les quantités de suies produites [77].

Pour pallier ces limitations cinétiques, Schuetz et Frenklach ont montré par des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre thermodynamique que la durée de vie des dimères de pyrène pouvait être rallongée en conditions de flamme par le développement de degrés de rotation interne entre les 2 monomères de HAPs constituant le dimère [78]. Selon ces calculs, les dimères ainsi constitués pourraient survivre assez longtemps pour former des particules de suie. Sur le plan mécanistique, une nouvelle théorie a récemment été proposée, reposant sur l'idée de la réversibilité du processus de nucléation associée à la dimérisation de HAPs de taille modérée, allant du naphthalène jusqu'au benzo[a]pyrène. Cette théorie suggère que de petits HAPs pourraient contribuer de manière significative à la nucléation alors que les plus grands HAPs seraient plus impliqués dans les processus de croissance des particules par des réactions d'addition à la surface des suies [79] [80]. Ainsi, il a été suggéré que des dimères pouvaient être formés initialement par attraction physique (liaison de type Van der Waals) puis stabilisés avec l'augmentation de la température, par formation d'une liaison covalente via une séquence d'abstraction d'hydrogène et formation d'une liaison carbone-carbone [81]. Dans ce

contexte, Kholghy et al. ont tenté avec succès de reproduire l'évolution du profil de fraction volumique des suies mesuré par incandescence induite par laser (LII) et calibré par extinction dans des flammes de méthane au moyen de différents modèles de formation de suies basés sur cette théorie de la réversibilité de la nucléation. Ces études indiquent notamment que tous les HAPs considérés dans le modèle sont susceptibles de contribuer à la nucléation, cependant, les petits HAPs tels que le benzène et le phenyl-acétylène, ayant les concentrations les plus élevées, montrent une contribution plus significative. Ce travail met également en évidence que la formation de trimères, tétramères et autres oligomères de plus grandes tailles reste peu probable pour le processus de nucléation, du fait de leur faible probabilité de formation envisagée par le modèle, caractérisée par des concentrations de 2 ordres de grandeur inférieures à la concentration des dimères les plus abondants (Figure 1.15).

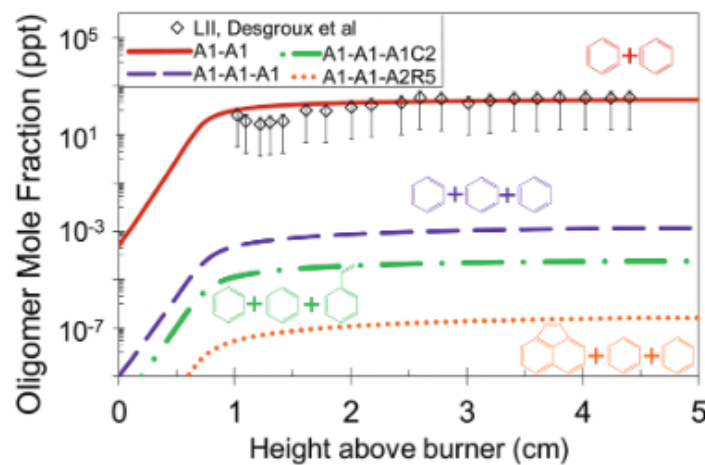


Figure 1.15 : comparaison des concentrations de suie naissante mesurées par LII [82] avec les concentrations prédites pour le dimère (A1-A1) et les trimères (A1-A1-A1, A1-A1-A1C2 et A1-A1-A2R5) les plus abondants avec, A1 le benzène, A1C2 le phenyl-acétylène et A2R5 l'acénaphthylène. Les oligomères prédits qui sont plus grands que les dimères ont une contribution négligeable (moins de 3%) à la formation de suie naissante dans la flamme de prémélange à basse pression simulée [81].

Pour renforcer la liaison entre les HAPs, Wang a souligné le rôle potentiel que pourrait jouer des radicaux  $\pi$  [32]. Cette suggestion est basée sur l'hypothèse que les bords en zigzag du graphène ou des graphènes de taille finie, pourraient posséder des électrons  $\pi$  localisés et donc présenter des caractéristiques radicalaires ou même biradicalaires [83] [84]. Grâce à ces derniers, les HAPs seraient susceptibles de former des liaisons entre eux via des interactions d'électrons  $\pi$  formant une structure empilée avec une force similaire à une liaison covalente [85] [86]. Ces structures impliqueraient des radicaux  $\pi$  délocalisés qui réagissent avec eux-mêmes par des liaisons collatérales (AMLH pour *Aromatic Multicentre-Linked Hydrocarbons*) [85], des biradicaux localisables (AZLH pour *Aromatic Zig-zag-Linked Hydrocarbons*) et des interactions entre des radicaux  $\pi$  localisés (ARLH pour *Aromatic Rim-Linked Hydrocarbons*) [32] (Figure 1.16). Les électrons  $\pi$ , capables de former des liaisons stabilisées dans une molécule aromatique, confère une stabilité thermodynamique importante aux HAPs et

permet des réactions radicalaires en chaîne. Récemment, Johansson et al. ont proposé un nouveau mécanisme appelé regroupement d'hydrocarbures par des réactions radical-chaîne (CHRCR pour *Clustering of Hydrocarbons by Radical-Chain Reactions*) où les radicaux  $\pi$  stabilisés par résonance se combinent avec les radicaux aryles formant une liaison forte [33]. Suivant ce modèle, cette liaison est rapidement stabilisée par une perte d'hydrogène, ce qui régénère un radical stabilisé par résonance et permet ainsi d'autres réactions avec des radicaux aryles de se produire. Un schéma de ce mécanisme est présenté dans la Figure 1.17. Contrairement au mécanisme impliquant des réactions entre les radicaux aryles et les HAPs (Figure 1.12), le CHRCR ne nécessite pas une abstraction d'hydrogène ultérieure pour produire une liaison simple stable, car l'hydrogène est facilement perdu, restaurant l'aromaticité du radical  $\pi$ . Le mécanisme CHRCR a été inspiré en partie par des observations expérimentales (des mesures de spectrométrie de masse dans l'ultraviolet sous vide) d'une classe de radicaux stabilisés par résonance de plus en plus grands dans des flammes suitées. La possibilité de réactions de propagation en chaîne impliquant ces radicaux a été également étudiée et confirmée par des calculs quantiques [33].

Parallèlement à ces travaux, Vitiello et al. ont étudié la nucléation et la croissance de particules de suie dans une flamme de prémélange d'éthylène par résonance paramagnétique électronique et spectroscopie Raman associé à l'analyse de distribution de la taille des particules obtenue par SMPS [34]. Sur la base de ces travaux, ils ont proposé un schéma réactionnel du processus de formation des suies représentés sur la Figure 1.18. Ces travaux suggèrent que le regroupement des structures aromatiques dans la flamme est renforcé par l'interaction de radicaux stabilisés par résonance, qui forment des liaisons de type covalent délocalisées multicentriques, intermédiaires entre une liaison covalente pure et une interaction de Van der Waals. En outre, les électrons  $\pi$  localisés pourraient également favoriser le regroupement entre les aromatiques par le biais d'interactions entre les électrons  $\pi$  sur une structure empilée.

Néanmoins, des preuves expérimentales du mécanisme CHRCR sont nécessaires pour confirmer ces hypothèses et la détermination d'un mécanisme global incluant l'ensemble des réactions requises pour reproduire la formation des espèces moléculaires larges et des particules de suie dans les flammes [87].

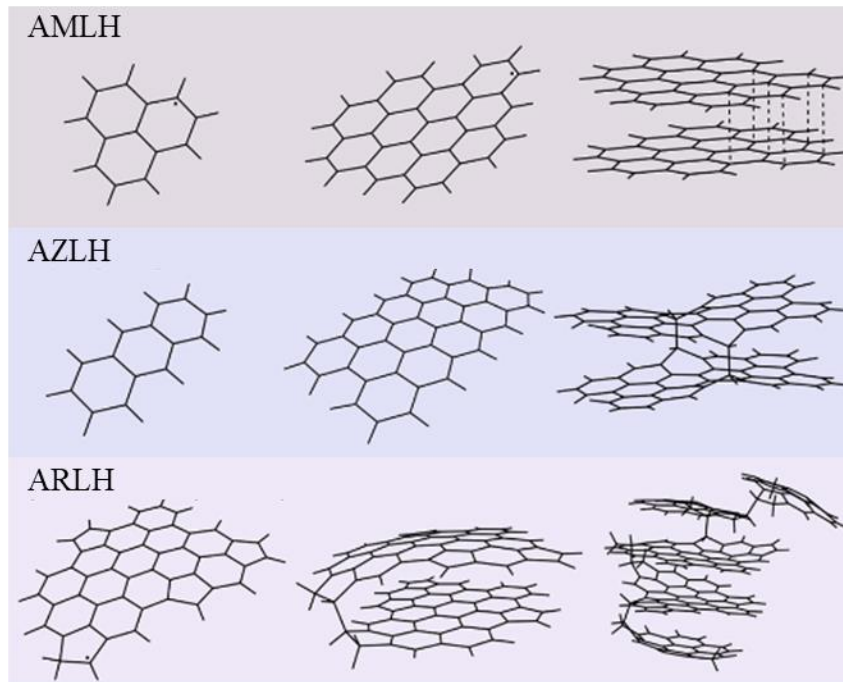


Figure 1.16 : mécanismes impliquant la participation des radicaux  $\pi$  aux processus de formation des particules de suie [55].

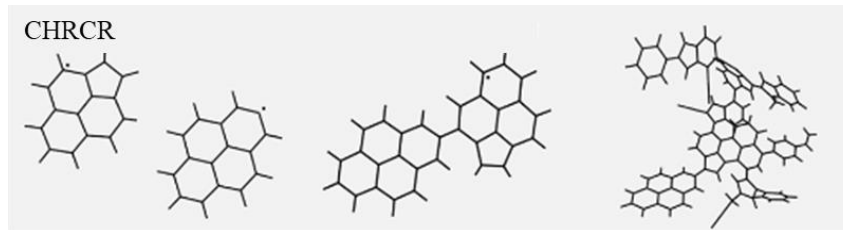


Figure 1.17 : illustration du mécanisme de regroupement d'hydrocarbures par des réactions radical-chaîne (CHRCR) [55].

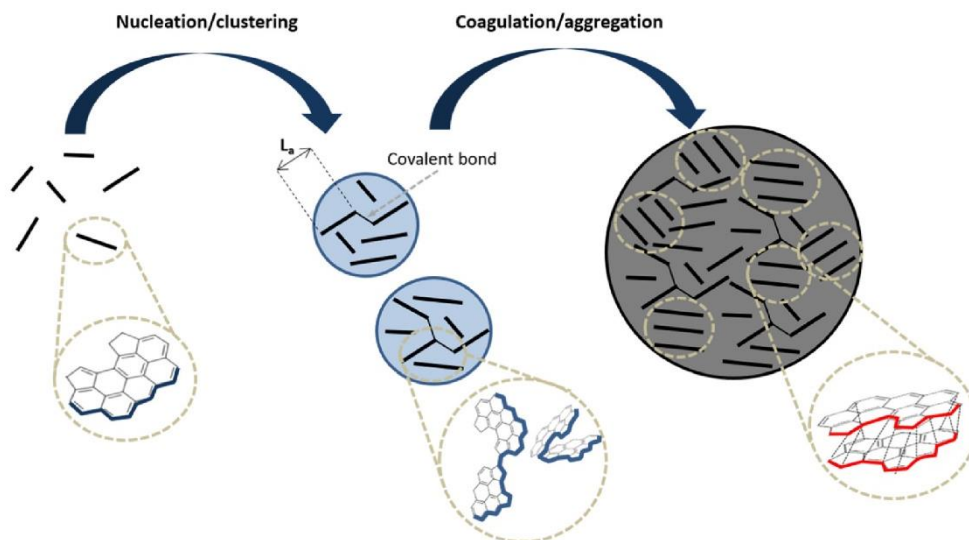


Figure 1.18 : processus proposés par Vitiello et al. impliquant la contribution des radicaux  $\pi$  pour la formation des particules de suie [34].

Comme on vient de le voir, la compréhension de l'étape de nucléation, qui demeure de loin le processus le plus sujet à questions parmi les différentes étapes du mécanisme de formation des particules de suie dans les flammes, souffre toujours d'un manque de certitude vis-à-vis des espèces et voies réactionnelles mises en jeu. Ainsi, l'obtention de données expérimentales fiables et toujours plus raffinées apparaît indispensable pour aboutir à une compréhension complète de ce phénomène.

Mon travail de thèse qui s'inscrit dans ce contexte scientifique, vise à mettre en œuvre un panel de techniques expérimentales innovantes et complémentaires, en collaboration avec d'autres laboratoires de recherche, afin d'obtenir un ensemble de données pertinentes, suffisamment diversifiées et pour certaines inédites, à même de permettre d'une part une meilleure caractérisation physicochimique des espèces moléculaires impliquées spécifiquement dans le processus de nucléation et d'autre part d'apporter des pistes d'explications quant aux mécanismes et voies réactionnelles permettant la transformation d'espèces en phase gaz en particules de suie solides dans les flammes.

Pour ce travail, nous avons sélectionné une flamme de diffusion laminaire méthane/air stabilisée à pression atmosphérique. Cette flamme a été choisie en raison de la stratification qu'elle présente, le long de son axe central vertical, des différentes étapes du processus de formation des suies, permettant ainsi une identification précise de la zone de nucléation.

Diverses techniques décrites en détails dans le manuscrit ont été utilisées pour mener à bien ce travail. Nous avons ainsi mis en œuvre la technique *ex situ* de spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS pour *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*), très efficace pour l'identification des HAPs présents dans la flamme et à la surface des particules de suie. Cette technique permet d'obtenir une vue globale de l'évolution des espèces HAPs impliquées dans le processus de nucléation à travers un grand nombre d'échantillons prélevés le long de la hauteur de la flamme. L'interprétation des spectres de masse particulièrement denses en information chimique a nécessité l'utilisation de méthodes d'analyse multivariable comme l'analyse en composantes principales (PCA pour *Principal Component Analysis*). En complément de la composition chimique, des informations structurales ont également été obtenues par l'analyse de ces échantillons par spectroscopie Raman.

Nous avons également mis en œuvre des techniques laser *in situ* telle que la fluorescence induite par laser (LIF pour *Laser Induced Fluorescence*) afin de caractériser spectralement la formation des HAPs et plus particulièrement leur évolution dans la zone de nucléation de la flamme. La détection des premières particules de suie formées et l'obtention de données quantitatives (fractions volumiques) a été essentiellement réalisée par incandescence induite par laser (LII pour *Laser Induced Incandescence*) afin de compléter la caractérisation de cette zone transitoire. En outre, le profil de température de la flamme a été déterminé par des mesures réalisées par thermocouples et corrigées des pertes radiatives au moyen d'une méthode spécifiquement développée dans le cadre de cette thèse, permettant l'obtention de profils de température très simplement et efficacement dans cette flamme suitée.

Enfin, pour tenter d'apporter des informations sur le rôle des HAPs radicalaires stabilisés par résonance potentiellement impliqués dans la formation des particules de suie, la technique *ex situ* de résonance paramagnétique électronique (RPE) a été utilisée dans le cadre de cette thèse. Cette technique permet la détermination de la présence d'espèces radicalaires dans la structure même des particules de suie ainsi qu'une caractérisation quantitative, spatiale et structurelle de ces radicaux sur les échantillons prélevés grâce aux diverses possibilités offertes par le dispositif utilisé (RPE en onde continue, RPE en onde pulsée et imagerie RPE). L'utilisation de la technique RPE en mode pulsé représente une première dans le cadre des études visant à caractériser la formation des suies dans les flammes et apportent des informations tout à fait originales quant à l'évolution de la nature des particules de suie dans la flamme.



## Chapitre 2. Techniques expérimentales

### 2.1. Flamme et brûleur

La flamme d'étude que nous avons choisie dans le cadre de cette thèse est une flamme de diffusion laminaire méthane/air stabilisée sur un brûleur coaxial cylindrique. Ce genre de flamme est étudié depuis de nombreuses années dans notre laboratoire et dans la littérature et couramment utilisé comme flamme de référence pour le développement de modèles cinétiques visant à caractériser les différentes étapes menant à la formation des particules de suie [88] [15]. L'intérêt pratique de ce type de flamme réside dans le fait qu'elle présente une séparation marquée des différentes étapes de formation des suies le long de son axe centrale. Cette propriété permet ainsi de réaliser des prélèvements et des mesures spécifiques à différentes phases du processus de formation des suies en fonction de la hauteur dans la flamme.

La flamme utilisée pour ce travail a été stabilisée à pression atmosphérique sur un brûleur de type Santoro [89] [90]. Ce brûleur est constitué d'un tube central de 12.7 mm de diamètre associé un tube coaxial plus large de diamètre 73.5 mm permettant respectivement l'injection de méthane et d'air. Un schéma de la flamme de diffusion laminaire méthane/air et du brûleur est représenté sur la Figure 2.1. Pour homogénéiser le flux d'air, le volume vide entourant l'injecteur central est rempli de billes en silice de 1.87 mm de diamètre. Une grille métallique recouvre les billes en silice et les maintient en place. Le tube externe est alimenté en air comprimé à l'aide de 3 points d'injection espacés de 120° à la base du brûleur. Avant le point d'injection d'air, un filtre à particules ayant une taille de pore nominale de 0.7  $\mu\text{m}$  élimine les impuretés particulaires de l'air comprimé. Le brûleur est entouré de 4 fenêtres en quartz pour protéger la flamme des perturbations extérieures tout en permettant le passage de faisceaux lasers ultraviolet (UV) dans la flamme pour les expériences de fluorescence *in situ*. L'alimentation du brûleur est contrôlée par des régulateurs de débit massique (RDMs) calibrés permettant le contrôle du débit des gaz utilisés. Les RDMs sont étalonnés à l'aide d'un étalonneur de débit de gaz primaire DryCal Definer 220 permettant la mesure du flux volumétrique du gaz sortant. Les valeurs des flux affichées par l'étalonneur sont obtenus dans les conditions de température et de pression de la pièce et sont ensuite converties dans les conditions standards  $T_0=0\text{ }^\circ\text{C}$  et  $p^\ominus=1\text{ bar}$  au moyen de la formule  $\frac{pV}{T} = \frac{p^\ominus V_{ref}}{T_0}$ . Les débits des gaz, fixés à 0.520 L/min pour le méthane et 86.6 L/min pour l'air, permettent la stabilisation d'une flamme de diffusion non fumante d'environ 12 cm de hauteur.



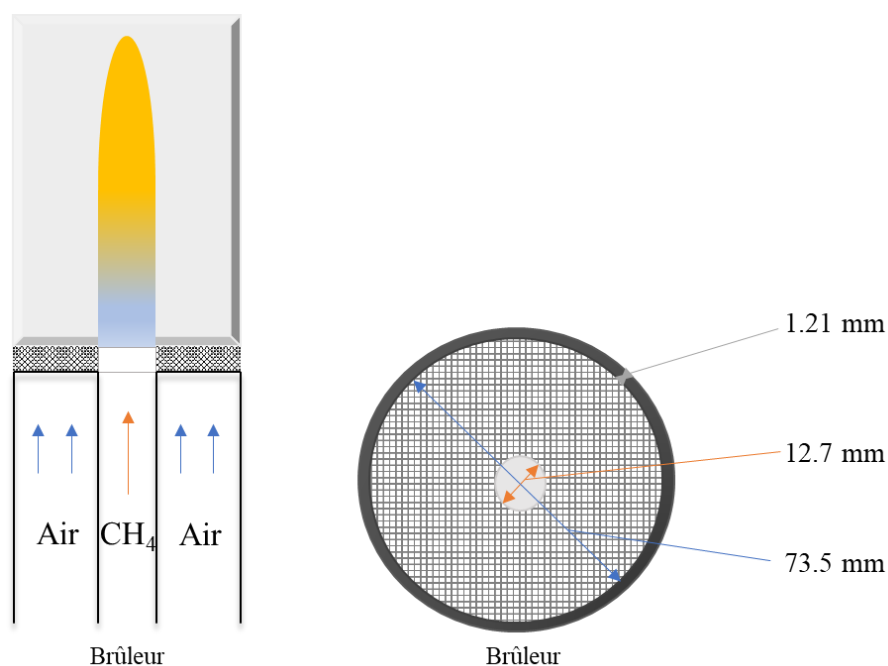


Figure 2.1 : vue en coupe et de dessus du brûleur utilisé pour produire la flamme de diffusion laminaire méthane/air.

## 2.2. Echantillonnage

L'échantillonnage est une étape importante et délicate nécessaire à la mise en œuvre des techniques expérimentales de type *ex situ* afin d'obtenir des échantillons reproductibles, représentatifs de la flamme et analysables par les techniques choisies. Les suies et les gaz sont prélevés de la flamme à l'aide d'une sonde en quartz, fabriquée à l'atelier de soufflage de verre DISLAB à Lens. Un schéma de cette sonde et des connectiques de prélèvement et de dilution associées est représenté sur la Figure 2.2. La sonde en quartz est constituée de 2 tubes concentriques à travers lesquels le débit de prélèvement est stabilisé. Les diamètres des tubes ont été choisis de manière à avoir à la fois la même section pour la dilution et le débit pompé et aussi éliminer les pertes de charge. La sonde possède une pointe fine avec un orifice de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre dans le but de minimiser les perturbations dans la flamme et parallèlement, d'éviter son bouchage dans la zone de formation des suies. La sonde est ouverte par érosion de la pointe sur un papier de verre et le diamètre d'ouverture est évalué par l'insertion d'un fil en métal de diamètre calibré sous contrôle d'un binoculaire.

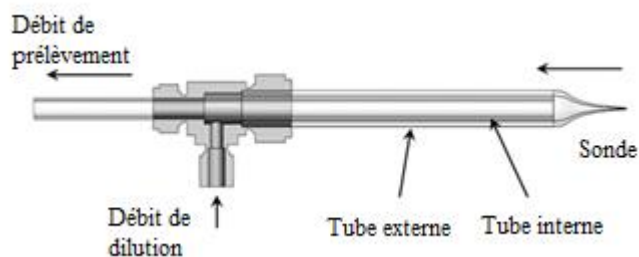


Figure 2.2 : schéma de la sonde en quartz.

Au moment de l'échantillonnage, l'orifice de la sonde maintient une différence de pression  $\Delta p$  entre le milieu ( $p_{\text{atm}}$ ) et la sonde ( $p_{\text{ligne}}$ ) telle que  $p_{\text{ligne}} < p_{\text{atm}}$ , pour permettre le prélèvement des espèces. Ensuite, le débit prélevé est dilué immédiatement par un flux d'azote afin de réduire les collisions des espèces dans la ligne de prélèvement et diminuer leur réactivité pendant l'étape d'échantillonnage. Comme on peut le voir sur la Figure 2.3 représentant l'ensemble du dispositif de prélèvement, la sonde est connectée d'une part à un régulateur de débit massique  $\text{N}_2$  pour permettre la dilution des espèces prélevées (0.5-5 L/min), ainsi qu'à une soupape pour éviter les surpressions et une jauge de pression capacitive pour mesurer la pression dans la ligne de prélèvement. D'autre part, elle est connectée à un dispositif d'impactage associé à un système de by-pass permettant le dépôt des espèces prélevées sur des substrats pour les analyses *ex situ*. Le système de by-pass est utilisé pour maintenir un débit constant pendant le prélèvement et permettre facilement le positionnement et la récupération des substrats à analyser. Un système de porte-échantillon maintient le substrat dans une position perpendiculaire au flux de prélèvement à l'aide d'un support constitué d'une grille métallique. Le flux des gaz prélevés est envoyé dans le dispositif d'impactage constitué d'un tube en acier inoxydable de diamètre  $\frac{1}{8}$  pouce connecté à une bride KF25 et positionné à une distance de 1 mm du substrat. Le système de porte-échantillon est relié à un système de régulation de pression composé d'une pompe sèche dont le débit de pompage est contrôlé par une vanne de régulation automatique Pfeiffer devant laquelle est placé un filtre HEPA (*High-Efficiency Particulate Arrestance*) pour la protéger de l'accumulation des particules. Dans ce système, la régulation fine du débit des gaz collectés est réalisée sur une petite partie du flux global envoyé vers la vanne de régulation, le reste du flux étant simplement évacué par la pompe vers l'extérieur (Figure 2.3).

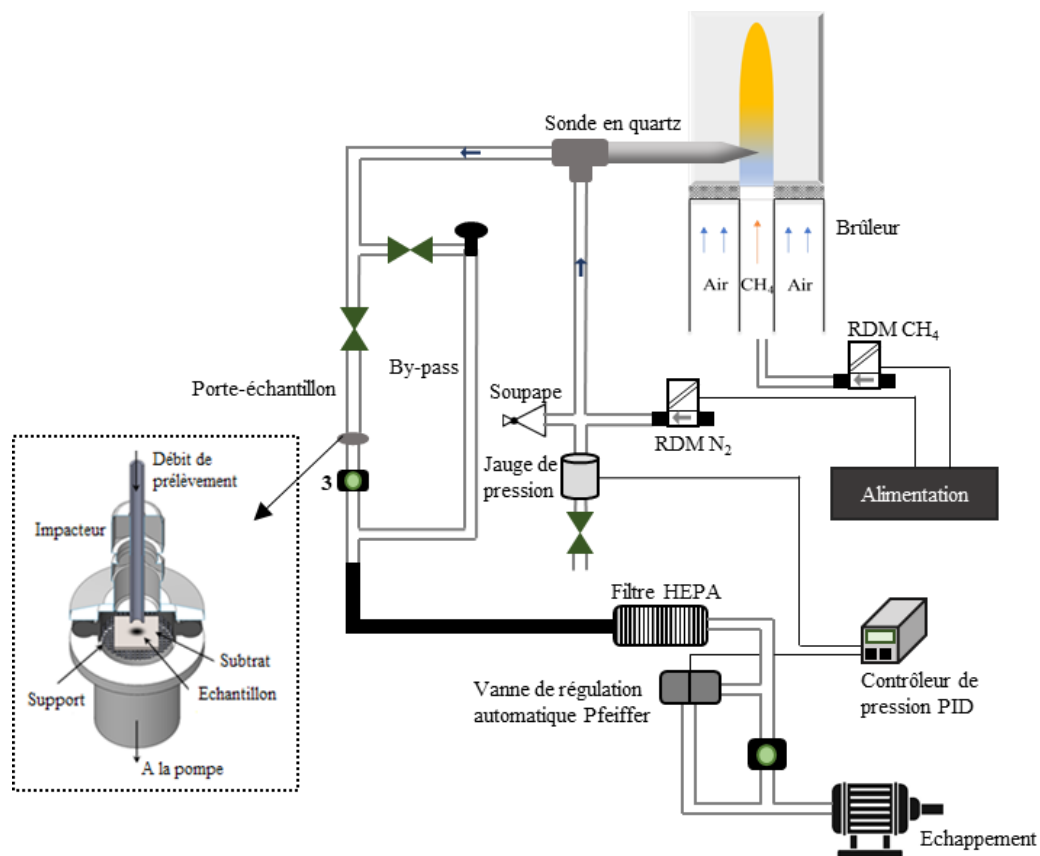


Figure 2.3 : schéma du système d'échantillonnage utilisé pour les analyses par les techniques *ex situ*.

L'échantillonnage est réalisé à différentes hauteurs au-dessus du brûleur (HAB) suivant l'axe central de la flamme tous les 5 ou 10 mm, comme illustré sur la photographie de la Figure 2.4. Une attention plus particulière a été portée sur la zone de nucléation dans laquelle l'échantillonnage a été réalisé tous les 1 mm pour les analyses ToF-SIMS et spectroscopie Raman, afin de pouvoir capter plus précisément des informations liées au processus de nucléation. Des substrats en titane et des filtres en microfibre de verre ont été utilisés pour recueillir les échantillons de matière prélevée et permettre leur analyse au moyen des dispositifs *ex situ*. La sélection des substrats en fonction des dispositifs sera expliquée ultérieurement. Une analyse préliminaire a été effectuée afin de fixer les meilleures conditions de prélèvement concernant la différence de pression et de débit d'azote de dilution. Le temps d'échantillonnage pour la flamme de diffusion a été fixé à 3 min par échantillon.



Figure 2.4 : photo de la flamme de diffusion laminaire méthane/air comprenant la sonde en quartz.

## 2.3. Spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

### 2.3.1. Méthode expérimentale

La technique expérimentale de spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS pour *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) mise en œuvre dans ce travail permet le suivi spécifique de l'évolution du panel des espèces formées dans la flamme en fonction de la hauteur de prélèvement à travers l'analyse des spectres de masse obtenus.

La technique ToF-SIMS est une méthode d'analyse de surface utilisée pour de nombreuses applications industrielles mais aussi pour des travaux de recherche plus académiques [91]. Elle permet d'accéder à la composition chimique de la surface d'un échantillon. Le protocole d'échantillonnage développé et expliqué dans la partie précédente permet d'obtenir des échantillons adaptés à l'analyse ToF-SIMS à partir de particules d'aérosols par déposition et impactage sur un substrat solide [88] [92]. Le ToF-SIMS devient alors une technique puissante pour l'analyse des espèces formées dans la flamme à condition que leur pression de vapeur saturante soit suffisamment basse pour permettre la déposition efficace sur le substrat (limite de détection du ToF-SIMS  $10^7$  atomes/cm<sup>2</sup>).

Le principe de la méthode ToF-SIMS repose sur le bombardement de la surface des échantillons à analyser avec des ions primaires ( $\text{Bi}_3^+$  dans ce travail). L'énergie de la particule est transférée aux atomes de l'échantillon par un processus de collision de type « boule de billard ». Une cascade de collisions se produit entre ces atomes, résultant de l'éjection d'atomes et d'ions secondaires chargés positivement et négativement. Ces ions sont ensuite accélérés par un champ électrostatique et analysés par un spectromètre de masse à temps de vol comme illustré sur la Figure 2.5. L'utilisation des ions  $\text{Bi}_3^+$  possédant une énergie de 25 keV avec une très faible intensité de courant de 0.3 pA dans le mode statique permet d'enlever environ 1% de la couche atomique et confère au ToF-SIMS une sensibilité suffisante permettant la mesure de composés organiques de masses élevées ( $m/z > 200$ ). La technique ToF-SIMS est une technique qui génère une fragmentation moléculaire mais la très faible intensité du courant garantit que seule une partie minimale de la surface est enlevée, et que les ions moléculaires sont désorbés en même temps que les ions fragmentés (mode statique).

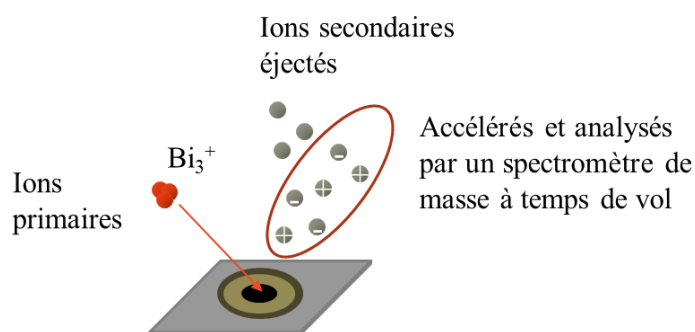


Figure 2.5 : schéma du principe de fonctionnement de la technique ToF-SIMS.

L'instrument ToF-SIMS utilisé dans le cadre de ce travail de thèse est un ToF-SIMS<sup>5</sup> d'ION-TOF GmbH, installé pour un usage partagé au sein de la Plateforme Régionale d'Analyse de Surface (Unité de Catalyse et Chimie du Solide - UCCS) de l'Université de Lille. Il présente une haute résolution en masse  $m/\Delta m$  d'environ 10000. Avant chaque session d'expériences, les valeurs du courant et du temps de cycle (120  $\mu\text{s}$ ) qui gèrent l'arrivée des ions sur le détecteur sont ajustés et le faisceau de  $\text{Bi}_3^+$  focalisé. La surface maximale qui peut être analysée avec cet instrument est de 500  $\mu\text{m}$  x 500  $\mu\text{m}$ . Cet instrument peut opérer également suivant un mode de fonctionnement dynamique pour l'analyse de distributions en profondeur des éléments traces (de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$  de profondeur). Dans ce cas, des ions de  $\text{Cs}^+$  de 0.5 keV d'énergie et de 45 nA de courant sont utilisés pour éroder une surface d'analyse de 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$ . L'instrument est constitué d'une chambre d'analyse et d'une chambre de préparation. Les analyses ToF-SIMS sont effectuées dans la chambre d'analyse qui est toujours maintenue à  $10^{-7}$  mbar pour éviter des contaminations. Une chambre de préparation faisant office de sas de décompression est donc nécessaire pour permettre le transfert des échantillons, initialement à pression atmosphérique, à l'intérieur de la chambre d'analyse à  $10^{-7}$  mbar, à l'aide d'une platine mobile. En fonction de la taille et de la forme de l'échantillon, un porte-échantillon a été spécialement conçu, permettant l'analyse de plusieurs échantillons

à chaque tour. Dans notre cas, chaque échantillon est placé et analysé seul pour éviter une contamination potentielle qui pourrait provenir de l'ablation d'un échantillon voisin et de la redéposition des espèces résiduelles ablatées sur celui-ci. Les 3 axes de translation X, Y, Z et les possibilités de rotation et d'inclinaison du porte-échantillon représenté sur la Figure 2.6 offrent une grande flexibilité pour l'analyse de nombreux types d'échantillons. L'instrument est également équipé de 3 sources d'ions primaires  $\text{Bi}_n/\text{Cs}/\text{O}_2$  placés à  $45^\circ$  en-dessus du porte-échantillon et d'un tube de spectromètre de masse à temps de vol positionné perpendiculairement à la surface du porte-échantillon.

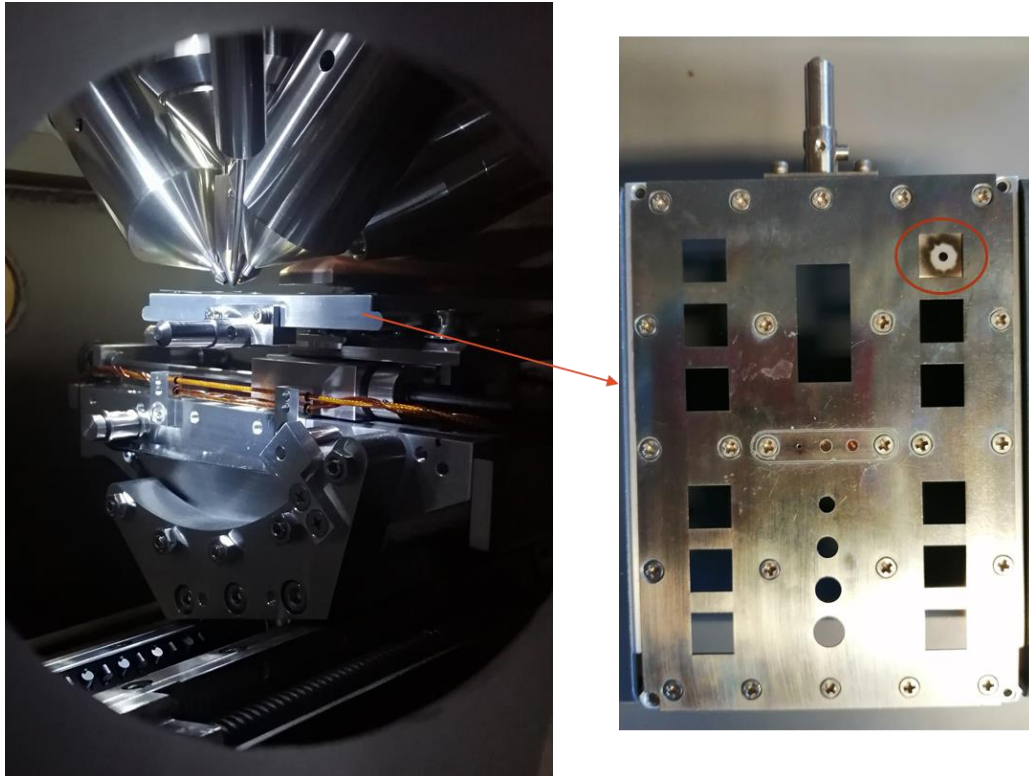


Figure 2.6 : à gauche, vue à l'intérieur de la chambre d'analyse de l'instrument ToF-SIMS contenant les 3 sources d'ions primaires  $\text{Bi}_n/\text{Cs}/\text{O}_2$  et l'extracteur du tube du spectromètre de masse à temps de vol placé perpendiculairement au porte-échantillon et à droite, le porte-échantillon contenant un échantillon pour l'analyse.

Des substrats en titane sont utilisés pour les analyses ToF-SIMS du fait de leur surface parfaitement plane, de leur basse réactivité chimique et de leurs propriétés conductrices permettant une compensation de charge efficace et donc améliorant la résolution en masse. En effet, plus la résolution en masse est élevée, moins de formules moléculaires sont compatibles avec leurs masses mesurées, et donc l'identification d'ions inconnus devient de plus en plus facile. La résolution en masse dépend de l'instrument, mais aussi de l'état de la surface des échantillons. La résolution en masse est plus élevée pour les surfaces conductrices, car les charges qui s'accumulent sur les surfaces isolées peuvent perturber les paquets d'ions. Elle est également plus élevée pour les surfaces planes, car la topographie de la surface élargit la distribution d'énergie des paquets d'ions extraits.

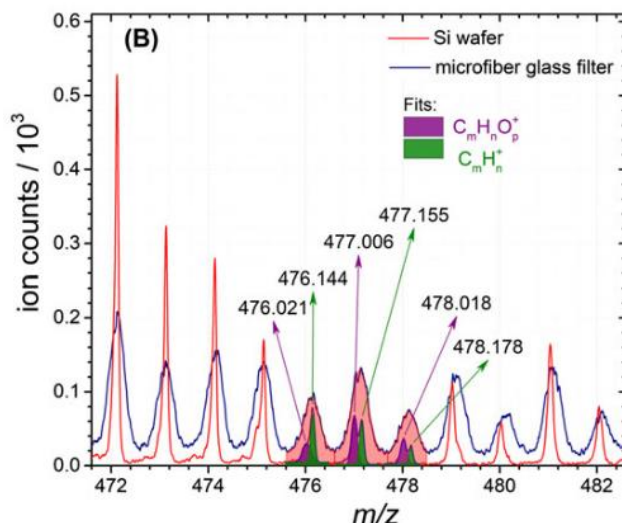


Figure 2.7 : comparaison de 2 spectres de masse de suies déposées sur un substrat de Si (ligne rouge) et un filtre en microfibres de verre (ligne bleu foncé) en zoomant sur  $m/z$  [472, 482] qui illustre la différence de résolution de masse [88].

Pour illustrer ce propos, des mesures par ToF-SIMS ont été effectuées au laboratoire sur 2 types de substrats : des filtres en microfibre de verre (isolant, poreux) et des substrats en silicium (conducteur, plane) [88]. Les résultats présentés sur la Figure 2.7 montrent que la résolution en masse, définie par la largeur à mi-hauteur des pics, est dans la gamme [1000, 2500] pour les dépôts sur filtres en microfibres de verre et dans la gamme [6000, 7500] pour les dépôts sur substrats en silicium, permettant ainsi une analyse plus sélective et une meilleure identification des composés assortie d'un niveau de confiance plus élevée dans la détermination de la masse exacte des pics.

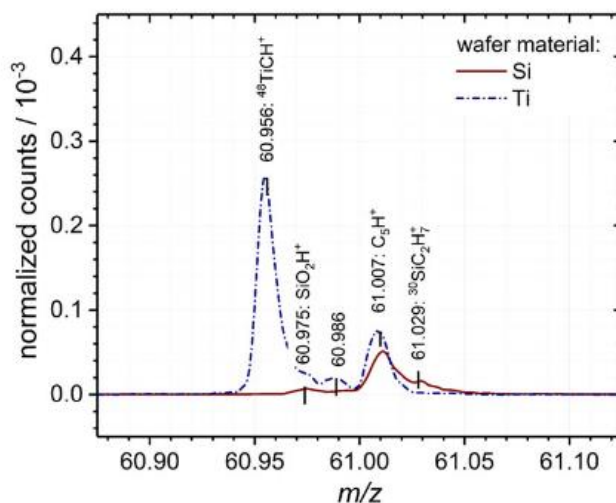


Figure 2.8 : exemple d'analyse comparative pour l'identification de composés inconnus sur différents substrats. La figure montre 61  $m/z$  dans les spectres de masse obtenus à partir de l'échantillonnage de la flamme de diffusion, 65 mm HAB, du dépôt sur des substrats de silicium (ligne pleine) et de titane (ligne pointillée). Le seul pic intense présent dans les 2 spectres de masse est celui attribué à l'ion fragmenté  $C_5H^+$ . Après normalisation par le nombre partiel d'ions calculé sur la liste des pics, les intensités du pic  $C_5H^+$  dans les 2 spectres de masse sont similaires, de sorte qu'aucune autre manipulation des données n'est nécessaire [88].

De plus, une analyse comparative reportée sur la Figure 2.8 entre des substrats en silicium et en titane a été réalisée pour l'identification des pics et l'étude de la réactivité des suies et des gaz condensables à la surface du substrat [88]. Les signaux apparaissant uniquement sur les substrats de silicium ou de titane sont principalement attribués aux composés organosiliciés ou organotitaniques. Les signaux apparaissant sur les 2 substrats sont attribués aux produits de combustion. Les résultats soulignent que le silicium est un choix plutôt médiocre comme substrat pour les dépôts, car la réactivité entre le C et le Si génère un grand nombre de sous-produits pouvant présenter un recouvrement partiel avec les produits de combustion dans les spectres de masse et interférer donc fortement lors de l'identification des pics. Une fois que les pics spécifiques au substrat sont éliminés, la composition chimique du substrat ne semble pas jouer d'autre rôle sur la structure des pics [88].

Avant l'échantillonnage, les substrats en titane sont décontaminés dans une solution de nettoyage contenue dans un cristalliseur (40 mL d'eau ultra pure et 40 mL d'acide phosphorique à 85 %) et chauffés à 60 °C pendant 15 min.

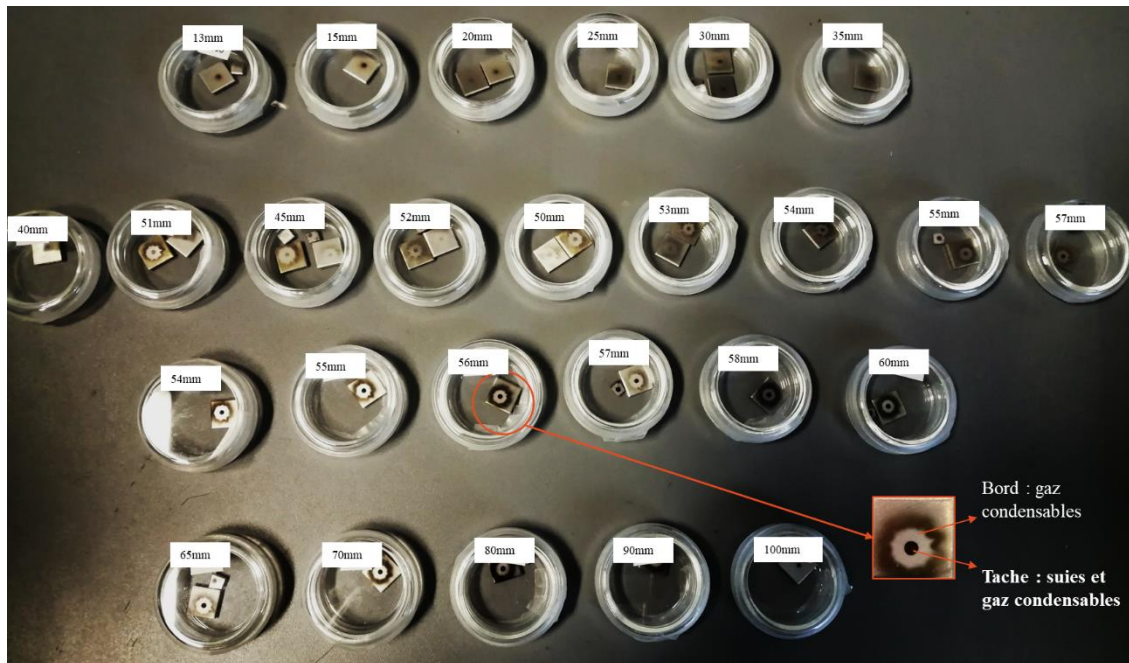


Figure 2.9 : photo des échantillons prélevés à différentes HAB dans la flamme et déposés sur des substrats en titane de 1 cm<sup>2</sup> de surface pour les analyses ToF-SIMS, avec un zoom sur un échantillon montrant le dépôt des suies et des gaz condensables obtenu par impactage sur le substrat en titane et les zones définies pour l'enregistrement des spectres de masse.

Les échantillons obtenus possèdent une forme particulière due à la grande vitesse d'impactage (environ 34 m/s) des espèces prélevées de la flamme sur le substrat durant l'échantillonnage : les particules de suie s'agrègent au centre du substrat en formant une tache approximativement de 1 mm de diamètre, tandis que les gaz condensables se dispersent sur toute la surface du substrat comme on peut voir sur la photographie de la Figure 2.9 qui rassemble les 25 échantillons prélevés à différentes HABs dans notre



flamme. La sélection de régions d'intérêt très fines à la surface des échantillons permet ainsi l'obtention de spectres de masse, au moyen du dispositif ToF-SIMS, caractéristiques des particules de suie ou des espèces gazeuses condensées déposées sur le substrat (Figure 2.10) [88]. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons systématiquement enregistré pour chaque échantillon, 3 spectres de masse (en polarité positive et négative) représentatifs des espèces déposées sur la tache centrale et sur le bord de la tache.

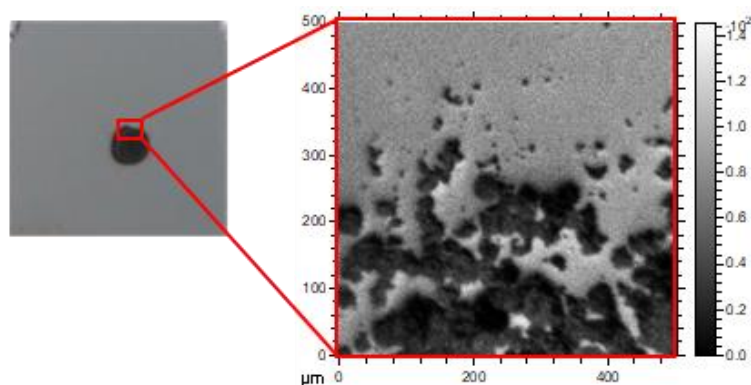


Figure 2.10 : dépôt de suies et de gaz condensables obtenu par impactage sur le substrat en titane et image obtenue à la limite entre les 2 zones par le microscope optique du ToF-SIMS [88].

L'analyse des spectres de masse contenant des centaines de pics et dont une illustration est reportée sur Figure 2.11 nécessite plusieurs étapes de traitement décrites ci-dessous dans le détail afin de pouvoir en extraire des informations sur la composition chimique des particules de suie et des espèces gazeuses et donc de manière indirecte des renseignements sur les processus caractérisant les processus de formation des suies dans la flamme.

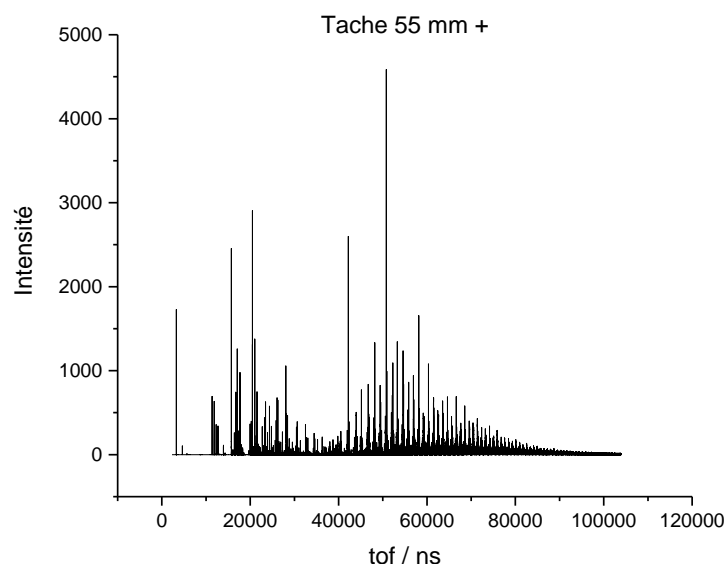


Figure 2.11 : intensité en fonction du temps de vol enregistré en polarité positive dans la tache d'un échantillon prélevé à 55 mm au-dessus du brûleur dans la flamme.

## 2.3.2. Traitement de données

### 2.3.2.1. Alignement des spectres

A cause du bruit électronique de l'instrument et de l'échauffement causé par la source de bismuth, on observe un léger décalage d'environ 1-3 ns des pics dans les spectres de masse enregistrés d'une expérience à l'autre (Figure 2.12). Etant donné la résolution en masse disponible, ce décalage peut affecter la détermination de la masse des espèces détectées, et il est donc important de le corriger.

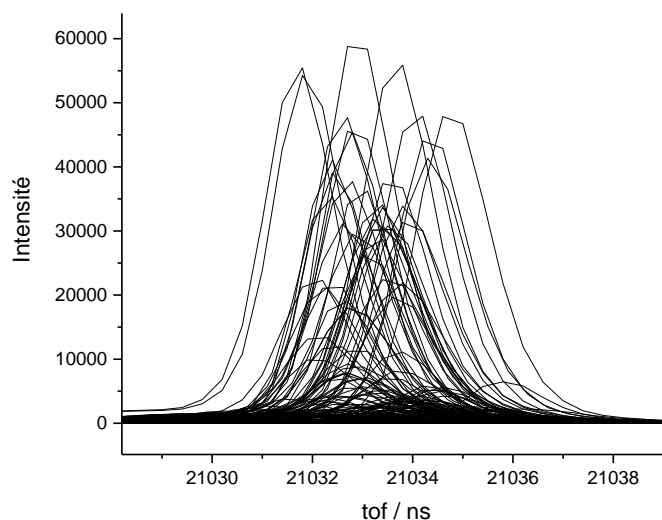


Figure 2.12 : pics à un temps de vol donné venant de tous les spectres de masse positifs enregistrés avant l'alignement.

Néanmoins, ce décalage est linéaire dans l'échelle tof, et donc la relation ci-dessous est utilisable pour aligner les spectres de masse :

$$\text{tof corrigé} = \frac{\text{tof} - b}{a} \quad (2.1)$$

Avec  $a$  la pente et  $b$  l'ordonnée à l'origine. Cette procédure d'alignement, illustrée sur la Figure 2.13, est réalisée en choisissant les 15 mêmes pics, répartis sur l'axe du temps de vol de chaque spectre enregistré, en traçant ces pics par rapport à ceux d'un spectre de référence permettant ainsi la détermination des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine utilisées dans l'équation (2.1). L'application d'une simple transformation linéaire au tof permet un alignement de tous les pics des spectres de masse enregistrés comme illustré sur la Figure 2.14.

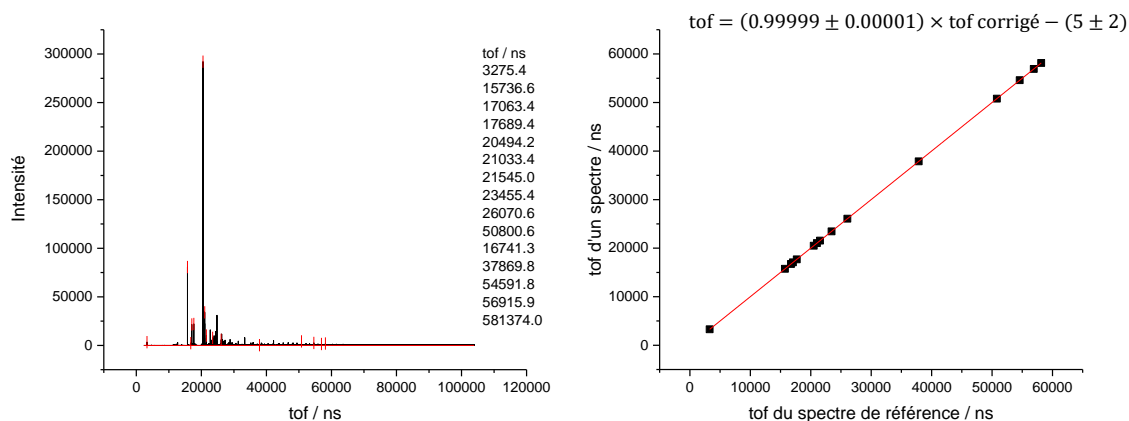


Figure 2.13 : choix de 15 pics et régression linéaire de ces pics sélectionnés d'un spectre de masse par rapport à ceux du spectre de référence pour l'alignement des spectres de masse.

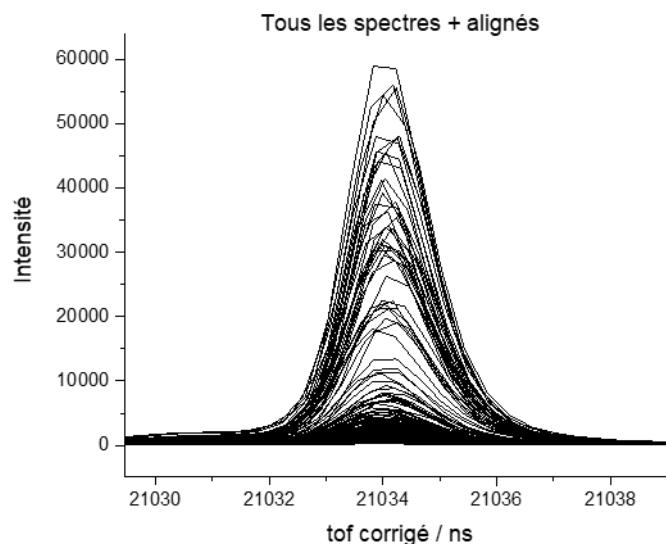


Figure 2.14 : illustration du résultat de la procédure d'alignement des pics visualisé sur le pic au temps de vol corrigé 21034 ns de tous les spectres de masse enregistrés dans la polarité positive.

### 2.3.2.2. Calibrage en masse

Le calibrage en masse des spectres en tof est indispensable pour la détermination des valeurs  $m/z$  des ions (quantité sans dimension obtenue en divisant la masse d'un ion par sa charge) à partir des signaux détectés expérimentalement [93]. Pour convertir le temps de vol en  $m/z$ , une relation quadratique est utilisée en fonction de l'énergie cinétique des ions dans le tube du spectromètre de masse à temps de vol :

$$m/z = A \times \text{tof}^2 + B \times \text{tof} + C \quad (2.2)$$

avec A, B et C les constantes de calibrage définies à partir des masses exactes  $M_r$  des ions identifiés et utilisés pour le calibrage tracées en fonction de leur tof correspondant (Figure

2.15). L'étape de calibrage des spectres de masse nécessite un travail délicat afin d'attribuer correctement les formules moléculaires aux pics mesurés (identification).

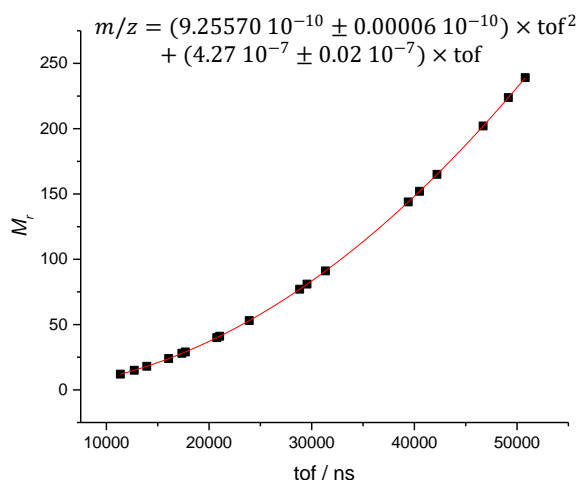


Figure 2.15 : masses exactes  $M_r$  des ions identifiés en fonction de leur temps de vol correspondant pour le calibrage des spectres en masse.

Les ions facilement identifiés  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $CH^+$  et  $CH_2^+$  sont utilisés pour un premier calibrage. On utilise ensuite pour raffiner ce calibrage les pics d'ions de petites et grandes masses et des pics correspondants au titane et aux métaux. La symétrie des pics choisis pour le calibrage, leur intensité élevée et l'espacement à peu près égal entre les ions sur l'ensemble de l'axe tof améliorent la qualité globale de la procédure de calibrage. Le tof des pics individuels utilisés pour le calibrage est choisi comme valeur centrale de la distribution obtenue à partir de toute la base de données des spectres de masse après alignement.

Tableau 2.1 : liste des pics utilisés pour le calibrage des spectres en masse.

tof / ns	$M_r$ / u	Formule moléculaire
11362.9	12.000	C
12717.1	15.023	CH <sub>3</sub>
13935.6	18.034	NH <sub>4</sub>
16074.4	23.985	Mg
17362.4	27.977	Si
17689.9	29.039	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
20755.6	39.963	Ca
21034.0	41.039	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
23915.2	53.039	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>
28827.5	77.039	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
29549.8	80.946	TiO <sub>2</sub> H
31342.3	91.055	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>
39404.2	143.881	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40509.6	152.063	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>
42207.9	165.070	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub>
46702.4	202.078	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
49151.9	223.818	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
50801.3	239.086	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub>

La même liste contenant 18 pics de masse est utilisée pour le calibrage de tous les spectres de masse (Tableau 2.1).

### 2.3.2.3. Identification des pics

L'identification des espèces inconnues déposées à la surface des particules de suie est réalisée à partir de la méthode de défaut de masse. Le défaut de masse  $\Delta$  est défini par la différence entre la masse exacte d'un atome ou d'une molécule  $M_r$  et sa masse nominale  $m$  (Tableau 2.2). La masse exacte est différente pour chaque nucléide en raison de l'énergie de liaison nucléaire. Par suite, 2 atomes différents possèdent des masses exactes uniques même s'ils partagent la même masse nominale. Ainsi, l'analyse par défaut de masse représente un outil puissant pour l'identification des espèces inconnues [94].

Tableau 2.2 : exemple montrant la masse exacte, la masse nominale et le défaut de masse des atomes.

Atome	$M_r / u$	$m / u$	$\Delta / u$
$^1\text{H}$	1.007825	1	0.007825
$^{12}\text{C}$	12.000000	12	0.000000
$^{13}\text{C}$	13.003355	13	0.003355
$^{14}\text{N}$	14.003074	14	0.003074
$^{16}\text{O}$	15.994915	16	-0.005085

Environ 1200 pics sont sélectionnés de chaque spectre de masse en utilisant les mêmes paramètres de sélection de pics avec l'outil d'analyse des pics d'Origin 2016. Ces pics sont sélectionnés selon la reproductibilité du pic dans les 3 spectres de masse enregistrés dans la même région ainsi que le rapport signal sur bruit (supérieur à 3 fois l'écart type du bruit). Sur le graphe de défaut de masse tracé en fonction de la masse nominale et représenté dans la Figure 2.16, pour un nombre donné de carbone, l'addition d'un atome d'hydrogène ajoute  $m_{\text{H}} = 1 u$  à la masse nominale et  $\Delta_{\text{H}} = 0.007825 u$  au défaut de masse. Par suite, les ions  $\text{C}_m\text{H}_n^+$  ( $m$  fixe) se trouvent alignés sur des lignes parallèles obliques séparées par  $m_{\text{C}} = 12 u$  selon l'axe horizontal et des lignes horizontales séparées par  $\Delta_{\text{H}} = 0.007825 u$  selon l'axe vertical. Par contre, les points se trouvant hors de ces alignements signent la présence de l'isotope 13 du carbone et de composés hydrocarbonés contenant de l'oxygène  $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p^+$  et de l'azote  $\text{C}_m\text{H}_n\text{N}_l^+$  par exemple. Le support en titane est choisi intentionnellement pour son défaut de masse très bas lui permettant d'être facilement identifié et distingué par rapport aux suies et pour son grand potentiel standard de réduction qui limite sa réactivité avec les hydrocarbures prélevés (on prend comme exemple les ions  $\text{TiO}_2\text{CH}_2^+$  et  $\text{TiO}_3\text{CH}_5^+$  visibles sur la Figure 2.16).

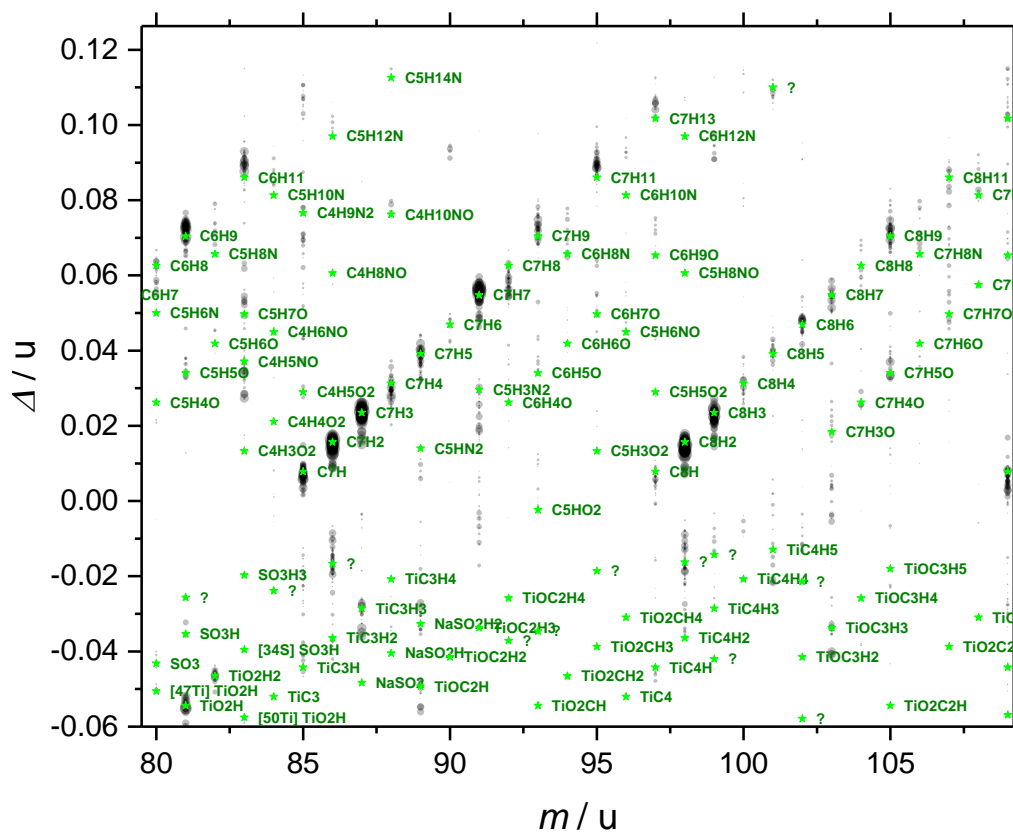


Figure 2.16 : graphe de défaut de masse montrant la procédure d'identification des pics.

Après le calibrage, les pics sont identifiés et attribués à une formule moléculaire en se basant sur leur défaut de masse afin de créer une liste de pics. Une méthode graphique permet de vérifier la liste des pics en visualisant la confiance donnée aux attributions. Cette méthode consiste à tracer le graphe de défaut de masse de cette dernière en prenant comme  $\delta$  la taille des points définie par l'expression suivante :

$$\delta = \left| \frac{m/z - M_r}{m/z} \right| \times 10^6 \quad (2.3)$$

$\delta$  désigne l'erreur en masse et elle est exprimée en ppm. Grâce à l'application de cette méthode, les pics représentés par de gros points ont visiblement un  $\delta$  élevé et donc probablement une fausse attribution. Par exemple, le pic représenté par le gros point rouge dans la Figure 2.17, qui était associé à la formule moléculaire  $^{47}\text{TiO}_2\text{H}$  avec une erreur en masse de 36103 ppm est corrigé et remplacé par la formule  $^{50}\text{TiO}_2\text{H}$  ayant une erreur en masse de 18 ppm. Une valeur de  $\delta < 5$  ppm indique normalement un degré de confiance élevé dans l'attribution de la masse correspondante. Avec la résolution en masse disponible dans ce travail, une valeur de  $\delta < 15-20$  ppm est souvent considérée comme un critère acceptable si le nombre d'éléments dans la formule moléculaire est petit (H, C, O) et donc limitant le nombre de formules moléculaires possibles compatibles avec la même  $m/z$ .

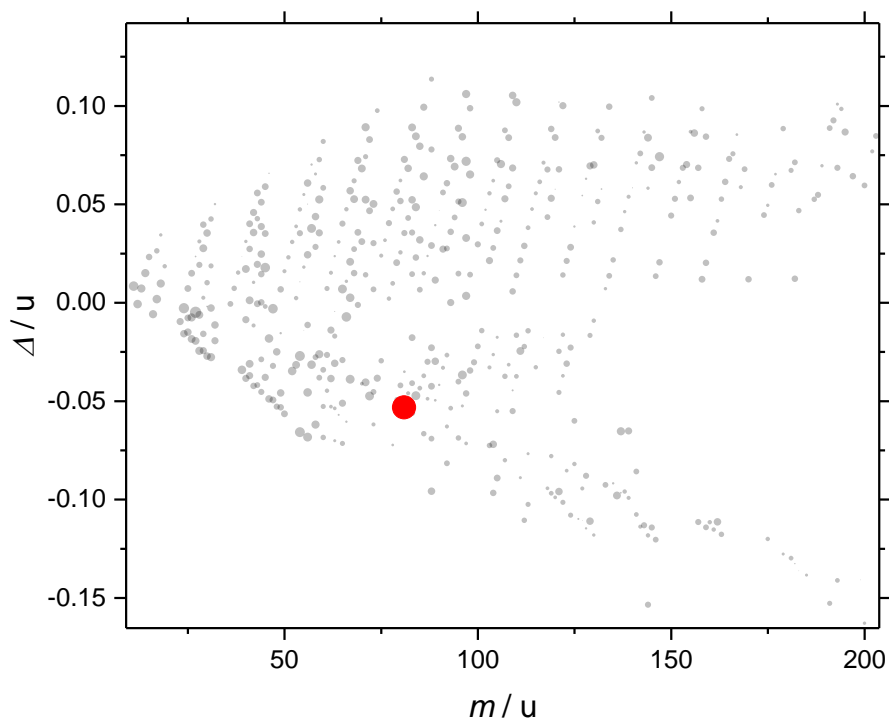


Figure 2.17 : graphe de défaut de masse pour la vérification de la liste des pics ; le pic représenté par le point rouge n'est pas associé à la formule moléculaire correcte.

Après la création de la liste des pics, les suies et les oxydes de titane venant du substrat peuvent être distingués sur le graphe de défaut de masse de la Figure 2.18.

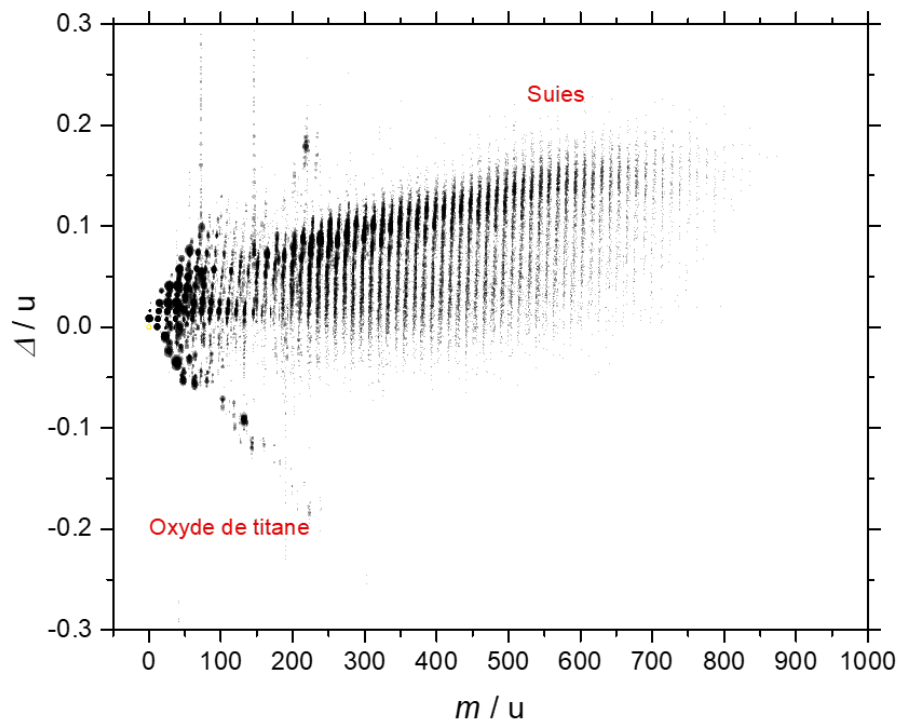


Figure 2.18 : graphe de défaut de masse complet après la création de la liste des pics permettant la distinction des suies et des oxydes de titane. La taille des points est proportionnelle au logarithme de l'intensité du pic.

La technique ToF-SIMS est donc une technique très puissante pour la détermination de la composition chimique des espèces déposées à la surface des échantillons prélevés dans la flamme. Cependant, cette méthode ne permet pas d'accéder aux structures des espèces mises en jeu. Aussi, afin d'obtenir des informations structurales complémentaires quant aux espèces présentes à l'intérieur et à la surface des particules de suie, les mêmes échantillons prélevés pour les analyses ToF-SIMS ont été analysés par spectroscopie Raman.

## 2.4. Spectroscopie Raman

### 2.4.1. Principe de la technique

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle utilisée pour obtenir des informations structurales et quantitatives dans divers domaines d'applications. Découverte en 1928 par C.V. Raman, cette technique optique repose sur une interaction lumière-matière impliquant l'excitation d'un niveau énergétique initial suivi de la désexcitation de la molécule, après passage par un niveau excité virtuel, vers un niveau de plus haute ou plus basse énergie que le niveau énergétique initial. Seule une petite fraction des photons diffusés (environ 1 photon sur  $10^7$ ) possède une énergie différente de celle des photons incidents, c'est la diffusion Raman. Ce processus s'effectue en parallèle au processus de diffusion Rayleigh caractérisé par des photons diffusés possédant la même énergie que les photons incidents, la molécule repassant de l'état virtuel à l'état fondamental. Cette diffusion, dite élastique, est le processus de diffusion dominant pour les espèces en phase gaz. Ces 3 processus (diffusion Rayleigh, diffusion Raman Stokes et anti-Stokes) représentés sur la Figure 2.19 se produisent de manière concomitante.

Dans le cas de la diffusion Raman, dite non-élastique, la différence énergétique entre le photon incident et le photon diffusé est appelée déplacement Raman. La diffusion Raman inclut 2 types : la diffusion Stokes et anti-Stokes. Comme on peut le voir sur la Figure 2.19, l'énergie du photon diffusé est respectivement inférieure et supérieure à celle du photon incident pour la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Le rapport d'intensité des raies Stokes et anti-Stokes est déterminé par la distribution de Boltzmann en fonction de la température du milieu et la différence d'énergie entre le niveau vibrationnel fondamental et excité. La probabilité de diffusion Raman Stokes est plus grande que la diffusion Raman anti-Stokes puisque la plupart des molécules sont à l'état fondamental à température ambiante.



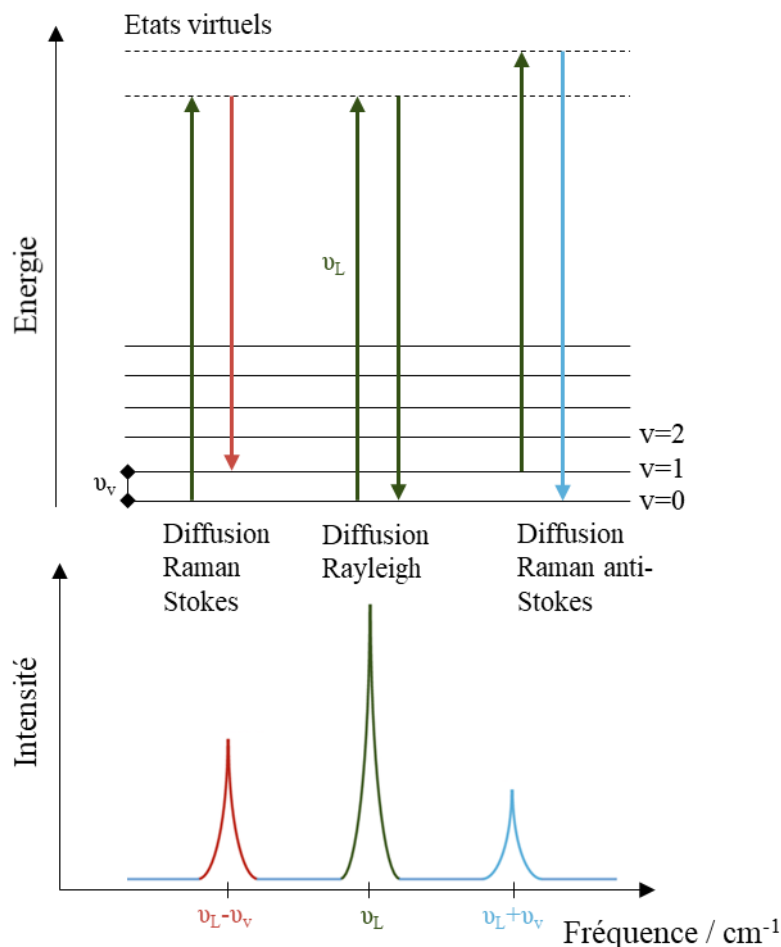


Figure 2.19 : présentation de la diffusion Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes.

Un spectre Raman est composé de séquences de bandes vibrationnelles caractérisées par leur fréquence, leur intensité et leur forme. Puisque chaque fréquence vibrationnelle est spécifique à la géométrie et aux liaisons chimiques de chaque molécule, le spectre Raman s'apparente à « l'empreinte digitale » d'une molécule particulière. Le changement de niveau d'énergie donne des informations sur les modes vibrationnels présents dans le système analysé et peut ainsi renseigner sur la structure moléculaire et l'environnement de l'échantillon. Par conséquent, la spectroscopie Raman est fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux à base de carbone. Mais la nature complexe des matériaux générés par la combustion et l'existence d'hydrocarbures adsorbés à la surface des particules ajoutent encore à la complexité spectrale de l'analyse des suies [95] [96] [97] [98] [99] [100].

#### 2.4.2. Dispositif expérimental

Le dispositif que nous avons utilisé est un dispositif micro-Raman reposant sur l'utilisation d'un faisceau laser traversant un télescope avant d'être envoyé vers le microscope au moyen d'un jeu de miroirs. Le faisceau est ensuite focalisé sur

l'échantillon à l'aide d'un objectif. Le rayonnement diffusé élastique Rayleigh est filtré par un filtre passe-bande, tandis que le faisceau Raman est dispersé par un réseau de diffraction et focalisé sur le détecteur CCD qui recueille le signal, interfacé à un ordinateur pour permettre le traitement des données comme représenté sur le schéma de la Figure 2.20.

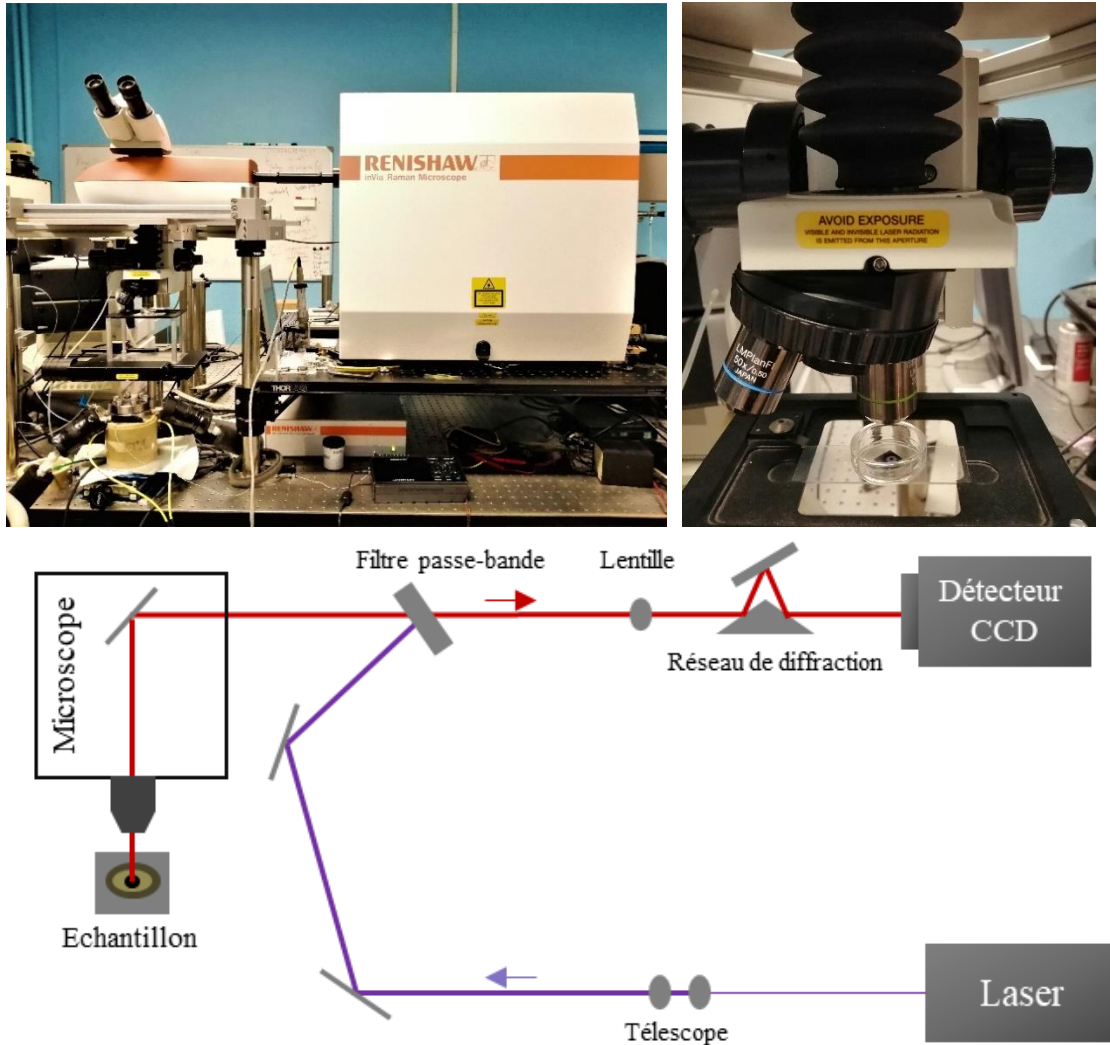


Figure 2.20 : dispositif expérimental et schéma du spectromètre Raman.

Les analyses par spectroscopie Raman sont effectuées à l'aide d'un spectromètre InVia Reflex Raman (Renishaw) couplé à un microscope optique BXF<sub>M</sub> Olympus en collaboration avec le laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) de l'Université de Lille. Ce dispositif est équipé d'un laser à solide pompé par diode de longueur d'onde  $\lambda = 514.5$  nm. La puissance laser est réduite à 0.05 % correspondant à une irradiance laser égale à  $1.63 \text{ kW/cm}^2$  pour éviter des changements structurels dans l'échantillon (après des tests effectués sur des échantillons prélevés de différentes régions dans la flamme). Le faisceau laser est focalisé sur les échantillons avec un objectif de grossissement 20x (ouverture numérique 0.5). Le spot laser obtenu à partir de ce

rayonnement a un diamètre d'environ 2  $\mu\text{m}$ . L'intensité spectrale et la longueur d'onde Raman sont étalonnées avec un échantillon de silicium en utilisant le pic de Si pur à  $520\text{ cm}^{-1}$ . Les réglages de l'instrument (réseau de 600 traits/mm et temps d'acquisition de 6 s pour 80 accumulations) ont été définis après un ensemble de mesures de test pour fournir le meilleur rapport signal sur bruit pour l'analyse. Environ 30 spectres Raman pour chaque zone d'analyse (tache et bord) ont été enregistrés entre  $700$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$  pour chaque échantillon dans les mêmes conditions expérimentales pour s'assurer que les spectres Raman étaient bien comparables.

L'extraction d'informations structurales et quantitatives des spectres Raman nécessite un traitement de ces derniers aboutissant à l'évaluation des paramètres spectraux significatifs en fonction de la hauteur dans la flamme.

### 2.4.3. Traitement de données

Les spectres Raman des matériaux carbonés sont généralement caractérisés par 2 bandes principales, appelées bandes D et G situées aux alentours de  $1350$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  et un continuum de photoluminescence sur l'ensemble de la gamme spectrale. A partir de lois empiriques qui ont été proposées il y a 2 décennies [101] [102], le pourcentage atomique d'hydrogène [H] dans les échantillons peut être calculé en considérant le rapport entre la pente de la photoluminescence  $m$  et l'intensité de la bande G notée  $I(G)$ . Dans les spectres Raman, chaque bande correspond en fait à la convolution de plusieurs modes actifs en Raman contenant des informations structurales. Cependant, l'origine de tous les modes observés dans les analyses de matière carbonée, n'est pas encore claire. Pour obtenir des informations structurales, il est donc nécessaire de réaliser une analyse détaillée des spectres Raman requérant la déconvolution des spectres en différentes bandes ou modes vibrationnels. Cette déconvolution exige un traitement délicat des spectres, en commençant par une détermination de la ligne de base et le choix du nombre de modes présents dans chaque bande ainsi que leurs formes. Les différentes combinaisons de modes doivent être choisies de façon à avoir la meilleure qualité d'ajustement du spectre Raman. L'ajustement avec 4 [99], 5 [98] [103] [104] [105] et 6 [96] modes différents a fait l'objet de nombreuses discussions dans la littérature. Les différents modes communément utilisés et leurs attributions sont détaillés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : modes utilisés pour la déconvolution des spectres Raman dans la littérature et leurs attributions.

Modes	Déplacement Raman / $\text{cm}^{-1}$				Forme	Attributions
	Sadezky et al. [103]	Minutolo et al. [96]	Parent et al. [98]	Carpentier et al. [106]		
<b>D4</b>	~1200	1176±4	1180±5	1175-1190	Lorentz	Attribution en débat. Caractéristique de matériaux désordonnés : polyènes [107], impuretés ioniques [108], atomes de carbone $\text{sp}^2$ ou $\text{sp}^3$ [109].
<b>D5</b>	/	1222±6	/	1269	Lorentz	Attribution en débat. Cristaux de taille finie ou défauts [110] [111]. Composés aromatiques faiblement liés [106]. Observé dans des matériaux prélevés de flammes [96].
<b>D1</b>	~1350	1340±4	1350±5	1337-1372	Lorentz	Attribution certaine. Mode de respiration $A_{1g}$ du graphène [112] [113] [114] [115].
<b>D3</b>	~1500	1529±4	1550±5	1505-1544	Gauss	Attribution en débat. Peut-être une convolution de plusieurs autres modes [98]. Carbone amorphe [107] [108] [116], cristaux de graphite de taille finie [117], défauts à l'extérieur des couches de graphène [118].
<b>G</b>	~1580	1598±4	1580±5	1600	Lorentz	Attribution certaine. Mode $E_{2g}$ du réseau graphitique idéal [112] [114].
<b>D2</b>	~1620	1618±4	1620±5	1616-1618	Lorentz	Attribution certaine. Couches de graphène isolées [98] [96] [114].

Suivant cette approche, les spectres Raman obtenus dans ce travail ont été analysés par ajustement de courbe en utilisant différentes combinaisons des modes dans le Tableau 2.3. L'ajustement de la courbe est effectué avec l'outil d'analyse des pics d'OriginPro 2021 permettant la détermination des paramètres significatifs : positions des pics  $x_c$ , largeurs à mi-hauteur  $w_{FWHM}$  et surfaces normalisées  $A_n$ . Les meilleurs résultats ( $R^2 > 0.995$ ) sont obtenus avec les 6 modes : D4, D5, D1, D3, G et D2. Un exemple de l'ajustement des modes est illustré sur la Figure 2.21. Les modes D4 et D5 sont nécessaires pour ajuster

de manière optimale l'aile gauche de la bande D, le mode D3 est nécessaire pour combler la zone entre les bandes D et G, et les modes G et D2 sont essentiels pour reproduire la forme asymétrique et ajuster de manière optimale l'aile droite de la bande G.

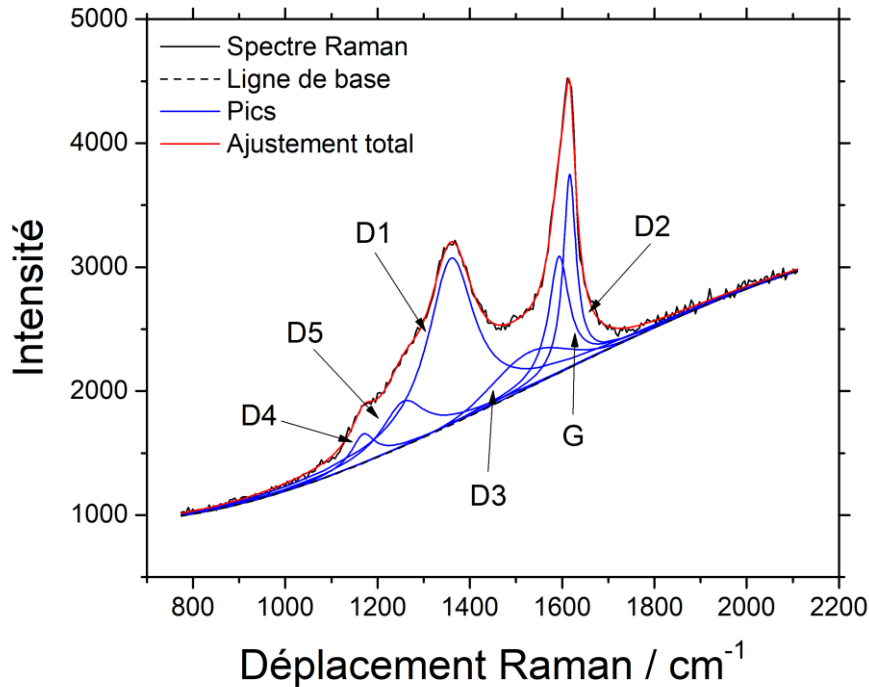


Figure 2.21 : spectre Raman obtenu à partir d'un échantillon collecté à 55 mm HAB et déconvolué en utilisant 6 modes.

Dans l'analyse des spectres Raman de matériaux carbonés, la plage de variabilité des positions et des largeurs de modes est parfois fixée ou limitée pour que l'ajustement atteigne la convergence [98] [119]. Cependant, comme le montre le Tableau 2.3, l'attribution de certains modes fait encore l'objet de débats, et sans une connaissance complète de la structure de l'échantillon, la limitation de la plage de variabilité des paramètres spectraux peut finalement induire en erreur l'interprétation des données. En particulier, le choix de la ligne de base lié au processus de photoluminescence a un impact sur la détermination des positions et des largeurs des modes. Dans la littérature, la ligne de base de la photoluminescence est soit absente [96], soit non discutée [120] [103] [98], soit soustraite [106] [99] [121] avant l'ajustement. Dans ce travail, les fonctions polynomiales du troisième degré s'avèrent être les polynômes les plus bas qui s'approchent avec une grande confiance ( $R^2 > 0.995$ ) de la forme croissante de la ligne de base de la photoluminescence dans la région spectrale 800-2100  $\text{cm}^{-1}$ . Les coefficients polynomiaux et le terme constant sont définis comme des paramètres libres et ajustés avec les modes : cette approche a une conséquence pratique importante : pendant l'ajustement, il n'est généralement pas nécessaire de limiter les positions et les largeurs des modes pour obtenir une convergence. Comme on peut voir sur les 2 graphes de la Figure 2.22, la

fonction polynomiale cubique utilisée pour ajuster la ligne de base reproduit mieux la forme de la ligne de base et ses extrémités que la fonction affine.

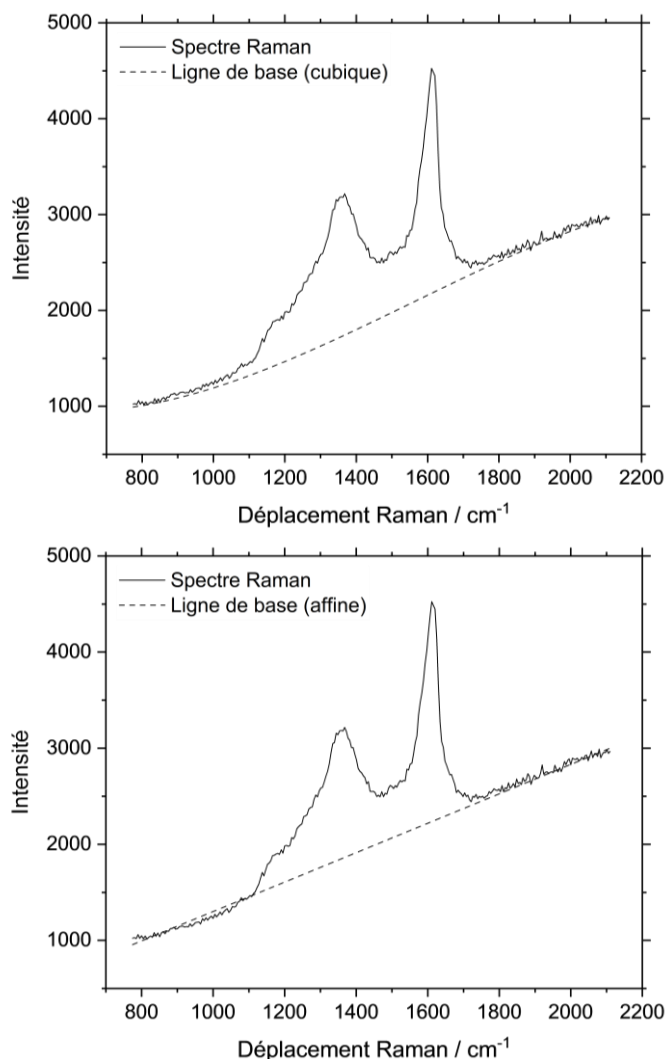


Figure 2.22 : comparaison entre l'ajustement de la ligne de base de la photoluminescence d'un spectre Raman par une fonction cubique et une fonction affine.

## 2.5. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Pour mettre en évidence la présence de HAPs radicalaires potentiellement impliqués dans la formation des particules de suie dans les flammes et déterminer le nombre et le type des structures formées, la technique *ex situ* résonance paramagnétique électronique (RPE) a été mise en œuvre dans ce travail.

### 2.5.1. RPE en onde continue

La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) est une méthode analytique non intrusive qui fournit des informations sur les espèces paramagnétiques, les

radicaux organiques et les métaux de transition avec une sensibilité élevée. Les expérimentations RPE de ce travail de thèse ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire Avancé de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement (LASIRE) de l'Université de Lille.

La théorie de la RPE [122] est basée sur le fait qu'un électron possède une charge et un moment cinétique  $\vec{S}$  et se comporte comme un barreau aimanté avec un moment magnétique  $\vec{\mu} = -g\beta\vec{S}$  où  $\beta$  est le magnéton de Bohr électronique et  $g$  le facteur qui caractérise le centre magnétique (comme les radicaux libres qui possèdent des  $e^-$  non appariés) que nous souhaitons mesurer. Placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$ , le moment magnétique  $\vec{\mu}$  de l'électron s'aligne soit parallèlement soit antiparallèlement à la direction du champ  $\vec{B}$ . Les 2 états sont marqués par la projection du spin de l'électron,  $m_s$ , sur la direction du champ magnétique. Parce que l'électron est une particule de spin  $\frac{1}{2}$ , l'état parallèle est désigné par  $m_s = -\frac{1}{2}$  et l'état antiparallèle par  $m_s = +\frac{1}{2}$ , comme cela est illustré schématiquement sur la Figure 2.23 a. L'énergie d'interaction entre  $\vec{\mu}$  et  $\vec{B}$  est donnée par :

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.4)$$

La composante  $m_s$  du moment cinétique étant quantifiée, l'énergie d'interaction  $H$  l'est également et ses valeurs possibles sont :

$$E(m_s) = g\beta B m_s ; m_s = -S, -S + 1, \dots, S \quad (2.5)$$

Et la différence d'énergie entre les états illustrée sur Figure 2.23 b est alors définie par :

$$\Delta E = g\beta B \quad (2.6)$$

Ce phénomène est connu sous le nom « d'effet Zeeman ».

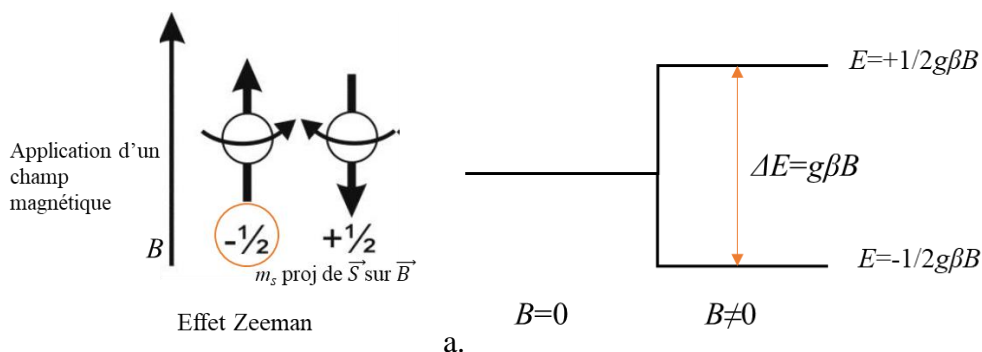


Figure 2.23 : a. orientations d'énergie minimale et maximale de  $\vec{\mu}$  par rapport au champ magnétique  $B$ . b. induction des énergies de l'état de spin en fonction du champ magnétique  $B$ .

Le centre paramagnétique placé dans le champ  $\vec{B}$  est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$ . La fréquence  $\nu$  du rayonnement est fixe et la valeur du champ magnétique  $B$  varie. Quand l'énergie  $h\nu$  des photons du rayonnement est égale à l'écart entre les niveaux d'énergie  $\Delta E$ , c.-à-d.  $h\nu = g\beta B_0$  (où  $h$  est la constante de Planck), c'est la condition de résonance. Ceci entraîne une absorption d'énergie qui génère dans le spectromètre un signal d'absorption  $s(B)$  qui constitue la raie de résonance illustré sur la Figure 2.24. En pratique, la dérivée du signal d'absorption  $\frac{ds}{dB}$  est mesurée pour augmenter le rapport signal sur bruit en détection (détection synchrone). Connaissant les valeurs de la fréquence  $\nu$  et du champ de résonance  $B_0$ , le facteur  $g$  qui caractérise le centre paramagnétique peut être déduit. Le signal d'absorption obtenu fournit également une information sur la concentration des centres dans les échantillons.

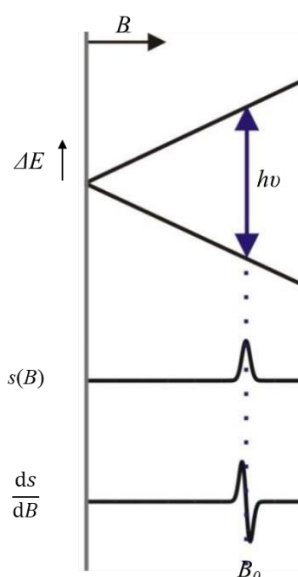


Figure 2.24 : principe de l'expérience RPE menant à l'obtention de la raie de résonance.

Le facteur  $g$  peut nous donner des informations utiles mais pas sur la structure moléculaire de nos radicaux. L'électron non apparié, qui nous donne le spectre RPE, possède un spin électronique mais il n'est pas seul. Il est environné de noyaux et il est très sensible à son environnement local. Si les noyaux des atomes d'une molécule ont un spin nucléaire  $I$  non nul, des transitions vont être permises et on observe plusieurs raies comme représenté sur la Figure 2.25. Le Tableau 2.4 présente des données pour certains noyaux susceptibles ou non d'interagir avec les électrons non appariés des centres paramagnétiques. L'interaction entre l'électron et les noyaux est appelée interaction hyperfine et se traduit par :

$$H_{\text{hyperfine}} = A \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.7)$$



où  $A$  est la constante hyperfine et comporte 2 interactions : une interaction isotrope ou interaction de contact de Fermi  $H_F$  et une interaction de couplage dipôle-dipôle  $H_{DD}$  entre le moment magnétique de l'électron et le moment magnétique du noyau.

L'interaction de contact de Fermi est donnée par :

$$H_F = a_{iso} \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.8)$$

avec  $a_{iso}$  la constante de couplage isotrope définie telle que :

$$a_{iso} = \frac{2}{3} \frac{\mu_0}{\hbar} g_e \beta_e g_n \beta_n |\Psi(0)|^2 \quad (2.9)$$

Avec la constante  $\mu_0$  de la perméabilité magnétique du vide,  $g_e$  le facteur  $g$  électronique,  $\beta_e$  le magnéton de Bohr électronique,  $g_n$  le facteur  $g$  nucléaire,  $\beta_n$  le magnéton de Bohr nucléaire et  $|\Psi(0)|^2$  la densité de spin électronique au niveau du noyau. Cette densité de spin provient nécessairement des électrons des orbitales de type  $s$ , car ce sont les seuls dont la densité de probabilité de présence au niveau du noyau n'est pas nulle.

Le couplage dipôle-dipôle électron-noyau est décrit par :

$$H_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \beta_e g_n \beta_n \left[ \frac{(3\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{I})}{r^5} - \frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} \right] \quad (2.10)$$

Avec  $\vec{r}$  le vecteur joignant l'électron et le spin nucléaire.

Alors, en considérant un centre paramagnétique de spin  $\vec{S}$  placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$  tel que ses électrons non appariés interagissent avec un noyau avoisinant de spin nucléaire  $\vec{I}$ , l'hamiltonien total s'écrit :

$$H_{total} = H_{Zeeman} + H_{hyperfin} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{B} + A\vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.11)$$

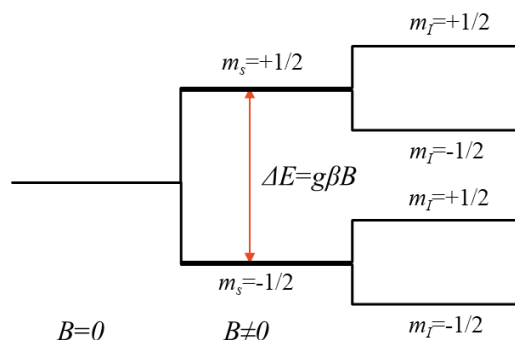
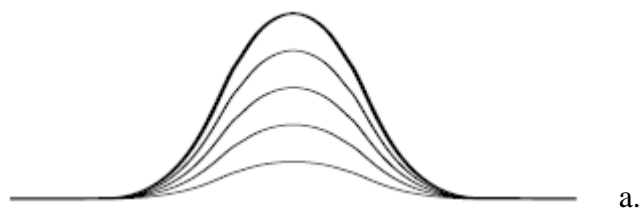


Figure 2.25 : diagramme de niveau d'énergie dans le cas d'un spin  $S=1/2$  en interaction avec un noyau de spin  $I=1/2$ .

Tableau 2.4 : spin nucléaire et abondance naturelle de quelques noyaux.

Noyau	Abondance naturelle / %	$I$
$^1\text{H}$	99.9	$1/2$
$^2\text{H}$	0.02	1
$^{12}\text{C}$	98.9	0
$^{13}\text{C}$	1.1	$1/2$
$^{14}\text{N}$	99.6	1
$^{15}\text{N}$	0.37	$1/2$
$^{16}\text{O}$	99.8	0

Dans un spectre RPE, la forme des raies d'absorption du champ électromagnétique par un centre paramagnétique est une caractéristique importante du spectre. Il existe 2 types de raies d'absorption représentées sur la Figure 2.26 : les raies homogènes et les raies inhomogènes. Dans les raies homogènes, le champ électromagnétique est absorbé par un seul paquet de spin ayant une fréquence de résonance unique. Ces raies possèdent une forme lorentzienne découlant du rétrécissement par mouvement dans les liquides ou pour les électrons de conduction dans les solides et du temps de relaxation du spin. Tandis que les raies inhomogènes sont constituées d'une superposition de plusieurs paquets de spin ayant chacun des fréquences de résonance différentes correspondant à une distribution de raies homogènes. Ces raies prennent la forme d'une gaussienne et sont dues à des interactions dipolaires entre électrons, des distributions du facteur  $g$  pour les ions de transitions ou encore des couplages hyperfins non résolus.



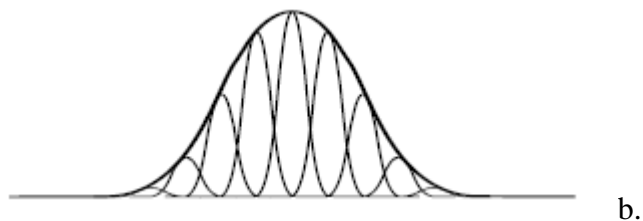


Figure 2.26 : a. raie homogène. b. raie inhomogène.

### 2.5.2. RPE en onde pulsée

La RPE en onde continue ne peut pas être utilisée pour étudier la structure des radicaux en raison des limites de la résolution lors d'interactions plus petites que la largeur de raie. La RPE en onde pulsée [123] offre une résolution optimale en séparant les interactions les unes des autres c.-à-d. en refocalisant les paquets de spin qui forment la raie inhomogène afin de créer un écho. La RPE pulsée se base sur le même principe que la RPE continue mais le rayonnement est envoyé sous forme d'impulsions. Pour générer un écho de spin, une séquence de 2 impulsions séparées par un retard  $\tau$  est envoyée. Cette expérience a été proposée premièrement par Hahn en résonance magnétique nucléaire en 1950 [124]. Cette séquence  $\pi/2-\tau-\pi-\tau$  peut être facilement visualisée dans le cadre rotatif par des images de vecteurs de magnétisation représentés schématiquement sur la Figure 2.27. Initialement, le vecteur de magnétisation est orienté selon l'axe z. Un pulse de  $\pi/2$  va retourner la magnétisation de  $90^\circ$  selon l'axe  $-y$ . Durant le temps  $\tau$ , les paquets de spin vont évoluer librement et se déphaser à des vitesses différentes. Le pulse  $\pi$  va retourner la magnétisation de chaque paquet de spin et après le temps  $\tau$  les vecteurs de magnétisation sont à nouveau en phase selon  $+y$ . On observe alors un écho primaire.

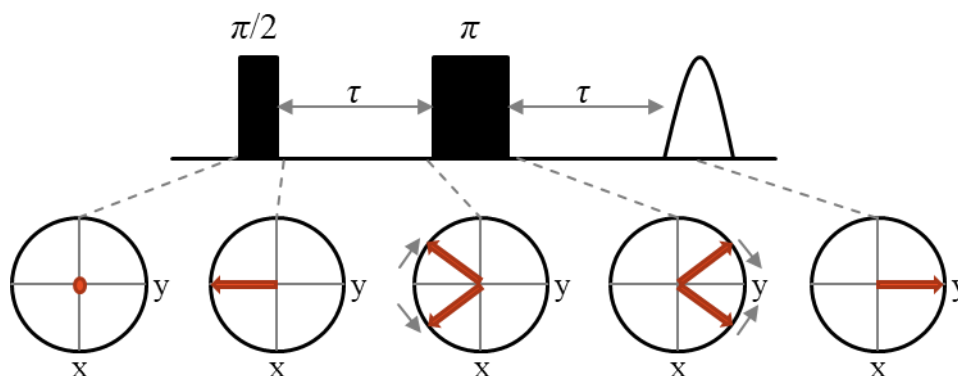


Figure 2.27 : séquence d'impulsions et diagramme décrivant le mouvement des vecteurs de magnétisation dans une expérience d'écho primaire.

#### 2.5.2.1. ESEEM et HYSCORE

La RPE pulsée repose sur la mesure de la décroissance de l'intensité de l'écho au cours du temps  $\tau$ . Cette décroissance est modulée par des fréquences correspondant aux fréquences nucléaires de tous les noyaux avoisinants du centre paramagnétique. C'est la

technique ESEEM (pour *Electron Spin Echo Envelope Modulation*) [125]. Une fois le déclin de l'écho enregistré, une transformée de Fourier est réalisée pour avoir accès aux fréquences nucléaires et aux couplages hyperfins. Il existe plusieurs séquences d'impulsions : ESEEM à 2 impulsions (ESEEM-2P), ESEEM à 3 impulsions (ESEEM-3P) et ESEEM à 4 impulsions (ESEEM-4P). Pour augmenter la résolution, l'ESEEM-4P bidimensionnelle est nécessaire ( $\pi/2-\tau-\pi/2-t_1-\pi-t_2-\pi/2-\tau$ ). Cette technique est également appelée spectroscopie HYSCORE (pour *HYperfine Sublevel CORrElation*) [126] dans laquelle une impulsion  $\pi$  est intercalée entre 2 impulsions micro-ondes  $\pi/2$  et l'intensité de l'écho est mesurée après la quatrième impulsion à  $\tau$  fixe comme illustré sur la Figure 2.28. L'intensité de l'écho présente des modulations dues à la présence d'interactions dipolaires magnétiques entre l'électron non apparié du radical et les spins nucléaires voisins et est mesurée en faisant varier  $t_1$  et  $t_2$  à  $\tau$  fixe. Cet ensemble bidimensionnel de modulations d'écho donne, après transformation de Fourier, un spectre HYSCORE bidimensionnel où les fréquences nucléaires correspondantes sont obtenues. Le spectre est composé de 2 quadrants : le premier quadrant ( $\nu_1$  et  $\nu_2 > 0$ ) correspond à un couplage faible (le couplage  $A < 2\nu_I$ ;  $\nu_I$  fréquence propre du noyau considéré) et le deuxième quadrant ( $\nu_1 < 0$  et  $\nu_2 < 0$ ) correspond à un couplage fort ( $A > 2\nu_I$ ). Les diagonales ( $\nu_1 = \nu_2$ ) permettent d'identifier les fréquences des noyaux qui interagissent avec le spin électronique (Figure 2.29).

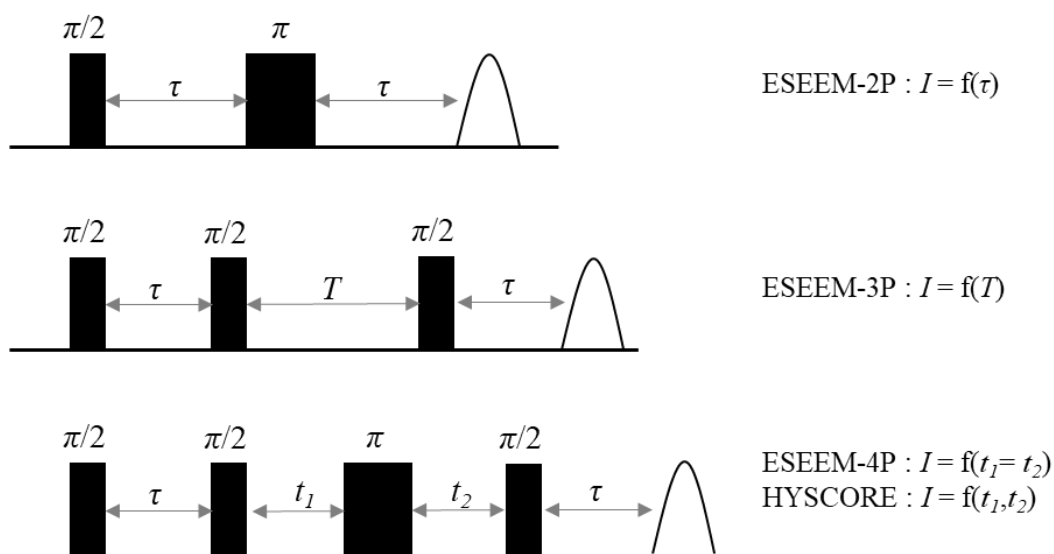


Figure 2.28 : séquences d'impulsions de l'ESEEM.

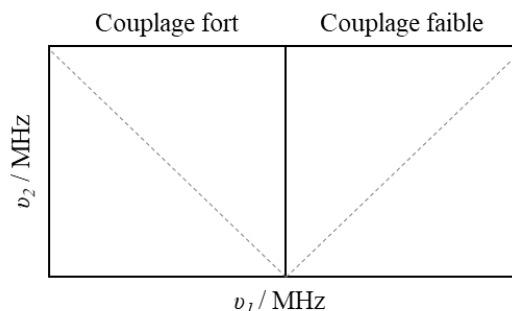


Figure 2.29 : quadrants d'un spectre HYSORE.

### 2.5.3. Imagerie RPE

Une information spatiale sur la distribution de densité de spin dans le matériau en plus des données spectrales obtenues par RPE continue est souvent utile. Dans ce cadre de ce travail de thèse, nous avons également réalisé des mesures par imagerie RPE afin de localiser les radicaux sur les échantillons prélevés. Cette technique consiste à rajouter des bobines de gradient champ au champ magnétique principal. Un spectre RPE en onde continue est enregistré tout d'abord sans gradient de champ magnétique, puis l'expérience est répétée avec un gradient de champ dans les mêmes conditions. Le spectre ainsi mesuré présente des formes de raies différentes de celle obtenue en RPE en onde continue puisqu'il est soumis à un gradient de champ additionnel et contient une fonction de distribution du profil de concentration des électrons dans l'échantillon. Généralement, pour générer un champ magnétique, on fait passer dans les bobines de cuivre un courant dont on fait varier l'intensité pour faire varier l'intensité du champ magnétique. Les valeurs des courants sont directement reliées à des coordonnées polaires  $\theta$  et  $\varphi$ . Et donc pour faire de l'imagerie, en variant l'intensité du courant, on fait varier les angles du champ magnétique par rapport à l'échantillon. Plusieurs enregistrements de spectre sont alors effectués avec différentes orientations du gradient de champ magnétique pour coder la position d'un paquet de spin dans le champ de résonance. Après un traitement mathématique consistant en une déconvolution et un passage aux coordonnées cartésiennes par la transformée de Fourier et une reconstruction de l'image 2D, on obtient la distribution spatiale des radicaux extraits de la flamme et déposés sur nos échantillons.

### 2.5.4. Dispositifs expérimentaux

Durant les analyses RPE, le rayonnement envoyé est un rayonnement micro-onde de fréquence  $\nu = 9$  GHz. Le spectromètre travaille donc en bande X et le champ  $B$  varie entre 0 et 0.5 T. Le dispositif utilisé est un spectromètre Bruker Elexsys E500 RPE installé au laboratoire LASIRE (Figure 2.30).

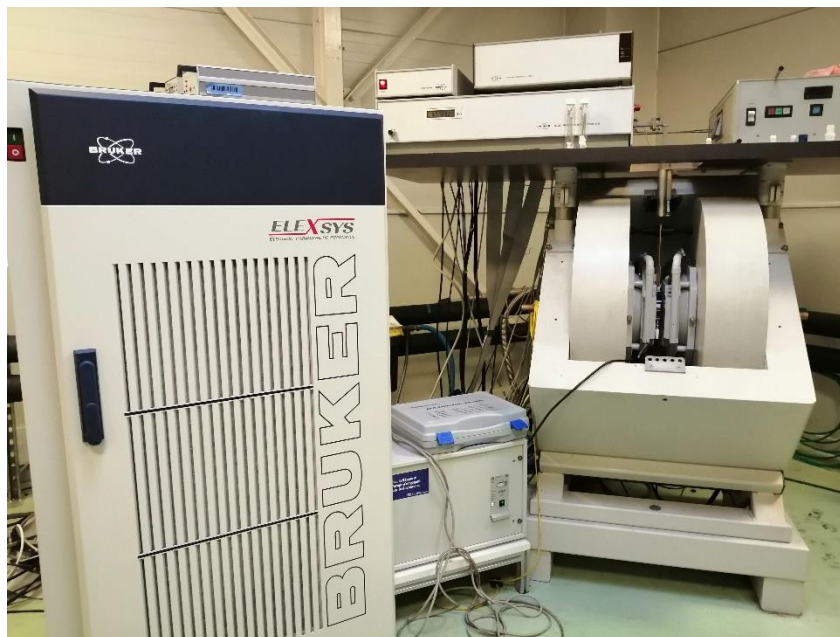


Figure 2.30 : dispositif Bruker Elexsys E500 RPE.

Ce dernier est composé des éléments suivants représentés schématiquement sur la Figure 2.31 :

- Un électroaimant qui crée un champ magnétique  $\vec{B}$  de direction fixe
- Un générateur qui fournit le rayonnement micro-onde
- Une cavité résonnante qui contient l'échantillon
- Un détecteur qui reçoit le rayonnement réfléchi par la cavité à la résonance et délivre le signal d'absorption
- Un bras de référence qui reçoit une fraction de rayonnement pour régler sa puissance et son déphasage par rapport au rayonnement réfléchi par la cavité.

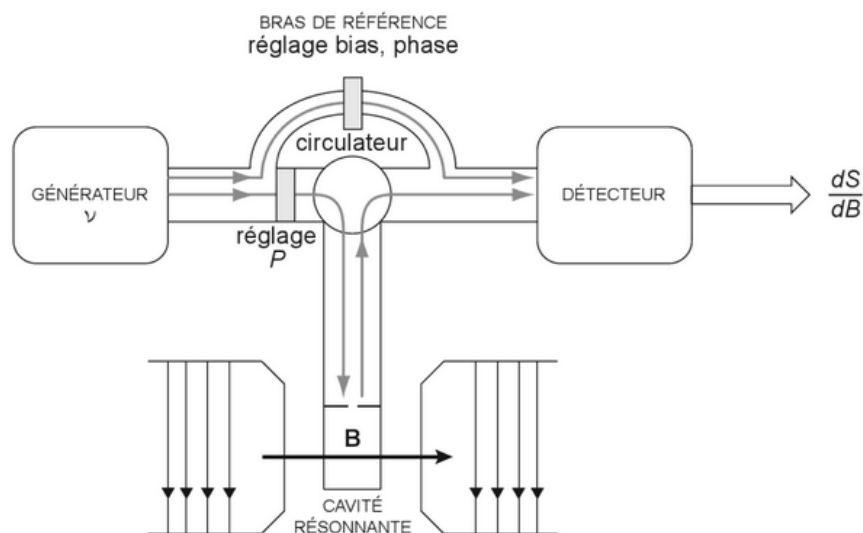


Figure 2.31 : schéma de principe d'un spectromètre RPE.

Les analyses par RPE en onde pulsée sont réalisées à 5 K avec un spectromètre équipé d'un cryostat à flux d'hélium. Les longueurs d'impulsion sont fixées à 32 ns pour l'impulsion  $\pi$  et 16 ns pour l'impulsion  $\pi/2$  avec  $\tau = 136$  ns.

Les images spatiales sont enregistrées à l'aide du spectromètre RPE en onde continue à température ambiante. La puissance micro-onde fournie au résonateur où l'échantillon est placé et l'amplitude de modulation sont réglées à 10 mW et 4 G, respectivement. Le signal est enregistré avec un champ de vision de 25 mm et une intensité de gradient de 175 G/cm. La résolution des images 2D YZ est de  $512 \times 512$  pixels, soit une taille de pixel de 0.05 mm avec une collection de 402 angles (calculée automatiquement selon le nombre de pixels et le champ de vision définis).

Les analyses par RPE en onde continue ont tout d'abord été réalisées sur des échantillons prélevés sur des substrats en titane de  $0.4 \text{ cm}^2$  de surface à différentes HAB dans la flamme (13, 30, 45, 50, 52, 55, 57, 60, 65 et 80 mm) avec les mêmes conditions définies pour chaque échantillonnage (temps de prélèvement, dilution, pression...). Les résultats montrent un signal très faible non analysable. Ces premières mesures nous ont donc orienté vers un nouveau système d'échantillonnage pour ces analyses et l'utilisation de filtres en microfibre de verre pour collecter les espèces prélevées dans la flamme, afin d'obtenir des échantillons plus chargés en matière. Par conséquent, une nouvelle campagne d'échantillonnage a été lancée sur des filtres en microfibre de verre à 15, 25, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90 et 100 mm HAB pour l'ensemble des analyses RPE illustré sur la Figure 2.32.



Figure 2.32 : échantillons prélevés sur des filtres en microfibre de verre en fonction de la hauteur dans la flamme pour les analyses RPE.

## 2.6. Fluorescence induite par laser (LIF)

Pour obtenir des informations complémentaires notamment sur les espèces aromatiques formées dans la flamme, la technique de fluorescence induite par laser (LIF) *in situ* a également été mise en œuvre dans ce travail.

### 2.6.1. Principe de la LIF

La fluorescence induite par laser (LIF pour *Laser Induced Fluorescence*) est une méthode spectroscopique utilisée pour détecter les espèces fluorescentes comme les HAPs. Elle consiste à exciter un atome ou une molécule par absorption du rayonnement laser, le processus de fluorescence correspondant à la relaxation radiative de l'espèce excitée par émission spontanée. L'excitation des molécules fluorescentes est dans notre cas réalisée au moyen d'un laser impulsif (temps d'impulsion  $<10$  ns) à différentes longueurs d'onde fixes situées dans la gamme spectrale UV-visible et le signal de fluorescence émis par les molécules excitées est collecté sur une certaine plage spectrale au moyen d'un dispositif adapté décrit par la suite. L'excitation laser de molécules organiques comme les HAPs donne lieu à un ensemble de processus photophysiques de relaxation radiative et non radiative, compétitifs de la fluorescence. L'ensemble de ces processus peut être présenté au moyen du diagramme de Jablonski reporté sur la Figure 2.33, où  $S_0$  correspond à l'état fondamental singulet,  $S_1$  et  $S_2$  aux premiers états excités singulets et  $T_1$  et  $T_2$  aux premiers états excités triplets. Les HAPs possèdent plusieurs états électroniques, vibrationnels et rotationnels qui se superposent entre eux et peuvent présenter de forts couplages pouvant induire des interactions entre les niveaux  $S_1$  et  $T_1$  notamment. Les processus photophysiques mis en jeu dans le diagramme de Jablonski font intervenir 2 types de transitions : radiatives et non-radiatives.



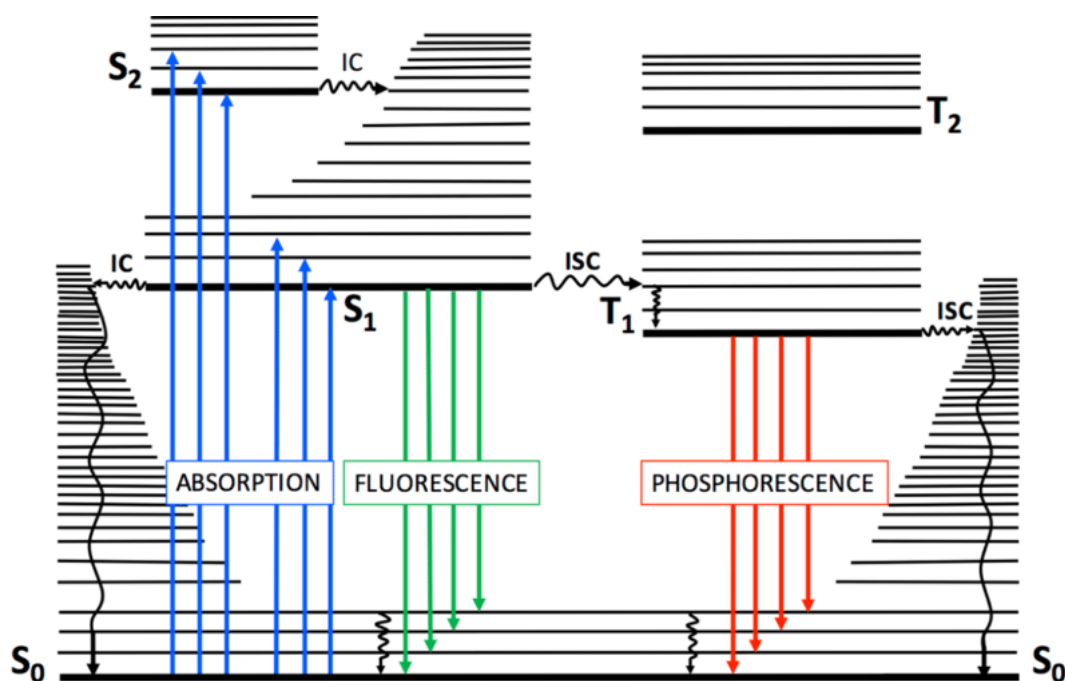


Figure 2.33 : diagramme de Jablonski représentant les différents processus photophysiques suite à l'excitation d'une molécule [127].

Les transitions radiatives, indiquées sur le diagramme par les flèches en ligne droite, sont :

- L'absorption : elle correspond au passage de l'état fondamental  $S_0$  vers l'état excité de même multiplicité ( $S_1$  et  $S_2$ ), par absorption d'un photon. Ce processus a lieu quand l'énergie du photon incident est égale à l'énergie de transition des électrons impliqués dans la liaison chimique.
- La fluorescence : elle représente la désexcitation radiative des espèces depuis un état excité  $S_n$  vers l'état fondamental  $S_0$  de même multiplicité. Ce processus est très rapide car une molécule ne peut rester dans l'état excité que pendant un certain temps avant d'émettre un photon ou de se désexciter par d'autres moyens. Pour les molécules HAPs, cette désexcitation a généralement lieu depuis l'état  $S_1$  vers les différents niveaux d'énergie vibrationnels de l'état fondamental  $S_0$ , caractérisé par des énergies inférieures à celle de l'absorption et donc à des longueurs d'onde supérieures (déplacement de Stokes).
- La phosphorescence : elle correspond à la désexcitation radiative depuis un état excité  $T_1$  vers l'état fondamental  $S_0$  de multiplicité différente, par émission de photons.

Les transitions non radiatives, indiquées sur le diagramme par les flèches en lignes ondulées, sont :

- La conversion interne (IC pour *Internal Conversion*) : elle représente une désexcitation non radiative entre 2 états électroniques de même multiplicité, par l'intermédiaire de couplages internes ou de collisions avec d'autres molécules (se fait à une énergie constante). Cela permet le transfert de la population initiale de l'état  $S_1$  vers l'état  $S_0$  et/ou de l'état  $S_2$  vers l'état  $S_1$ .
- Le croisement inter-système (ISC pour *InterSystem Crossing*) : il correspond à une transition non radiative entre 2 états électroniques de multiplicités différentes par couplage spin-orbite, permettant le transfert de la population de l'état  $S_1$  vers l'état  $T_1$  ou encore de l'état  $T_1$  vers l'état  $S_0$ .
- La relaxation vibrationnelle : elle correspond à un transfert d'énergie entre les niveaux vibrationnels d'un même état électronique par collision inter ou intramoléculaire (se fait par collision avec un changement d'énergie interne).

La grande majorité des espèces aromatiques respectent la règle de Kasha [128] qui indique que l'émission de fluorescence a lieu depuis les niveaux rovibrationnels les plus bas du premier état électronique excité singulet  $S_1$  vers les états rovibrationnels du niveau électronique fondamental  $S_0$  quel que soit l'état excité des molécules. Cette règle de Kasha reflète le fait que les processus photophysiques non radiatifs tels que les croisements inter-systèmes, les conversions internes ou les relaxations vibrationnelles sont plus rapides que la fluorescence et la phosphorescence. Cela entraîne le transfert des espèces excitées de  $S_n$  vers  $S_1$  suivi du dépeuplement des niveaux rovibrationnels élevés de  $S_1$  au profit des niveaux de plus basse énergie. Par conséquent, le spectre de fluorescence des espèces aromatiques reflète une image symétrique du spectre d'absorption telle que présenté sur la Figure 2.33. Les temps caractéristiques des processus radiatifs et non-radiatifs impliqués sont présentés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 : temps caractéristiques des processus radiatifs et non-radiatifs pour les hydrocarbures.

Processus	$\tau / s$
Absorption	$10^{-15}$
Relaxation vibrationnelle	$10^{-12} - 10^{-10}$
Conversion interne	$10^{-14} - 10^{-9}$
Fluorescence	$10^{-10} - 10^{-6}$
Croisement inter-système	$10^{-10} - 1$
Phosphorescence	$10^{-6} - 1$

### 2.6.2. Expression du signal de fluorescence

Suite à l'excitation des molécules  $M$ , la cinétique du phénomène de fluorescence est décrite par l'évolution temporelle de la concentration des molécules excitées  $[M^*]$  :

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = k_{fl}[M^*] \quad (2.12)$$

avec  $k_{fl}$  le taux de relaxation par processus de fluorescence en  $s^{-1}$ .

L'intégration de cette équation permet d'obtenir la décroissance exponentielle de la concentration des molécules excitées :

$$[M^*] = [M^*]_0 e^{-k_{fl}t} \quad (2.13)$$

où  $[M^*]_0$  est la concentration initiale des molécules excitées à l'instant  $t=0$ .

Selon la durée de vie radiative  $\tau_r$  (en s),  $[M^*]$  décroît jusqu'à  $\frac{1}{e}$  de la valeur initiale et  $\tau_r$  est donc donnée par :

$$\tau_r = \frac{1}{k_{fl}} \quad (2.14)$$

Des processus non-radiatifs se déroulent simultanément à celui de la fluorescence conduisant à une augmentation de la décroissance temporelle de  $[M^*]$  :

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = (k_{fl} + k_{IC} + k_{ISC} + k_{coll})[M^*] \quad (2.15)$$

Avec  $k_{IC}$ ,  $k_{ISC}$  et  $k_{coll}$  les taux de relaxation caractérisant respectivement les processus non radiatifs IC, ISC et collision en  $s^{-1}$ , en précisant que  $k_{coll}$  correspond à la somme des taux de coefficients de collision de l'espèce étudiée avec chacune des espèces  $i$  présentes dans le mélange :

$$k_{coll} = \sum_{i=1}^n \tilde{k}_{coll,i} N_{coll,i} \quad (2.16)$$

où  $\tilde{k}_{coll,i}$  est le coefficient de collision bimoléculaire avec l'espèce de collision  $i$  (en  $m^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot s^{-1}$ ) et  $N_{coll,i}$  la concentration de l'espèce de collision (en  $\text{molécule} \cdot m^{-3}$ ).

$k_{tot}$  est alors le taux total de relaxation de l'état excité qui prend en compte les contributions de tous les processus individuels de dépeuplement de  $M^*$  (en considérant la relaxation radiative par phosphorescence comme négligeable dans notre cas) :

$$k_{tot} = k_{fl} + k_{IC} + k_{ISC} + k_{coll} = k_{fl} + k_{nr} \quad (2.17)$$

ce qui donne la durée de vie effective de fluorescence observée expérimentalement :

$$\tau_{eff} = \frac{1}{k_{tot}} \quad (2.18)$$

Le rendement quantique de fluorescence  $\phi_{fl}$  est la fraction de molécules excitées qui retombe par émission de fluorescence. Elle est exprimée par le rapport entre le taux de fluorescence  $k_{fl}[M^*]$  et le taux d'absorption  $k_{abs}[M][h\nu]$ ,  $[h\nu]$  étant la densité de photons :

$$\phi_{fl} = \frac{k_{fl}[M^*]}{k_{abs}[M][h\nu]} \quad (2.19)$$

En considérant l'évolution temporelle de la concentration des molécules excitées nulle, c.-à-d. qu'un état stationnaire est rapidement atteint durant le temps de l'impulsion laser (6 ns), on peut écrire :

$$\frac{d[M^*]}{dt} = k_{abs}[M][h\nu] - (k_{fl}[M^*] + k_{nr}[M^*]) = 0 \quad (2.20)$$

Dans ce cas, la concentration des molécules excitées sera :

$$[M^*] = \frac{k_{abs}[M][h\nu]}{k_{fl} + k_{nr}} \quad (2.21)$$

Ce régime correspond au régime de fluorescence linéaire en énergie où la population stationnaire excitée est définie par la relation (2.21).

En remplaçant les équations (2.21) et (2.17) dans l'équation (2.19), on peut déterminer le rendement quantique de fluorescence comme le rapport des taux de relaxation par fluorescence et de relaxation total ou encore par le rapport inverse des durées de vie respectives :

$$\phi_{fl} = \frac{k_{fl}}{k_{tot}} = \frac{\tau_{eff}}{\tau_r} \quad (2.22)$$

Le signal de fluorescence détecté est proportionnel au flux de photons de fluorescence qui est le produit des photons absorbés et du rendement quantique de fluorescence, multiplié par l'efficacité de collection du système optique  $\eta$  et l'angle solide de collection  $\frac{\Omega}{4\pi}$  :

$$S_{fl} = \frac{E}{h\nu} V N \sigma_{abs} \phi_{fl} \eta \frac{\Omega}{4\pi} \quad (2.23)$$

avec  $\frac{E}{h\nu}$  le flux de photons (en  $m^{-1}$ ),  $N$  la densité numérique des molécules fluorescentes dans un volume  $V$  ayant une section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  (en  $m^2$ ).

### 2.6.3. Propriétés spectroscopiques des HAPs

Les HAPs présentent des propriétés spectroscopiques intéressantes pour l'utilisation de la LIF, notamment caractérisées par des sections efficaces d'absorption et des rendements quantiques de fluorescence élevés [129]. Comme l'indique l'équation 2.23, l'intensité du signal de fluorescence est en partie liée au rapport entre les processus photophysiques radiatifs et non radiatifs à travers le paramètre de rendement quantique de fluorescence. Les processus radiatifs sont spécifiques à chaque espèce tandis que les processus non-radiatifs dépendent de la température, la pression et l'environnement au point de mesure.

La fluorescence induite par laser ne permet généralement pas l'identification précise des HAPs formées dans les flammes du fait du manque de résolution spectrale lié aux structures large bande des spectres des HAPs et de ce fait, des possibilités importantes de recouvrements spectraux des bandes d'absorption et de fluorescence de ces espèces lorsqu'elles sont étudiées à haute température. Cependant, du fait de propriétés spectroscopiques spécifiques des HAPs, il est tout de même possible d'identifier des familles de HAPs classés suivant leur taille.

Cette relative sélectivité offerte par les mesures LIF des HAPs provient du fait que les transitions considérées pour les processus de fluorescence correspondent essentiellement à des transitions HOMO-LUMO de type  $\pi-\pi^*$ . Ce type de transition qui caractérise les transitions de plus petites différences énergétiques correspond donc aux bandes d'absorption situées aux plus hautes longueurs d'onde des spectres d'absorption des HAPs. Or, il apparaît que lorsque la taille des composés aromatiques augmente, l'écart entre les niveaux HOMO-LUMO diminue et ainsi les spectres d'absorption et de fluorescence se décalent vers les longueurs d'onde plus élevées comme illustré sur la Figure 2.34.

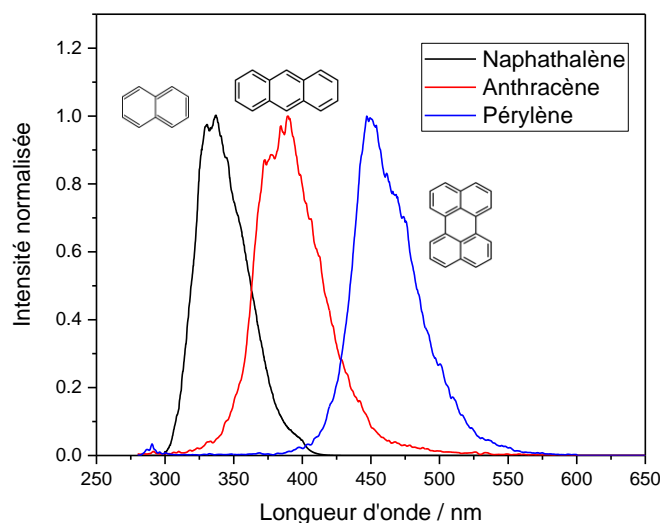


Figure 2.34 : effet de la taille des HAPs sur le spectre d'émission de fluorescence.

On trouve de nombreux spectres d'excitation et d'émission de fluorescence de HAPs obtenus généralement à température ambiante référencés dans la littérature [129] [130]. Cependant, comme nous l'avons dit précédemment, la structure des spectres LIF des HAPs est également sensible aux conditions de température, pression et concentration en oxygène [131] [132]. Orain et al. ont ainsi effectué des mesures de LIF sur des vapeurs de kérosène dans une cellule chauffée et ils ont conclu que les intensités des bandes émises par fluorescence diminuent avec l'augmentation de la température, de la pression et de la fraction molaire d'oxygène, la pression ayant l'influence la plus faible [132]. Avec l'augmentation de la température, les spectres d'émission des HAPs deviennent moins structurés et se décalent très légèrement d'environ 3 nm par 100°C vers les longueurs d'onde les plus élevées comme cela est illustré sur la Figure 2.35 [133] [131].

Les spectres d'absorption des HAPs évoluent également avec l'augmentation de la température comme illustré sur la Figure 2.36 [134] [135]. Ce phénomène est dû à la dissipation de l'énergie par vibration thermique car la densité de population des niveaux ro-vibrationnels augmente et est suivie par la diminution de l'écart énergétique entre ces niveaux. L'augmentation de la température induit donc un élargissement des spectres des HAPs et une diminution globale de leur intensité.

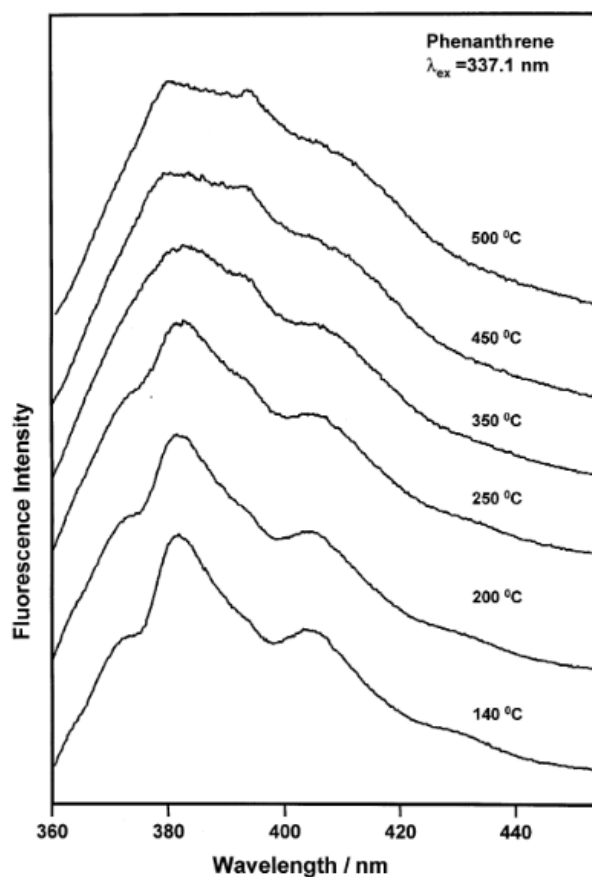


Figure 2.35 : spectre de fluorescence du phénanthrène en fonction de la température [133].

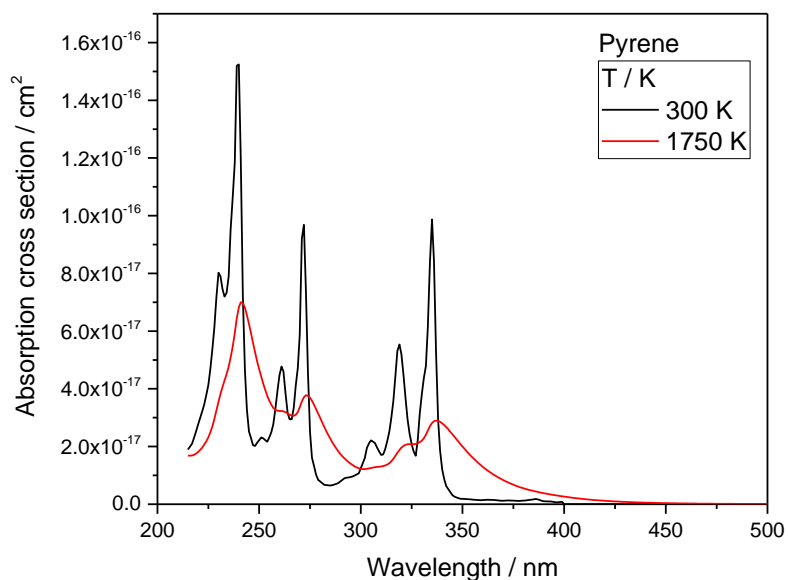


Figure 2.36 : spectre d'absorption du pyrène en fonction de la température [135].

Ceci étant, en choisissant judicieusement la longueur d'excitation et la plage de collection du signal de fluorescence au moyen d'un système de filtre interférentielle par

exemple, il est possible d'identifier des familles d'espèces de HAPs au moyen de la technique LIF *in situ* dans les flammes [136] [137].

En revanche la LIF appliquée de manière *in situ* ne permet généralement pas d'obtenir directement d'informations quantitatives sur les espèces détectées, surtout dans les flammes. Cela est due à la dépendance du signal de fluorescence à différents paramètres difficiles à estimer expérimentalement tels que le rendement quantique de fluorescence notamment. Ainsi, la LIF appliquée de manière *in situ* dans les flammes est généralement utilisée pour obtenir des informations qualitatives permettant l'identification et la localisation spatiale de familles de HAPs dans les flammes, généralement distinguées par le nombre de cycles contenus dans les structures aromatiques.

#### 2.6.4. Dispositif expérimental

##### 2.6.4.1. Dispositif optique d'excitation et de collection

Un schéma complet du dispositif expérimental utilisé pour les mesures LIF est présenté sur la Figure 2.37. La source d'excitation utilisée pour les analyses LIF est constituée d'un laser Nd:YAG (Quanta-ray, Spectra Physics) générant des impulsions laser à 1064, 532 et 355 nm (largeur d'impulsion de 6 ns, 10 Hz) qui sont mixées et utilisées pour pomper un oscillateur paramétrique optique (OPO - premiScan-ULD/240, GWU-Lasertechnik) permettant la génération d'impulsions lasers accordables sur une large plage spectrale (210 nm à 2  $\mu$ m). Le contrôle et la sélection de la longueur d'onde émise par le laser est réalisée au moyen d'un logiciel fourni par le constructeur interfacé à ce dispositif.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé une étude par LIF reposant sur l'obtention de matrice excitation-émission (EEM) dont le détail de la méthode est décrit dans le chapitre 5. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures de spectres d'émission de fluorescence à différentes hauteurs dans la flamme à partir de différentes longueurs d'onde d'excitation. 14 longueurs d'excitation ont ainsi été sélectionnées dans le domaine UV/visible pour la détermination des matrices EEM et sont les suivantes : 215, 220, 230, 240, 250, 265, 280, 290, 370, 405, 488, 532, 594 et 658 nm. Comme indiqué sur la Figure 2.37, le faisceau laser issu de l'OPO nécessite un filtrage spatial des signaux résiduels transmis avec le faisceau principal (liés aux processus imparfaits de mixage et doublage des longueurs d'onde dans le laser) réalisé en positionnant un diaphragme en sortie de laser. Le faisceau ainsi « nettoyé » est ensuite envoyé en direction de la flamme à l'aide d'un prisme à réflexion totale. Un atténuateur variable d'énergie est positionné avant la flamme pour contrôler l'énergie du faisceau laser envoyée. L'objet de ce contrôle est surtout de limiter l'énergie laser utilisée pour les mesures LIF afin d'une part de se trouver en condition de régime linéaire de fluorescence en énergie et d'autre part d'éviter le déclenchement du processus d'incandescence induite par laser émis par les particules de suie aux HAPs élevées. Le faisceau est ensuite focalisé au centre de la flamme par une lentille sphérique ( $f = 30$  cm) pour augmenter la densité de photons et le nombre de



molécules excitées dans la flamme et réaliser des mesures avec une résolution spatiale adéquate. Le diamètre du faisceau laser au point de focalisation est estimé à 500  $\mu\text{m}$ . On peut noter qu'un deuxième diaphragme placé avant la lentille permet d'éliminer d'éventuelles réflexions parasites ou signaux résiduels mal filtrés par le premier diaphragme. Un calorimètre est installé derrière la flamme afin de vérifier et contrôler de manière continue l'énergie du laser envoyée dans la flamme.

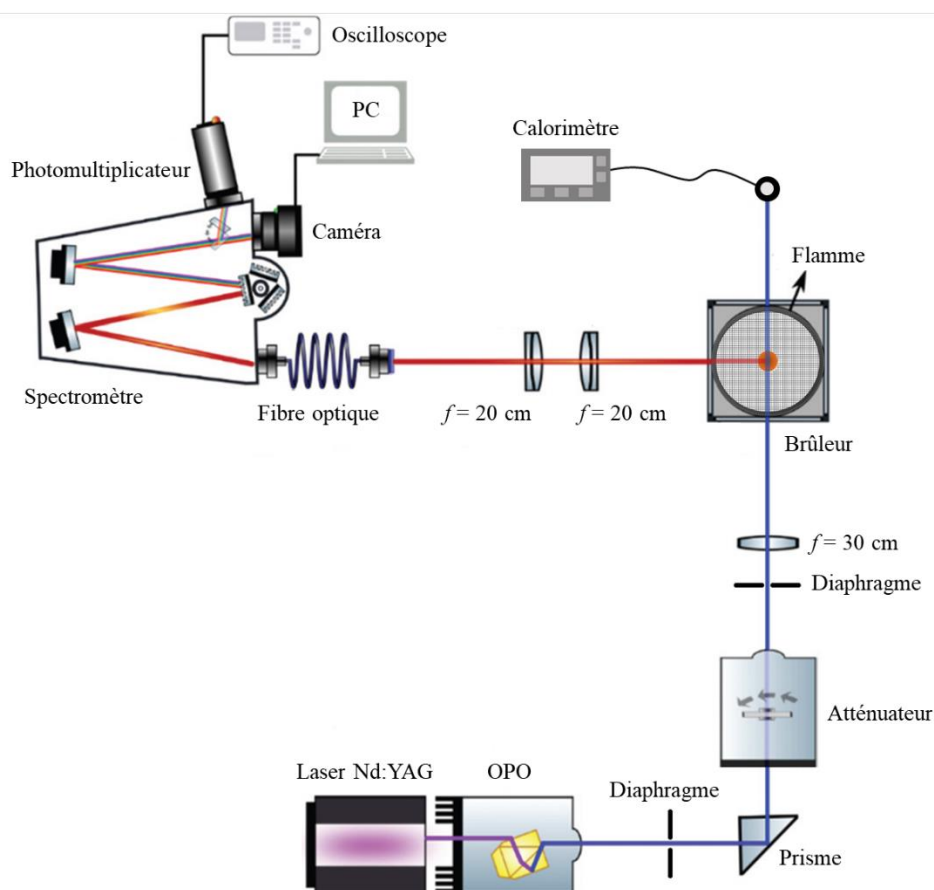


Figure 2.37 : schéma expérimental du dispositif utilisé pour les mesures LIF.

Le dispositif optique de collection du signal de fluorescence est constitué de 2 lentilles sphériques de focal  $f = 20$  cm et de 5 cm de diamètre, positionnées très proches l'une de l'autre afin de minimiser les pertes de transmission du signal collecté entre les 2 lentilles. Le signal de fluorescence émis par les espèces excitées au point de mesure dans la flamme est collecté au moyen d'un « bundle » de 1.25 mm de diamètre constitué d'un ensemble de 19 fibres optiques de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre transmettant entre 190 et 1100 nm (modèle LG-455-020) et relié à un spectromètre (IHR320, Jobin Yvon). Le spectromètre est équipé de 3 réseaux : un réseau 100 trait/mm blazé à 450 nm, un réseau 300 trait/mm blazé à 500 nm et un réseau 1200 trait/mm blazé à 400 nm, tous 3 fixés sur une tourelle et interchangeables par rotation automatique de la tourelle à l'aide d'un logiciel. Le réseau 100 trait/mm blazé à 450 nm a été utilisé dans ce travail. Ce spectromètre possède également une fente d'entrée et de sortie ajustables en hauteur et réglables de 10  $\mu\text{m}$  à 3

mm et de largeur 14 mm (fente d'entrée = 1 mm dans ce travail). Il est couplé à une caméra ICCD (pour *Intensified Charge-Coupled Device*) PI-MAX 2-Roper Scientific pour l'acquisition des spectres de fluorescence, disposant d'un intensificateur de type RB (pour *red-blue*) Gen II interfacé à un PC au moyen du logiciel Winspec®. Le spectromètre peut être aussi couplé à un photomultiplicateur associé à un oscilloscope pour collecter des signaux temporels de fluorescence. La caméra présente une efficacité de collection optimale sur la gamme spectrale 250-650 nm bien adaptée au domaine spectral d'émission de fluorescence des espèces aromatiques étudiées. Pour réaliser les mesures des spectres de fluorescence, afin de limiter les signaux parasites liés à la diffusion laser, nous avons utilisé différents filtres passe-haut à 280 nm, 295 nm et 305 nm pour les longueurs d'onde d'excitation inférieures à 265 nm, 280 nm et 290 nm respectivement et des filtres Notch pour bloquer spécifiquement les longueurs d'onde d'excitation supérieures à 370 nm. Ces filtres ont été utilisés pour supprimer la composante intense du signal de diffusion du laser des spectres d'émission de fluorescence aux longueurs d'onde 370 nm, 405 nm, 488 nm, 532 nm, 594 nm et 658 nm. Le spectromètre a été calibré en longueur d'onde en utilisant les raies d'émission d'une lampe de mercure de référence. Deux positions du spectromètre ont été définies pour couvrir l'ensemble de la gamme spectrale d'émission des HAPs allant de 280 à 840 nm. Les spectres ont été enregistrés en fonction de la hauteur dans la flamme tous les 2.5 mm à basse HAB à partir de 10 mm et puis tous les 5 mm jusqu'à 90 mm HAB. Précisons enfin que pour toutes les HABs étudiées, le signal provenant de l'émission naturelle de la flamme (émission propre) a été collectée dans les mêmes conditions expérimentales que les spectres LIF (en bloquant le laser) et la contribution de cette émission propre systématiquement soustraite des spectres LIF enregistrés.

#### 2.6.4.2. Conditions d'acquisition des spectres LIF

Avant de réaliser les mesures de spectres à proprement parlé, nous avons tout d'abord effectué un premier travail de détermination des conditions d'énergie laser requises pour l'enregistrement des spectres LIF. Ce premier travail permet en effet de définir précisément les conditions requises pour se trouver en condition de régime de fluorescence linéaire en énergie tout en maximisant le rapport signal sur bruit.

##### 2.6.4.2.1. Définition des conditions temporelles de mesures

Tout d'abord, l'ouverture de la caméra doit être précisément synchronisée par rapport au pulse laser et au signal de fluorescence afin de capter tout le signal de fluorescence émis par les espèces HAPs excitées par le laser et un minimum de signaux parasites. Cette opération est réalisée en ajustant très finement la largeur temporelle de l'ouverture de la caméra (GW pour *Gate Width*) et le délai de son ouverture (GD pour *Gate Delay*) par rapport à l'impulsion laser. Un signal électrique fourni par la baie électronique du laser (*Q-Switch Out*) est utilisé pour le déclenchement du pulseur interne de la caméra. Le

diagramme temporel de synchronisation de la caméra est représenté sur la Figure 2.38. Pour ce faire, nous avons réalisé différentes séries de mesures à 10 mm HAB pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{exc} = 220 \text{ nm}$  à  $E_{laser} = 19 \mu\text{J}$  en faisant varier la valeur des GD et GW de la caméra. La fluorescence des HAPs dans les flammes étant un phénomène relativement court ( $< 20 \text{ ns}$ ), on sélectionne tout d'abord un GW de 30 ns afin d'ajuster la valeur du GD. Comme on peut le voir sur la Figure 2.39, pour un GW = 30 ns, on observe que l'intensité maximale de fluorescence et de même la valeur maximale de l'aire sous le signal sont obtenus pour un GD de 140 ns. Une fois cette valeur fixée, on peut alors ajuster finement la valeur du GW pour capter le maximum du signal LIF tout en limitant la mesure des bruits parasites. Sur la Figure 2.40, pour GD = 140 ns, une valeur optimisée de GW de 40 ns, qui correspond aux temps de fluorescence maximum des décroissances temporelles des signaux de fluorescence observés avec le photomultiplicateur, est ainsi déterminée pour les mesures LIF à venir.

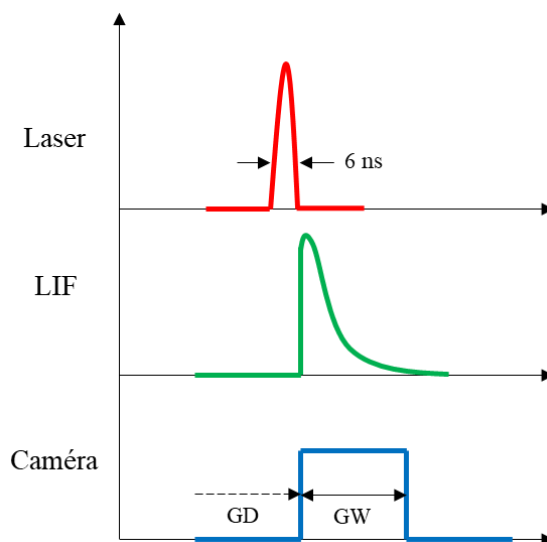


Figure 2.38 : diagramme temporel de synchronisation de la porte de la caméra pour l'acquisition des spectres LIF.

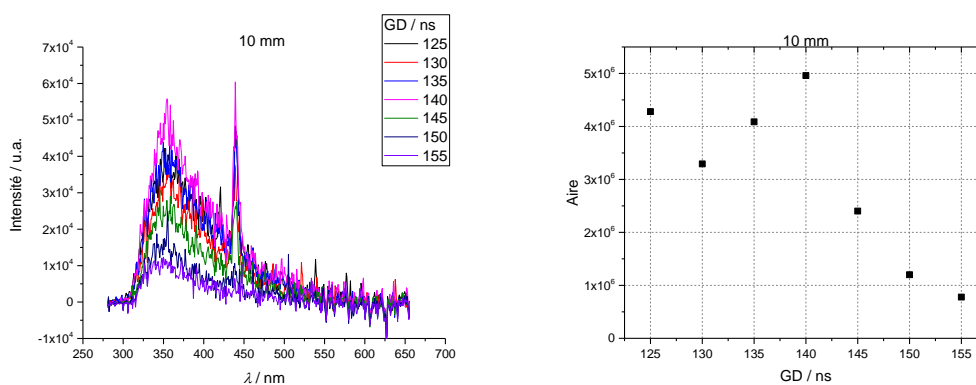


Figure 2.39 : variation du signal LIF et de l'aire sous le signal en fonction du délai d'ouverture de porte de la caméra (GD).

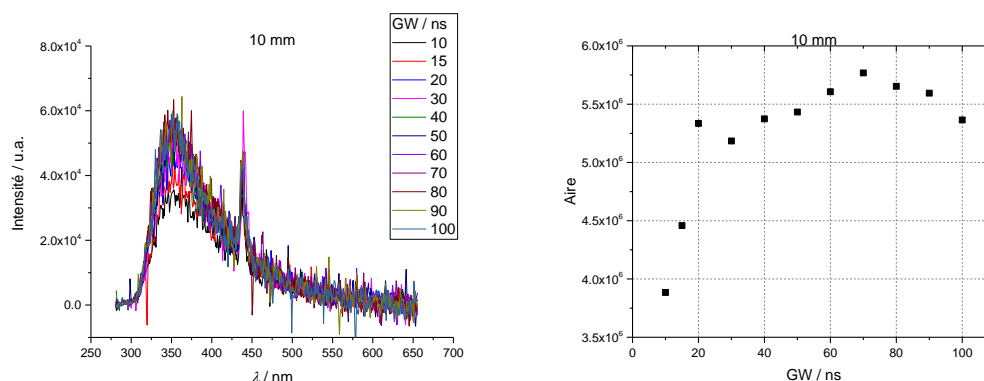


Figure 2.40 : variation du signal LIF et de l'aire sous le signal en fonction de la largeur d'ouverture de la porte de la caméra (GW).

#### 2.6.4.2.2. Optimisation du moyennage

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit des spectres mesurés, il est possible de réaliser des accumulations de spectres sur la caméra de 2 manières dites « matériel » et/ou « logiciel ». L'accumulation dite « matériel » ou « hardware » en anglais est définie suivant le paramètre « *gates per exposure* » (G/E) du logiciel Winspec® qui permet l'accumulation d'un certain nombre de spectres de fluorescence sur le CCD de la caméra mais en n'intensifiant qu'une seule fois, après l'accumulation donc des photons reçus par la caméra pour un nombre de tirs laser défini correspondant à la valeur G/E entrée dans le logiciel. Cette méthode permet ainsi de limiter l'ouverture et la fermeture de l'intensificateur de la caméra (une seule fois pour l'ensemble des spectres) et ainsi d'améliorer le rapport signal sur bruit des spectres enregistrés en s'affranchissant des bruits de courant liés à l'ouverture/fermeture de l'intensificateur. Il faut cependant faire attention de ne pas saturer la caméra lors de l'utilisation de ce mode d'accumulation puisque celle-ci se fait directement sur le CCD de la caméra. Il faut donc définir avec précaution le nombre de tirs lasers accumulés pour éviter cet écueil. L'autre manière d'améliorer le rapport signal sur bruit consiste plus classiquement à réaliser une accumulation logiciel (Acc) des spectres enregistrés. Dans ce cas, la caméra collecte les photons et intensifie le signal collecté pour chaque acquisition. Les spectres individuels accumulés permettent ainsi d'obtenir un spectre moyenné correspondant au nombre d'accumulations définies dans le logiciel Winspec®.

En jouant sur ces 2 types de moyennage, on peut définir un mode d'accumulation permettant d'optimiser au mieux le rapport signal sur bruit des spectres enregistrés. Une illustration de la mise en œuvre de cette procédure est représentée sur la Figure 2.41. On peut ainsi remarquer sur cette figure que la valeur la plus faible de G/E caractérise le signal le moins bruité. Durant les mesures LIF, les valeurs G/E = 5 et Acc = 500 ont été sélectionnées et utilisées pour l'enregistrement de la majeure partie des spectres LIF. Le laser étant cadencé à 10 Hz, ce mode de moyennage correspond à un temps d'acquisition de 4 min par spectre. Toutefois, ces valeurs ont dû être modifiées dans certains cas, tout en gardant le même temps d'acquisition, à cause du pic de diffusion laser trop intense à

des HABs élevées induisant une saturation des signaux enregistrés malgré l'utilisation de filtres adaptés aux longueurs d'excitation.

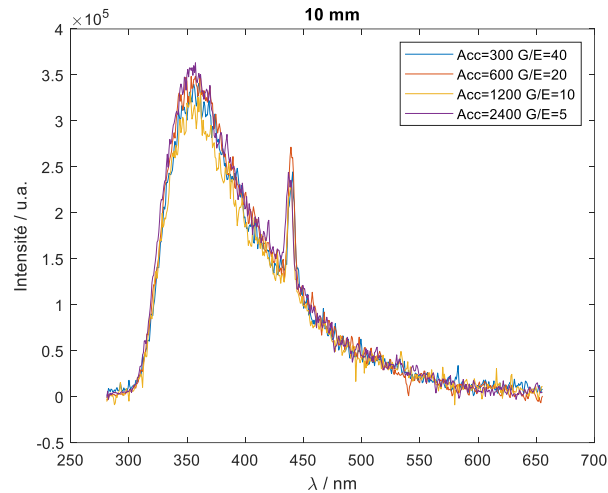


Figure 2.41 : variation du signal LIF en fonction de l'intensification des photons (G/E) et le nombre de spectres accumulés (Acc).

#### 2.6.4.2.3. Ajustement de l'énergie laser

Pour déterminer l'énergie laser requise pour l'excitation des HAPs de la flamme dans le régime de fluorescence linéaire en énergie et limiter les interférences avec le signal LII des particules de suie pour les HABs élevées, des spectres LIF ont été enregistrés en faisant varier l'énergie laser. Cette étude a été réalisée pour 2 HABs dans la flamme : 10 mm qui correspond à la zone caractérisée par la présence des HAPs et l'absence de particules de suie et 80 mm qui correspond à la zone caractérisée par le signal maximal d'incandescence des suies (Figure 2.42 et Figure 2.43, respectivement). On observe dans les 2 cas qu'un écart à la linéarité entre le signal LIF et l'énergie laser apparaît à partir de 20  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  environ. En effet, l'augmentation de l'énergie laser au-delà d'une certaine valeur (énergie de saturation LIF) induit une saturation de l'état excitée. L'équilibre entre les populations des niveaux fondamentaux et excités n'est alors plus respecté impliquant une perte de la linéarité du signal d'émission de fluorescence avec l'énergie laser. A 80 mm HAB, cette perte de linéarité est encore plus marquée à cause de l'interférence du signal LII des particules de suie avec le signal LIF. Au regard de ces résultats, nous avons défini une énergie laser de 15  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  pour l'ensemble des mesures afin de garantir l'excitation des HAPs dans le régime de fluorescence en énergie et la minimisation des signaux LII parasites.

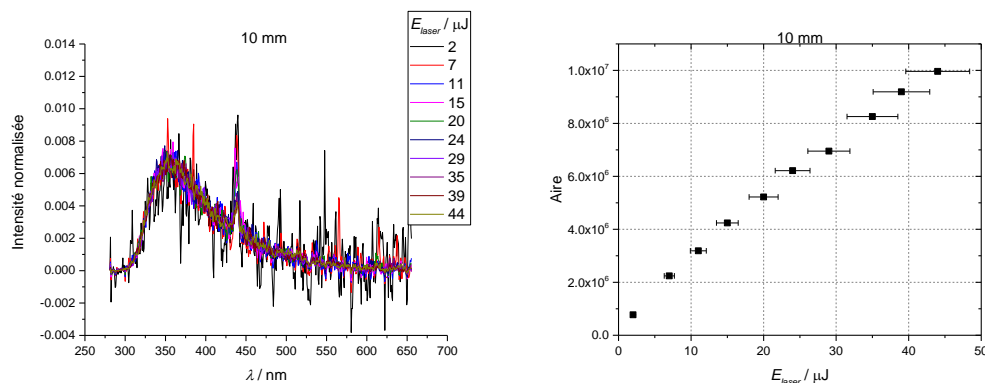


Figure 2.42 : variation du signal LIF et de l'aire sous le signal en fonction de l'énergie du laser à 10 mm HAB.

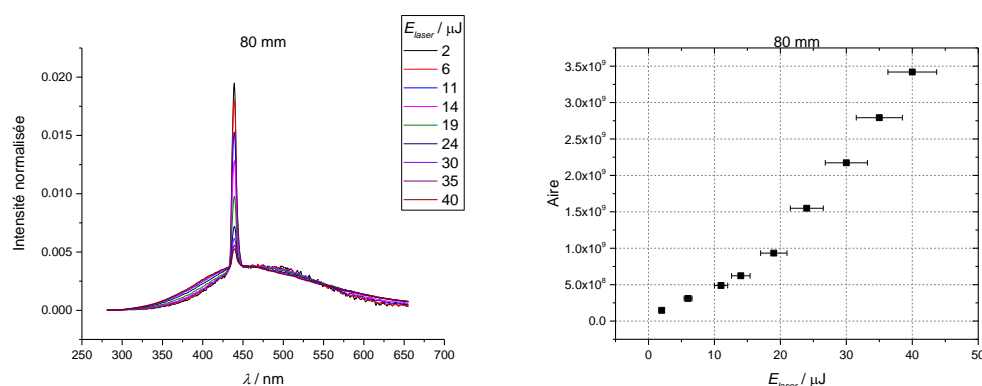


Figure 2.43 : variation du signal LIF et de l'aire sous le signal en fonction de l'énergie du laser à 80 mm HAB.

#### 2.6.4.3. Fonction de transmission du système de collection

Le dispositif optique de collection représenté sur la Figure 2.37, que nous avons utilisé pour la mesure des spectres d'émission de fluorescence est constitué de divers éléments optiques (lentilles, fibre optique, spectromètre et caméra) qui possèdent tous une réponse spectrale différente et dont la somme des réponses spectrales individuelles est appelée 'fonction de transmission'. Cette fonction impacte donc l'intensité des spectres mesurés par la caméra et doit être déterminée précisément afin de s'affranchir de ce biais expérimental et corriger les spectres LIF obtenus. Pour ce faire, on utilise une source optique de référence suffisamment large spectralement et dont les caractéristiques spectrales sont parfaitement connues. La fonction de transmission de notre système peut alors être déterminée simplement en comparant le spectre de la source de référence et celui obtenu et mesuré après l'ensemble des éléments optiques de notre dispositif de collection.

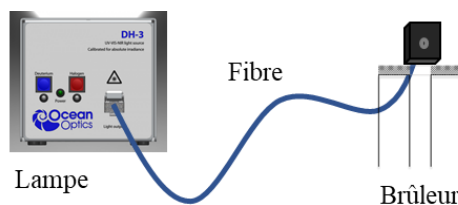


Figure 2.44 : présentation de la lampe halogène/deutérium reliée à la fibre placée au niveau du brûleur pour la détermination de la fonction de transmission du système de collection.

A cet égard, une lampe halogène/deutérium (Ocean Optics DH-3PLUS) a été utilisée pour déterminer la fonction de transmission de notre système de détection sur la gamme spectrale UV-Visible (280-840 nm). Pour ce faire, la lampe a été connectée à une fibre optique, positionnée au point de mesure LIF au centre du brûleur (Figure 2.44).

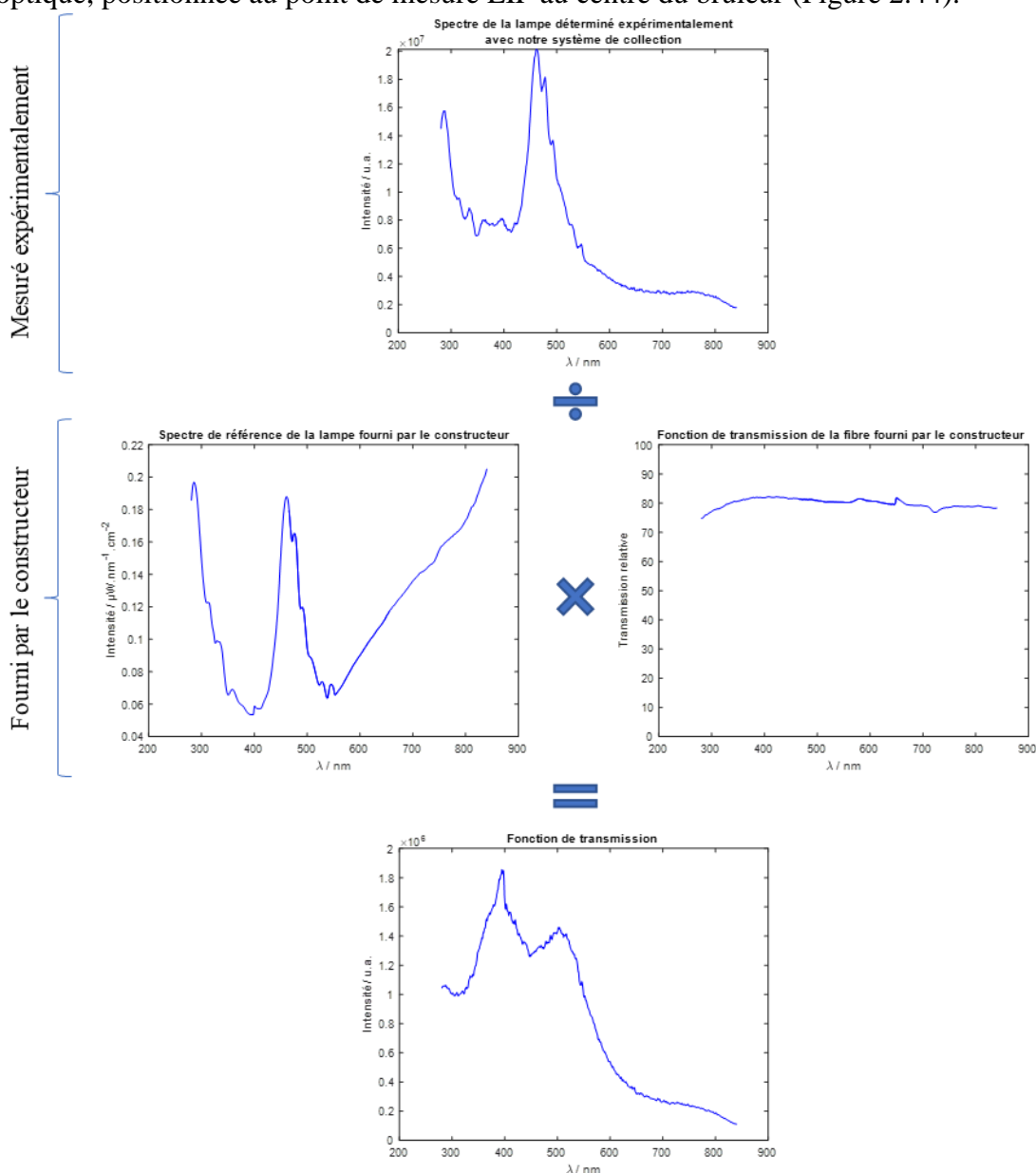


Figure 2.45: procédure d'obtention de la fonction de transmission du système de collection pour les mesures LIF.

Le spectre d'émission de la lampe (spectre expérimental) est alors acquis dans les mêmes conditions d'acquisition que les spectres LIF. Ce spectre est également corrigé du signal du bruit parasite enregistré avec la lampe éteinte. Le signal théorique de la lampe est multiplié par la fonction de transmission de la fibre optique (fournie par le fournisseur) positionnée au centre du brûleur, pour constituer le spectre de référence. Le rapport entre le spectre expérimental et le spectre de référence représente la réponse spectrale du système de collection et donc la fonction de transmission (Figure 2.45) qui nous a servi à corriger tous les spectres LIF présentés dans ce mémoire de thèse. Cette correction s'effectue simplement en divisant les spectres obtenus par la fonction de transmission permettant ainsi la détermination des spectres LIF affranchis des inhomogénéités spectrales de notre système de collection. Un exemple de correction d'un spectre d'émission LIF par la fonction de transmission enregistré à 50 mm HAB avec  $\lambda_{exc} = 532$  nm est présenté dans la Figure 2.46.

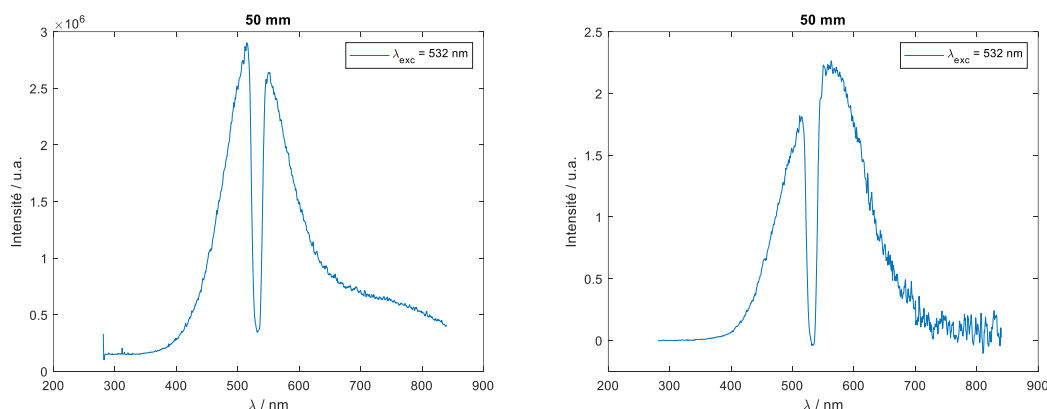


Figure 2.46 : spectre LIF brut et spectre corrigé par la fonction de transmission à 50 mm HAB avec  $\lambda_{exc} = 532$  nm.

## 2.7. Incandescence induite par laser (LII)

Il existe différentes méthodes et dispositifs expérimentaux permettant de caractériser la formation des particules de suie dans les flammes. Dans le cadre de cette thèse, nous avons mis en œuvre la technique d'incandescence induite par laser qui est une méthode *in situ* reposant sur le chauffage thermique des particules de suie au moyen d'une source laser. Cette méthode a principalement été utilisée pour définir finement le démarrage de la zone de nucléation et donc l'apparition des premières particules de suie dans la flamme ainsi que pour déterminer le profil de fraction volumique des particules formées le long de l'axe vertical.

### 2.7.1. Principe de la LII

L'incandescence induite par laser (LII pour *Laser Induced Incandescence*) est l'une des techniques les plus utilisées pour la mesure de la fraction volumique des suies en combustion [138].



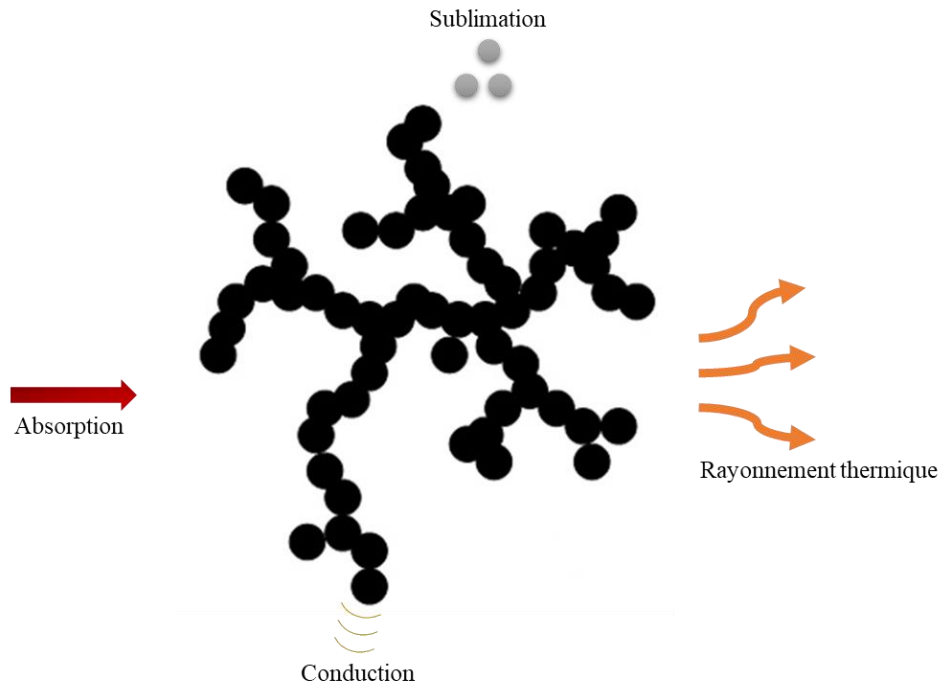


Figure 2.47 : illustration des processus qui ont lieu lors de l'interaction d'un faisceau laser avec les particules de suie.

Comme nous l'avons dit, le principe de cette technique repose sur le chauffage des particules de suie à l'aide d'un faisceau laser. Suite à l'absorption du rayonnement laser, la température des particules augmente et peut atteindre des valeurs jusqu'à environ 4000 K (température de sublimation du carbone graphite à pression atmosphérique) [139]. Si l'énergie laser absorbée est inférieure à l'énergie de sublimation des particules, les particules chauffées peuvent alors se refroidir suivant 3 processus de refroidissement principaux, soit par conduction avec le milieu gazeux extérieur, soit par convection thermique et soit par émission d'un rayonnement thermique qui correspond au processus LII. Ce processus radiatif est caractérisé par un signal d'émission obéissant notamment à la loi de Planck avec un coefficient d'émissivité inférieur à 1 et fonction de la longueur d'onde d'émission. Ce rayonnement thermique induit par l'excitation laser (LII) permet de déterminer la fraction volumique des suies présentes dans le volume de mesure du faisceau laser.

### 2.7.2. Définition du signal LII

Afin de décrire l'histoire thermique à l'échelle d'une nanoparticule, durant et après l'absorption de l'énergie laser, on considère que la particule accumule ou perd de chaleur selon la compétition de plusieurs processus : la conduction de chaleur, la sublimation et le rayonnement thermique (Figure 2.47). L'équation du bilan énergétique est alors :

$$\frac{dU_{int}}{dt} = \dot{Q}_{abs} + \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{sub} + \dot{Q}_{ray} \quad (2.24)$$

où  $U_{int}$  est l'énergie interne de la particule de suie (en J),  $t$  le temps (en s),  $\dot{Q}_{abs}$  la puissance absorbée par une particule (en W),  $\dot{Q}_{ray}$  la puissance dissipée par rayonnement thermique (en W),  $\dot{Q}_{cond}$  la puissance dissipée par conduction (en W) et  $\dot{Q}_{sub}$  la puissance dissipée par sublimation (en W). D'autres phénomènes comme l'oxydation, le recuit et l'émission thermoïonique ont aussi lieu mais sont négligés dans ces équations pour des raisons de simplification [138].

L'évolution de l'énergie interne peut s'écrire également de la manière suivante :

$$\frac{dU_{int}}{dt} = m_p(t) C_{pp} \frac{dT_p(t)}{dt} = \frac{4}{3} \pi r_p^3(t) \rho_p C_{pp} \frac{dT_p(t)}{dt} \quad (2.25)$$

avec  $m_p(t)$  la masse de la particule (en kg),  $C_{pp}$  la chaleur spécifique de la particule (en  $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ),  $T_p(t)$  la température de la particule (en K),  $r_p(t)$  le rayon de la particule (en m) et  $\rho_p$  la masse volumique de la particule (en  $kg.m^{-3}$ ).

La puissance absorbée  $\dot{Q}_{abs}$  par la particule dépend de l'irradiance du laser  $q(t)$  (en  $J.s^{-1}.m^{-2}$ ) et de la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  (en  $m^2$ ) de la particule ( $\sigma_{abs} = Q_{abs}(t) \pi r_p^2(t)$ ) étant le produit de son efficacité d'absorption  $Q_{abs}(t)$  (sans unité) et de sa section géométrique  $\pi r_p^2(t)$  (en  $m^2$ ) :

$$\dot{Q}_{abs} = Q_{abs}(t) \pi r_p^2(t) q(t) \quad (2.26)$$

Les particules de suie n'absorbent qu'une partie du flux lumineux incident. Ainsi, leur efficacité d'absorption  $Q_{abs}$  est inférieure à 1. On peut aussi noter que leur émissivité est aussi inférieure à 1 selon le principe de Kirchhoff qui considère (pour un même couple de longueur d'onde et de température) que l'efficacité d'émission ou émissivité  $Q_{em}(\lambda, T) = Q_{abs}(\lambda, T)$ .

Lorsque la particule de suie est de dimension nanométrique (typiquement de quelques dizaines de nanomètre), l'approximation de Rayleigh spécifiant que la longueur d'onde du rayonnement incident est grande devant la circonférence de la particule ( $\frac{2\pi r_p}{\lambda} \ll 1$ ) est respectée. Ainsi, le coefficient d'absorption  $K_{abs}$  (en  $m^{-1}$ ) est exprimé d'après la théorie de Rayleigh-Debye-Gans relative aux agrégats fractaux polydispersés de fraction volumique  $f_v$  de la manière suivante :

$$K_{abs} = \frac{6\pi E(m)}{\lambda} f_v \quad (2.27)$$

où  $m$  est l'indice de réfraction complexe et  $E(m)$  la fonction d'absorption qui dépend de la longueur d'onde et décrit les propriétés d'absorption et d'émission d'une particule.

Ce coefficient d'absorption s'exprime en fonction de la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  (en  $m^2$ ) et du nombre de particules  $N_p$  présentes dans le milieu :

$$K_{abs} = N_p \sigma_{abs} \quad (2.28)$$

Sachant que la fraction volumique des suies  $f_v$  prend en compte le nombre de particules  $N_p$  et le volume de ces particules selon :

$$f_v = \frac{4}{3} \pi r_p^3(t) N_p \quad (2.29)$$

On obtient en remplaçant l'équation (2.29) dans l'équation (2.27) :

$$K_{abs} = 8 \pi^2 \frac{E(m)}{\lambda} r_p^3(t) N_p \quad (2.30)$$

Et donc d'après l'équation (2.28), la section efficace d'absorption sera :

$$\sigma_{abs} = 8 \pi^2 \frac{E(m)}{\lambda} r_p^3(t) \quad (2.31)$$

L'efficacité d'absorption de la particule  $Q_{abs}(t)$  est le rapport entre la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  et la surface d'interaction entre le laser et la particule considérée sphérique (section géométrique  $\pi r_p^2(t)$ ), impliquant une relation avec les propriétés optiques des particules de suie  $E(m)$  et leur rayon, en remplaçant  $\sigma_{abs}$  par son expression (équation (2.31)) :

$$Q_{abs}(t) = \frac{\sigma_{abs}}{\pi r_p^2(t)} = 8 \pi \frac{E(m)}{\lambda} r_p(t) \quad (2.32)$$

En utilisant l'équation (2.26), la puissance absorbée par la particule sera alors :

$$\dot{Q}_{abs} = 8 \pi^2 \frac{E(m)}{\lambda} r_p^3(t) q(t) \quad (2.33)$$

La puissance dissipée par conduction  $\dot{Q}_{cond}$  est induite par la différence de température entre la particule  $T_p(t)$  et le gaz environnant  $T_g$ . La température des particules de suie est considérée uniforme dans leur volume. Le terme généralement utilisé pour décrire ce phénomène est :

$$\dot{Q}_{cond} = 4 \pi r_p^2(t) (T_p(t) - T_g) K_T(t) \quad (2.34)$$

avec  $K_T(t)$  le coefficient de transfert de chaleur (en  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ).

Lorsque la température des particules atteint des valeurs proches de la température de sublimation du carbone (environ 4000 K à pression atmosphérique), la sublimation de la particule en espèces gazeuses s'active. Ce phénomène très endothermique provoque une perte d'énergie interne très rapide et induit une réduction en masse des particules. Ce phénomène est représenté par le terme suivant :

$$\dot{Q}_{sub} = - \frac{\Delta_{sub}H}{M_s} \frac{dm_p(t)}{dt} \quad (2.35)$$

où  $\Delta_{sub}H$  est l'enthalpie de sublimation (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) et  $M_s$  la masse molaire du carbone solide (en  $\text{kg.mol}^{-1}$ ).

Les particules de suie émettent un rayonnement thermique dépendant de leur température. La puissance dissipée par rayonnement thermique est calculée en utilisant la loi de Planck intégrée sur toutes les longueurs d'onde et s'exprime selon la loi de Stefan-Boltzmann :

$$\dot{Q}_{rad} = \sigma \varepsilon \left( T_e^4 - T_p^4(t) \right) 4 \pi r_p^2(t) \quad (2.36)$$

avec  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann ( $5.67 \cdot 10^{-18} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ),  $\varepsilon$  l'émissivité des particules de suie sur tout l'espace des longueurs d'onde (comprise entre 0 et 1) représentant la capacité de la particule à émettre de l'énergie par rayonnement thermique par rapport à sa capacité si elle était un corps noir ( $\varepsilon = 1$ ) et  $T_e$  la température extérieure (en K).

Le signal LII s'exprime suivant la loi de Planck (émission thermique d'un corps noir) auquel s'ajoutent le nombre de particules, leurs caractéristiques géométriques et leurs propriétés optiques. Le flux émis par le corps noir  $F(\lambda_{em}, T)$  (en  $\text{W.m}^{-2}$ ) qui représente l'émittance monochromatique  $M(\lambda_{em}, T)$  (en  $\text{W.m}^{-2}$ ) à la température du corps noir  $T$  (en K) intégrée sur la gamme spectrale d'émission  $\Delta\lambda_{em} = \lambda_2 - \lambda_1$  (en m) est donnée par :

$$\begin{aligned} F(\lambda_{em}, T) &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M(\lambda_{em}, T) d\lambda_{em} \\ &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{2 \pi h c^2}{\lambda_{em}^5} \left[ e^{\frac{hc}{\lambda_{em} k_b T}} - 1 \right]^{-1} d\lambda_{em} \end{aligned} \quad (2.37)$$

avec  $h$  la constante de Planck,  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $c$  la vitesse de la lumière.

Puisque les particules de suie ne se comportent pas comme un corps noir, leur efficacité d'émission ou émissivité  $Q_{em}(\lambda, T)$  doit être prise en compte ainsi que la surface émettrice des particules considérées sphériques et le nombre de particules. Le signal LII (en W) est donc exprimé par :

$$\begin{aligned}
 S_{LII}(\lambda_{em}, T_p(t)) &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Q_{em}(\lambda, T) \varepsilon N_p \frac{2 \pi h c^2}{\lambda_{em}^5} \left[ e^{\frac{hc}{\lambda_{em} k_b T_p(t)}} - 1 \right]^{-1} 4 \pi r_p^2(t) d\lambda_{em} \quad (2.38)
 \end{aligned}$$

Selon l'hypothèse de Kirchhoff, les particules sont en équilibre avec le rayonnement électromagnétique qui les entoure. L'efficacité d'absorption exprimée par l'équation (2.32) est alors considérée égale à l'émissivité :

$$Q_{em}(\lambda, T) = 8 \pi \frac{E(m)}{\lambda_{em}} r_p(t) \quad (2.39)$$

Par conséquent, le signal LII sera :

$$\begin{aligned}
 S_{LII}(\lambda_{em}, T_p(t)) &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 64 E(m) \frac{\pi^3 h c^2}{\lambda_{em}^6} \left[ e^{\frac{hc}{\lambda_{em} k_b T_p(t)}} - 1 \right]^{-1} N_p r_p^3(t) d\lambda_{em} \quad (2.40)
 \end{aligned}$$

En considérant la formule de la fraction volumique des suies (équation (2.29)), l'expression finale du signal LII devient :

$$\begin{aligned}
 S_{LII}(\lambda_{em}, T_p(t)) &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 48 E(m) \frac{\pi^2 h c^2}{\lambda_{em}^6} \left[ e^{\frac{hc}{\lambda_{em} k_b T_p(t)}} - 1 \right]^{-1} f_v d\lambda_{em} \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

Ce signal est dépendant de la longueur d'onde d'émission  $\lambda_{em}$ , de la fonction d'absorption  $E(m)$ , de la température des particules  $T_p(t)$  et de la fraction volumique  $f_v$ .

### 2.7.3. Dispositif expérimental

#### 2.7.3.1. Dispositif optique d'excitation et de collection

La configuration optique utilisée dans ce travail dans le but de mesurer la fraction volumique des suies est appelée LII spectrale. Un schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures LII spectrales est présenté sur la Figure 2.48.

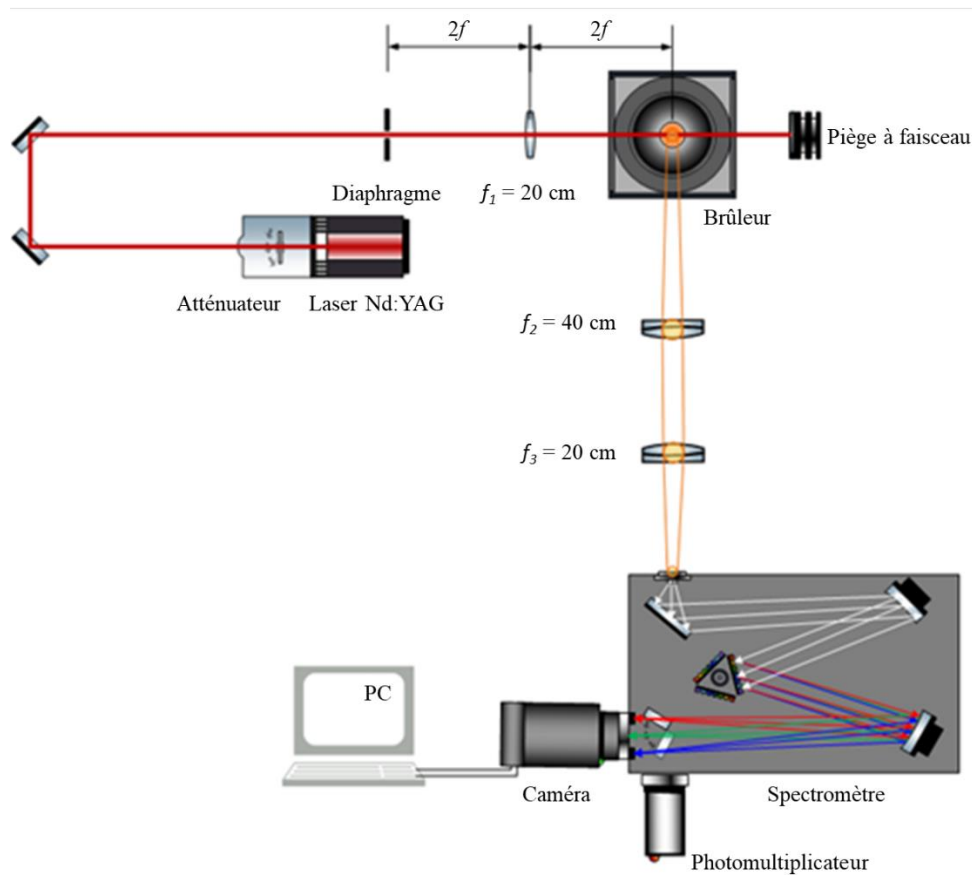


Figure 2.48 : représentation schématique du système LII mis en œuvre pour les mesures en mode spectral.

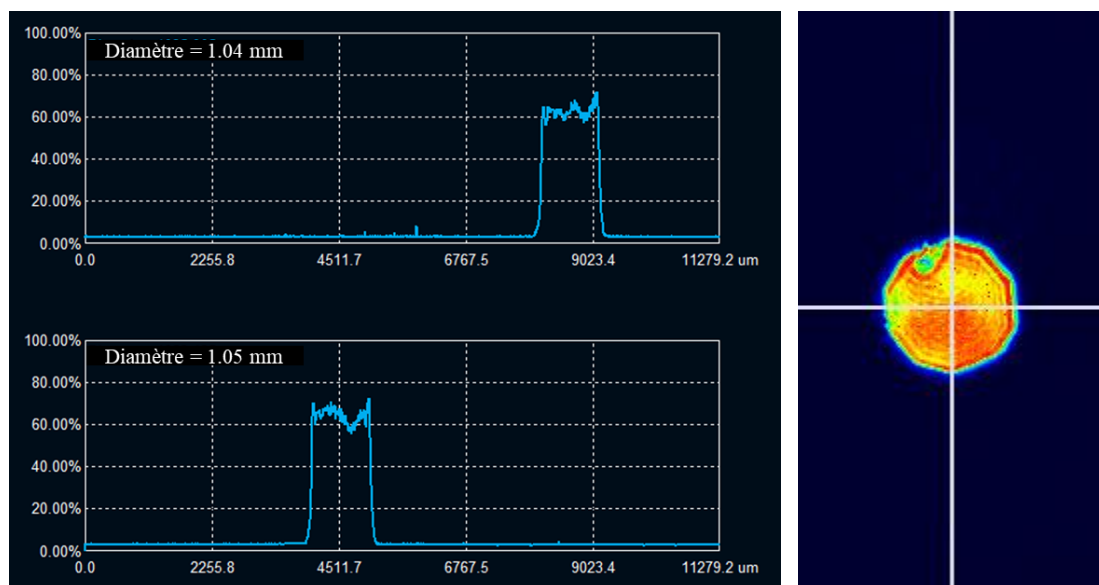


Figure 2.49 : profil du faisceau laser au centre du brûleur pour les mesures LII spectrales.

La source d'excitation est constituée d'un laser Nd : YAG (Quantel Q-Smart 850) cadencé à 10 Hz qui génère des impulsions à  $\lambda = 1064$  nm, au sortir duquel est positionné un atténuateur pour permettre l'ajustement de l'énergie. Le choix de cette longueur d'onde permet d'éviter l'excitation de la fluorescence des HAPs présents dans la flamme [140] [141]. Un jeu de miroirs est utilisé pour diriger le faisceau vers la flamme. Un diaphragme de 1 mm de diamètre et une lentille sphérique de  $f_1 = 20$  cm placée à  $2f$  du brûleur permet de créer un faisceau top-hat quasi-circulaire de diamètre 1.04 x 1.05 mm pour chauffer les suies uniformément dans le volume de mesure (analyse ponctuelle). Le profil énergétique du spot laser est mesuré au centre du brûleur avec une caméra imageuse de faisceau (Gentec Beamage) pour vérifier l'homogénéité de la répartition en énergie du faisceau, comme illustré sur la Figure 2.49. Un piège de lumière (« Beam Dump ») est positionné derrière la flamme afin de capter le faisceau incident. Le signal d'incandescence issu des suies chauffées par le laser est dirigé à l'aide de 2 lentilles sphériques ( $f_2 = 40$  cm et  $f_3 = 20$  cm) vers la fente du spectromètre ouverte à 1 mm. Le spectromètre (Acton SP300i) que nous avons utilisé possède 2 réseaux de diffraction. Un premier de 150 trait/mm blazé à 300 nm et un second de 150 trait/mm blazé à 800 nm permettant de mesurer des signaux dans le domaine UV et dans le proche IR respectivement. Seul le deuxième réseau a été utilisé dans ce travail. Les réseaux de diffraction placés sur une tourelle rotative permettent de sélectionner le domaine de longueur d'onde adapté à nos mesures pour couvrir une gamme spectrale comprise entre 400 nm à 900 nm. La largeur spectrale couverte par un réseau de diffraction est de près de 250 nm. Le calibrage en longueur d'onde du spectromètre est effectué à l'aide d'une lampe de calibration Ar-Hg qui émet des raies à des longueurs d'onde parfaitement connues entre l'UV et l'IR.

Pour l'acquisition des spectres LII, à l'intérieur du spectromètre, le signal est dirigé vers la caméra ICCD (Princeton PI MAX), équipée d'un intensificateur de type HB Gen III et d'un capteur CCD (*Charge Coupled Device*), le tout relié à un ordinateur équipé du

logiciel WinSpec®. La largeur temporelle de la porte de la caméra (GW) a été fixée à 50 ns et le délai de son ouverture par rapport au pulse laser (GD) est ajusté selon notre dispositif expérimental (longueur des câbles, ajustement temporel du signal provenant du laser...) pour limiter la mesure du signal LII aux premiers instants de chauffe des particules et collecter ainsi des signaux LII correspondant à des particules chauffées et émettant à une température quasi-identique.

### 2.7.3.2. Détermination de la courbe de fluence

La fluence du laser utilisée pour les mesures LII dans la flamme peut être déterminée en traçant ce que l'on nomme une courbe de fluence caractérisant la variation du signal LII mesuré par la caméra en fonction de l'énergie laser. La fluence choisie pour les mesures LII correspond généralement à une énergie inférieure à l'énergie apportée à la particule pour activer la sublimation afin de ne pas biaiser les résultats (car la sublimation « détruit » les particules et donc modifie la fraction volumique des suies mesurée) mais suffisamment élevée pour permettre l'obtention d'un bon rapport signal sur bruit. La Figure 2.50 représente un exemple de courbe de fluence obtenue à 72 mm HAB au centre de la flamme (distance radiale 2 mm) pour un signal LII collecté sur toute la gamme spectrale de 400 à 900 nm. On note sur cette figure que la LII est activée autour de 50  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , puis l'intensité continue à augmenter après le démarrage de la sublimation des particules et on observe une inflexion de la pente du signal LII avec la fluence. Dans nos conditions expérimentales, la fluence ou flux  $F_{laser}$  sélectionnée pour l'enregistrement des signaux LII et indiquée sur la Figure 2.50 a été définie telle que  $F_{laser} = 186 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  correspondant à une valeur d'énergie laser  $E_{laser} = 1.6 \text{ mJ/pulse}$ .

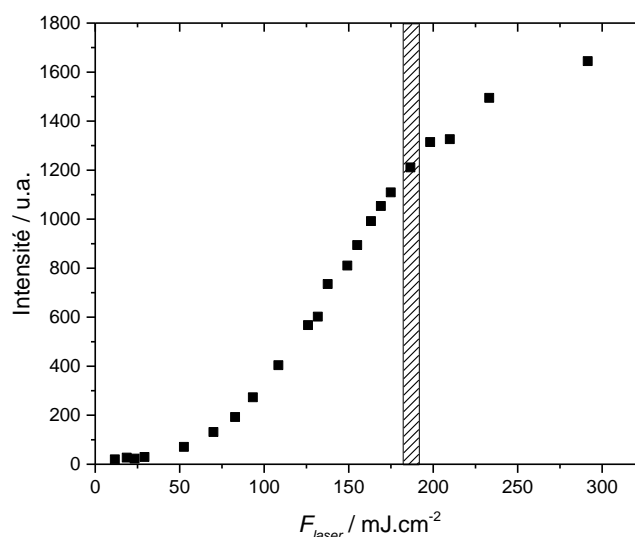


Figure 2.50 : courbe de fluence LII spectrale obtenue avec une longueur d'onde d'excitation de 1064 nm, à 72 mm de HAB. Les données sont représentatives du signal d'intensité LII moyenné au centre de la flamme (2 mm) sur toute la gamme spectrale.



## 2.7.3.3. Acquisition du signal LII

A chaque HAB, l'émission de la flamme est enregistrée dans les mêmes conditions expérimentales pour corriger les signaux LII. Le signal provenant de l'émission naturelle de la flamme (émission propre) est enregistré en bloquant le laser comme pour les mesures par LIF précédemment décrites. L'image d'une cible calibrée placée à la position du brûleur est également enregistrée afin de pouvoir calibrer spatialement les images spectrales. Ceci est nécessaire pour convertir les pixels en HAB (en mm) et déterminer la largeur du volume échantillonné de la flamme. La Figure 2.51 montre un exemple d'un signal LII spectrale enregistré avec le capteur CCD (image de  $512 \times 512$  pixels convertis en nm et mm) à 72 mm HAB avant et après soustraction du signal d'émission propre de la flamme. L'image obtenue représente la somme de toutes les intensités émises le long du profil radial de la flamme sur le volume irradié par le laser. De cette façon, chaque pixel de l'image (axe vertical) représente une position  $x, y$  définie sur le diamètre de la flamme. L'avantage d'enregistrer une image CCD complète est que l'utilisateur a la possibilité de sélectionner une région spécifique d'étude de l'image globale. Cette image peut être « binnée » (sommée) soit sur l'axe du diamètre radial de la flamme (axe vertical) afin d'obtenir les spectres d'émission pour le domaine de longueur d'onde choisi soit sur l'axe des longueurs d'onde (axe horizontal) pour obtenir le profil d'émission LII de la flamme. Les images dans la Figure 2.51 représentent des images de LII et d'émission obtenues après 200 accumulations de tirs laser.

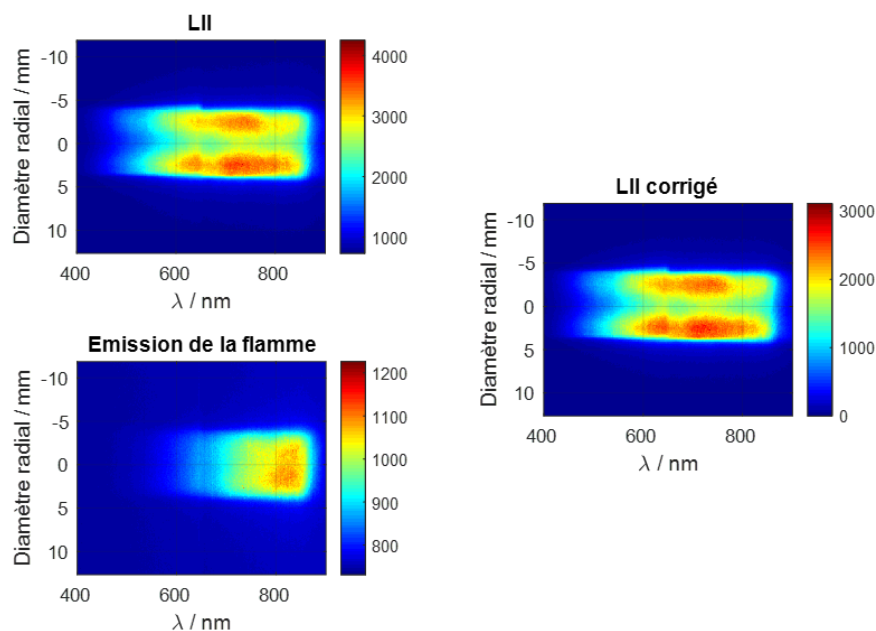


Figure 2.51 : signal LII spectrale enregistré à 72 mm HAB avant et après la correction par l'émission de la flamme.

## 2.7.3.4. Fonction de transmission du système de collection

Comme pour les mesures de LIF, nous avons également déterminé la fonction de transmission de notre système de collection au moyen d'une source étalon émettant un rayonnement thermique dans le domaine Visible-IR parfaitement connu de type corps noir. Cette source lumineuse est une sphère d'intégration (SphereOptics CSTM-LR-6-M) constituée d'une lampe de tungstène insérée à l'intérieur d'une sphère couverte d'un revêtement blanc lambertien (Figure 2.52). Le spectre d'émission de la sphère est un rayonnement homogène de type corps noir émis par la lampe sur une gamme spectrale de 360 nm à 1000 nm.

La température de couleur des photons émis est ajustable grâce à une alimentation qui permet de fixer un couple courant/tension, ce qui impose une puissance d'alimentation très stable de la lampe de tungstène. Ainsi, on peut faire varier la température de couleur de 2000 et 3220 K. La sphère est positionnée à la place du brûleur et dirigée vers la chaîne de détection afin d'enregistrer le spectre expérimental de référence transmis par la lampe affecté de la fonction de transmission du couplage de la caméra ICCD et du spectrographe. De plus, un spectromètre étalonné est relié à la sphère à l'aide d'une fibre optique pour l'acquisition du spectre de référence à la température de la lampe. Il nous fournit l'évolution de la luminance des photons en fonction de la longueur d'onde de 360 à 1000 nm.

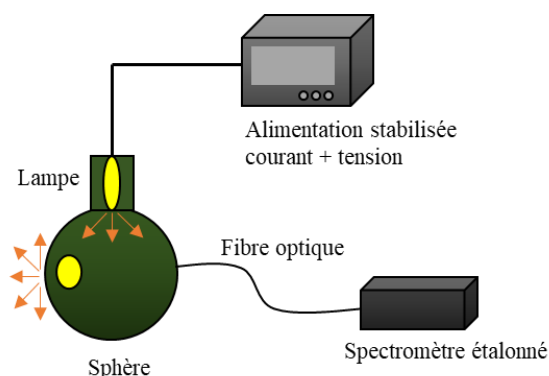


Figure 2.52 : schéma de la sphère d'intégration placée au niveau du brûleur utilisée pour déterminer la fonction de transmission du système de collection.

Comme expliqué précédemment, la fonction de transmission est égale au rapport entre le spectre expérimental issu de la lampe et collecté par notre système de détection et le spectre de référence donné par le spectromètre connecté par une fibre optique directement à la sphère. La Figure 2.53 montre la procédure d'obtention de la fonction de transmission pour les mesures LII spectrales. Afin d'améliorer la précision de la détermination de la fonction de transmission de notre système, cette fonction a été déterminée à partir de différents spectres issus de la sphère à différentes températures (2690 K, 2921 K, 3019 K et 3117 K). Une illustration de la procédure mise en œuvre pour une température de 3117 K est présentée sur la Figure 2.53.

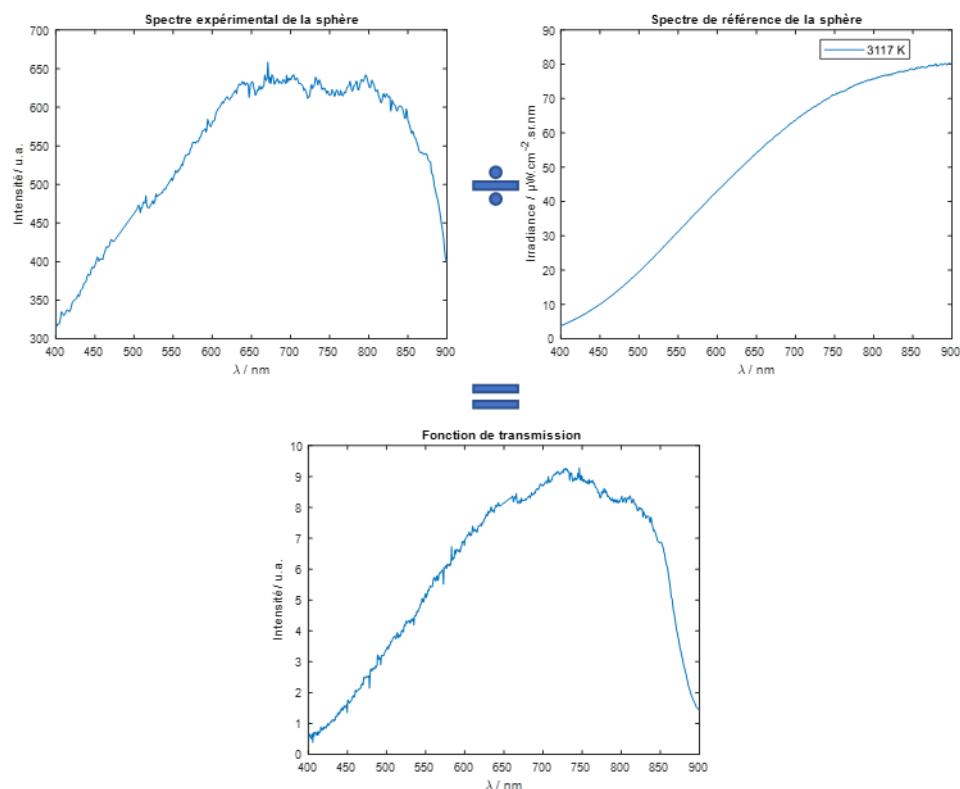


Figure 2.53 : procédure d'obtention de la fonction de transmission du système de collection pour les mesures LII spectrales.

## 2.8. Mesure de température par thermocouple

Enfin, nous avons également caractérisé le profil de température de notre flamme en fonction de la HAB. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre et développé spécifiquement dans le cadre de cette thèse une méthode très simple et rapide basée sur l'utilisation de thermocouples et permettant la détermination précise de profils de température dans la flamme, même en présence de particules de suie.

### 2.8.1. Introduction aux méthodes de mesure de température par thermocouples

Les mesures de température de flammes sont essentielles pour le développement et la validation des modèles cinétiques. Dans le cadre de cette thèse, la connaissance du profil axial de température de notre flamme était indispensable pour l'exploitation quantitative des signaux LII et la détermination du profil vertical de fraction volumique de suies.

Il existe différentes techniques pour mesurer la température comme les méthodes optiques ou la thermométrie par thermocouple. Les méthodes optiques présentent le grand avantage d'être non intrusives et de permettre ainsi des mesures locales de température sans perturbation de la flamme [142]. Ces méthodes, comme l'atténuation LOSA (pour *Line-Of-Sight Attenuation*) et l'émission des suies SSE (pour *Spectral Soot Emission*), sont relativement faciles à mettre en œuvre mais nécessitent un traitement important des données reposant sur des méthodes analytiques complexes d'inversion pour remonter à

la température de la flamme. En outre, l'application de ces techniques est limitée aux zones de la flammes où sont présentes les particules de suie [143] [144]. Les températures de flammes peuvent également être déterminées par des méthodes optiques comme la LIF reposant sur la mesure de spectres d'excitation d'espèces radicalaires (OH et NO essentiellement). Les spectres ainsi obtenus, qui présentent une structure de raies dont les intensités relatives sont proportionnelles au facteur de Boltzmann, permettent par comparaison avec des spectres simulés de déterminer la température au point d'excitation du laser dans la flamme. Par ailleurs, on peut également indiquer des techniques plus complexes comme la technique CARS (diffusion Raman anti-Stokes cohérente) [145] [146] [147] [148] qui est certainement la méthode la plus précise pour ces mesures (incertitude < 50 K) mais qui s'appuie sur des principes d'optique non linéaire complexes et nécessite une mise en œuvre expérimentale délicate comme le croisement de plusieurs faisceaux laser au point de mesure induisant une résolution spectrale assez limitée.

Comparativement, les mesures de température par thermocouple apparaissent beaucoup plus simples à mettre en œuvre et nécessitent des équipements beaucoup moins coûteux que les méthodes optiques. Un thermocouple est constitué de 2 fils en alliages métalliques différents, reliés à une extrémité. Lorsque la jonction des 2 métaux est chauffée, une tension est produite aux extrémités ouvertes qui peut être corrélée à la température de la jonction. Cependant, l'utilisation des thermocouples peut entraîner une perturbation de la flamme et nécessitent des corrections pour remonter à la température de la flamme qui incluent l'effet des pertes par conduction thermique, convection, radiation thermique et oxydation catalytique en présence des radicaux H ou OH [149]. De nombreux travaux ont proposé des méthodes pour limiter l'impact de ces phénomènes sur les mesures de température [144] [150] [151] [152]. Pour réduire les pertes par conduction et convection, le nombre de Biot qui caractérise l'uniformité de chauffage de la jonction doit être bien inférieur à 0.11 et le rapport entre la longueur du fil du thermocouple et son diamètre doit être supérieur à 200 [149] [150]. Par ailleurs, les revêtements de surface à l'oxyde de béryllium ou d'yttrium sont connus pour limiter l'oxydation catalytique.

En revanche, les pertes radiatives sont inévitables et peuvent conduire à une sous-estimation importante des mesures de température de flamme de plusieurs centaines de degrés [145]. De plus, en présence des suies, les particules peuvent se déposer sur la jonction du thermocouple, modifiant considérablement son diamètre et son émissivité [153] [154]. Il existe essentiellement 4 méthodes communément utilisées dans la littérature pour corriger les pertes radiatives : la compensation électrique (EC), la méthode RRE (pour *Reduced Relative Error*), la méthode multi-élément (MET) et la méthode par extrapolation. Dans la méthode de compensation électrique, les pertes radiatives sont calibrées en comparant les mesures de température effectuées sous vide, où seul les pertes par radiation existent, aux conditions de flamme [155]. Bien que cette technique soit précise, elle nécessite un équipement coûteux et une mise en œuvre longue et complexe. La méthode multi-élément nécessite généralement l'utilisation de 2 ou 3 thermocouples de diamètres différents pour permettre la quantification des pertes radiatives à partir du

bilan énergétique sur chaque jonction. Cependant cette méthode tend à donner des résultats souvent jugés incohérents dans la littérature [151] [152]. La raison pourrait être liée aux termes en  $T^4$  dans l'expression utilisée pour sa mise en œuvre, trop sensibles aux variations de température. La méthode RRE permet d'estimer les erreurs radiatives en se basant sur un modèle de transfert de chaleur du thermocouple [156] [155]. Mais cette méthode ne peut être utilisée que si une connaissance a priori de la viscosité, de la densité, de la vitesse d'écoulement et de l'environnement gazeux est accessible [152]. Enfin, la méthode par extrapolation, qui a été présentée pour la première fois par Nichols en 1900, part de l'hypothèse qu'un thermocouple idéal à surface nulle ne subit aucune perte radiative et que les pertes radiatives sont proportionnelles au diamètre du thermocouple [157] [150] [158]. Ainsi, en réalisant des mesures au même endroit dans une flamme avec des thermocouples de diamètres différents, il est possible par extrapolation de ces mesures à un diamètre nul de déterminer la température de la flamme, comme illustré sur la Figure 2.54. Cette méthode très simple de mise en œuvre et peu coûteuse repose ainsi uniquement sur l'obtention de données expérimentales et ne nécessite aucune connaissance a priori sur le milieu de combustion.

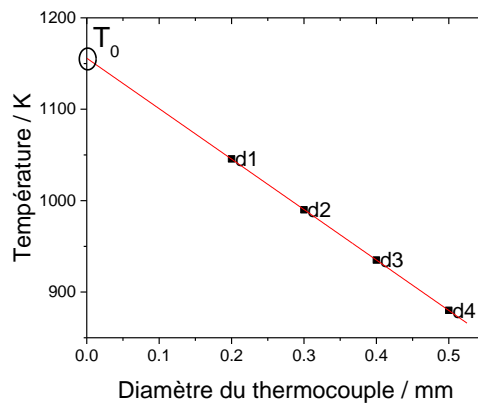


Figure 2.54 : exemple d'utilisation de la méthode d'extrapolation pour déterminer la température de la flamme corrigée des pertes radiatives  $T_0$ .

Dans un article récent de Lemaire et al., le résultat de la méthode par extrapolation mise en œuvre avec seulement 2 points de mesure correspondant à 2 thermocouples de diamètres différents a été comparé aux 3 autres méthodes (EC, RRE et MET) [152]. L'accord satisfaisant obtenu par extrapolation linéaire avec les résultats des méthodes EC et RRE suggère que l'utilisation de la méthode par extrapolation avec plus de points de mesure pourrait donc permettre d'obtenir des mesures de température corrigées des pertes radiatives avec un haut degré de précision.

Etonnamment, bien que cette méthode soit connue de longue date, très peu d'études systématiques visant à caractériser et valider l'utilisation de cette méthode pour la mesure de profils de température dans les flammes ont été publiées dans la littérature [150] [151] [157] [158] [159].

Nous avons donc réalisé ce travail présenté dans le chapitre 3 dans le cadre de cette thèse et proposer une validation de cette méthode pour la mesure de température de

flammes dans des flammes suitées laminaires par comparaison avec des mesures par thermométrie LIF OH et NO et des simulations numériques.

### 2.8.2. Dispositif expérimental

Pour ce travail, 4 thermocouples emperlés de type S (TC S.A., Pt-Pt/10%Rh) ont été utilisés. Ces thermocouples sont caractérisés par des diamètres de fils différents de 0.20, 0.35, 0.42 et 0.50 mm (données fournisseur) et des diamètres de perle respectifs de 0.62, 1.01, 1.15 et 1.27 mm, déterminés expérimentalement avec un micromètre de sensibilité 5  $\mu\text{m}$  (Figure 2.55). Pour limiter les pertes par conduction conformément avec les recommandations stipulées de la littérature [149] [150], ces thermocouples présentent tous un rapport entre la longueur du fil du thermocouple et son diamètre supérieur à 300 et sont gainés par des tubes isolants en céramique Alsint (température maximale de 1700 °C). Il est à noter qu'aucun traitement de surface n'a été appliqué sur les thermocouples afin de maintenir le diamètre de la perle de jonction à une taille minimale et de minimiser la perturbation de la flamme et le délai de détection [160].

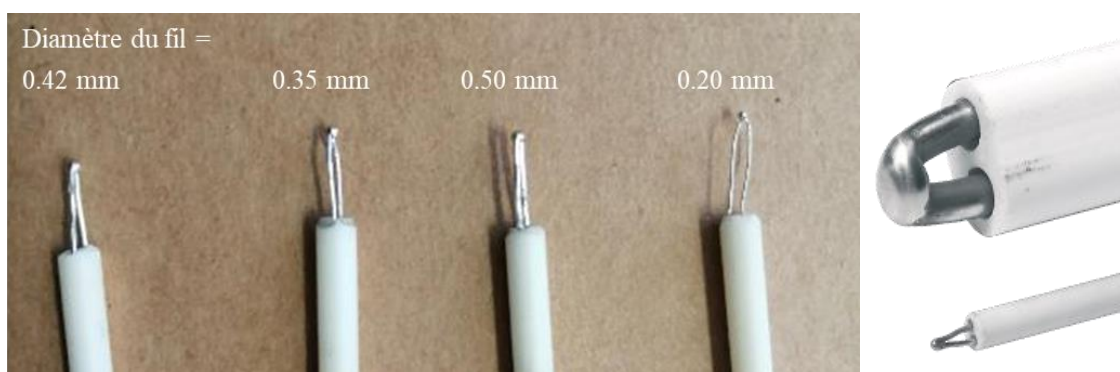


Figure 2.55 : photos des thermocouples emperlés de type S de 4 diamètres différents utilisés pour les mesures de température de la flamme.

Les thermocouples ont été insérés radialement le long de l'axe centrale de la flamme à différentes HABs, pour des hauteurs comprises entre 10 mm et 100 mm et espacées de 5 mm, grâce à un système de positionnement motorisé permettant leur insertion automatique et de manière reproductible, comme illustré sur la Figure 2.56. Les paramètres d'insertion et de temps de séjour des thermocouples dans la flamme (vitesse angulaire = 60  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , pas de temps = 2 ms et temps d'acquisition = 90 s) ont été ajustés expérimentalement pour minimiser la perturbation de la flamme lors de l'insertion à l'aide d'un code Labview® écrit spécifiquement pour ces expériences.

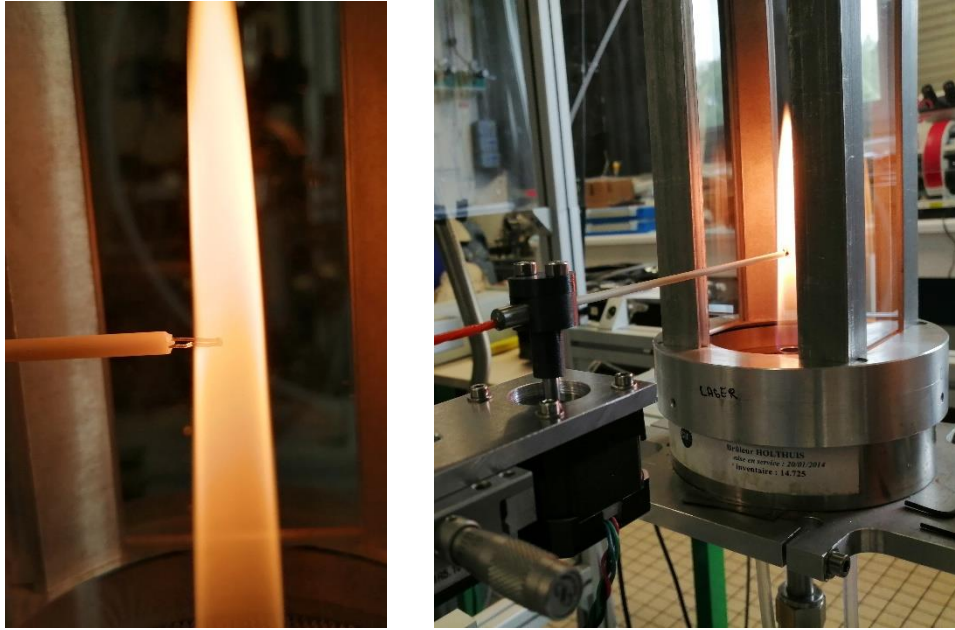


Figure 2.56 : photos d'un thermocouple inséré dans l'axe central de la flamme à l'aide du système motorisé.

Les mesures de thermométrie OH et NO LIF et les simulations numériques ont été réalisées préalablement à ce travail et ne seront pas discutées dans ce mémoire. Les détails relatifs à ce travail spécifique peuvent être consultés ici [161]. La thermométrie LIF NO a été appliquée aux HABs les plus basses jusqu'à 40 mm, tandis que la thermométrie LIF OH n'a pu être utilisée qu'aux hauteurs supérieures à 80 mm HAB, dans la zone d'oxydation de la flamme, où les concentrations de radicaux NO et OH sont suffisantes pour l'enregistrement des spectres d'excitation. Les simulations numériques ont été réalisées par Dr. Mariano Sirignano (Université de Naples) en utilisant un mécanisme cinétique détaillé pour l'oxydation et la pyrolyse des hydrocarbures, validé sur différentes flammes de prémélanges et de diffusion à pression atmosphérique [162] [163] [164] [165] [166]. Ces simulations prennent en compte également la géométrie des tubes du brûleur. Une description détaillée de la mise en œuvre expérimental de cette méthode de mesure de température et des résultats obtenus dans notre flamme est présentée dans le chapitre 3.

## Chapitre 3. Caractérisation de la formation des suies par LII et mesure de température de la flamme

Ce chapitre est divisé en 2 parties. Dans la première partie, l'évolution du profil de température de la flamme est déterminée à partir des mesures par thermocouple. La deuxième partie est dédiée à l'analyse des résultats obtenus par LII. Dans le cadre de cette thèse, les mesures réalisées par LII ont essentiellement été mises à profit pour identifier la zone de formation des suies dans la flamme et plus spécifiquement le démarrage du processus de nucléation. Par ailleurs, les mesures LII réalisées le long de l'axe vertical de la flamme ont été calibrées au moyen d'une méthode d'autocalibration, décrite dans le détail dans ce chapitre, afin d'obtenir le profil de fraction volumique des suies dans la flamme.

### 3.1. Détermination du profil de température de la flamme

Nous avons réalisé la mesure du profil de température le long de l'axe central vertical de la flamme au moyen de la méthode thermocouple par extrapolation présentée dans le chapitre 2. Comme nous l'avons indiqué, la mise en œuvre de cette méthode a été réalisée avec 4 thermocouples de diamètres différents pour la détermination des pertes par radiation. Durant l'insertion des thermocouples dans la flamme, la température brute mesurée par chaque thermocouple varie avec le temps d'exposition des thermocouples de la flamme  $T = T(t)$ . Cette variation de la température est essentiellement liée aux pertes radiatives du thermocouple mais est aussi dépendante de la présence de suies au point d'insertion qui en se déposant à la surface du thermocouple viennent perturber la valeur de température mesurée. La prise en compte de ces phénomènes et leur correction, indispensable pour retrouver la température de la flamme, sont discutées au cas par cas dans les sections suivantes.

#### 3.1.1. Caractérisation de l'évolution temporelle de la température mesurée

La mesure de température est réalisée en suivant l'évolution temporelle de la valeur transmise par le thermocouple en fonction du temps d'insertion dans la flamme. La Figure 3.1 montre l'évolution temporelle de la température  $T(t)$  du thermocouple le plus fin (diamètre du fil  $d = 0.20$  mm) à 15 mm, 40 mm, 70 mm, 90 mm et 100 mm HAB. Ces HABs ont été choisies pour illustrer ce travail car elles sont situées dans 3 zones spécifiques de la flamme (zone des gaz condensables, zone de nucléation et zone des suies matures) et présentent ainsi des comportements différents de l'évolution de la température liés à la présence des suies. En-dessous de 40 mm HAB qui correspond à une zone de la flamme située avant l'apparition des particules de suie (détectées par LII [167]), on observe une augmentation rapide de la température mesurée, correspondant au temps de réponse transitoire du thermocouple [153]. Ce temps de montée est estimé à moins de 2 s



et il est suivi d'un plateau stable lorsque l'équilibre thermique est atteint pour  $T(t \rightarrow \infty)$ . Au-dessus de 90 mm HAB, dans la zone d'oxydation des suies, nous n'avons constaté aucun dépôt des particules de suies matures sur les thermocouples. L'évolution temporelle de la température est ainsi caractérisée par un comportement similaire à celui observé dans la zone non-suivée de la flamme.

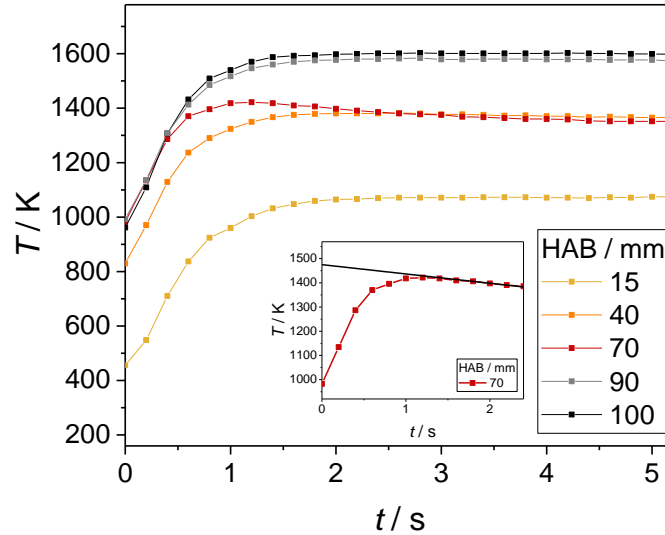


Figure 3.1 :  $T(t)$  enregistré par le thermocouple de type S de 0.20 mm de diamètre de fil à 15 mm, 40 mm, 70 mm, 90 mm et 100 mm HAB.

### 3.1.2. Correction de la température liée au dépôt des suies

Sur la Figure 3.1, on remarque qu'à 70 mm HAB,  $T(t)$  diminue rapidement et continuellement, contrairement à ce qui est observé à basses et à hautes HAB. Cette hauteur de 70 mm est caractéristique d'une zone de la flamme (située entre 55 mm et 80 mm HAB) où les suies et les hydrocarbures de masse élevée coexistent [167] et sont suffisamment réactifs pour se déposer rapidement sur le thermocouple et engendrer une sous-estimation supplémentaire aux pertes radiatives de la température mesurée. Une méthode expérimentale, reprise dans cette thèse, visant à caractériser cette sous-estimation de la température liée au dépôt de suies, a été proposée dans la littérature par McEnally et al. [153]. Cette méthode permet la détermination de la température non impactée par le dépôt de suies au moyen d'une extrapolation linéaire au temps  $t_0$  des mesures de température obtenues en fonction du temps d'insertion du thermocouple. Précisons que cette méthode a été validée par ses auteurs pour des flammes présentant des fractions volumiques de suies inférieures à 50 ppm [153], ce qui est largement le cas ici, comme nous le verrons dans la section dédiée à l'étude LII de ce chapitre. Une illustration de la mise en œuvre de la méthode proposée par McEnally et al. dans notre flamme est reportée dans l'encart de la Figure 3.1 pour le cas à 70 mm HAB. Ainsi, suivant cette procédure, on détermine pour cette hauteur une température de 1476 K corrigée du

dépôt de suies, supérieure d'environ 50 K donc à la température donnée par le thermocouple au pic du profil temporel.

Cette procédure a été ainsi utilisée pour déterminer les températures corrigées du dépôt des suies sur les thermocouples entre 55 mm et 80 mm HAB. Il est à noter que McEnally et al. montrent également que les erreurs sur les mesures de température dues au dépôt de suies dépendent de la fraction volumique des suies et que ces erreurs semblent être corrélées au degré de maturité des suies. Une explication de ce phénomène pourrait être liée, d'après les travaux de De Falco et al. [154], à la corrélation existante entre la dépendance des propriétés d'émissivité du dépôt des suies sur la jonction du thermocouple au degré de maturité des suies déposées. Ce constat est également le nôtre, puisque comme on peut le voir sur la Figure 3.1, les suies matures et oxydées présentes au-dessus de 80 mm HAB n'impactent plus la température mesurée, ce qui a été confirmée par l'examen des thermocouples dans cette zone où nous n'avons constaté aucun dépôt de suies à leur surface après insertion. Ces mesures permettent donc indirectement de définir une zone dans la flamme (50-80 mm) caractéristiques de particules aux propriétés physico-chimiques différentes des suies matures.

### 3.1.3. Correction des pertes radiatives par la méthode d'extrapolation

La correction des pertes radiatives des mesures de températures par thermocouples au moyen de la méthode d'extrapolation est basée sur le principe que les pertes radiatives dépendent de la surface émettrice des thermocouples. Ainsi plus le thermocouple est fin, plus les pertes radiatives sont faibles. Comme cela a été présentée dans le chapitre 2, en utilisant des thermocouples de différents diamètres  $d$ , il est donc possible de déterminer les températures de flamme corrigées des pertes radiatives grâce à la méthode d'extrapolation des mesures à  $d = 0$ ,  $T_0 = T(d \rightarrow 0)$  où  $T$  est mesurée à la même position avec les différents thermocouples. Afin de définir une courbe de calibration de la température corrigée en fonction de la température lue, nous avons ainsi appliqué cette méthode à différentes HABs pour lesquelles le dépôt de suies sur les thermocouples est vérifié comme étant négligeable. L'absence de dépôt de suies est vérifiée par l'atteinte rapide d'une valeur seuil de température stable comme illustré précédemment sur la Figure 3.1. Les données obtenues pour différents diamètres de fil à différentes HABs dans la flamme sont reportées sur la Figure 3.2. A partir de ces données, on peut alors déterminer par extrapolation linéaire à  $d=0$ , la valeur de la température corrigée des pertes radiatives  $T_0$  pour chacune de ces hauteurs.

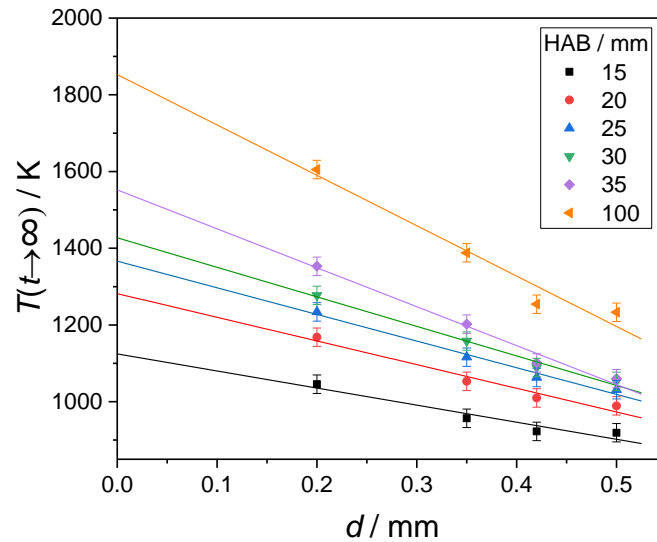


Figure 3.2 :  $T(t \rightarrow \infty, d)$  enregistrée pour chacun des 4 thermocouples à 15 mm, 20 mm, 25 mm, 30 mm et 35 mm HAB et ajustement linéaire avec extrapolation pour obtenir la température à diamètre de fil nul  $T_0 = T(t \rightarrow \infty, d \rightarrow 0)$ . L'erreur est estimée en se basant sur la reproductibilité des mesures de température par les thermocouples.

Il est à noter que cette méthode est parfois utilisée dans la littérature en considérant le diamètre des perles des thermocouples pour corriger les pertes radiatives plutôt que le diamètre de fils. Nous avons également testé cette possibilité mais elle s'est avérée beaucoup moins cohérente qu'avec les diamètres des fils. Pour expliquer cette divergence, nous n'avons trouvé que très peu d'arguments dans la littérature. La seule explication cohérente proposée est que les corrections par le diamètre des perles seraient valables pour des perles approximativement sphériques et beaucoup plus grandes que le diamètre du fil du thermocouple [168]. Dans notre cas, la taille de la perle serait considérée comme petite par rapport au diamètre du fil. Ainsi d'après les auteurs de ces travaux, les fils des thermocouples seraient dans ce cas rapidement chauffés et la présence de la perle n'induirait qu'une perturbation mineure sur la mesure de la température à la jonction [168]. Bien que difficilement vérifiable, cette explication semble être valide dans notre cas, les corrections effectuées et températures déterminées en considérant le diamètre des fils montrant un excellent accord avec les températures obtenues par LIF et par modélisation discutées par la suite.

Il est à noter que certains travaux publiés dans la littérature font également état de l'utilisation de fonctions polynomiales [157] [158] [159] pour l'utilisation de la méthode par extrapolation. Cependant, l'utilisation de telles fonctions est souvent liée à de long temps d'acquisition pour atteindre une température stable et des données expérimentales présentant une dispersion de points relativement importante. Dans notre cas, comme on peut le voir sur la Figure 3.2, l'extrapolation linéaire des points de mesure pour la détermination de la température, également utilisée dans la littérature [150] [151], apparaît évidente et nous permet d'obtenir des résultats en excellente cohérence avec

d'autres méthodes de détermination de température. Aussi, sur la base de cet accord expérimental reposant sur une comparaison avec 3 méthodes différentes détaillée dans les points suivants, il nous semble justifier de valider l'utilisation de ce protocole pour la détermination des températures dans notre flamme.

### 3.1.4. Validation de la méthode d'extrapolation pour la mesure de températures dans les flammes

A partir des valeurs des températures brutes  $T(t \rightarrow \infty)$  reportées sur la Figure 3.2 en fonction du diamètre des thermocouples, il est possible d'en déduire les courbes de calibration pour chacun des 4 thermocouples permettant de déduire les températures de flamme  $T_0$ , corrigées des pertes radiatives. Ces courbes d'étalonnage sont reportées sur la Figure 3.3. Cette figure indique ainsi une corrélation linéaire entre les températures mesurées et corrigées des pertes radiatives ( $R^2 > 0.97$ ) sur toute la gamme de températures de notre flamme (1100 à 1800 K). On observe également que plus le thermocouple est large, plus les pertes radiatives sont importantes et la température brute mesurée est basse. Par ailleurs, on note également que les pertes radiatives augmentent avec la température de la flamme, ce qui conduit à des sous-estimations très importantes, de l'ordre de 200 K, pour des températures de flamme de 1600 K. Il est à noter que ces valeurs de correction sont en bon accord avec des déterminations précédentes de température s'appuyant sur des modèles physiques pour l'estimation des pertes radiatives de thermocouples [151] [152].

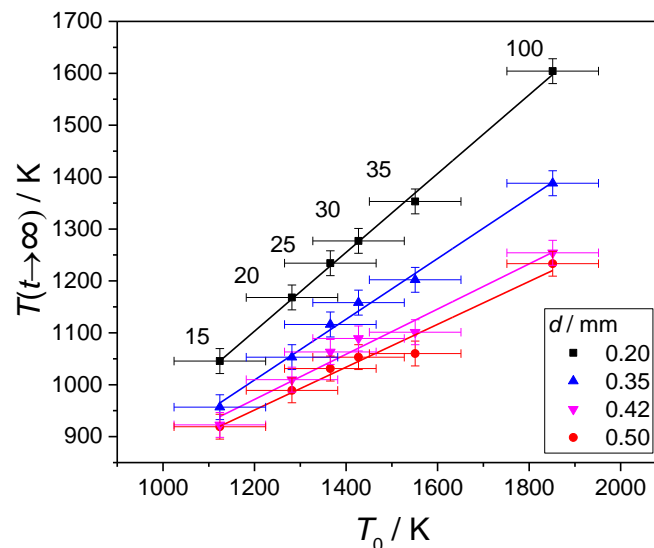


Figure 3.3 : ajustement linéaire (étalonnage) de la température mesurée  $T(t \rightarrow \infty)$  par rapport à la température corrigée  $T_0$  dans les régions de flamme caractérisées par l'absence du dépôt des suies sur les thermocouples (15 mm, 20 mm, 25 mm, 30 mm, 35 mm et 100 mm HAB). L'erreur sur  $T(t \rightarrow \infty)$  est estimée en se basant sur la reproductibilité des mesures de température par les thermocouples. L'erreur sur  $T_0$  est estimée en se basant sur l'erreur de l'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire utilisé pour le calcul de  $T_0$ .

Pour déterminer le profil de température final de la flamme et valider la méthode par extrapolation, nous avons choisi d'utiliser le thermocouple le plus fin (diamètre du fil  $d = 0.20$  mm) pour réaliser la mesure du profil brut de température le long de l'axe vertical de la flamme. Le choix de ce thermocouple a été fait afin de limiter les pertes radiatives et la perturbation de la flamme liée à son insertion et maximiser la résolution spatiale des mesures. Les températures brutes (carrés vides) présentées dans la Figure 3.4 correspondent aux valeurs  $T(t \rightarrow \infty)$  mesurées avec ce thermocouple en fonction de la hauteur à l'exception des points situés dans la zone 55-80 mm HAB, pour laquelle cette mesure n'a pas été possible du fait du dépôt de suies sur les thermocouples. Dans ce cas, nous avons reporté les valeurs mesurées aux pics des profils temporels de température ( $T_{\max}$  atteintes à  $t = 1$  s environ).

En outre, nous avons utilisé dans la région 55-80 mm HAB la méthode de correction proposée par McEnally (correction des pertes supplémentaires liées au dépôt de suies sur le thermocouple), comme expliqué précédemment. L'impact de cette correction est spécifié par les carrés orange sur la Figure 3.4.

A partir de ces données et de la courbe de calibration précédemment obtenue pour la correction des pertes radiatives de ce thermocouple, nous avons déterminé le profil de température corrigé à la fois des pertes radiatives  $T_0$  et du dépôt de suies dont les valeurs correspondent aux points représentés par les carrés noirs sur la Figure 3.4.

Ces données sont comparées aux profils de température obtenus par thermométrie OH et NO LIF ainsi qu'au profil calculé par simulation numérique [162] [163] [164] [165] [166]. Les incertitudes de ces mesures sont estimées de l'ordre de  $\pm 50$  K pour les mesures de température utilisant le thermocouple le plus fin sur la gamme de température de 1100 à 1800 K. Ces incertitudes ont été calculées en utilisant l'erreur sur la pente de la droite d'étalonnage du thermocouple qui permet de déduire la température de flamme corrigée des pertes radiatives pour toutes les HABs. Comme on peut le voir sur ce graphe, ces différentes mesures font apparaître un ensemble de données très cohérentes entre-elles, caractérisé par un excellent accord tout le long de la hauteur du profil. Ces éléments nous permettent donc de valider l'utilisation de la méthode par extrapolation pour la détermination de profils de température corrigés des pertes radiatives dans des flammes.

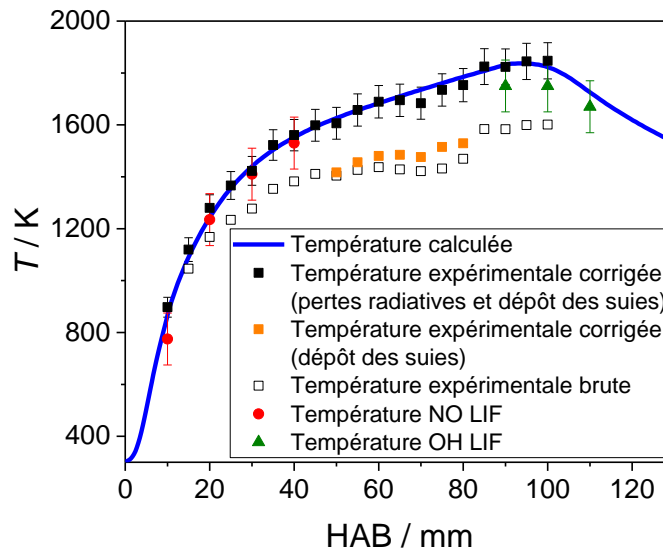


Figure 3.4 : profils de température déterminés dans la flamme de diffusion de méthane le long de l'axe central vertical en utilisant la méthodologie des thermocouples et comparés avec le profil calculé et la thermométrie OH et NO LIF.

Quelques remarques peuvent être ajoutées à ces résultats. Sur la Figure 3.4, on observe que l'impact des pertes radiatives est clairement l'élément de perturbation dominant des mesures de température, même dans la région des suies. Ces pertes peuvent ainsi conduire à une sous-estimation de la température de plusieurs centaines de Kelvin et on note que l'écart entre température mesurée et température réelle augmente progressivement avec la température, conformément à la théorie des pertes radiatives [169]. La méthode de correction des pertes liées au dépôt de suies de McEnally permet une amélioration sensible de l'accord du profil de températures mesuré avec le profil obtenu par calcul, caractérisé par une sous-estimation des mesures de l'ordre de 10-50 K entre la température brute et la température corrigée dans la zone spécifique des suies naissantes (zone de nucléation).

Afin de tester les limites de cette méthode, nous l'avons également mise en œuvre pour déterminer l'évolution de profils radiaux de température à 2 HABs sélectionnées dans la région suitée de la flamme, profils caractérisés par des gradients de température élevés. Les résultats de ces mesures (températures corrigées des pertes radiatives et du dépôt de suies) et les profils de température correspondant calculés par simulation numérique sont présentés sur la Figure 3.5. On peut voir sur cette figure que les valeurs des températures maximales de ces profils (expérimentales et calculées) présentent là aussi un très bon accord. En outre, les allures des profils expérimentaux et modélisés sont également très concordantes, indiquant une résolution spatiale de notre méthode adéquate pour la détermination de profils de température de flammes caractérisés par des gradients élevés (de l'ordre de 500 K/mm dans le cas présent). Il est à noter que nos mesures expérimentales mettent en évidence une légère incurvation du profil de température située dans la zone 0-2 mm à 70 mm HAB. Cette information suggère ainsi une résolution

spatiale expérimentale plus fine que celle utilisée pour le maillage de la simulation. On observe enfin un léger décalage entre les profils calculés et expérimentaux plus marqué sur les bords extérieurs du brûleur. Ce léger décalage peut être imputé aux conditions limites imposées par le modèle au bord de la flamme, notamment les possibilités d'échange de chaleur entre l'extrémité du brûleur et la flamme elle-même non-prises en compte par le modèle.

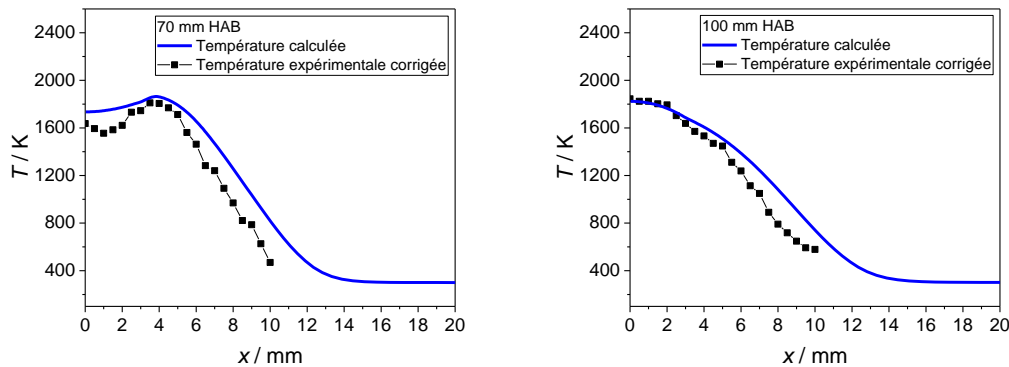


Figure 3.5 : profils radiaux de température déterminés dans la région de suies de la flamme pour 2 HAB différents en utilisant la méthodologie du thermocouple et comparés aux profils calculés.

Ceci étant, toutes ces mesures et ces comparaisons démontrent la capacité du protocole de mesure par thermocouple ici mis en œuvre pour accéder facilement à des températures dans des flammes. Le travail présenté montre que l'impact des pertes radiatives apparait bien corrigé par la méthode par extrapolation qui permet une détermination rapide et précise du profil de température tout au long de la hauteur de la flamme, y compris dans la zone en présence de suies.

## 3.2. Détermination du profil de fraction volumique de suies

### 3.2.1. Détection des suies dans la flamme

Une fois la mesure du profil de température effectuée, il est possible, comme nous allons le détailler dans cette partie, de mettre à profit ces mesures pour déterminer quantitativement le profil de fraction volumique de suies dans notre flamme. Pour ce faire, nous avons mis en place le dispositif de LII 1D spectral présenté dans le chapitre 2.

Pour ce faire, une première détermination du profil des intensités relatives LII en fonction de la hauteur dans la flamme est réalisée à partir des mesures LII 1D spectrale obtenues avec une excitation à  $\lambda = 1064$  nm. On peut voir sur la Figure 3.6 une cartographie en 2 dimensions du signal LII caractérisant la présence des suies reconstruite à partir de ces mesures 1D spectrale et corrigée de l'émission propre de la flamme. Cette image permet ainsi la localisation des particules de suie dans la flamme.

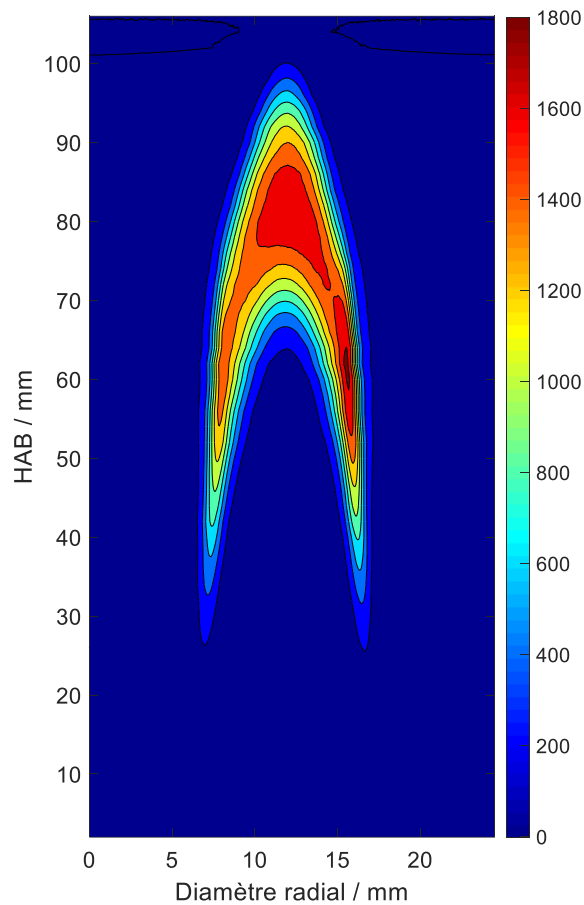


Figure 3.6 : cartographie 2D du signal LII en intensité relative obtenue dans la flamme en fonction de la hauteur (longueur d'onde d'excitation :  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )

Cette image a été obtenue selon la procédure présentée dans le chapitre 2, en « binant », c'est-à-dire en sommant l'intensité du signal LII sur toute la gamme spectrale de 400 nm à 900 nm pour chacune des HABs étudiées. Cette représentation permet ainsi de mettre en évidence que notre flamme présente une structure bien symétrique et que les particules de suie formées sont majoritairement localisées sur les bords de la flamme, visibles à partir de 30 mm HAB environ.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes essentiellement attachés à caractériser l'évolution de la formation des suies le long de l'axe centrale verticale de la flamme. Afin de permettre la détermination de la zone d'apparition des particules de suie le long de cet axe, nous avons reporté l'évolution du profil LII correspondant (intégré sur 2 mm radialement) sur la Figure 3.7. On met ainsi en évidence que les particules de suie commencent à apparaître autour de 50 mm HAB. Leur signal augmente fortement à partir de 60 mm et atteint un maximum aux alentours de 80 mm HAB. Ensuite, après 100 mm HAB, le signal disparaît indiquant que les particules de suie formées sont complètement oxydées au-delà de cette hauteur. Ces résultats permettent ainsi de définir la zone de nucléation (ou zone d'apparition) des premières particules de suie dans la flamme, dont



la connaissance sera nécessaire pour la suite des analyses de ce travail de thèse, visant à caractériser les espèces moléculaires et processus physicochimiques impliquées dans ce processus.

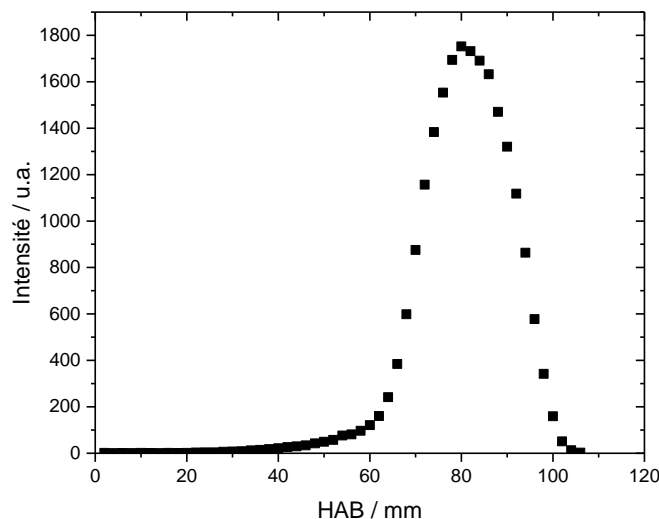


Figure 3.7 : profil LII déterminé le long de l'axe central de la flamme (longueur d'onde d'excitation :  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )

### 3.2.2. Détermination de l'évolution de la fonction d'absorption des suies $E(m)$

Ce paramètre, qui présente une variabilité spectrale en absorption et en émission des particules de suie et une dépendance au degré de maturité des particules de suie (composition chimique, rapport hydrogène/carbone issu de l'analyse élémentaire, taille, morphologie spécifique...), reste une donnée difficile à déterminer expérimentalement. Si bien qu'il est souvent considéré comme constant dans la littérature, associé à une valeur moyenne généralement autour de 0.3, notamment dans le cadre d'études de systèmes complexes (flammes turbulentes, turbines aéronautiques...) [170] [171] [172].

Cependant la détermination de cette valeur dans les flammes est intéressante à double titre, car elle permet d'une part la mesure précise des fractions volumiques de particules de suie formées dans la flamme et d'autre part, nous renvoie une information quant au degré de maturité de ces particules, permettant ainsi une meilleure caractérisation des différentes zones de formation des suies dans la flamme.

Concernant l'évolution de  $E(m)$  avec la longueur d'onde, on trouve de nombreuses études dans la littérature relatant des mesures de  $E(m)$  réalisées dans différents types de flammes au moyen de diverses techniques d'analyses telle que l'extinction [173] [174] [170] [175] [176]. Ces travaux ont mené à la proposition de plusieurs formules empiriques pour caractériser l'évolution de  $E(m)$  en fonction de la longueur d'onde. Chang et Charalampopoulos ont ainsi proposé une fonction polynomiale de la fonction d'absorption basée sur des mesures d'extinction laser dans une flamme de prémélange de propane-oxygène et valable pour une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 400

et 3000 nm [173]. Snelling et al. ont proposé une courbe de tendance linéaire de  $E(m)$  en fonction de la longueur d'onde [170], en se basant sur les données expérimentales de Krishnan et al. obtenues par couplage des techniques d'absorption et de diffusion dans des flammes turbulentes d'acétylène, de propylène, d'éthylène et de propane à pression atmosphérique [175]. On peut citer également les travaux de Yon et al. qui ont déterminé dans une flamme turbulente de Diesel une évolution de  $E(m)$  en fonction de la longueur d'onde de la manière suivante [176] :

$$E(m, \lambda) = 0.284 + 0.272 \ln(\lambda)^2 + 0.057 \frac{\ln(\lambda)}{\lambda} \quad (3.1)$$

avec  $\lambda$  (longueur d'onde d'absorption en  $\mu\text{m}$ ). Cette détermination a été réalisée sur la base de l'interprétation des spectres d'extinction des particules de suie, en tenant compte de la taille des suies, de la morphologie fractale et de la comparaison des signaux LII obtenus à 2 longueurs d'onde d'excitation différentes. Cette étude révèle que la fonction  $E(m)$  atteint un maximum pour  $\lambda = 250$  nm et tend vers un comportement de plateau proche de  $E(m) = 0.3$  pour des longueurs d'onde plus élevées ( $600 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$ ).

De même, il a été montré que  $E(m)$  varie avec le degré de maturité des suies [177] [178] [179] [180]. Migliorini et al. ont effectué des mesures d'atténuation spectrale LOSA dans des flammes de prémélange et de diffusion éthylène/air et des mesures de microscopie électronique à transmission pour qualifier le vieillissement des suies et établir leur morphologie afin de corriger les coefficients d'extinction de la lumière pour la contribution de la diffusion. La fonction d'absorption mesurée  $E(m)$  a montré une très forte dépendance spectrale qui varie également avec la hauteur au-dessus du brûleur pour les 2 flammes [177]. Yon et al. ont utilisé la technique de la LII à 2 couleurs qui utilise la dépendance de la fluence des mesures LII à 2 longueurs d'onde laser, 532 et 1064 nm, pour déduire une valeur relative de la fonction d'absorption, entraînant une variation de  $E(m)$  avec la maturité des suies [179]. Des travaux récents réalisés en combinant des mesures d'atténuation et d'émission à 4 longueurs d'onde (500, 532, 660 et 810 nm) dans une flamme laminaire de diffusion d'éthylène axisymétrique ont ainsi permis l'obtention d'une cartographie des valeurs de  $E(m)$  dans cette flamme [143]. Comme le montre la Figure 3.8, ces valeurs augmentent de 0.20 à 0.40 au centre de la flamme à la longueur d'onde d'émission  $\lambda = 810$  nm, la valeur la plus élevée de  $E(m)$  correspondante aux suies matures. Il a été également montré que les valeurs faibles de  $E(m)$  étaient caractéristiques de suies riches en matières organiques alors que les valeurs de  $E(m)$  élevées étaient représentatives des suies plus graphitiques (suies matures) [180].

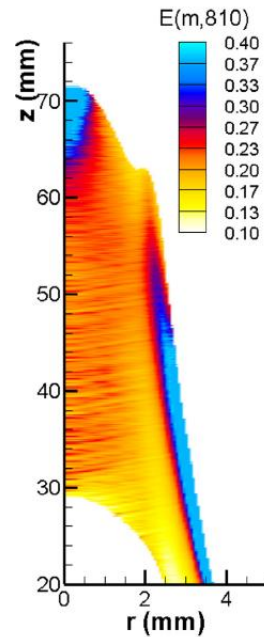


Figure 3.8 : distributions des valeurs absolues de  $E(m)$  à  $\lambda = 810$  nm [143].

Concernant la flamme étudiée dans le cadre de cette thèse, il est à noter qu'une détermination de l'évolution relative de  $E(m)$  le long de l'axe central vertical de la flamme avait fait l'objet d'un travail spécifique présenté dans une thèse précédente. Pour ce faire, son auteur avait utilisé la pyrométrie à 2 couleurs pour 2 couples de longueurs d'onde d'émission dans le visible (550 nm et 650 nm) et dans l'infrarouge (690 et 790 nm) afin de déterminer la température des particules chauffées dans ces 2 domaines spectraux. Une différence de  $\pm 90$  K avait été atteinte en ajustant l'évolution de  $E(m)$  avec la longueur d'onde afin d'avoir pratiquement la même température pour les 2 couples de longueurs d'onde. Ce travail a ainsi permis d'aboutir à la détermination d'évolutions relatives de  $E(m)$  pour chaque hauteur le long de l'axe central de la flamme (Figure 3.9) [181] et à la proposition d'une fonction générale applicable pour chacune des HABs de la forme  $E(m, \lambda) = 1.143 - 0.00214 \lambda + 1.362 \cdot 10^{-6} \lambda^2$  ( $\lambda$  en nm) pour 80 mm HAB, en bon accord avec les travaux de Yon et al. [176].

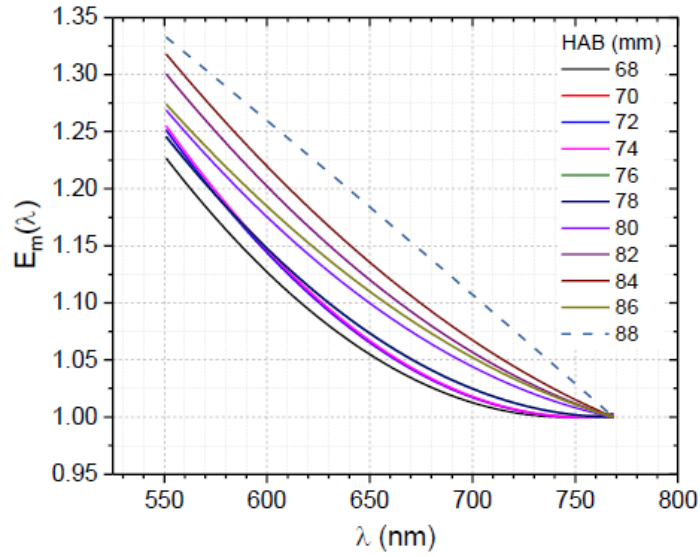


Figure 3.9 : fonctions relatives de  $E(m)$  déduites des profils spectraux LII sur l'axe centrale de la flamme de diffusion laminaire  $CH_4$  [181].

Dans le cadre de mon travail de thèse, nous avons mis en place une méthode visant à caractériser de manière absolue les valeurs de  $E(m)$  le long de l'axe central en fonction de la hauteur de la flamme afin de pouvoir mettre à profit ces données pour l'exploitation quantitative des mesures obtenues par LII.

Pour ce faire, une première étape a consisté en la détermination des températures des particules de suie chauffées par le laser le long de l'axe vertical de la flamme. Cette information est en effet indispensable pour la détermination de la fonction  $E(m)$  par un modèle reposant sur une équation qui nécessite la connaissance de la température pour le calcul de  $E(m)$ . La température moyenne des particules de suie peut être déduite à partir du signal LII obtenu pour une gamme spectrale d'émission définie grâce à l'équation (2.41) :

$$\ln\left(\frac{S_{LII}(\lambda_{em}, T_p(t_0)) \lambda_{em}^6}{E(m)}\right) = -\frac{hc}{k_b T_p(\Delta t_0) \lambda_{em}} + \ln(48 \pi h c^2 f_v) \quad (3.2)$$

avec  $\Delta t_0$  la durée de mesure du signal LII définie par la largeur d'ouverture de porte de la caméra (GW). La température est alors déduite à partir de la pente de la droite de l'équation (3.2).

La mesure des températures le long de l'axe vertical de la flamme a ainsi été réalisée suivant cette méthode dans une gamme de longueurs d'onde d'émission comprise entre 580 nm et 650 nm. Nous avons sélectionné ce domaine spectral du fait de la très faible variabilité de  $E(m)$  avec la longueur d'onde dans cette gamme spectrale, pouvant être considérée comme nulle pour un degré de maturité donné, comme le montrent plusieurs études publiées dans la littérature [173] [174] [170] [175] [176]. Ainsi la variation de

$E(m)$  avec la hauteur reflète essentiellement l'évolution du degré de maturité des particules de suie formées le long de la hauteur de la flamme.

Les spectres acquis ont été systématiquement corrigés de l'émission propre de la flamme et de la fonction de transmission du système de collection selon la procédure détaillée dans le chapitre précédent.

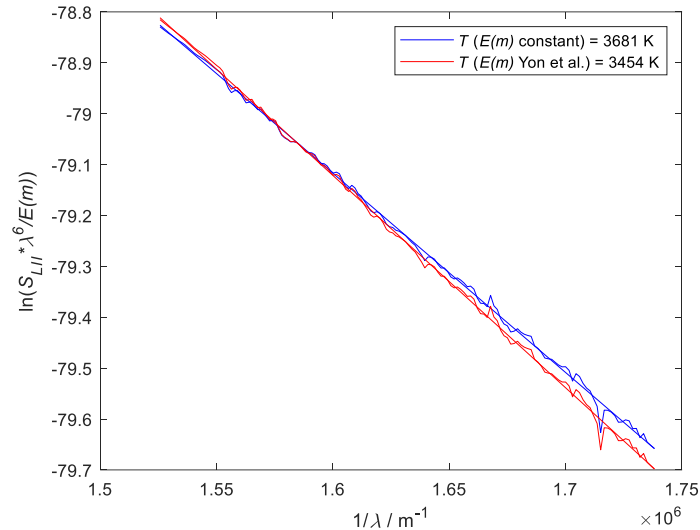


Figure 3.10 : calcul de la température moyenne de suies à partir de la pente du signal LII pour une gamme spectrale entre 580 nm et 650 nm à 72 mm HAB.

Un exemple de détermination de température des suies obtenue à partir du signal LII et de la droite tracée suivant l'équation (3.2) (pour  $E(m) = 0.3$ ) est présenté sur la Figure 3.10. La linéarité du signal observée en fonction de  $1/\lambda$  confirme bien l'émission d'un spectre de LII émis par les suies. La température des suies chauffées par le laser déduite de la pente de la droite obtenue dans ce cas est de l'ordre de 3600 K à 72 mm HAB. Afin d'estimer l'incertitude de mesure de cette température, nous avons également tracé l'évolution du logarithme du signal LII en considérant la fonction polynomiale de  $E(m)$  présentée plus haut proposée par Yon et al. [176]. Dans ce cas, une faible variation de  $E(m)$  d'environ 6 % sur cette plage de longueur d'onde est observée, induisant une différence de la température déterminée par ces 2 méthodes d'environ 200 K. On peut aussi noter que la température est mesurée durant le délai d'ouverture de la porte de la caméra de 50 ns, ce qui implique que la température des suies évolue durant ce délai. Cette évolution est cependant très difficile à estimer et la température mesurée par cette méthode forcément entachée d'une petite erreur supplémentaire. Ceci étant, au regard du faible impact de la prise en compte ou non de la variation de  $E(m)$  sur la température mesurée, nous avons fait le choix de la première option ( $E(m)$  constant = 0.3 sur la gamme de longueur d'onde considérée) pour déterminer la température des suies aux différentes hauteurs dans la flamme, de 60 mm à 100 mm HAB, où les signaux LII présentent un bon rapport signal sur bruit. On remarque sur la Figure 3.11 que la valeur de la température des suies atteinte en utilisant une même valeur de fluence laser augmente de 3400 K à

4000 K avec la HAB. Cela montre que les propriétés optiques des particules de suie varient avec leur degré de maturité (maturation et oxydation).

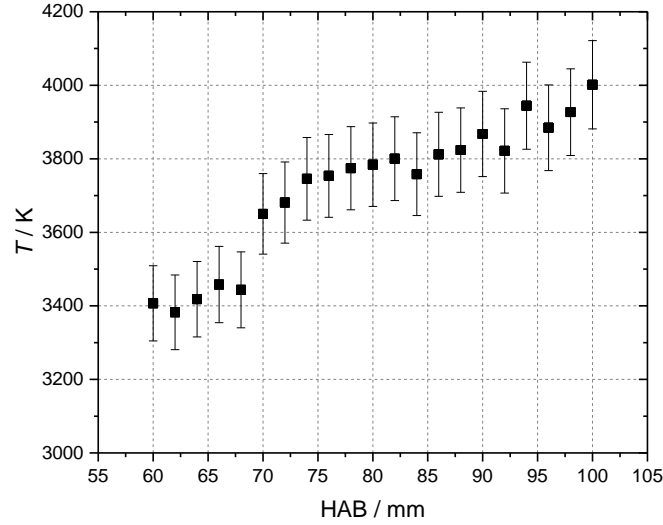


Figure 3.11 : température LII obtenue en fonction de l'axe centrale de la flamme à partir de l'ajustement linéaire du signal LII émis entre 580 nm et 650 nm.

Après l'obtention du profil de température LII des particules de suie, nous avons utilisé une approche expérimentale reposant sur l'hypothèse du « modèle LII à faible fluence » pour la détermination des valeurs de  $E(m)$  le long de la hauteur de la flamme. Ce modèle repose sur le fait que dans le régime de faible fluence laser où la température maximale des particules induit une sublimation négligeable des suies, l'énergie laser absorbée par une particule est presque entièrement utilisée pour augmenter la température de la particule. Par ailleurs, la puissance dissipée par conduction  $\dot{Q}_{cond}$  est dans ce cas assez faible et peut être négligée par rapport à la puissance absorbée de l'énergie laser par les particules  $\dot{Q}_{abs}$  durant l'impulsion laser. Par conséquent, l'équation de l'énergie interne de la particule prend une forme très simple et établit une relation entre les propriétés thermo-optiques de la particule de suie, les caractéristiques du laser et la température maximale de la particule de suie. Cette relation a été introduite pour la première fois par Snelling et al. [170] pour la détermination de  $E(m)$  des suies et plus récemment adoptée par Michelsen et al. [182], López-Yglesias et al. [183], Johansson et al. [184] et Betrancourt et al. [185]. Dans ce cas, on peut déduire des équations (2.24) et (2.25) :

$$\frac{1}{6} \pi d_p^3(t) \rho_p C_{p_p} \frac{dT_p(t)}{dt} \approx \sigma_{abs} F = \pi^2 \frac{E(m)}{\lambda} d_p^3(t) F \quad (3.3)$$

avec  $d_p(t)$  le diamètre de la particule (en m),  $F$  la fluence du laser (en  $J.m^{-2}$ ) et  $\lambda$  la longueur d'onde du laser (en m). L'intégration de l'équation (3.3) sur l'impulsion laser de 0 à  $t = t_p$  où la température des suies atteint son maximum, donne :

$$\Delta T = T_p(t_p) - T_g \approx 6 \pi \frac{F}{\lambda} \frac{E(m)}{\rho_p C_{p,p}} \quad (3.4)$$

où  $T_g$  est la température de la flamme à une HAB donnée, assimilée à la température initiale des particules de suie considérée en équilibre thermique avec le milieu ambiant. La chaleur spécifique de la particule  $C_{p,p}$  est supposée indépendante de la température en LII à faible fluence et n'augmentant que légèrement de 3.1 % entre 2400 K et 3500 K dans ce régime (de faible fluence) [186] [170], caractérisée par une valeur d'environ 2300 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> correspondant au graphite [187]. Il est parfois considéré dans la littérature que le produit  $\rho_p C_{p,p}$  reste aussi constant durant l'augmentation de la température des particules [183] [184]. Dans l'équation (3.4),  $\frac{E(m)}{\rho_p C_{p,p}}$  représente les propriétés thermo-optiques des particules de suie et le rapport  $\frac{F}{\lambda}$  représente les caractéristiques du laser. La température maximale atteinte par les particules de suie à partir de la température de la flamme sous l'irradiation de l'impulsion laser à faible fluence est ainsi directement proportionnelle à ces rapports et plus précisément à  $E(m)$ . Il est à noter que les propriétés thermiques des particules de suie tant naissantes que matures sont sujettes à de grandes incertitudes dans la littérature [188] comme le montrent plusieurs études récentes dédiées à la détermination de la masse volumique des particules de suie naissantes [189] [190] [183] [191]. Totton et al. recommandent par exemple une valeur très faible de 1.12 g.cm<sup>-3</sup> pour cette dernière grandeur alors que Zhao et al. et Camacho et al. envisagent des valeurs plus élevées proche de 1.5 g.cm<sup>-3</sup> pour la masse volumique des suies naissantes. Par ailleurs, il est également parfois considéré dans les modèles de formation de suies que la masse volumique des premières particules de suie est nécessairement proche de celle des espèces HAPs envisagées comme précurseurs des suies autour de 1.3 g.cm<sup>-3</sup> (1.27 g.cm<sup>-3</sup> pour le pyrène et 1.35 g.cm<sup>-3</sup> pour le benzopyrène) [192]. C'est aussi l'hypothèse que nous avons retenue pour la suite de ce travail concernant les particules de suie naissantes. Pour tenir compte de l'effet de la maturité des particules de suie sur leur masse volumique, Lopez-Yglesias et al. ont proposé un modèle dans lequel la masse volumique des suies varie linéairement avec la maturité et le recuit entre 1.63 g.cm<sup>-3</sup> pour les jeunes suies et 2.28 g.cm<sup>-3</sup> pour les suies matures proches du graphite [183]. Ainsi, sur la base de cette étude, une variation linéaire de la masse volumique des suies entre ces 2 valeurs (1.63 et 2.28 g.cm<sup>-3</sup>) a été utilisée dans ce travail pour la détermination de l'évolution des valeurs de  $E(m)$  le long de l'axe vertical de la flamme.

La Figure 3.12 représente les variations de  $E(m)$  en fonction de l'axe central de la flamme obtenues en utilisant cette approche, en considérant l'équation (3.4) et les couples de températures  $T_p$  et  $T_g$  déterminés précédemment et respectivement par LII et thermocouple. Ces résultats montrent une évolution croissante de la valeur de  $E(m)$  des particules de suie avec la hauteur dans la flamme. Cette évolution de  $E(m)$ , caractéristique

de l'évolution de la composition chimique et de la maturité des particules, présente ainsi des variations comprises entre 0.19 et 0.35, qui sont des valeurs conformes aux valeurs rapportées dans la littérature [143] [178] [171]. Nous avons par ailleurs reporté l'incertitude de mesure de notre méthode sur les valeurs de  $E(m)$ , qui prend en compte principalement l'erreur sur la température LII des particules de suie (déterminée en considérant une valeur de  $E(m)$  constante). Il est à noter que nous n'avons pas considéré ici les incertitudes sur la masse volumique des suies et sur leur chaleur spécifique difficiles à estimer par ailleurs.

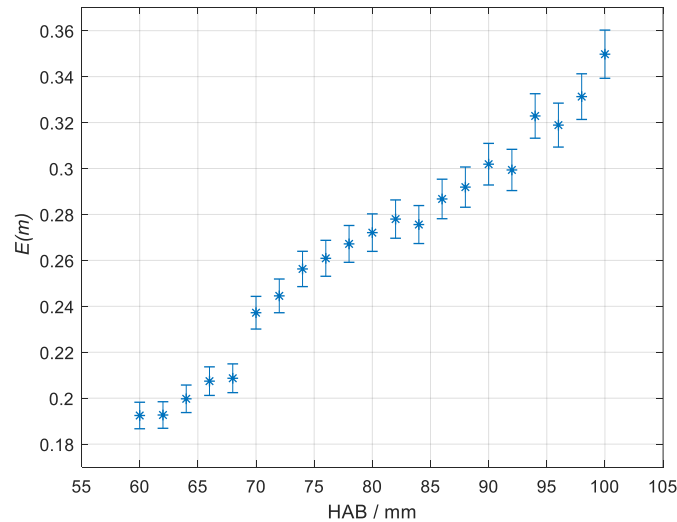


Figure 3.12 : variations de la fonction d'absorption des particules de suie  $E(m)$  en fonction de l'axe central de la flamme et donc de leur maturité, obtenues à partir du modèle LII à faible fluence pour la gamme spectrale 580-650 nm.

Les valeurs des températures LII (Figure 3.11) et de  $E(m)$  obtenues ci-dessus seront utilisées par la suite pour la détermination de la fraction volumique des particules de suie par LII.

### 3.2.3. Détermination du profil de fraction volumique de suies

Pour obtenir des données quantitatives au moyen de la technique LII, telle que la fraction volumique des suies, les signaux LII bruts doivent être corrigés en prenant en compte le calibrage du système complet de détection. Il existe différentes méthodes de calibrage des données LII qui impliquent principalement des techniques expérimentales complémentaires, comme l'extinction laser [193], l'échantillonnage gravimétrique [194], la microscopie électronique en transmission ou la spectroscopie à cavité optique (CDRS) [141] et les mesures SMPS [195]. Cependant, l'utilisation de ces techniques peut induire des incertitudes sur la mesure de la fraction volumique liés au dispositif de prélèvement intrusif (perturbation de la flamme et modification/perte des espèces prélevées) pour la gravimétrie et la microscopie électronique en transmission. Cette dernière méthode peut aussi par ailleurs induire une perturbation de l'échantillon sous le flux d'électrons



énergétiques. Concernant les méthodes optiques, l'utilisation de l'inversion d'Abel nécessaire à l'exploitation des mesures par extinction ou CRDS dans des flammes axisymétriques comme ici pour retrouver la valeur de  $f_v$  au centre de la flamme, reste complexe à mettre en œuvre et également propice à générer des incertitudes de mesures supplémentaires.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait le choix d'utiliser une méthode de calibrage direct de notre système de détection sur le domaine spectral de collection du signal LII [196] au moyen d'une source de lumière de luminance connue. Une fois la chaîne de détection calibrée, la fraction volumique des suies peut alors être déduite à partir de la mesure de l'intensité du signal LII corrigé du facteur de calibrage déterminée expérimentalement grâce à la sphère d'intégration décrite au chapitre 2.

La première étape pour la mise en œuvre de cette méthode consiste à mesurer un spectre de référence (par le spectromètre de la sphère) du rayonnement thermique issu de la sphère. Ce rayonnement thermique est de type corps noir à une température de couleur donnée des photons (fixée par la puissance électrique appliquée à la lampe de la sphère). Le rayonnement émis par l'orifice de la sphère (positionnée à la place du brûleur) est détecté par la caméra CCD qui produit un signal  $S_{sphère}$  (en coups) intégré sur un intervalle de longueur d'onde d'émission  $\Delta\lambda_{em}$  selon la relation suivante :

$$S_{sphère} = L^\circ \Delta\lambda_{em} S_{détecteur} \Omega \beta \quad (3.5)$$

Avec  $L^\circ$  la luminance mesurée par le spectromètre calibré de la sphère d'intégration à la longueur d'onde  $\lambda$  (en  $W.m^{-1}.m^{-2}.Sr^{-1}$ ),  $\Omega$  l'angle solide de collection des photons émis par la sphère vers la lentille (en Sr l'unité du stéradian),  $\beta$  l'efficacité de collection du système de détection (en  $coup.W^{-1}$ ) pour l'ensemble spectrographe/caméra CCD et  $S_{détecteur}$  la surface du détecteur (en  $m^2$ ).  $\Omega$  et  $\beta$  dépendent de la configuration expérimentale (lentilles, type de réseau utilisé et sa position, gain de la caméra) qui doit être la même pour la calibration et les mesures LII dans la flamme.

Etant donné que la caméra CCD est couplée au spectrographe, on enregistre des images 1D spectrale. Aussi, la surface du détecteur est définie comme suit :

$$S_{détecteur} = N_{pixel} S_{détectée\ par\ 1\ pixel} = N_{pixel} \frac{1}{\gamma} l_{pixel} \frac{1}{\gamma} h_{fente} \quad (3.6)$$

où  $\gamma$  est le grandissement des lentilles (0.5),  $l_{pixel}$  la largeur du pixel sur l'axe horizontal de la fente du spectrographe ou axe laser (23  $\mu m$ ),  $h_{fente}$  la hauteur de la fente du spectrographe (1 mm) sur l'axe verticale (ou axe de la flamme) et  $N_{pixel}$  le nombre de pixel à une longueur d'onde fixée sur le CCD de la caméra.

De même, le signal LII détecté par la caméra CCD émis à  $4\pi$  Sr par  $N_p$  particules de rayon  $r_p$ , à la température  $T_p$  dans un intervalle de longueur d'onde  $\Delta\lambda_{em}$  peut être exprimé à partir de l'équation (2.41) comme :

$$S_{LII} = 48 E(m) \frac{\pi^2 h c^2}{\lambda_{em}^6} \left[ e^{\frac{hc}{\lambda_{em} k_b T_p}} - 1 \right]^{-1} f_v \Delta\lambda_{em} V_m \frac{\Omega}{4\pi} \beta \quad (3.7)$$

La hauteur de la fente d'ouverture du spectrographe est plus importante que le diamètre du faisceau laser (1.05 mm) en considérant le grandissement des lentilles de 0.5. Aussi, le volume de mesure  $V_m$  imagé sur la caméra est défini par :

$$V_m = 2 l_{pixel} \frac{\pi \Phi_{laser}^2}{4} \quad (3.8)$$

Puisque la sphère est installée à la place du brûleur durant les mesures LII et le montage optique identique en tout point à celui utilisé pour les mesures LII, les valeurs de  $\Omega$  et  $\beta$  obtenues à partir de l'équation (3.5) peuvent être utilisées dans l'équation (3.7) et permettent ainsi la calibration du signal LII en fraction volumique  $f_v$  pour une température de chauffe  $T_p$  et un  $E(m)$  donné dans la flamme.

Ainsi, en appliquant cette méthode de calibrage directe à l'ensemble de nos signaux LII et en considérant les valeurs des températures de chauffe des suies par le laser ainsi que les variations de  $E(m)$ , un profil de fraction volumique des suies en fonction de l'axe centrale de la flamme peut être déterminé. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.13. Ces derniers montrent que la fraction volumique des suies dans la flamme démarre à 0.06 ppm à 60 mm HAB pour atteindre une valeur maximale proche de 0.3 ppm pour les suies matures à 80 mm HAB. On observe ensuite une diminution de la quantité de suies formées, jusqu'à une valeur de 0.02 ppm à 100 mm HAB dans la zone d'oxydation des suies. Les barres d'erreur indiquées sur la Figure 3.13 prennent en compte principalement les incertitudes sur les valeurs de la température et les variations de  $E(m)$  avec la longueur d'onde et sont estimées à environ 20 %. Il est à noter que ces valeurs quantitatives déterminés pour la première fois au laboratoire pour cette flamme de diffusion de méthane au moyen de cette méthode de calibration sont cohérents avec les valeurs rapportées dans la littérature pour des flammes similaires [90] [197]. Dans ces études, Tian et al. ont déployé des techniques d'extinction laser et d'incandescence induite par laser pour mesurer la fraction volumique des suies dans une série de flammes de diffusion de méthane diluées et non diluées à l'azote. Les données obtenues dans ces travaux mettent en évidence que ce type de flammes est peu suitées, caractérisées par des fractions volumiques de suie inférieures au ppm et allant jusqu'à 0.4 ppm maximum.

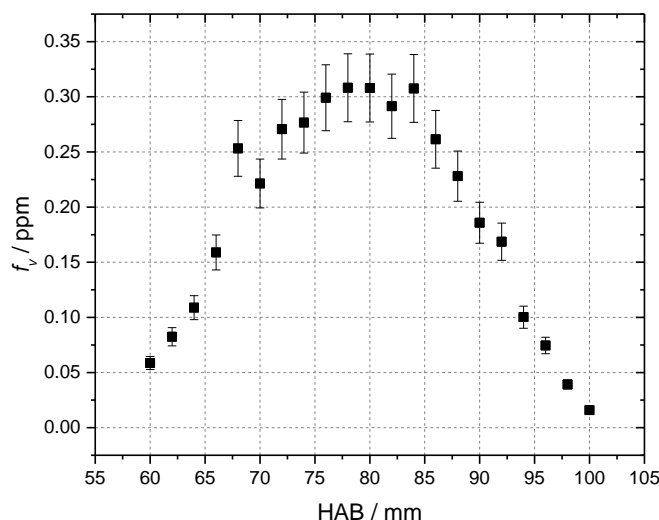


Figure 3.13 : profil de fraction volumique des particules de suie en fonction de l'axe central de la flamme pour la gamme spectrale 580-650 nm.

La méthode de calibrage directe présentée dans cette partie reposant sur l'utilisation d'une sphère d'intégration nous permet donc d'obtenir à partir des mesures LII des valeurs de fractions volumiques avec une bonne précision tout le long de hauteur de la flamme. Ceci étant, on pourrait très certainement améliorer la précision de ces mesures par l'amélioration des connaissances de certains paramètres comme la masse volumique des suies et leur chaleur spécifique ainsi que la dépendance de  $E(m)$  à la température, la maturité des suies et la longueur d'onde d'émission.

### 3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, des mesures de température par thermocouple ainsi que des analyses par incandescence induite par laser ont été effectuées dans notre flamme de diffusion laminaire de méthane, dans le but de déterminer précisément le profil de température et celui de la fraction volumique des suies le long de l'axe vertical de la flamme.

Concernant la détermination du profil de température, nous avons développé et mis en œuvre une méthodologie reposant sur l'utilisation de 4 thermocouples de diamètres différents (méthode d'extrapolation) permettant d'obtenir des températures corrigées des pertes radiatives des thermocouples. L'application de cette procédure à différentes HABs a permis de construire une courbe d'étalonnage pour chaque thermocouple qui relie la température brute mesurée à la température de la flamme corrigée des pertes radiatives. Dans ce travail, une procédure proposée dans la littérature a également été appliquée pour déterminer une correction supplémentaire aux mesures par thermocouple liée au dépôt des suies à leur surface dans les zones situées de la flamme. Cette correction s'est révélée de l'ordre de 50 K maximum pour notre flamme, bien inférieure donc à l'impact des pertes radiatives pouvant aller jusqu'à 200 K. Enfin, le profil de température déterminé par la

méthode d'extrapolation a été comparé avec les profils de température de référence obtenus par thermométrie LIF et par simulation numérique. Nous avons montré que l'ensemble de ces données présentaient un excellent accord sur toute la hauteur de flamme. Par ailleurs, la méthode a été testée et validée pour la détermination de profils radiaux de température caractérisés par des gradients de température plus élevés (500 K/mm). Globalement, les résultats montrent que la méthode d'extrapolation est une méthode efficace, simple et rapide pour déterminer des profils de température dans des flammes laminaires avec une bonne précision, même en présence de particules de suie en concentration modérée.

Des mesures sur les particules de suie ont ensuite été réalisées au moyen de la méthode LII. Ces travaux ont permis l'obtention d'une cartographie 2D des signaux LII détectés de la flamme et plus spécifiquement la détermination du profil LII issu des particules de suie localisées tout le long de l'axe central de flamme. Ces mesures permettent ainsi de définir précisément l'apparition des particules de suie et leur évolution dans la flamme, nécessaire à la caractérisation de la zone de nucléation au moyen d'autres techniques dans les chapitres suivants. Nous avons également mis à profit les mesures LII pour déduire la fraction volumique des suies le long de l'axe vertical de la flamme au moyen d'une méthode de calibrage direct reposant sur l'utilisation d'une sphère d'intégration. Pour ce faire, nous avons tout d'abord déterminé la température atteinte par les particules durant les mesures LII et les valeurs de la fonction d'absorption  $E(m)$ . La température des suies a ainsi été déterminée en fonction de la hauteur centrale dans la flamme dans une gamme spectrale spécifique où  $E(m)$  est considérée constante avec la variation de la longueur d'onde. Ces mesures ont montré une évolution de la température de 3400 K à 4000 K environ de 60 mm à 100 mm HAB. Ensuite, nous avons utilisé un modèle LII à faible fluence qui lie la température des suies et la température de la flamme (obtenue par les mesures par thermocouples) pour estimer les variations de  $E(m)$  en fonction de la hauteur de la flamme et donc en fonction de la maturité des particules de suie. Les résultats montrent que ces valeurs augmentent avec la HAB et varient de 0.19 à 0.35 environ. Enfin, les données obtenues ont été utilisées pour déterminer le profil de fraction volumique des suies dans la flamme avec la méthode de calibrage direct. Les valeurs de la fraction volumique des suies sont de l'ordre de 0.3 ppm maximum et sont cohérents avec les valeurs déterminées dans la littérature pour des flammes similaires.



## Chapitre 4. Couplage des méthodes ToF-SIMS/Raman et analyses PCA

Ce chapitre présente en détail le couplage original que nous avons réalisé dans le cadre de cette thèse des techniques *ex situ*, ToF-SIMS et spectroscopie Raman, visant à caractériser de manière très fine la zone de nucléation et mettre à jour des informations pertinentes sur les processus physicochimiques et espèces réactives mises en jeu lors de cette étape. La technique ToF-SIMS nous permet d'accéder à des informations sur la composition chimique des suies à travers les spectres de masse mesurés le long de la hauteur de la flamme alors que l'évolution des structures spectrales déterminés à travers la déconvolution des spectres Raman fournit des informations structurelles relatives à la nature des particules de suie échantillonnées.

Dans ce travail de thèse, l'interprétation des données expérimentales s'appuie fortement sur l'utilisation de l'analyse multivariée, en particulier de la méthode PCA (*Principal Component Analysis*). Cet outil analytique dont le principe d'utilisation est explicité dans le détail dans ce chapitre, permet notamment l'extraction de corrélations entre les données expérimentales obtenues au moyen de ces 2 techniques expérimentales. L'analyse de ces corrélations nous permet de tirer des conclusions quant aux processus et entités chimiques en action lors de la phase de nucléation.

### 4.1. Principe de la méthode PCA (*Principal Component Analysis*)

Les spectres Raman et plus encore les spectres de masse ToF-SIMS issus des prélèvements de flammes suitées contiennent une quantité importante d'informations chimiques difficiles à extraire en raison du grand nombre d'espèces chimiques détectées. Pour répondre à cette complexité d'analyse, on peut notamment utiliser des méthodes de type chimiométrique. Ces méthodes permettent le traitement de grandes bases de données et sont de plus en plus appliquées à la spectrométrie de masse pour en extraire des informations chimiques.

L'une des méthodes chimiométriques les plus utilisées est l'analyse en composantes principales (PCA pour *Principal Component Analysis* en anglais). Le principe de la méthode PCA repose sur une série de transformations linéaires qui projettent un ensemble de variables corrélées sur des variables linéairement non corrélées désignées comme composantes principales (PC), permettant de mettre en évidence des similitudes et différences au sein d'un ensemble de données [198] [199]. De manière générale pour appliquer cette méthode, il est tout d'abord indispensable de préparer les données sous forme d'une matrice contenant les observations et les variables prêtes à être calculées, comme cela est illustré sur la Figure 4.1. Sur cette figure, les valeurs  $m/z$  des spectres de masse ToF-SIMS (la liste des pics) ou les paramètres spectraux issus de la déconvolution des pics des spectres Raman correspondent aux variables, tandis que les acquisitions de

données pour chaque HAB et les diverses zones des échantillons sont utilisés comme observations.

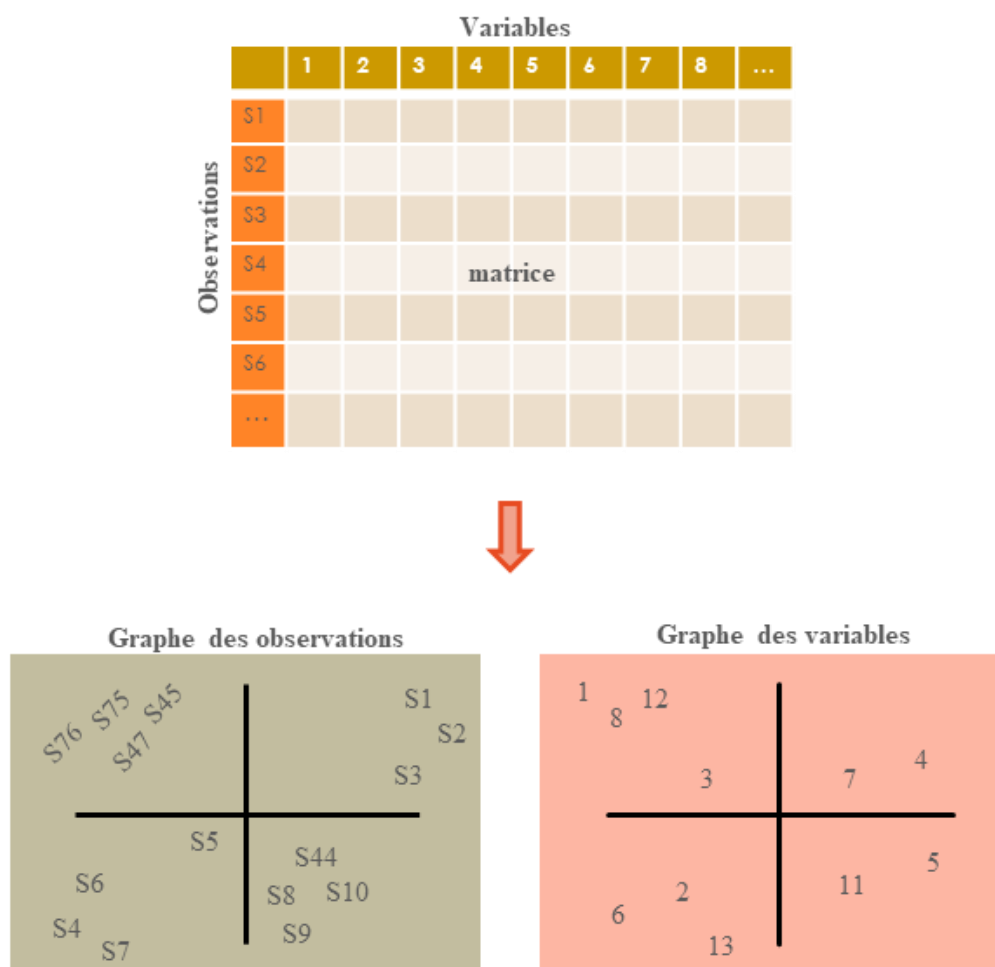


Figure 4.1 : principe de la méthode d'analyse statistique PCA (issue d'un séminaire tutoriel sur la PCA, 2020).

A cet égard, pour préparer les données ToF-SIMS et les utiliser en tant qu'observations, un algorithme d'intégration des pics disponible sur OriginLab est appliqué à tous les spectres de masse dans le but d'extraire les intensités, la largeur à mi-hauteur, l'aire et les valeurs centrales correspondants à chaque masse de la liste de pics créée. Pour ce faire, cet algorithme requiert en entrée la liste des pics que nous avons construite. Ensuite, les résultats de l'intégration sont comparés avec les spectres de masse originaux afin de corriger l'erreur réalisée par cet algorithme concernant les pics qui se trouvent très proches les uns des autres. Pour chaque spectre de masse, les valeurs d'intensité des pics sont normalisées par rapport au signal total d'ions après enlèvement des pics attribués au substrat de Ti sur lequel ont été déposés les échantillons.

L'application de la méthode PCA sur des grandeurs expérimentales non similaires (positions et largeurs des pics Raman) est effectuée sur la matrice de corrélation qui inclut une étape additionnelle de normalisation des données [199]. Pour des entités similaires en revanche (intensités ToF-SIMS normalisés et surfaces des pics Raman normalisés par

rapport à la surface totale du spectre après élimination du fond de photoluminescence), cette méthode est appliquée sur la matrice de covariance pour éviter une double normalisation [199]. Avant d'appliquer la PCA, nous avons vérifié que les données originales sont distribuées de façon approximativement normale pour garantir que les composantes principales sont orthogonales.

Enfin, les résultats des analyses PCA sont discutés en termes de graphe des observations (les coordonnées dans le système de composantes principales) pour décrire la relation entre les échantillons et graphe des variables (les coefficients des combinaisons linéaires utilisées pour construire les composantes principales) pour montrer les variables responsables de la séparation observée entre les échantillons, comme on le voit sur la Figure 4.1. Les observations correspondent à la distance d'une observation par rapport à une composante principale. Les variables représentent le poids de chaque variable originale utilisée pour calculer la composante principale, c.-à-d. plus la valeur dans le graphe des variables est grande, plus la variable influence la composante principale.

## 4.2. Etude des échantillons prélevés de la flamme par ToF-SIMS

La spectrométrie de masse a été utilisée pour de nombreuses études dans la littérature pour l'analyse de la composition chimique des suies en *ex situ* [200] [201] [41] [202] [203] [204] [205] [206] [207] [208] [209] [210] [211] [212] [213] [214] [215] [216] [217] [218] [219] [220] [221] [88] [222] [92] [223] [120] [43] et en ligne [224] [225] [226] [42] [227] [44] [228] [229] [230] [231] [45] [232] [46] [233]. Dans ce travail, nous avons choisi la technique ToF-SIMS (qui jusqu'à présent n'a été utilisée que rarement pour ce type d'analyses) en raison de sa sensibilité aux  $m/z$  élevés, de la possibilité d'accéder simultanément à toute la gamme de masse (grâce au ToF), ainsi qu'à l'insensibilité relative des mesures aux variations de sections efficaces d'ionisation des HAPs par rapport au  $m/z$ . Ce point est un problème majeur posé par la spectrométrie de masse après désorption laser, les espèces résonantes étant détectées avec une sensibilité beaucoup plus élevée que les espèces non-résonantes, rendant très délicate voire impossible toute comparaison semi-quantitative entre espèces résonantes et non résonantes. Ceci étant, il est à noter que le processus d'ionisation utilisé pour les mesures ToF-SIMS n'est pas encore totalement compris et les sections efficaces d'ionisation restent délicates à mesurer [234] [235]. Cela rend les mesures quantitatives extrêmement difficiles, car chaque espèce doit être calibrée indépendamment. Cette difficulté associée au fait qu'il peut exister un nombre important d'isomères pour chaque  $m/z$  rend pour le moment les mesures quantitatives des HAPs dans les suies impossibles au moyen du ToF-SIMS. Cette problématique a été étudiée au cours d'un travail précédent dans lequel des tests avaient été effectués sur des échantillons de 7 HAPs purs déposés sur des substrats avec la même concentration. Les résultats des travaux réalisés par ToF-SIMS ont montré que les signaux mesurés variaient de moins d'un facteur 3 entre le naphthalène et le coronène. Cette faible variation dans l'efficacité de détection est considérée comme une approche alternative à l'ionisation laser plus établie, où l'existence de résonances dans le proche UV



pour les HAPs de masse 200-300  $m/z$  [236] [237] augmente l'efficacité de détection de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux autres HAPs. Ainsi, l'espoir de contourner cette limitation est l'une des principales raisons qui nous ont poussé à utiliser la technique ToF-SIMS [234] [235] pour ce travail de thèse. De plus, l'interprétation des résultats basée sur la PCA qui permet l'identification des signaux qui ont la plus grande variabilité repose sur des spectres de masse normalisés, rendant l'intérêt des spectres de masse brut de moindre importance.

Plusieurs travaux réalisés au laboratoire sur l'analyse des suies par ToF-SIMS ont déjà été publiés par notre groupe. En particulier, des tests (mentionnés dans le chapitre 2) ont été effectués visant à caractériser le protocole d'échantillonnage. Ces travaux antérieurs ont ainsi permis de définir le meilleur substrat pour le dépôt des espèces et traitement de surface associé, permettant l'obtention d'une résolution en masse optimale des spectres enregistrés. Par ailleurs, ce protocole permet aussi une séparation spatiale des espèces condensables et en phase solide à la surface du substrat ainsi que la possibilité de traiter les questions de fragmentation, qui est un problème connu des analyses par ToF-SIMS [88] [92] [120] [238] [239].

Ainsi, sur la base des expériences précédentes, nous avons reconstruit la liste des pics (présentée dans l'annexe) en nous basant cette fois sur des échantillons provenant de toute la flamme et pas seulement d'une plage de hauteurs spécifique. Par ailleurs, nous avons identifié des espèces supplémentaires par l'analyse des défauts de masse et approfondi l'analyse des données au moyen de la méthode PCA, dans le but de comprendre les processus chimiques impliqués dans la formation des particules de suie.

#### **4.2.1. Analyse exploratoire des spectres de masse**

La technique ToF-SIMS génère dans les spectres de masse une quantité importante de fragments en plus des ions moléculaires des HAPs et composés organiques échantillonnés de la flamme. De plus, les spectres de masse contiennent des signaux provenant du substrat lui-même (titane et oxydes de titane) et de la contamination organique de celui-ci (composés organiques de faible  $m/z$ ). Ainsi, il est essentiel d'identifier les pics de ces composés afin de les éliminer des spectres de masse à analyser pour en extraire des informations pertinentes liées aux espèces impliquées dans le processus de formation des suies dans la flamme.

##### **4.2.1.1. Elimination des composés inorganiques**

Pour ce faire, la méthode PCA est tout d'abord appliquée à l'ensemble de la base de données obtenue par la technique ToF-SIMS (150 spectres de masse et 1107 valeurs de  $m/z$ ) dans le but de corriger les spectres de masse en s'affranchissant de la contribution des espèces inorganiques et des fragments. Dans ce travail, seuls les spectres de masse enregistrés dans la polarité positive ont été considérés pour l'analyse des HAPs car ces composés se trouvent chargés positivement après ionisation. Ceci étant, le même

protocole de traitement de données, détaillé précédemment, a été repris pour les spectres enregistrés dans la polarité négative allant de l'alignement des spectres jusqu'à l'analyse statistique, et les résultats sont disponibles dans l'annexe 6.

Le graphe de la variance caractérisant chaque composante principale est présenté sur la Figure 4.2. Ce graphe montre les variances responsables de la différenciation des données. La variance totale est donc nécessairement égale à 100 % et on observe que les contributions les plus élevées proviennent des 3 premières composantes dénommées PC1, PC2 et PC3, représentant plus de 95 % de la variance totale. Dans ce travail, on choisit de limiter la discussion et l'interprétation des données aux 2 premières composantes principales  $PC1_{m/z}$  et  $PC2_{m/z}$  parce qu'elles expliquent le pourcentage le plus élevé de la variance totale (91 % dans ce cas). Comme indiqué dans la section 4.1., les résultats de la PCA sont discutés en termes de graphe des observations et graphe des variables. Le graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  est illustré sur la Figure 4.3 (chaque point représente un spectre de masse) et le graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  est représenté sur la Figure 4.4 (chaque barre représente une masse  $m/z$ ).

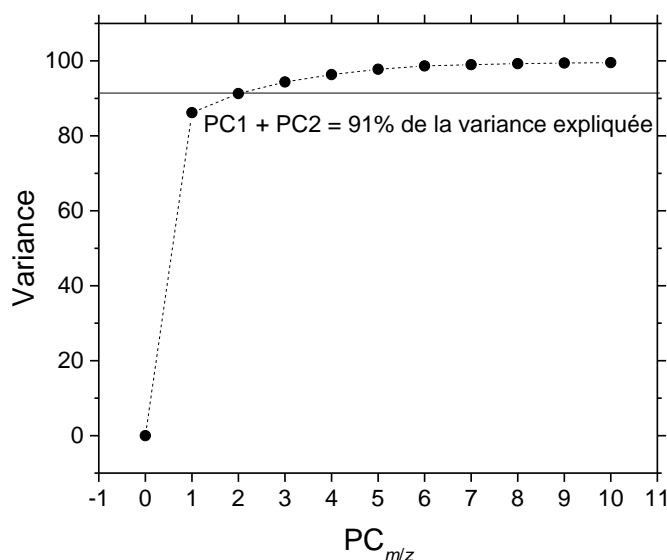


Figure 4.2 : graphe de variance des composantes principales pour toute la base de données ToF-SIMS montrant que les 2 premières composantes représentent le pourcentage le plus élevé de la variance totale.

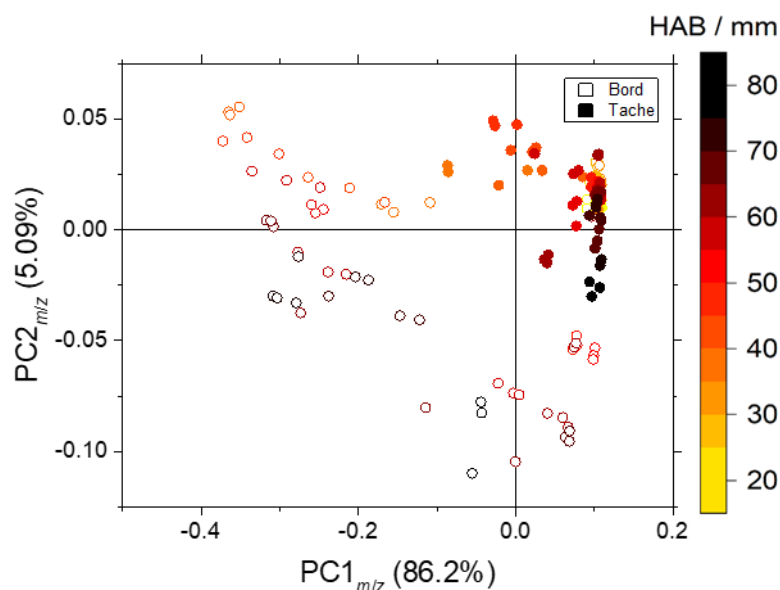


Figure 4.3 : graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  où les symboles vides représentent les spectres de masse enregistrés au bord de la tache correspondant aux gaz condensables, et les symboles solides représentent ceux enregistrés dans la tache correspondant aux suies et aux gaz condensables.

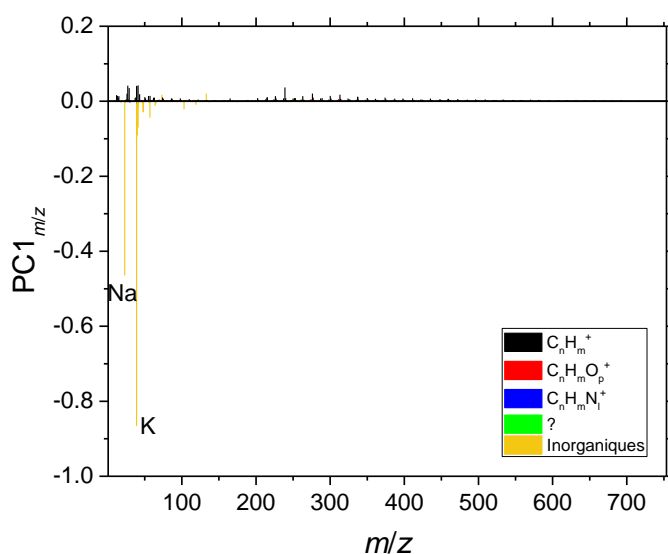


Figure 4.4 : graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  montrant une séparation nette entre les inorganiques ( $PC1_{m/z} < 0$ , en jaune) et les organiques ( $PC1_{m/z} > 0$ , en noir).

Dans le graphe des observations de la Figure 4.3, les symboles vides représentent les spectres de masse enregistrés au bord de la tache correspondant aux gaz condensables et les symboles solides représentent ceux enregistrés dans la tache correspondant aux suies et aux gaz condensables (chapitre 2, [88]). La couleur varie du jaune (basses HABs dans la flamme) à l'orange (zone de nucléation) et au noir (hautes HABs dans la flamme). Les spectres de masse dans le graphe des observations ne se trouvent pas séparés d'une

manière assez évidente pour tirer des conclusions, mais le graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  (Figure 4.4) montre une séparation nette entre les espèces inorganiques venant du substrat et les composés organiques échantillonnés de la flamme. Les valeurs négatives de la  $PC1_{m/z}$  dans le graphe des variables de celle-ci sont fortement impactées par les pics du sodium et du potassium, probables résidus de la solution de nettoyage des substrats. En conséquence, la  $PC1_{m/z}$  de cette analyse exploratoire caractérise clairement les composés inorganiques provenant du substrat. Ainsi, tous les pics qui apparaissent dans la partie négative du graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  sont éliminés des données à analyser pour se focaliser sur les hydrocarbures et le contenu organique qui nous intéresse. La  $PC2_{m/z}$  n'est pas considérée puisque les composés inorganiques ont été bien identifiés par la  $PC1_{m/z}$ .

#### 4.2.1.2. Elimination des fragments

La méthode PCA est ensuite appliquée sur l'ensemble des données restantes après élimination de la contribution du substrat. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figure 4.5, Figure 4.6 et Figure 4.7.

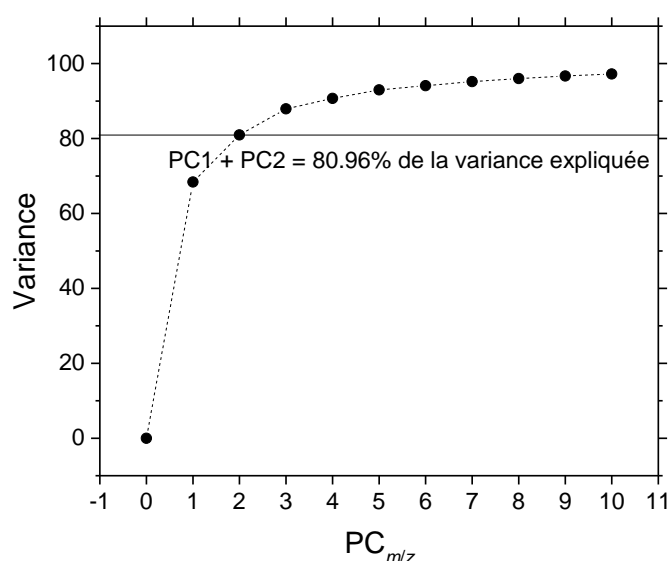


Figure 4.5 : graphe de variance des composantes principales pour la base de données ToF-SIMS après élimination des inorganiques montrant que les 2 premières composantes représentent 80.96 % de la variance totale.

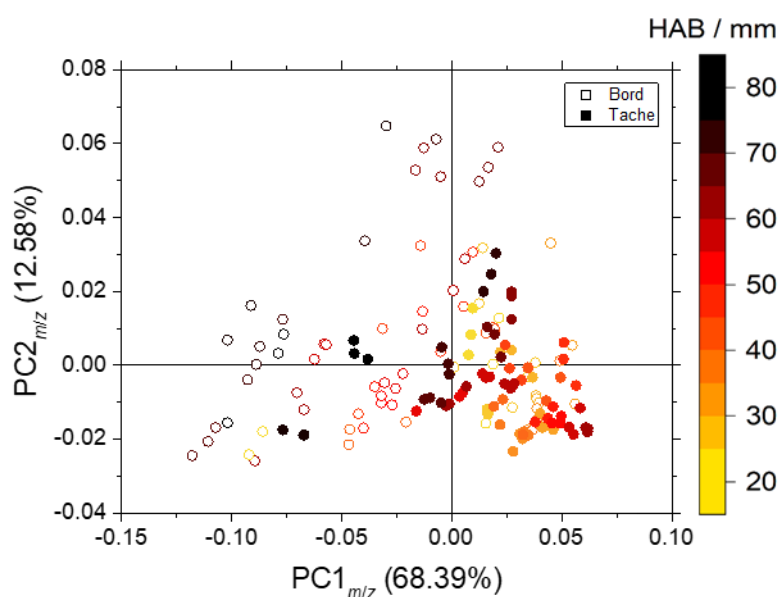


Figure 4.6 : graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  où la majorité des symboles vides correspondant aux gaz condensables se trouvent dans la partie négative de la  $PC1_{m/z}$ , et la majorité des symboles solides correspondant aux suies et aux gaz condensables se trouvent dans la partie positive de la  $PC1_{m/z}$ .

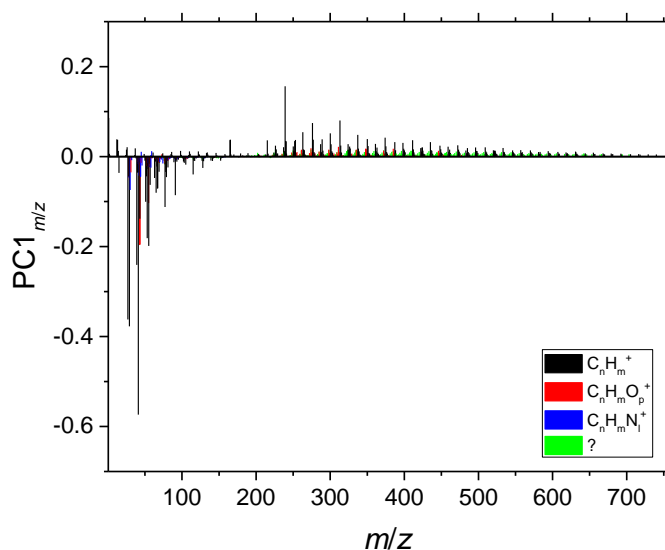


Figure 4.7 : graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  montrant une séparation entre les fragments et les HAPs.

Dans ce cas, les composantes  $PC1_{m/z}$  et  $PC2_{m/z}$  expliquent 80.96 % de la variance totale. D'après le graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$ , la première composante principale sépare clairement les ions ayant une valeur  $m/z$  inférieure à 150 (valeurs négatives) des ions ayant une valeur  $m/z$  supérieure à 150 (valeurs positives). Pour identifier les fragments, ces résultats sont comparés avec des analyses précédentes réalisées à partir

d'échantillons de HAPs purs et de HAPs adsorbés sur du charbon noir pour simuler la surface des particules de suie étudiées [120]. Les spectres de masse obtenus pour cette étude mettent en évidence de la fragmentation en dessous de 100  $m/z$  dans le premier cas et en dessous de 150  $m/z$  dans le second, comme on peut voir sur la Figure 4.8 issue de [120]. En particulier, l'analyse détaillée des ions ayant une valeur  $m/z$  inférieure à 150 révèle des formules moléculaires de type  $C_3H_2^+$ ,  $C_4H_3^+$ ,  $C_5H_3^+$ ,  $C_6H_4^+$ ,  $C_7H_7^+$ ... cohérentes avec la fragmentation des HAPs en ToF-SIMS. En comparant également avec des données obtenues par SIMS avec ionisation laser post-sputtering dans lesquelles la fragmentation peut être contrôlée [240], la grande majorité des pics dont la masse est inférieure à 150  $m/z$  sont associés à des ions fragments. Tous ces arguments (fragmentation des HAPs purs et adsorbés, comparaison avec des données obtenues par ToF-SIMS après ionisation laser et résultats de la PCA dans ce travail) sont cohérents et suggèrent que les HAPs durant les analyses ToF-SIMS ont tendance à produire en préférence soit des ions moléculaires, soit des ions fragments à faible  $m/z$ , ce qui justifie notre choix de considérer la  $PC1_{m/z}$  comme représentatif de la fragmentation des HAPs ( $< 150 m/z$ ). Ainsi, les pics correspondant aux ions fragments, ayant des masses inférieures à 150  $m/z$  sont éliminés des variables. De façon similaire au cas précédent, la  $PC2_{m/z}$  n'est pas considérée puisque les fragments ont été bien identifiés par la  $PC1_{m/z}$ .

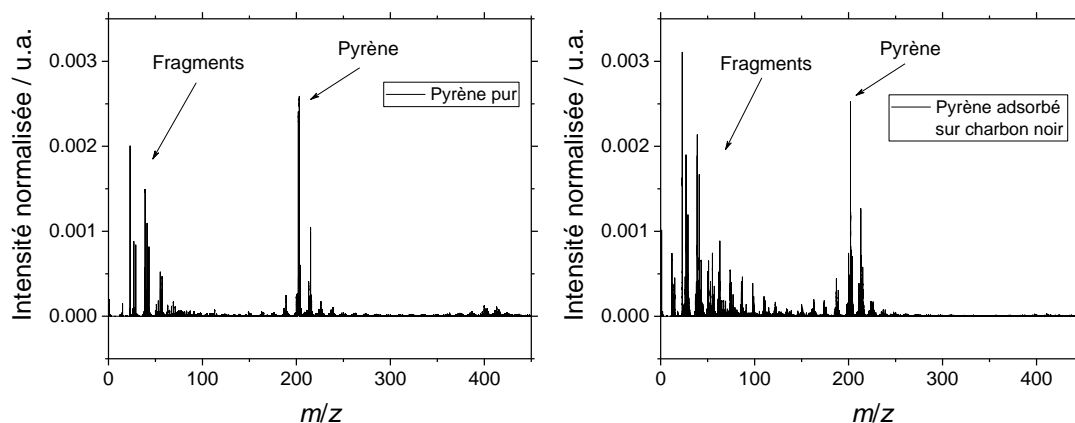


Figure 4.8 : analyses ToF-SIMS précédentes réalisées sur des échantillons de pyrène pur et de pyrène adsorbé sur du charbon noir dans le but d'identifier les fragments [120].

De plus, on remarque que les échantillons influencés par la présence des fragments se trouvent dans la partie négative de la  $PC1_{m/z}$  dans le graphe des observations (Figure 4.6) et correspondent aux spectres de masse enregistrés au bord de la tache, c.-à-d. caractéristiques des gaz condensables.

#### 4.2.2. Analyse des spectres de masse corrigés

La procédure de correction des spectres de masse ToF-SIMS que l'on vient d'expliquer dans le détail et illustrée sur la Figure 4.9, sert ainsi à s'affranchir de la contribution des composés inorganiques et des fragments pour permettre l'analyse et

l'extraction d'informations caractérisant uniquement les processus de formation des suies dans la flamme et les espèces impliquées.

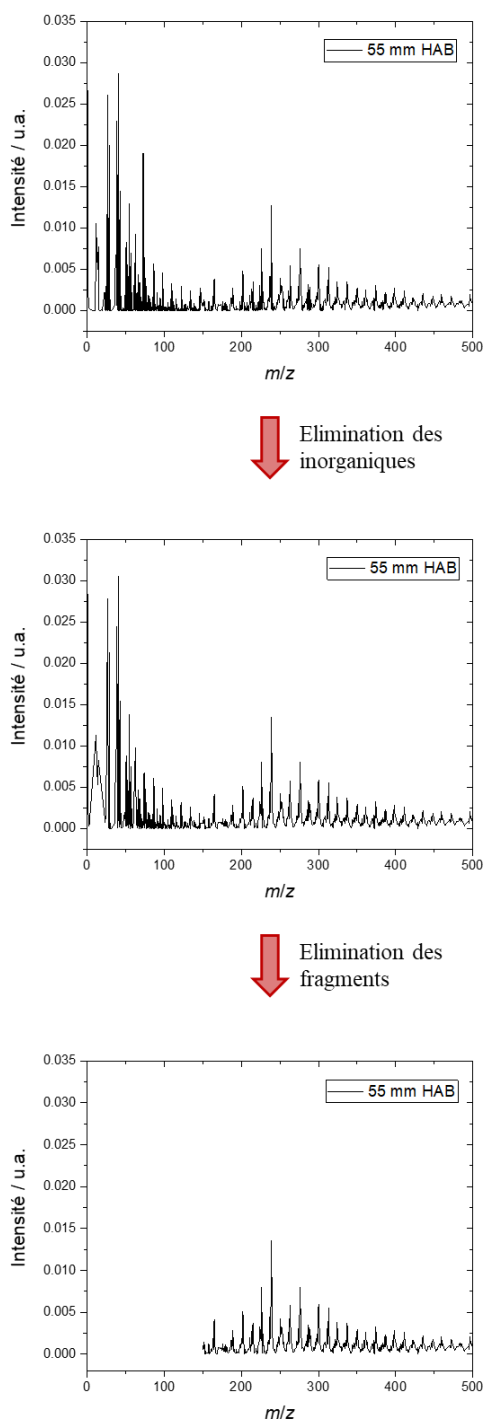
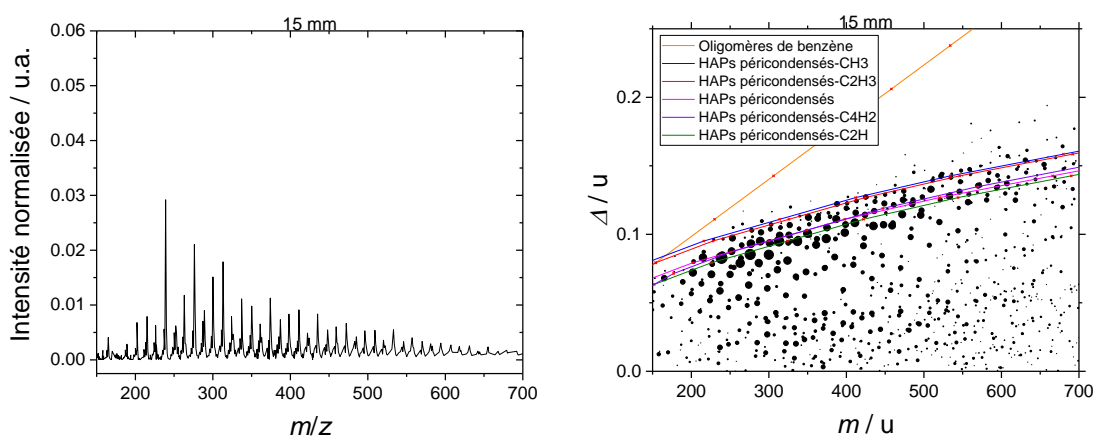


Figure 4.9 : illustration de la procédure de construction de la liste des pics.

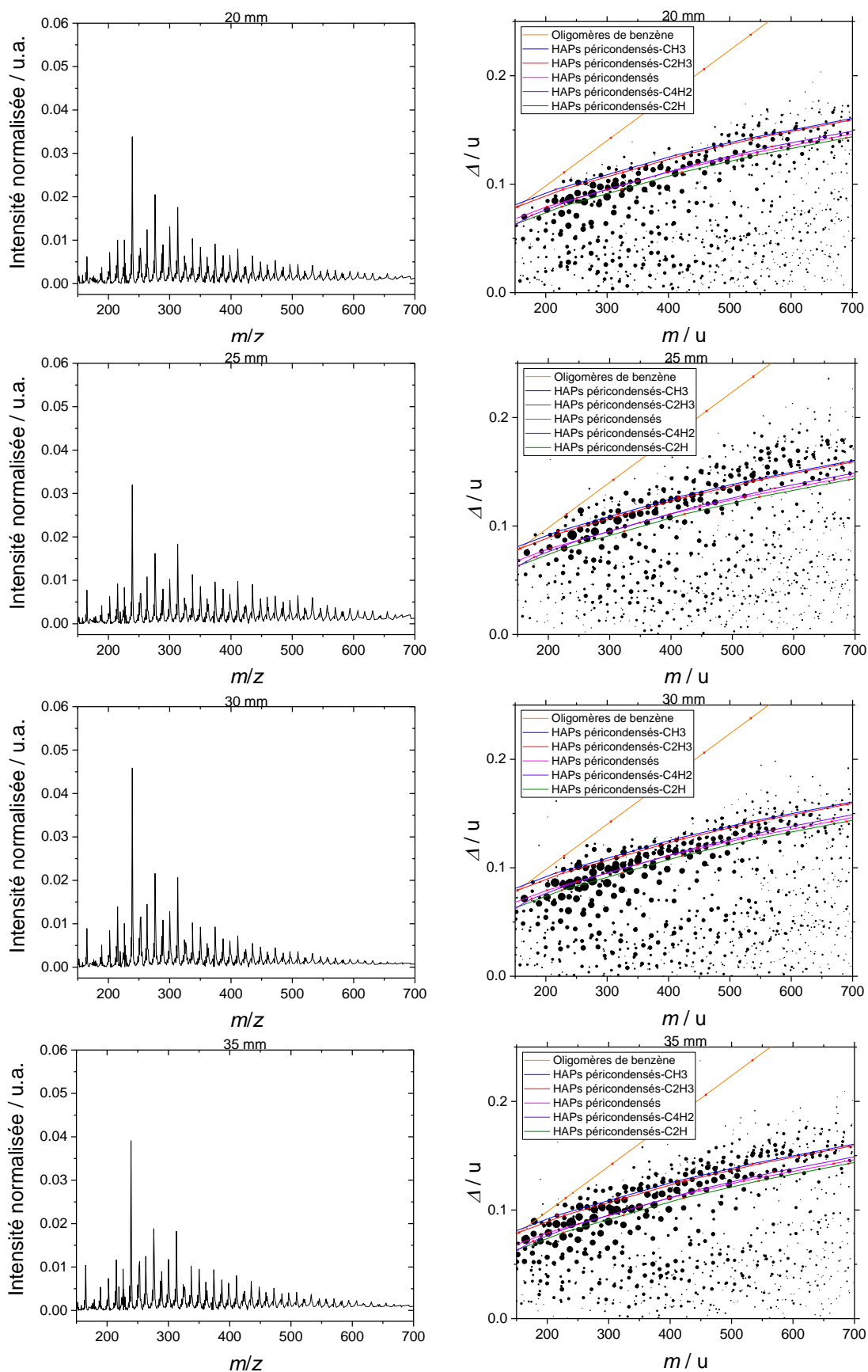
Par la suite, les spectres de masse corrigés et leur graphe de défaut de masse correspondant sont tracés en fonction de la hauteur de la flamme. Une sélection de 14 échantillons, prélevés tous les 5 mm environ, est présentée sur la partie gauche de la Figure 4.10. Les intensités de ces spectres sont normalisées et correspondent aux spectres

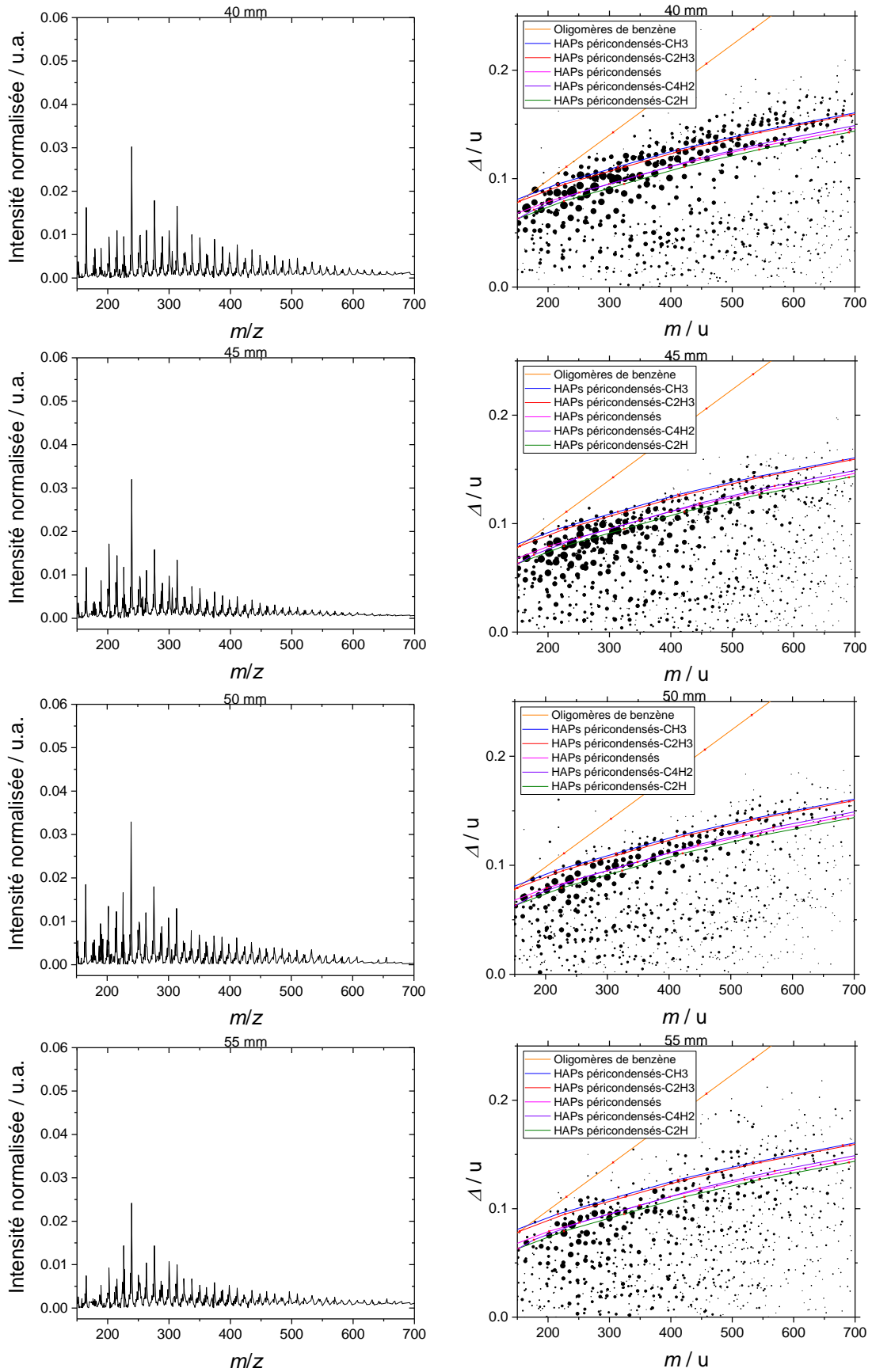
enregistrés dans la tache, caractéristiques donc des suies et gaz condensables. Nous avons reporté sur cette figure un seul spectre de masse pour chaque hauteur parmi les 3 enregistrés dans chaque zone. Sur la partie droite de la Figure 4.10, nous avons tracé les graphes de défaut de masse correspondants à chaque spectre de masse, qui représentent le défaut de masse  $\Delta$  (différence entre la masse exacte d'une molécule et sa masse nominale) en fonction de sa masse nominale  $m$ , dans le but d'identifier les espèces présentes dans les spectres de masse. Sur ces graphes, la taille des points est proportionnelle au logarithme de l'intensité des pics sélectionnés.

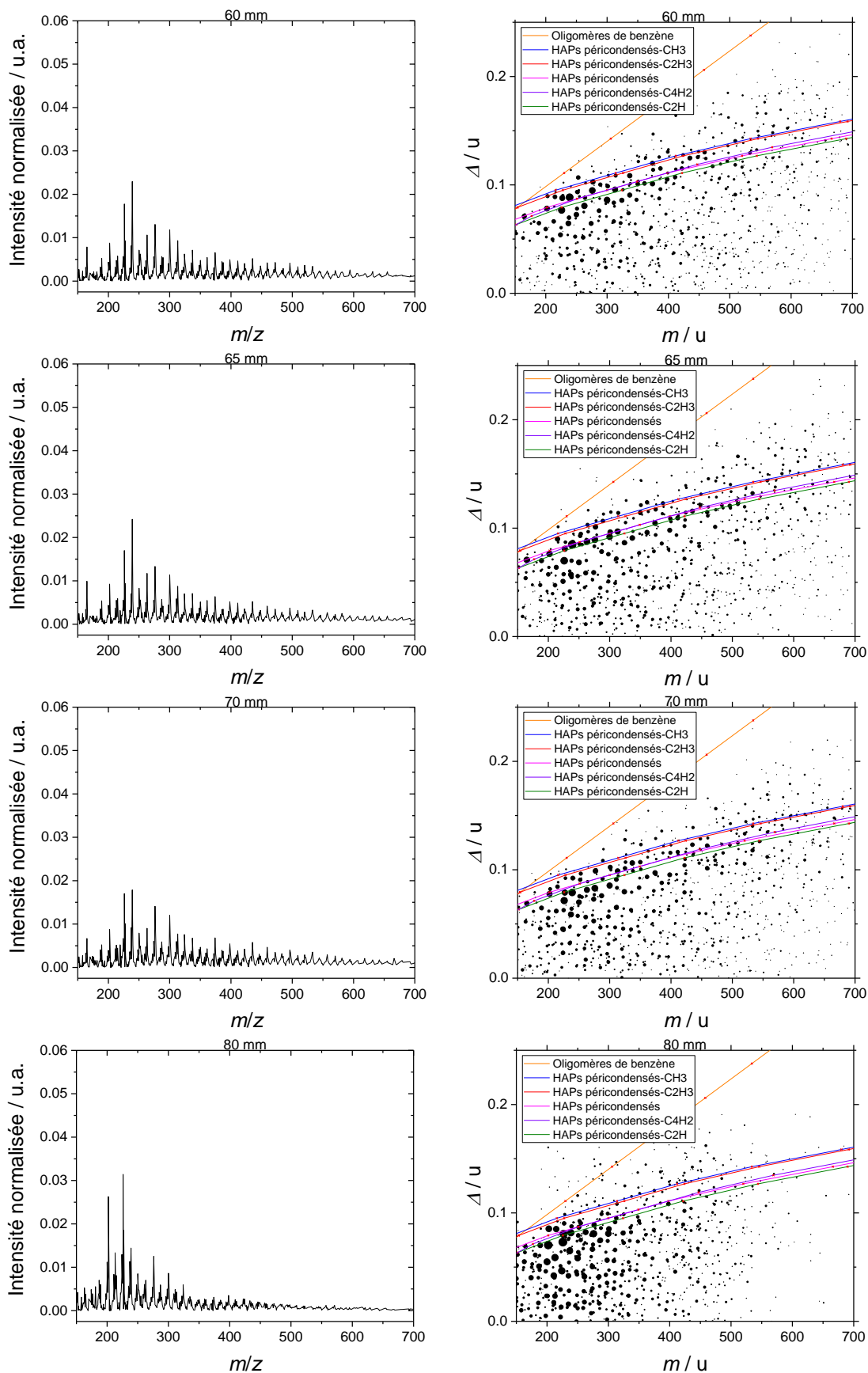
Sur la Figure 4.10, on observe que les pics des spectres de masse enregistrés s'étendent sur une plage de valeurs comprises entre 150-600  $m/z$  et présentent des signaux principalement attribués aux ions moléculaires de type  $C_mH_n^+$  et  $C_mH_nO_p^+$  où  $(m, n, p)$  correspondent à des entiers naturels. L'intensité relative des pics et leur position sur l'axe  $m/z$  dépendent de la HAB d'échantillonnage. On observe que les pics se répètent systématiquement en groupes correspondant au nombre croissant d'atomes de carbone  $m$ . Chaque groupe contient plusieurs pics correspondant à des ions ayant un nombre progressivement croissant d'atomes d'hydrogène  $n$ . Ce groupement de pics est également visible dans les graphes de défaut de masse présentés à droite sur la Figure 4.10, où les ions de type  $C_mH_n^+$  ( $m$  fixe) se trouvent alignés sur des lignes parallèles obliques séparées par  $m_C = 12$  u selon l'axe horizontal et des lignes horizontales séparées par  $\Delta_H = 0.007825$  u selon l'axe vertical. Afin d'identifier les ions moléculaires présents dans les spectres de masse, nous avons tracé sur les graphes des défauts de masse, les lignes représentant les limites des oligomères de benzène, des HAPs péricondensés et des HAPs péricondensés substitués par des groupements  $CH_3$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_4H_2$  et  $C_2H$ . Comme on peut le voir, les ions  $C_mH_n^+$  identifiés se trouvent globalement dispersés pour toutes les HABs entre la limite des HAPs péricondensés et celle des HAPs péricondensés substitués et loin de la limite des oligomères du benzène [92]. Ainsi, ces espèces sont toujours présentes dans la flamme. En revanche, leur intensité varie sensiblement en fonction de la HAB.











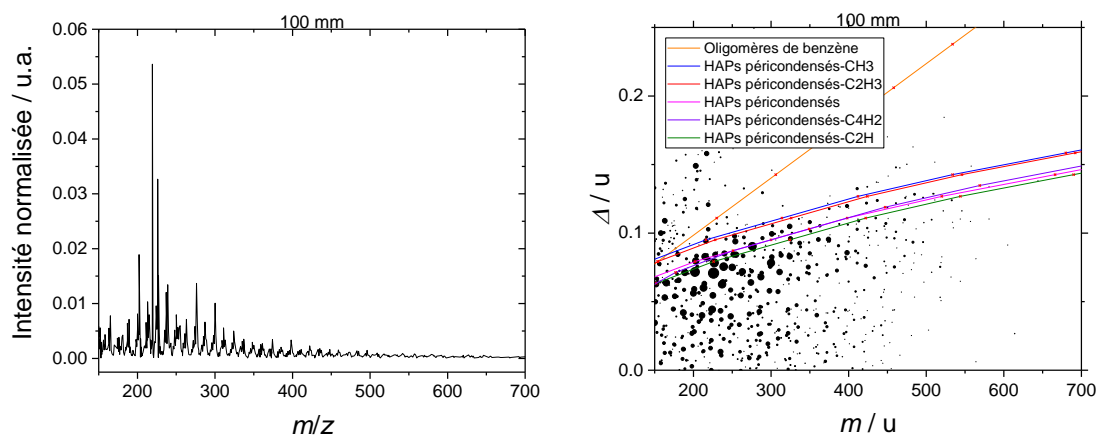


Figure 4.10 : spectres de masse normalisés des suies et des gaz condensables en fonction de la HAB dans la flamme (gauche) et leur graphe de défaut de masse correspondant (droite). Dans les graphes de défaut de masse, la taille des points est proportionnelle au logarithme de l'intensité des pics sélectionnés. Les lignes représentent les limites des oligomères de benzène, des HAPs péricondensés et des HAPs péricondensés substitués par un groupe  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}$ .

En regardant parallèlement l'évolution des spectres de masse normalisés et graphes de défaut de masse correspondant, on remarque qu'à basse HAB, dans la zone des gaz condensables, la gamme des masses situées entre 200 et 400  $m/z$  est particulièrement intense jusqu'à 50 mm HAB, c.-à-d. le début de la zone de nucléation (détectée par LII, Figure 3.7). La composition chimique des gaz condensables est dominée par des espèces de type  $\text{C}_m\text{H}_n^+$  dont le défaut de masse est proche ou légèrement supérieur à la limite des HAPs péricondensés substitués par  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_3$ . En effet, les valeurs de  $m/z$  et des défauts de masse des espèces détectées sont conformes aux mesures en ligne réalisées par spectrométrie de masse à temps de vol avec interface à pression atmosphérique sur une flamme de prémélange d'éthylène [233], qui suggèrent que les hydrocarbures ayant des masses plus faibles que 400  $m/z$  et un rapport C/H entre 2 et 3 conduisent à la formation des suies dans la flamme. A partir de 55 mm HAB, cette gamme de masse est toujours présente mais de manière moins intense jusqu'à 80 mm HAB. Par contre, leurs défauts de masse commencent à tendre vers les HAPs péricondensés substitués par  $\text{C}_4\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}$ , et donc contenant plus de carbone. Au-delà de 80 mm HAB, qui correspond à la zone d'oxydation de la flamme (où la concentration des radicaux OH atteint son maximum), les espèces détectées possèdent des masses plus faibles, allant jusqu'à 300  $m/z$  maximum.

Concernant les pics intenses apparaissant en dessous de la limite des HAPs péricondensés sur le graphe des défauts de masse, il n'a pas été possible de leur attribuer de formule moléculaire en raison de l'insuffisance de la résolution en masse de notre dispositif expérimental. Contrairement aux ions  $\text{C}_m\text{H}_n^+$ , ces pics sont souvent asymétriques, ce qui suggère que plus d'un ion contribue à la structure du pic. Le faible défaut de masse de ces pics suggère la présence d'oxygène et donc justifie l'utilisation de formules moléculaires de type  $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p^+$  [92], ce qui pourrait être liés aux processus d'oxydation. Alternativement, le faible défaut de masse peut aussi être cohérent avec des espèces de type  $\text{C}_m\text{H}_n^+$  avec  $n=1,2,3$  qui pourraient dériver de la destruction de la matrice carbonée des suies matures. Cependant, même dans les cas les plus favorables de pics

bien résolus et symétriques, l'attribution univoque d'une formule moléculaire  $C_mH_nO_p^+$  n'est pas toujours possible avec la résolution en masse de notre dispositif. Ainsi les pics des espèces de type  $C_{m-4}H_nO_3^+$  et  $C_{m-7}H_{n+4}O_5^+$  nécessiteraient une résolution en masse de l'ordre de 25000 et 70000 respectivement pour être résolus par rapport à ceux des espèces  $C_mH_n^+$  à  $m/z$  400 [92], supérieure à la résolution de notre dispositif qui offre une résolution en masse d'environ 10000.

### 4.2.3. Fraction atomique d'hydrogène

A partir des formules moléculaires des espèces identifiées dans les échantillons prélevés de la flamme, il est possible de suivre l'évolution de la fraction atomique d'hydrogène  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$ . Dans ce travail,  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  est calculé en utilisant les pics identifiés par la méthode de défaut de masse où l'intensité normalisée du signal des spectres de masse  $w_i$  est utilisée pour pondérer les contributions individuelles des ions identifiés dans la liste des pics  $N_{X,i}$  [120] [41] :

$$[H]_{\text{ToF-SIMS}} = \frac{N_H}{N_H + N_C + N_O} \quad (4.1)$$

$$\text{avec } N_X = \sum_i N_{X,i} w_i, \quad X = H, C, O \quad \text{et} \quad \sum_i w_i = 1 \quad (4.2)$$

Seules les formules moléculaires attribuées ont été prises en compte dans le calcul de  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$ , ce qui représente en moyenne 80 % du nombre total d'ions des échantillons analysés. Le reste correspond à des ions avec un faible défaut de masse qui n'ont pas pu être identifiés précisément à cause de l'insuffisance de la résolution en masse disponible. En effet, sur les graphes de défaut de masse présenté sur la Figure 4.10, les ions inconnus sont principalement situés dans la région en dessous de la séquence principale des HAPs. Leur défaut de masse  $\Delta$  est positif mais proche de zéro et ce, même à des  $m/z$  élevés. Étant donné que H, C et O sont les principaux contributeurs à la composition chimique des échantillons analysés, 2 scénarios sont cohérents avec le  $\Delta \approx 0$  observé expérimentalement. (a) Clusters de carbone pauvres en H :  $\Delta(C) = 0$  et  $\Delta(H) > 0$ . Ainsi, les clusters moléculaires ou les ions fragmentés contenant un nombre élevé de C et jusqu'à 2-3 H entraîneraient un  $\Delta$  proche des valeurs observées expérimentalement. (b) Clusters riches en H/O :  $\Delta(H) > 0$  compense  $\Delta(O) < 0$ . En outre, puisque  $\Delta(H) = +0.0078$  et  $\Delta(O) = -0.0051$ , pour maintenir  $\Delta \approx 0$ , le rapport entre H et O devrait être à peu près constant égal à 2H:3O. Pour estimer l'erreur, une formule moléculaire est provisoirement attribuée aux ions inconnus restants selon les scénarios (a) et (b). Puis  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  est recalculé et comparé à l'équation (4.1). En gardant à l'esprit l'équation (4.1), le faible taux global de  $N_O$  dans les échantillons de suies collectées impose également un faible taux de  $N_H$  dans le scénario (b) et est similaire au scénario (a). Par conséquent, les 2 scénarios donnent des valeurs de  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  inférieures de  $\sim 10\%$  à la valeur calculée en négligeant les ions inconnus [120].

La fraction atomique d'hydrogène  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  est tracée ainsi en fonction de la HAB dans la flamme pour les espèces identifiées dans la tache (caractéristiques des suies et des gaz condensables) et dans le bord (caractéristiques des gaz condensables) (Figure 4.11).

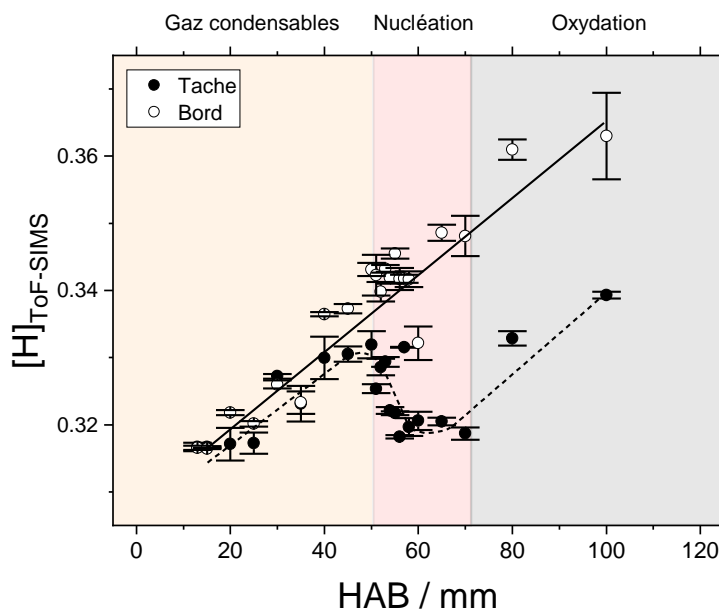


Figure 4.11 : fraction atomique d'hydrogène  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  des taches et des bords en fonction de la HAB.

La Figure 4.11 montre que les hydrocarbures dans le bord (symboles vides, gaz condensables uniquement et majoritairement des HAPs) continuent à gagner de l'hydrogène tout le long de l'axe de la flamme. Cela est dû à la façon par laquelle  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  est calculé et en particulier à la disparition des  $m/z$  élevés. Alors que les hydrocarbures dans la tache (symboles solides, suies et/ou gaz condensables), ils subissent une perte d'hydrogène entre 45-55 mm HAB, c'est-à-dire au début de la zone de nucléation des suies identifiée par LII (autour de 50 mm). La réaugmentation de  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  dans la zone d'oxydation pourrait correspondre à l'augmentation des masses de l'ordre du 200-300  $m/z$  qui possèdent des intensités élevées (Figure 4.10).

Le changement de signe de la pente de  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  aux abords de la zone de nucléation est très probablement lié au processus de formation des suies et plus particulièrement au processus caractérisant la transformation des HAPs gazeux en matière condensée. Ce changement de pente pourrait notamment être indicateur de la formation de clusters de HAPs via une séquence d'abstraction d'hydrogène et la formation de liaisons covalentes C-C [120] comme proposé dans la littérature [81]. En outre, il est intéressant de noter que cette séquence est concomitante avec l'apparition des premières particules de suie détectées par LII. Ce qui tend à mettre en évidence la formation d'espèces intermédiaires (en masse, structure et nature) entre les HAPs gazeux et les particules de suie naissantes.

### 4.3. Etude des échantillons prélevés de la flamme par spectroscopie Raman

#### 4.3.1. Analyse des spectres Raman

Les mêmes échantillons utilisés pour les analyses ToF-SIMS ont été analysés par spectroscopie Raman. La Figure 4.12 présente des images enregistrées par le microscope Raman des zones analysées pour 3 échantillons prélevés de la flamme représentatifs des 3 zones réactionnelles de la flamme (phase gaz, nucléation, zone d'oxydation). Ces images permettent d'apprécier les différences importantes des matériaux déposés à la surface de nos échantillons. Ces différences sont notamment appréciables à la fois pour une même hauteur entre la phase des gaz condensables (bord) et la phase condensée (tache centrale) mais aussi en fonction de la hauteur pour une même zone, l'image caractérisant la phase condensée indiquant un changement de matériau très marquée durant le processus de nucléation.

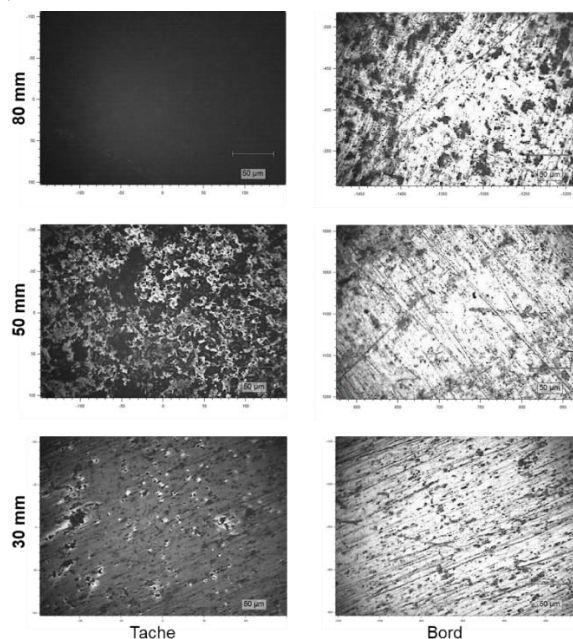
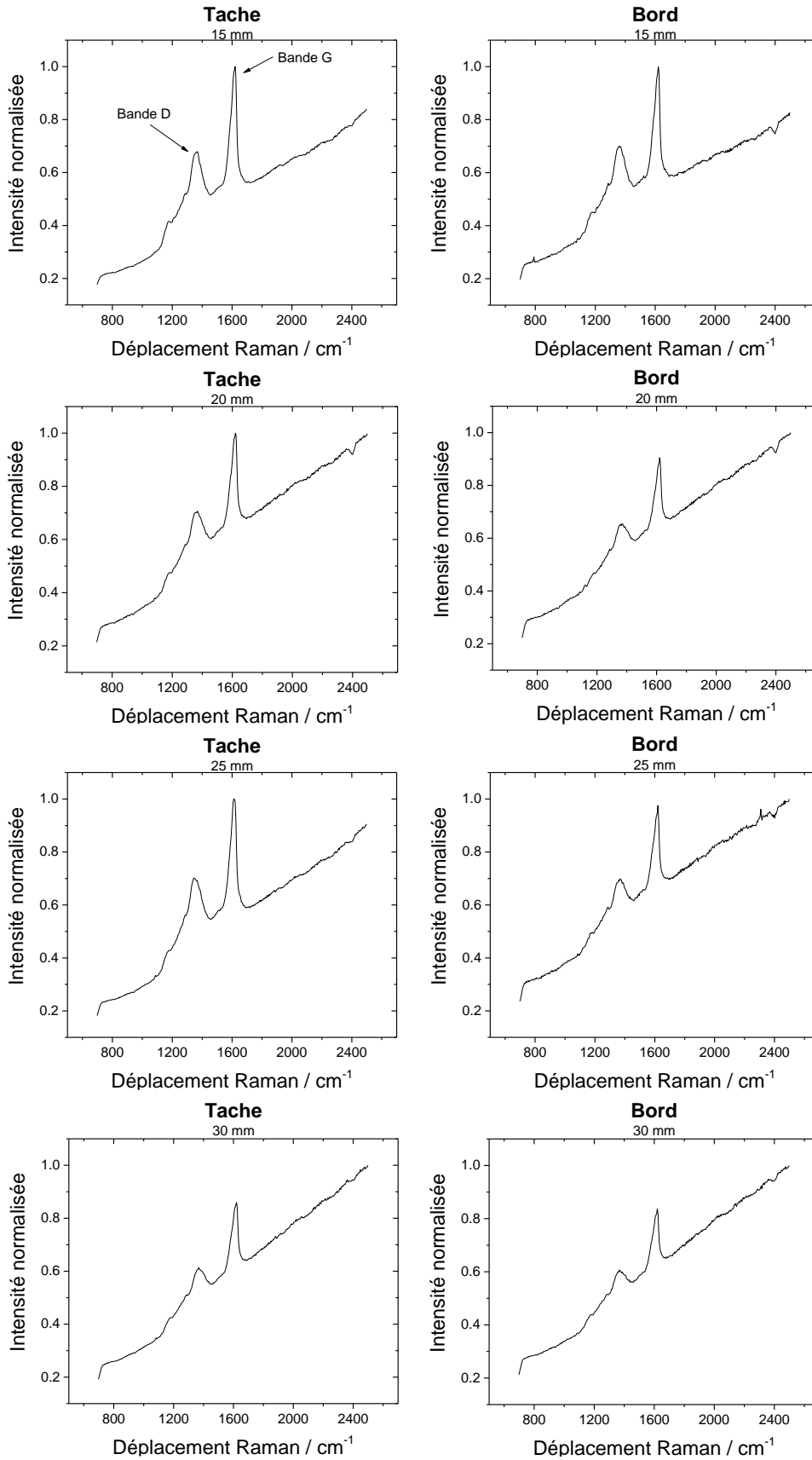
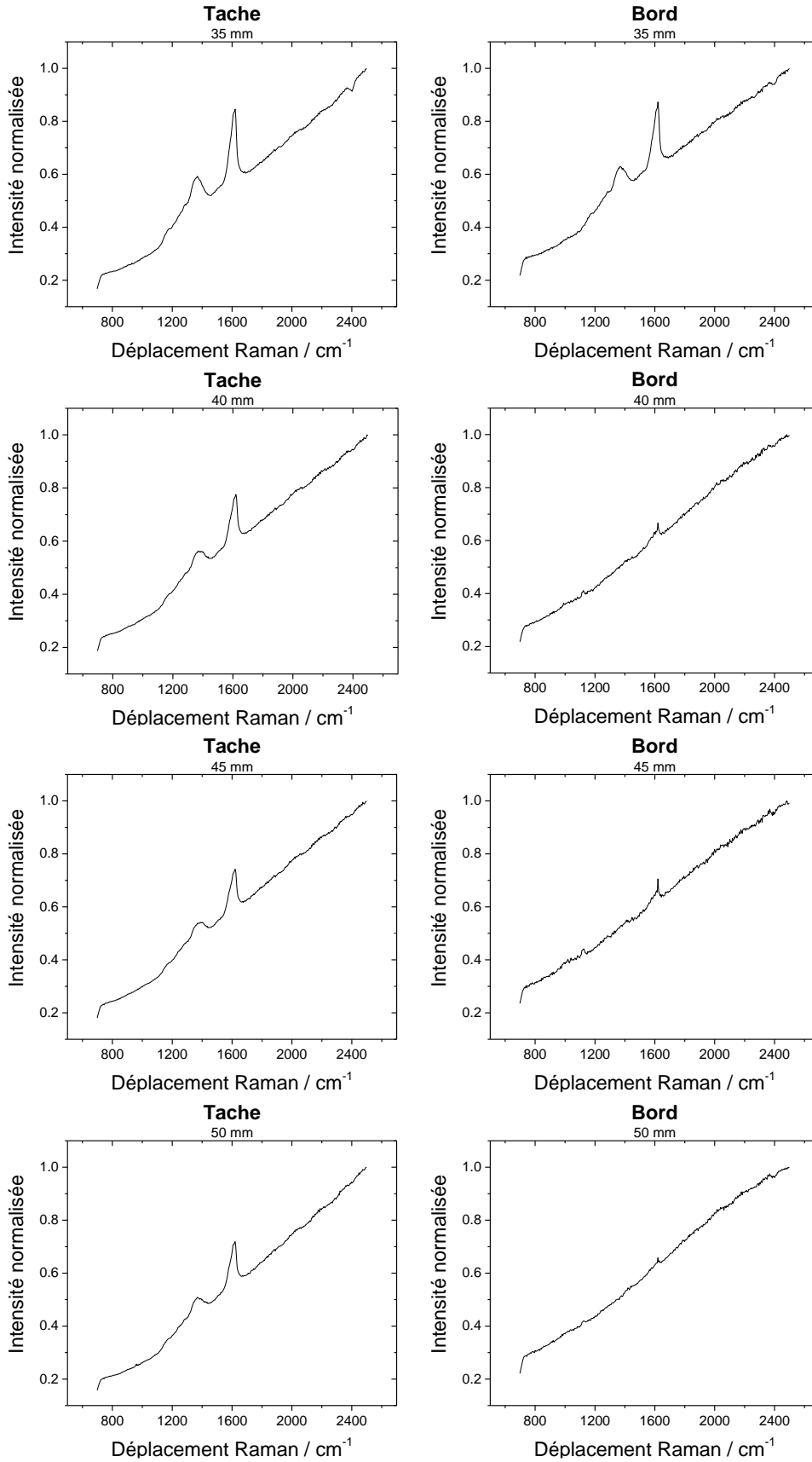


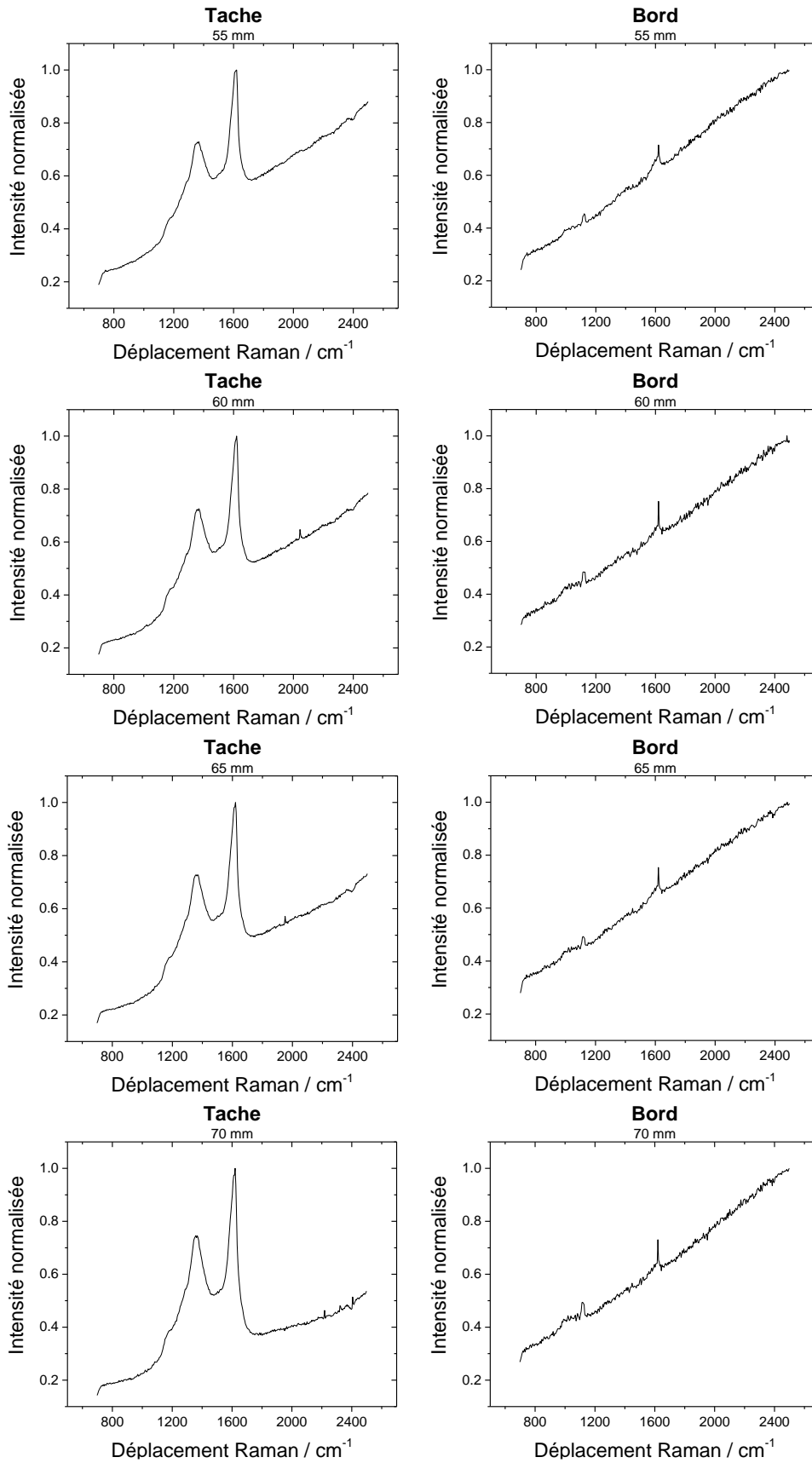
Figure 4.12 : images optiques enregistrées par le microscope Raman dans les 2 zones d'analyse des échantillons (tache et bord) à différentes hauteurs dans la flamme dans les 3 zones réactionnelles (phase gaz, nucléation, zone d'oxydation).

Les spectres Raman enregistrés de ces échantillons prélevés le long de la hauteur de la flamme sont présentés sur la Figure 4.13.









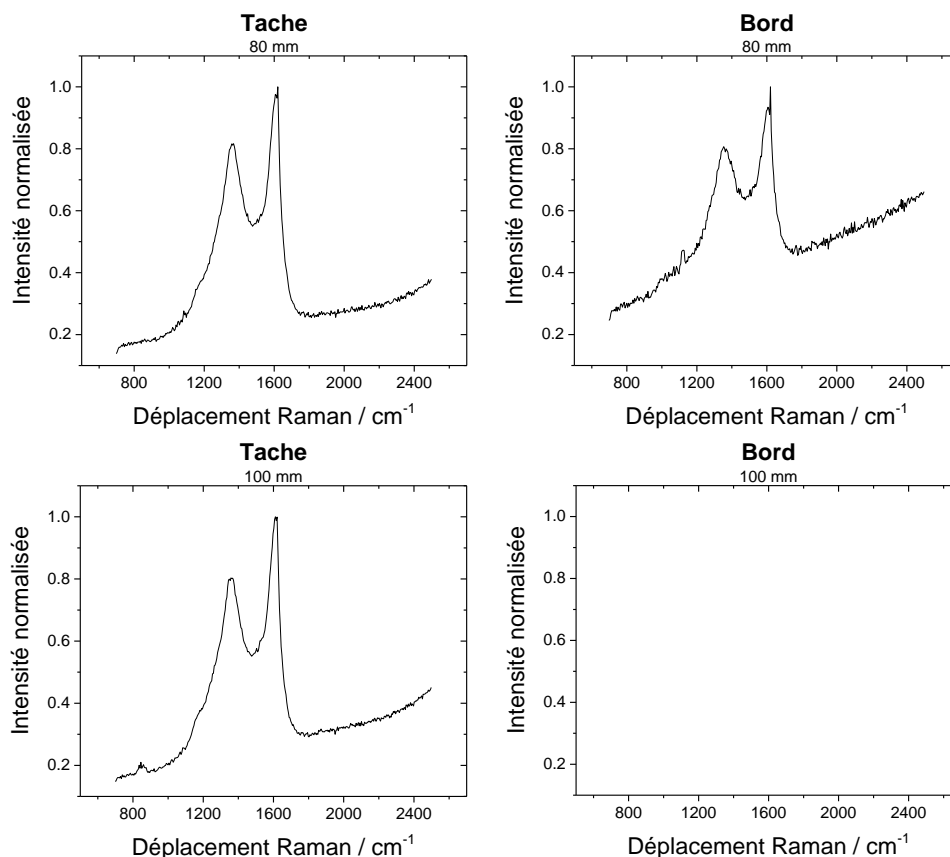


Figure 4.13 : spectres Raman normalisés par l'intensité maximale en fonction de la HAB dans la flamme pour les suies et les gaz condensables (gauche) et les gaz condensables (droite).

Comme on peut le voir sur cette figure, tous les spectres Raman obtenus pour des HABs  $\leq 35$  mm (zone des gaz condensables) montrent des structures identiques dans les 2 zones d'analyse de l'échantillon (tache et bord). On peut en outre remarquer la présence récurrente d'un signal intense et large bande de photoluminescence ainsi que l'apparition des bandes D et G aux alentours de 1350 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, qui sont des structures spectrales caractéristiques des matériaux carbonés. Bien que les spectres Raman observés sur les taches centrales des échantillons soient généralement plus intenses que ceux mesurés sur les bords, une fois normalisés, les structures des spectres Raman collectés à une même hauteur apparaissent identiques. En revanche, pour les hauteurs comprises entre 40 mm et 70 mm HAB, on observe une différence marquée entre les spectres Raman de la tache centrale et ceux enregistrés sur les bords. En effet, les spectres Raman de la tache centrale, caractéristiques des particules de suie et des gaz condensables, contiennent les 2 bandes D et G et affichent un signal de photoluminescence intense, alors que ces bandes sont absentes des spectres Raman du bord des échantillons (zone caractéristique des espèces condensables). Au-delà de 80 mm, on remarque la présence des 2 bandes D et G avec une photoluminescence très faible dans les spectres Raman de la tache centrale et un signal proche de zéro sur les bords, indiquant

un changement dans la structure des particules de suie dans la zone d'oxydation par rapport aux autres zones de la flamme.

Avant de rentrer dans le détail et l'analyse des différentes bandes en fonction de la hauteur, nous avons reporté sur la Figure 4.14, l'évolution du signal de photoluminescence de nos spectres Raman, correspondant plus exactement à l'aire intégrée de ce signal, dénoté  $A_{PL}$ . Ce signal est généralement relié à la concentration locale d'espèces aromatiques condensables déposées sur le substrat et fluorescentes lorsqu'elles sont excitées à  $\lambda = 514.5$  nm. Comme on peut le voir sur la Figure 4.14 où nous avons tracé le  $\log A_{PL}$  des espèces condensables (tache) en fonction de la HAB, on observe que  $A_{PL}$  augmente progressivement jusqu'à une valeur maximale autour de 45 mm avant de diminuer de façon brutale d'un ordre de grandeur dans la zone de nucléation.

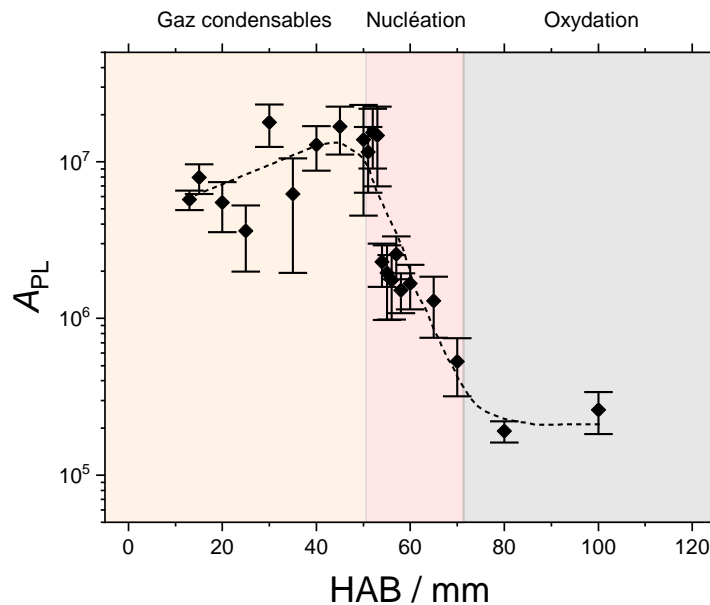


Figure 4.14 : aire intégrée de la photoluminescence Raman  $A_{PL}$  en fonction de la HAB.

La photoluminescence Raman peut également donner des informations sur la fraction atomique d'hydrogène des particules carbonées par le rapport entre la pente de la ligne de base du continuum de photoluminescence et l'intensité de la bande G. Cette approche, déjà validée et utilisée dans la littérature [101] [102], nous a permis de comparer la fraction atomique d'hydrogène obtenue par Raman et par ToF-SIMS. Ces résultats font l'objet d'une discussion disponible dans l'annexe 4.

#### 4.3.2. Variation des pics Raman avec HAB

Afin d'approfondir ces analyses et extraire des informations structurales sur les particules de suie et leurs précurseurs, nous nous sommes intéressés de manière spécifique à l'évolution des différentes structures vibrationnelles contenues dans les

bandes G et D des spectres Raman en fonction de la hauteur de flamme. En raison de l'absence des bande G et D sur les spectres enregistrés sur le bord des échantillons, seuls les spectres enregistrés sur la tache centrale, correspondant aux espèces condensées donc, ont été considérées dans la suite de ces analyses.

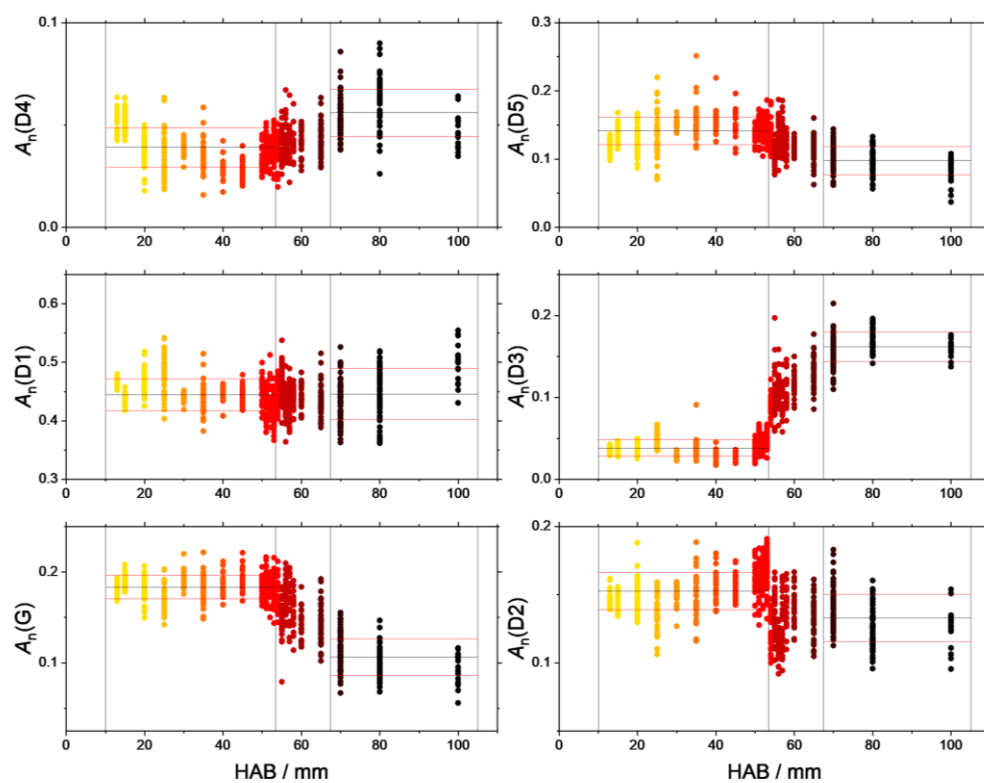
Ainsi, nous avons reporté sur la Figure 4.15 l'évolution des surfaces normalisées des pics  $A_n$  obtenues suivant le processus de déconvolution des spectres Raman détaillé dans le chapitre 2, en fonction de la HAB dans la flamme. Il est à noter que les lignes horizontales noires et rouges reportées sur le graphe correspondent aux valeurs moyennes et écart-type des aires de chacun des 6 modes vibrationnels calculés sur toutes les zones d'analyse disponibles pour nos mesures par spectroscopie Raman.

L'évolution de ces 6 modes vibrationnels en fonction de la HAB reportée sur la Figure 4.15 permet d'extraire un certain nombre d'informations relatives au processus de nucléation des particules de suie et aux espèces mises en jeu.

Ainsi, on voit que le mode D4 ne varie que faiblement avec la HAB. Bien que l'origine de ce mode ne soit pas encore totalement comprise, il a été suggéré qu'il pourrait être lié à la présence de polyènes [107], d'atomes de carbone périphériques [109] ou d'impuretés ioniques [108]. Ce résultat suggère alors que ces espèces ne semblent pas être fortement impliquées dans le processus de nucléation des particules de suie.

Le mode D5 en revanche montre une variation beaucoup plus marquée avec la HAB. Bien que ce mode ait déjà été observé dans des matériaux échantillonnés de flammes [96], peu d'informations sont disponibles sur son origine. Il a été proposé que ce mode pourrait caractériser des effets de la taille ou des défauts de cristaux finis [110] [111] ou la formation de composés aromatiques faiblement liés (liaisons électrostatiques) [106]. La diminution de ce signal dans la zone de nucléation pourrait donc suggérer la formation et la stabilisation d'espèces de type HAPs par des liaisons covalentes C-C indicatrices de la formation de clusters de HAPs.

Le mode D1 quant à lui ne varie pas avec la HAB. La bande D1 a été attribuée au mode de respiration  $A_{1g}$  du graphène qui n'est actif qu'en cas de perturbations du réseau ou du fait de la présence d'hétéroatomes [112] [113] [114] [115]. Comme déjà bien établi dans la littérature, il est aussi un marqueur important de la présence des particules de suie matures [96] [98] [241] [242]. Dans ce travail, l'indépendance de  $A_n(D1)$  par rapport à la HAB peut indiquer l'absence du changement du nombre global de défauts (hétéroatomes par exemple) dans la structure carbonée, qui reste élevé tout au long de la flamme (D1 est le mode le plus intense et représente environ la moitié du signal Raman).



D4	D5
	<p>?</p>
D1	D3
G	D2

Figure 4.15 : surfaces normalisées des pics Raman  $A_n(X)$  en fonction de la HAB où X correspond aux pics déterminés de la déconvolution des spectres Raman : D4, D5, D1, D3, G et D2 avec leurs attributions. Les lignes horizontales noires et rouges représentent la moyenne et l'écart type, respectivement, calculés avant et après la région de transition de la flamme. Les données sont représentées en couleur selon la HAB.

Le mode D3 montre une variation très marquée avec la HAB. L'origine du mode D3 n'est pas encore totalement comprise. Des calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité suggèrent notamment qu'il pourrait s'agir de la convolution de plusieurs modes Raman [98]. Dans des travaux précédents, ce mode a été attribué à la présence de carbone amorphe [107]. Cependant des interprétations plus récentes tendent à relier ce mode à l'apparition de cristaux de graphite de taille finie [29] ou de défauts à l'extérieur des couches de graphène [118]. Au regard de nos résultats expérimentaux, l'évolution de ce pic dans la zone de nucléation de la flamme semblerait corroborer ces dernières interprétations. Comme on peut le voir sur la Figure 4.15, on observe une augmentation très marquée de l'intensité de ce mode dans la zone de nucléation. Cette augmentation serait donc cohérente avec l'apparition progressive de cristaux de graphite de taille finie dans cette zone, ce qui ferait de ce mode un excellent marqueur du processus de nucléation des particules de suie.

Le mode G varie également avec la HAB. En effet, la valeur de l'aire  $A_n(G)$  apparaît constante dans la zone des gaz condensables, puis diminue dans la zone de nucléation des suies. A la différence du mode D3, le mode G a une attribution bien établie, liée au mode de vibration  $E_{2g}$  dans un réseau graphitique idéal [112] [114]. La variation importante observée sur nos échantillons pointe donc la déformation des plans graphitiques des espèces prélevées dans la zone de nucléation. Une explication possible pourrait être liée à la formation de structure carbonées incurvées [243] [244] dans cette zone, compatible avec la formation d'espèces aromatiques possédant des cycles à 5 carbones dans leur structure.

Enfin, le mode D2 varie aussi avec la HAB. Ce mode a été attribué à la présence de couches isolées de graphène [98] [96] [114]. La légère baisse d'intensité de ce mode observée lors du processus de transition de phase dans la zone de nucléation suggérerait donc une structuration des particules impliquant un empilement progressif de couches de graphène, encore plus marqué dans la zone d'oxydation.

## **4.4. Analyses PCA des spectres de masse ToF-SIMS et des spectres Raman**

### **4.4.1. Analyse PCA des spectres de masse ToF-SIMS**

Pour extraire des informations sur la composition chimique des particules de suie en lien avec leur formation et trouver des corrélations entre les données, la méthode PCA a été appliquée aux spectres de masse corrigés après élimination des espèces inorganiques et des fragments de la base de données. Ainsi, 520 valeurs de  $m/z$  et les mêmes 150 spectres de masse ont été utilisés pour l'analyse PCA en tant que variables et observations respectivement. Les résultats sont représentés sur les Figure 4.16, Figure 4.17 et Figure 4.18. L'analyse de la Figure 4.16 nous indique que les composantes  $PC1_{m/z}$  et  $PC2_{m/z}$  expliquent 74.25 % de la variance globale. Sur le graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de la  $PC1_{m/z}$  reportées sur la Figure 4.17, les spectres de masse enregistrés sur

les bords et au centre de la tache apparaissent bien séparés. Quant au graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  de la Figure 4.18, il indique une autre séparation nette autour de la masse  $240 m/z$  (19 atomes de carbone) entre les basses masses de HAPs ( $< 240 m/z$ ) caractérisées par des valeurs  $PC1_{m/z}$  positives et les masses élevées des HAPs ( $> 240 m/z$ ) caractérisées par des valeurs  $PC1_{m/z}$  négatives. En revanche, le graphe des variables de la  $PC2_{m/z}$  ne montre aucune séparation significative entre les variables.

L'analyse PCA permet ainsi une distinction très nette des spectres de masse obtenus associés aux critères suivants :

- Les spectres de masse caractérisés par des valeurs  $PC1_{m/z}$  négatives dans le graphe des observations (Figure 4.17) correspondent à ceux enregistrés dans la tache centrale et dans le bord des échantillons prélevés à basse hauteur dans la flamme (13 à 35 mm HAB) ainsi que ceux enregistrés dans la tache centrale des échantillons prélevés entre 40 et 70 mm HAB. Ces spectres de masse caractérisés par des valeurs négatives des variables de la  $PC1_{m/z}$ , contiennent les contributions les plus importantes des HAPs de masses élevées ( $> 240 m/z$ ).

- Les spectres de masse caractérisés par des valeurs  $PC1_{m/z}$  positives dans le graphe des observations correspondent à ceux enregistrés dans la tache centrale et le bord des échantillons prélevés aux hauteurs élevées de la flamme (80 à 100 mm HAB) et à ceux enregistrés au bord de la tache des échantillons prélevés entre 40 et 70 mm HAB. Ces spectres de masse, caractérisés par des valeurs positives des variables de la  $PC1_{m/z}$ , contiennent les contributions les plus importantes des HAPs de petites masses ( $< 240 m/z$ ).

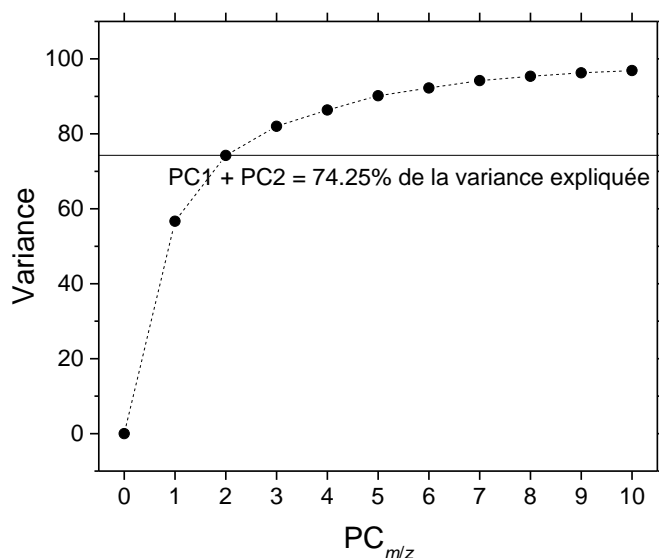


Figure 4.16 : graphe de variance des composantes principales pour la base de données ToF-SIMS après élimination des inorganiques et des fragments montrant que les 2 premières composantes représentent 74.25 % de la variance totale.



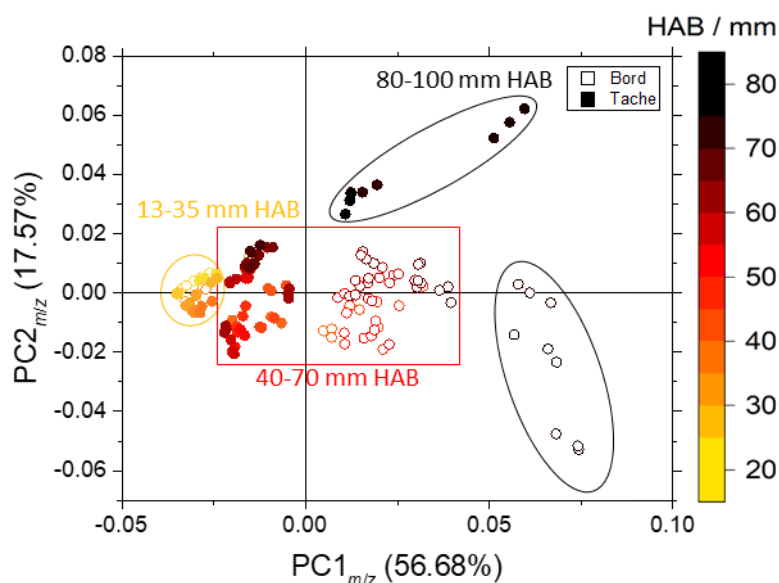


Figure 4.17 : graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  pour toute la base des données ToF-SIMS après élimination des inorganiques et des fragments.

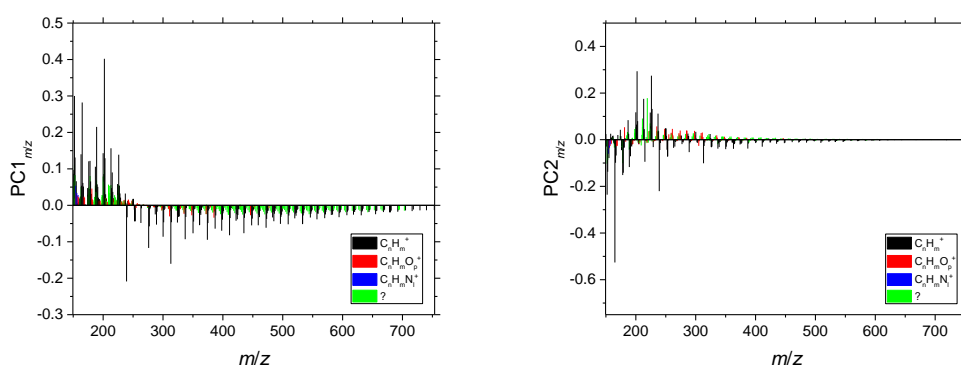


Figure 4.18 : graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  (gauche) et de la  $PC2_{m/z}$  (droite).

En d'autres termes, on retrouve la même composition chimique dans la tache centrale et au bord des échantillons prélevés à basse HAB et cette composition est riche en masses élevées de HAPs. En revanche, les échantillons prélevés à plus haute HAB dans la flamme sont caractérisés par une variabilité importante de faibles masses de HAPs. Concernant la zone intermédiaire (40-70 mm), les particules de suie indiquent une teneur importante en masses élevées de HAPs alors que les gaz condensables sont caractérisés par une concentration importante en faibles masses de HAPs. Les valeurs croissantes des observations de la  $PC1_{m/z}$  correspondent à l'augmentation progressive de la HAB, mais aussi à un regroupement de données plutôt net des zones d'analyse.

On peut noter que la séparation des spectres de masse de la tache et du bord à  $HAB \geq 35$  mm, mise en évidence par la méthode PCA sur le graphe des observations du ToF-SIMS, est également observée sur les spectres Raman reportés sur la Figure 4.13.

Ainsi, il apparaît que les données enregistrées sur les taches centrales des échantillons (uniquement présentes au-dessus de la HAB de nucléation des suies) contiennent des

contributions des particules de suie et des gaz condensables. Aussi, afin de caractériser la composition chimique des particules de suie dans la zone de nucléation, nous avons à nouveau appliqué la méthode PCA uniquement sur les spectres de masse enregistrés sur les taches centrales des échantillons pour chacune des HABs de prélèvement.

Dans ces conditions, un ensemble de 132 spectres de masse ToF-SIMS collectés à 22 HABs différentes ont été analysés au moyen de la méthode PCA. Les résultats de cette analyse appliquée aux spectres obtenus à partir des espèces déposées sur les taches centrales des échantillons sont présentés sur les Figure 4.19 et Figure 4.20. Dans ce cas, la Figure 4.19 nous indique que les composantes principales  $PC1_{m/z}$  et  $PC2_{m/z}$  représentent une fraction significative de la variance totale (76.21 %). Ainsi, elles sont responsables des contributions les plus élevées, mais ne sont pas les seuls contributeurs à la variance de la base de données. Aucune tendance ou regroupement de données clair n'a pu être trouvé pour expliquer les composantes principales d'ordre supérieur qui ne représentent environ qu'un quart (23.79 % de la variance). Les résultats de la PCA caractéristiques des composantes principales d'ordre 3 et 4 sont présentés dans l'annexe 5. En revanche, le graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  (Figure 4.19) révèle 4 groupes de données représentant des échantillons ayant une composition chimique suffisamment différente pour être classés soit sur  $PC1_{m/z}$  soit sur  $PC2_{m/z}$ .

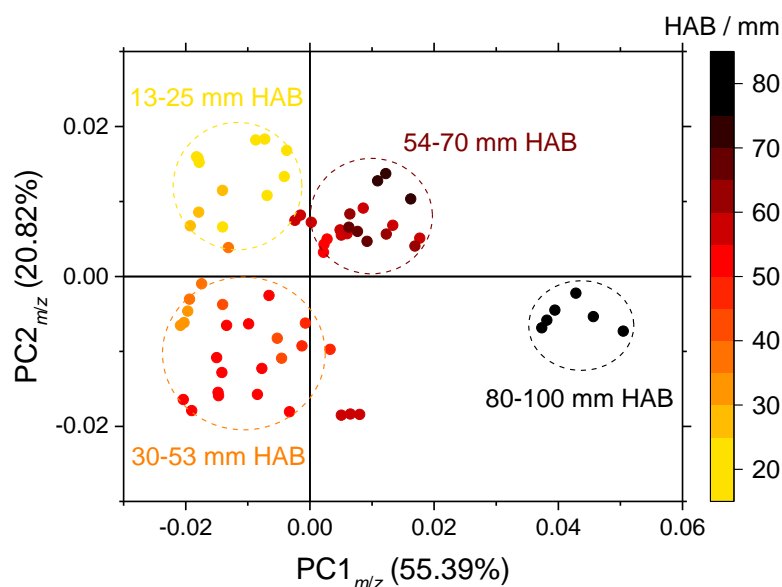


Figure 4.19 : graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  pour les spectres de masse enregistrés dans la tache correspondants aux suies et aux gaz condensables.

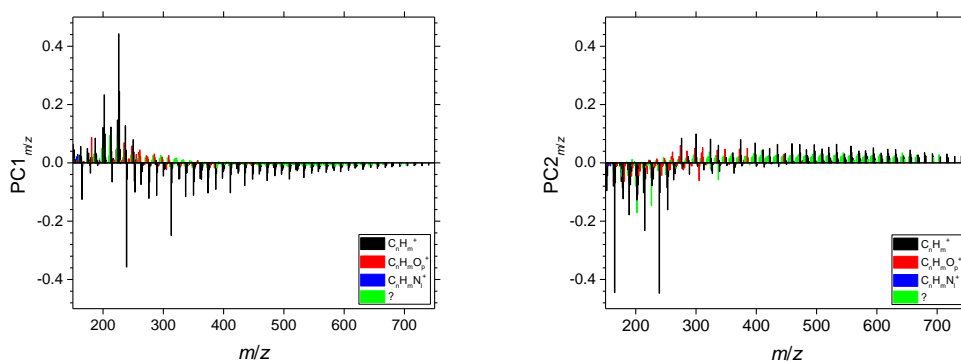


Figure 4.20 : graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  (gauche) et de la  $PC2_{m/z}$  (droite) des données ToF-SIMS enregistrés dans la tache correspondants aux suies et aux gaz condensables.

#### 4.4.1.1. Analyse $PC1_{m/z}$

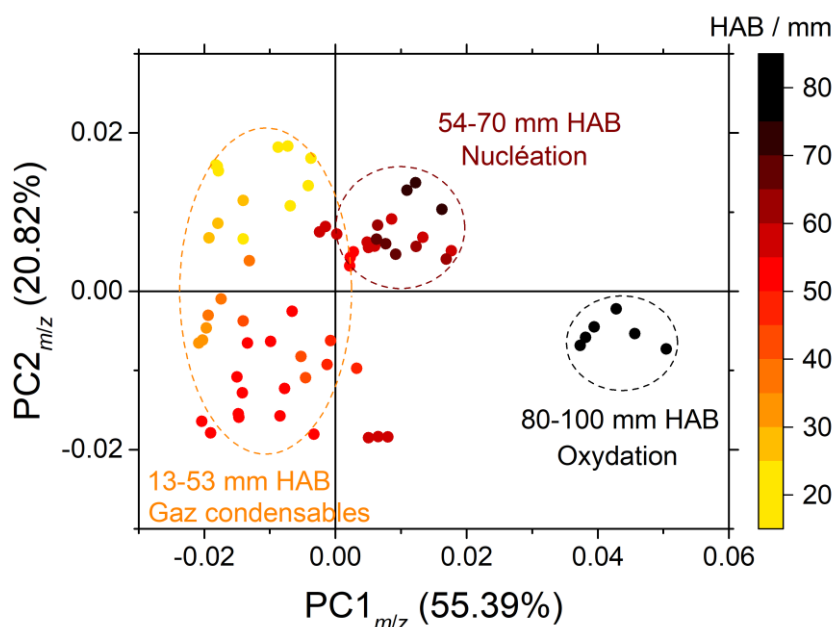


Figure 4.21 : graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  pour les spectres de masse enregistrés dans la tache correspondants aux suies et aux gaz condensables montrant le groupement de données sur la  $PC1_{m/z}$ .

Sur la Figure 4.21, on peut identifier 3 groupes de données principales sur la première composante principale  $PC1_{m/z}$  qui explique 55.39 % de la variance totale. Tous les spectres de masse enregistrés entre 13 et 53 mm HAB présentent des valeurs négatives sur la  $PC1_{m/z}$ . La dispersion des points de données indique que la  $PC1_{m/z}$  seule ne permet pas trouver de différences statistiquement significatives entre les spectres de masse dans cette gamme de HABs. On remarque que les spectres de masse enregistrés entre 54 et 70 mm HAB forme un deuxième groupe sur le graphe de la Figure 4.19 caractérisé par de faibles valeurs positives dans la  $PC1_{m/z}$ , à l'exception de ceux à 56 mm HAB qui possèdent des valeurs négatives proches de zéro. Les spectres de masse enregistrés entre 80-100 mm HAB forme un autre groupe caractérisé par des valeurs positives élevées dans

$PC1_{m/z}$ . Les  $m/z$  qui contribuent aux données  $PC1_{m/z}$  sont indiqués dans le graphe des variables correspondant sur la Figure 4.20. Dans ce graphe, on remarque à nouveau une inversion de signe des variables pour les masses 240-300  $m/z$  correspondant aux hydrocarbures C19-C24. Cette inversion correspond à la division des variables en 2 groupes : les ions à  $m/z$  élevé ayant des valeurs négatives, et les ions à  $m/z$  faible, ayant des valeurs positives.

Dans le graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  (Figure 4.21), les spectres de masse enregistrés à 53 et 56 mm correspondent aux HABs les plus élevés avec une valeur négative sur la  $PC1_{m/z}$  tandis que les spectres de masse enregistrés à 54 et 55 mm correspondent aux HABs les plus faibles avec une valeur positive sur la  $PC1_{m/z}$ . Par conséquent, l'inversion du signe des variables de la  $PC1_{m/z}$  pour les masses 240-300  $m/z$  entre 53 et 56 mm HAB peut être interprété comme un indicateur d'une modification drastique de la composition chimique des échantillons, produisant au voisinage de la zone de nucléation. Ces résultats pointent donc l'implication majeure dans le processus de nucléation de composés de masses 240-300  $m/z$  correspondant à des HAPs comprenant 5 à 7 cycles aromatiques dans leur structure.

#### 4.4.1.2. Analyse $PC2_{m/z}$

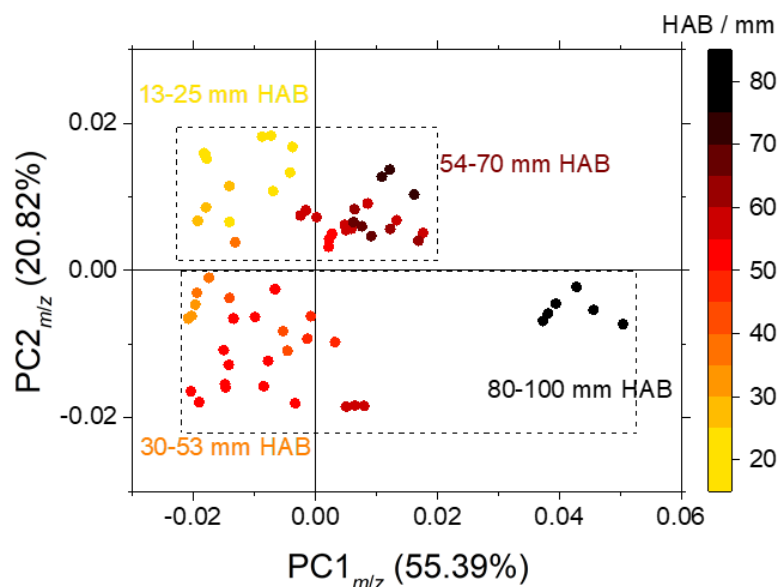


Figure 4.22 : graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  pour les spectres de masse enregistrés dans la tache correspondants aux suies et aux gaz condensables montrant le groupement de données sur la  $PC2_{m/z}$ .

Sur la deuxième composante principale  $PC2_{m/z}$  qui explique 20.82 % de la variance totale, on peut identifier 2 groupes de données comme indiquée sur la Figure 4.22. Les spectres de masse enregistrés dans les zones 30-53 mm HAB et 80-100 mm HAB présentent des valeurs négatives, tandis que les spectres de masse des zones 13-25 mm HAB et 54-70 mm HAB présentent des valeurs positives. Les  $m/z$  contribuant à la  $PC2_{m/z}$  sont indiquées dans le graphe des variables correspondant de la Figure 4.20. Encore une

fois, une inversion de signe des variables se produit approximativement pour les masses 240-300  $m/z$ . Ici, les ions à  $m/z$  élevée ont des valeurs proches de zéro et ne contribuent donc que faiblement à la  $PC2_{m/z}$ , tandis que les ions à faible  $m/z$  ayant des valeurs négatives élevées sont principalement identifiés comme  $C_mH_n^+$ .

D'après nos analyses, la signification physique de la composante  $PC2_{m/z}$  apparaît fortement liée à la fraction atomique d'hydrogène des espèces échantillonnées. Nous avons en effet identifié que les valeurs des observations de la  $PC2_{m/z}$  étaient linéairement corrélées à la fraction atomique d'hydrogène obtenue par ToF-SIMS  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  ( $R^2 = 0.9223$ ) jusqu'aux échantillons collectés à 70 mm HAB, comme le montre la Figure 4.23. Les valeurs élevées de  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  correspondent ainsi à des valeurs négatives élevées de la  $PC2_{m/z}$ , caractéristiques des échantillons collectés dans la zone 30-53 mm. Ce résultat suggère ainsi que les échantillons prélevés à 30-53 mm HAB présentent une fraction atomique d'hydrogène élevée, potentiellement favorisant la réactivité chimique de ces composés avec les espèces radicalaires avoisinantes dans la flamme (OH, H) avant la nucléation des particules de suie. De plus, les valeurs négatives les plus élevées sur la  $PC2_{m/z}$  correspondent à des hydrocarbures situés dans la gamme 150-260  $m/z$ . Les espèces à  $m/z$  plus élevée, correspondant soit à des hydrocarbures  $C_mH_n$ , soit à des hydrocarbures oxygénés  $C_mH_nO_p$  ou à d'autres espèces inconnues, possèdent des valeurs plus faibles sur la  $PC2_{m/z}$  (voir la Figure 4.20) et contribuent donc moins à celle-ci.

En revanche, la valeur élevée de  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  des échantillons collectés entre 80-100 mm HAB est plus difficile à expliquer. On note sur la Figure 4.23 que dans cette gamme de HAB, la corrélation linéaire de  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  avec la  $PC2_{m/z}$  est perdue. Nous pensons que cette perte de linéarité pourrait être imputable au changement important des processus physico-chimiques à l'œuvre dans cette zone de la flamme où le mécanisme dominant est l'oxydation des particules. Avant la zone d'oxydation, la formation des HAPs est en effet essentiellement gouvernée par des réactions en phase gaz (comme le mécanisme HACA), mettant jeu des processus d'abstraction d'hydrogène et d'addition de groupements carbonés. Ce qui peut expliquer la corrélation linéaire observée avec la  $PC2_{m/z}$ . Ainsi, il apparaît vraisemblable que les processus d'oxydation des particules mis en jeu dans la zone 80-100 mm HAB induisent la formation d'hydrocarbures de nature différentes et sans doute plus diverses que les HAPs générés uniquement par les processus de croissance moléculaire de type HACA, conduisant à cette rupture de linéarité observée sur la Figure 4.23.

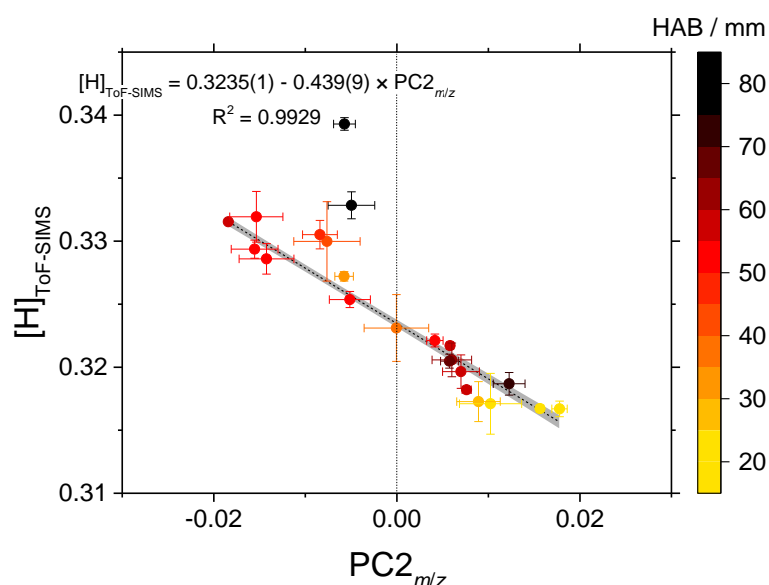


Figure 4.23 :  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  en fonction des valeurs des observations de la  $PC2_{m/z}$  obtenues par ToF-SIMS sur les taches des échantillons. La zone grise correspond à l'intervalle de confiance à 95 %.

#### 4.4.2. Analyse PCA des spectres Raman

La méthode PCA a également été utilisée, pour la première fois à notre connaissance, pour le traitement et l'analyse des spectres Raman de suies. Ce travail d'analyse a été réalisé à partir de la base de données spectrales enregistrées sur la partie centrale des 22 échantillons (tache) correspondant à différentes hauteurs de prélèvement, soit un total de 790 spectres Raman. Afin de permettre la détermination d'informations pertinentes sur les processus de nucléation, cette analyse a nécessité au préalable pour l'ensemble des spectres Raman, la déconvolution des bandes G et D de ces spectres en 6 modes caractéristiques ainsi que la détermination des paramètres significatifs (surface des raies, largeurs spectrales...) définies dans le chapitre 2. Pour mémoire, les 6 modes considérés correspondent aux modes D4, D5, D1, D3, G et D2 dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.3.

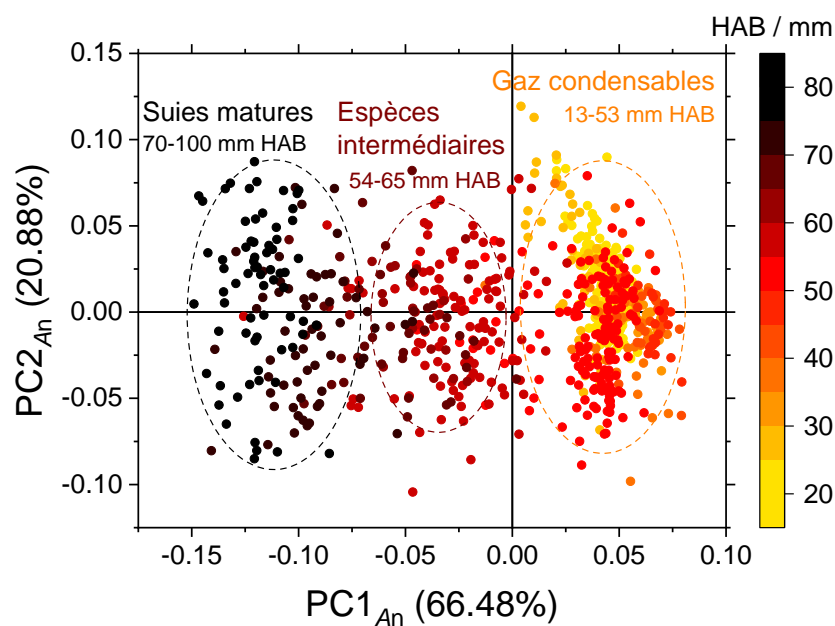


Figure 4.24 : graphe des observations  $PC2_{An}$  en fonction de  $PC1_{An}$  sur la surface normalisée des pics Raman  $A_n$  pour les spectres Raman enregistrés dans la tache.

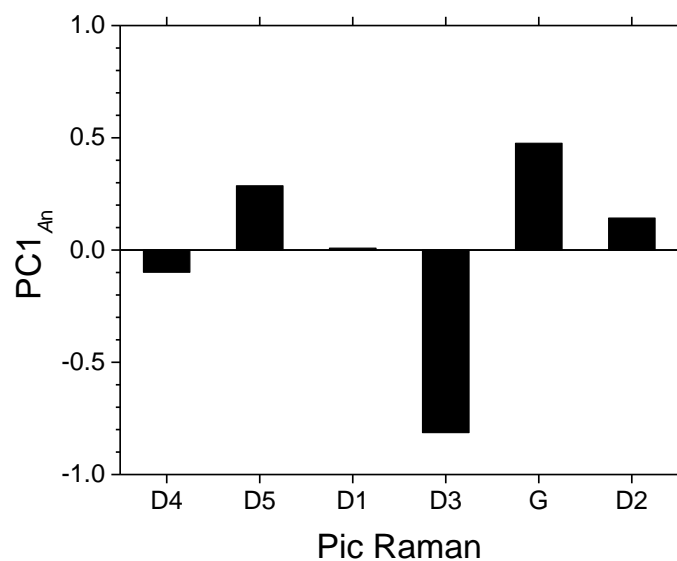


Figure 4.25 : graphe des variables de la  $PC1_{An}$  sur la surface normalisée des pics Raman  $A_n$  pour les spectres Raman enregistrés dans la tache.

Une illustration de la méthode PCA est présentée sur la Figure 4.24, avec pour paramètre variable la surface normalisée de l'ensemble des pics Raman  $A_n$ . On remarque sur le graphe des observations  $PC2_{An}$  en fonction de  $PC1_{An}$  de la Figure 4.24 que la  $PC1_{An}$  qui explique 66.48 % de la variance permet une séparation des données en 3 groupes distincts en fonction de la HAB, caractérisée comme telle : groupe (1) valeurs positives représentatives des HABs 13-53 mm, groupe (2) valeurs négatives représentatives des

HABs 54-65 mm, et groupe (3) valeurs négatives élevées représentatives des HABs 70-100 mm.

Par ailleurs, le graphe des variables de la  $PC1_{An}$  reporté sur la Figure 4.25 qui caractérise la variabilité de l'intensité des 6 modes déterminés après déconvolution, permet d'évaluer la participation de ces modes vibrationnels à la  $PC1_{An}$ . Ainsi, on observe que les modes D4 et D3 sont caractérisés par des valeurs négatives. En particulier, le mode D3 a une valeur négative élevée, c'est-à-dire qu'il contribue largement au phénomène représenté par la  $PC1_{An}$  et donc,  $A_n(D3)$  présente la plus grande différence relative de tous les modes entre 13-53 mm HAB et 70-100 mm HAB. Les modes D5, G et D2 présentent des valeurs positives faibles. Leur contribution à la  $PC1_{An}$  s'oppose donc à celle des modes D4 et D3. Enfin, le mode D1 a une valeur proche de zéro et ne contribue donc que faiblement au phénomène représenté par la  $PC1_{An}$ . Ces résultats montrent ainsi que le mode D3 est clairement le mode principal indicateur du processus de nucléation des particules de suie et le responsable du regroupement des données en 3 groupes correspondant aux 3 zones réactionnelles de la flamme définies comme telles : phase gaz condensables, zone de nucléation et zone d'oxydation. En particulier, la transition nettement marquée entre les groupes 13-53 mm HAB et 54-65 mm HAB ainsi que l'existence de 3 régimes différents représentés par le regroupement des données dans la Figure 4.24 confirme bien l'existence d'un régime de transition se produisant à 54-65 mm HAB, c'est à dire au début de la transition entre la phase gaz et la phase condensée mais se terminant avant la formation des suies matures. Ce régime de transition donne ainsi lieu à la formation d'espèces présentant des propriétés structurales intermédiaires, suffisamment différentes des gaz condensables ( $HAB \leq 53$  mm) et des particules de suie matures ( $HAB \geq 70$  mm) pour être clairement identifiées par le mode D3.

Il est à noter que les composantes principales d'ordre supérieur incluses dans l'annexe ne montrent pas de dépendance notable avec la HAB ou avec d'autres propriétés identifiées des échantillons. En outre, la PCA a été effectuée sur les autres paramètres déterminés à partir de la déconvolution des spectres Raman, à savoir la largeur à mi-hauteur  $w_{FWHM}$  et la position des pics  $x_c$ . Ces résultats qui présentent un moindre intérêt sont présentés dans l'annexe 7.

#### 4.4.2.1. Photoluminescence Raman

Nous avons également cherché des corrélations au moyen de la PCA permettant de donner du sens aux variations de l'aire intégrée de la photoluminescence Raman en fonction de la HAB reporté sur la Figure 4.14. Nos analyses montrent que le logarithme de ce signal  $\log A_{PL}$  apparaît corrélé aux valeurs des observations de la  $PC1_{m/z}$  obtenue en ToF-SIMS. Pour mémoire, nous avons précédemment mis en évidence à partir des Figure 4.19 et Figure 4.20, que les valeurs croissantes de la  $PC1_{m/z}$  étaient représentatives du passage d'un régime dominé par une variabilité des hydrocarbures à  $m/z$  élevé à un régime dominé par une variabilité des hydrocarbures à faible  $m/z$ .



La Figure 4.26 montre l'évolution de  $\log A_{PL}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$ . Comme on peut le voir, cette représentation des données fait apparaître une corrélation linéaire entre le  $\log A_{PL}$  et la  $PC1_{m/z}$ . Ainsi, on observe que l'aire intégrée de la photoluminescence diminue d'un ordre de grandeur dans la zone 53-54 mm de HAB. Cette zone correspond à une zone de transition entre le premier groupe (13-53 mm HAB) et le deuxième groupe (54-65 mm HAB) identifié par la  $PC1_{An}$  reportée sur la Figure 4.24. Cette zone 53-54 mm se situe donc au démarrage de la zone de nucléation. Puis, le signal  $\log A_{PL}$  reste relativement constante jusqu'à 60 mm HAB et diminue ensuite d'un autre ordre de grandeur pour les échantillons prélevés entre 65-80 mm HAB, caractérisant ainsi la transition vers le troisième groupe de la  $PC1_{An}$  (zone d'oxydation). On peut donc en conclure que le signal d'émission de photoluminescence apparaît comme un indicateur pertinent de la présence d'hydrocarbures à  $m/z$  élevé (240-300  $m/z$ ) identifiés par nos analyses ToF-SIMS dans notre flamme comme étant les HAPs principalement impliqués dans le processus de nucléation.

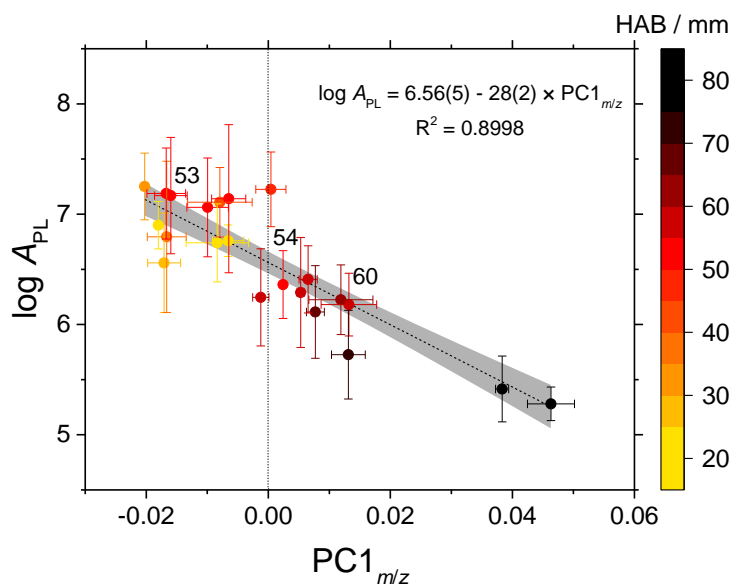


Figure 4.26 :  $\log$  de l'aire intégrée de la photoluminescence Raman  $A_{PL}$  en fonction des valeurs des observations de la  $PC1_{m/z}$  obtenue par ToF-SIMS sur les taches. La zone grise correspond à l'intervalle de confiance à 95 %.

#### 4.5. Couplage des analyses PCA ToF-SIMS et Raman

Pour finaliser cette étude reposant sur l'analyse croisée des données obtenues au moyen des dispositifs ToF-SIMS et Raman et établir des liens entre la structure et la composition chimique des espèces prélevées, nous présentons ici une dernière analyse reposant sur le couplage des analyses PCA des spectres de masse ToF-SIMS et spectres Raman. Ainsi, nous avons reporté sur la Figure 4.27, les valeurs des observations de la  $PC1_{An}$  obtenues en Raman sur les surfaces normalisées des pics Raman  $A_n$  en fonction des valeurs des observations de la  $PC1_{m/z}$  obtenues par ToF-SIMS sur les valeurs de  $m/z$  des espèces détectées.

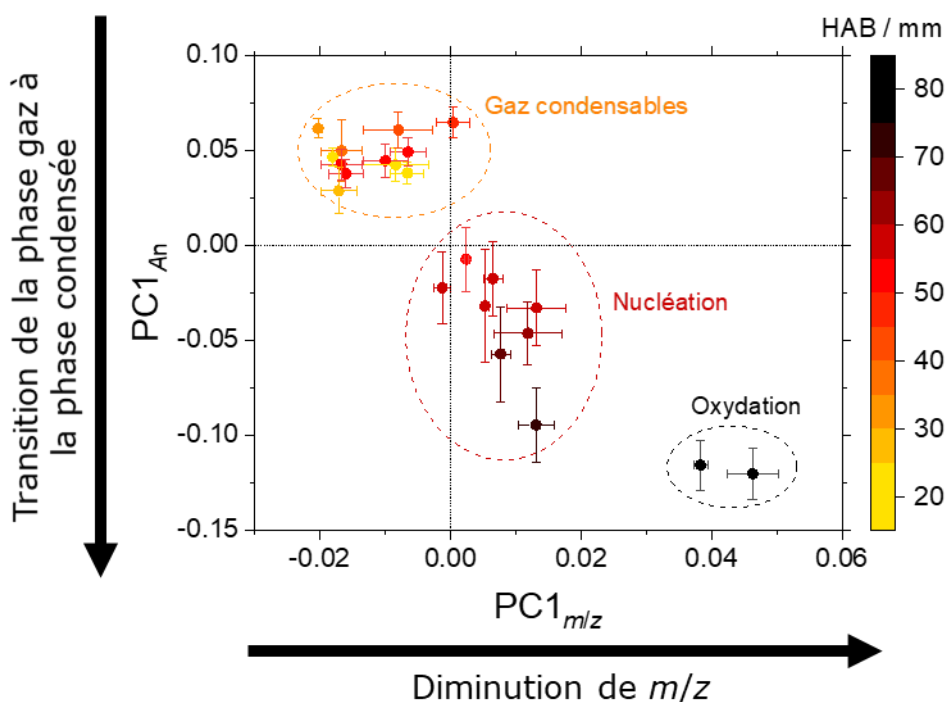


Figure 4.27 : observations sur la  $PC1_{An}$  obtenues par les analyses Raman en fonction des observations sur la  $PC1_{m/z}$  obtenues par les analyses ToF-SIMS sur les taches des échantillons. Les valeurs de  $PC1_{An}$  et  $PC1_{m/z}$  reportées sur le graphe correspondent aux valeurs moyennes et écart-type calculés sur toutes les zones d'analyse disponibles en ToF-SIMS et spectroscopie Raman.

Comme on peut le voir, cette figure fait apparaître une corrélation très marquée entre ces données regroupées suivant 3 groupes distincts. On observe ainsi que les observations négatives sur  $PC1_{m/z}$  sont corrélées aux observations positives élevées sur  $PC1_{An}$  (13-53 mm HAB), de même pour les observations positives faibles sur  $PC1_{m/z}$  corrélées aux observations négatives faibles sur  $PC1_{An}$  (54-70 mm HAB) et les observations positives élevées sur  $PC1_{m/z}$  apparaissent corrélées aux observations négatives élevées sur  $PC1_{An}$  (80-100 mm HAB).

D'après l'analyse précédente, nous avons montré que l'inversion de signe de la  $PC1_{m/z}$  caractérisait la transition entre une composition chimique dominée par des hydrocarbures à  $m/z$  élevé ( $PC1_{m/z} < 0$ ) vers une composition chimique dominée par des hydrocarbures à  $m/z$  faible ( $PC1_{m/z} > 0$ ), le point de transition se situant autour des espèces de masses 240-300  $m/z$ , correspondant à des hydrocarbures C19-C24 impliqués dans le processus de nucléation des suies. L'inversion de signe de la  $PC1_{An}$  correspond à la transition de la phase gaz à la phase condensée essentiellement définie par la contribution principale du mode D3 attribué à l'apparition progressive de cristaux de graphite de taille finie dans la zone de nucléation.

Cette représentation qui résume bien les informations extraites de cette étude, met ainsi clairement en évidence l'existence de 3 zones distinctes parfaitement identifiées dans la flamme (zone des gaz condensables, zone de nucléation et zone d'oxydation) caractérisées par des évolutions de compositions chimiques et structurales des espèces

formées et pointant les espèces de masses 240-300  $m/z$  (essentiellement des HAPs), comme la pierre angulaire du processus de nucléation, processus impliquant la formation d'espèces moléculaires de nature intermédiaire entre la phase gaz et la phase condensée particulaire.

## 4.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la zone de nucléation des particules de suie dans la flamme de diffusion laminaire de méthane en couplant les techniques *ex situ* de spectrométrie de masse ToF-SIMS et spectroscopie Raman et la méthode de traitement analytique PCA.

Cette méthode, explicitée dans le détail au début de ce chapitre, a été appliquée aux spectres de masse ToF-SIMS dans un premier temps pour les corriger des espèces inorganiques et fragments issus du processus d'ionisation utilisé pour l'obtention des spectres ToF-SIMS. Les spectres de masse et leurs graphes de défaut de masse ont ensuite été tracés en fonction de la HAB, mettant en évidence peu avant l'apparition des premières particules de suie (détectées par LII), un signal intense des pics de masses comprises entre 200 et 400  $m/z$ . Ces signaux ont été attribués majoritairement à des HAPs péricondensés hydrogénés partialement substitués. L'analyse de ces spectres de masse montre par ailleurs que l'évolution de la fraction atomique d'hydrogène des espèces déposées sur les échantillons est caractérisée par une diminution marquée de cette fraction apparaissant au démarrage de la zone de nucléation. Cette diminution apparaît cohérente avec la formation de liaisons covalentes C-C menant à la formation de clusters de HAPs, suggérées par les principales théories attenantes aux processus de nucléation des suies dans les flammes.

Afin d'obtenir des informations structurales sur les espèces échantillonnées, nous avons ensuite analysé l'évolution des spectres Raman en fonction de la HAB dans la flamme. L'analyse de ces spectres met en évidence une différence importante entre les spectres obtenus dans les 2 zones de dépôts sur nos échantillons (tache et bord respectivement caractéristiques des suies plus gaz condensables et des gaz condensables seuls) et un changement marqué de l'aire intégrée du signal de photoluminescence  $A_{PL}$  (proportionnelle à la concentration locale d'espèces condensables déposées sur le substrat). Par ailleurs, l'analyse de ces spectres révèle également des évolutions notoires des intensités des différentes bandes Raman observées en fonction de la HAB. L'analyse de l'évolution de ces bandes a permis de mettre en évidence la probable formation dans la zone de nucléation de structures incurvées compatibles avec la formation d'espèces aromatiques possédant des cycles à 5 carbones dans leur structure et l'apparition progressive de couches de graphène de taille finie prises en sandwich dans les édifices moléculaires formées.

Après l'analyse de ces données brutes, nous avons appliqué la méthode PCA aux spectres de masse ToF-SIMS en considérant les pics identifiés par la méthode de défaut

de masse comme variables et aux spectres Raman en considérant les surfaces normalisées des différents modes vibrationnelles comme variables.

Les analyses PCA des expériences ToF-SIMS révèlent qu'à basse HAB dans la flamme jusqu'à 40 mm, on retrouve une même composition chimique dans la tache centrale et au bord des échantillons prélevés qui divergent ensuite pour les hauteurs supérieures. Pour caractériser les particules de suie et les gaz condensables dans la zone de nucléation, la méthode PCA a été appliquée uniquement sur les spectres de masse enregistrés dans la tache des échantillons. Les résultats obtenus permettent de distinguer sur la première composante principale  $PC1_{m/z}$  3 groupes de HABs attribuables à 3 étapes distinctes du processus de formation des suies dans la flamme (13-53 mm pour la zone des gaz condensables, 54-70 mm pour la zone de nucléation et 80-100 mm pour la zone d'oxydation). Ces analyses révèlent également une séparation nette entre les variables autour des masses 240-300  $m/z$  suggérant ainsi l'implication de HAPs comprenant 5 à 7 cycles aromatiques dans leur structure comme des espèces clés du processus de nucléation. La deuxième composante principale  $PC2_{m/z}$  qui se trouve corrélée linéairement à la fraction atomique d'hydrogène calculée par ToF-SIMS suggère que les espèces prélevées sur les échantillons entre 30-53 mm HAB présentent une fraction atomique d'hydrogène élevée, potentiellement favorisant la réactivité chimique de ces composés avec les espèces radicalaires avoisinantes dans la flamme (OH, H) avant la nucléation des particules de suie.

En spectroscopie Raman, les résultats de la PCA montrent la même séparation des données en 3 groupes de HAB et une évolution majeure du mode D3 dans la zone de nucléation suggérant que ce mode pourrait être un indicateur fort de la mise en place du processus de nucléation. Ces analyses mettent en outre en évidence la présence d'un état intermédiaire entre la phase gaz caractérisant les espèces condensables et la phase condensée caractérisant les particules de suie naissantes. Par ailleurs, ces analyses montrent également que la photoluminescence Raman se trouve corrélée aux valeurs des observations de la  $PC1_{m/z}$  obtenues en ToF-SIMS et caractéristique de la présence des hydrocarbures de masse 240-300  $m/z$  impliqués dans la formation des particules de suie.

Pour conclure ce travail, nous avons réalisé un couplage des analyses PCA sur les spectres de masse ToF-SIMS et les spectres Raman en comparant les observations de la  $PC1_{m/z}$  et celles de la  $PC1_{An}$ . Les corrélations obtenues confirment parfaitement les précédentes analyses. Cette analyse finale met ainsi clairement en évidence l'existence des 3 zones distinctes parfaitement identifiées dans la flamme (zone des gaz condensables, zone de nucléation et zone d'oxydation) caractérisées par des évolutions de compositions chimiques et structurales des espèces formées le long de ces 3 zones. Cette étude pointe de manière très cohérente, d'une part les espèces de masses 240-300  $m/z$  (essentiellement des HAPs péricondensés) comme des espèces clés du processus de nucléation et d'autre part la formation au sein de la zone de nucléation d'espèces moléculaires de nature intermédiaire entre la phase gaz et la phase condensée particulaire.



## **Chapitre 5. Apport des techniques LIF et RPE pour la caractérisation des espèces impliquées dans les processus de nucléation**

Ce chapitre présente de manière détaillée les résultats et analyses des mesures réalisées au moyen des techniques de fluorescence induite par laser (LIF) *in situ* et résonance paramagnétique électronique (RPE) *ex situ*. Bien que de natures très différentes, il nous a paru judicieux de regrouper ces travaux au sein d'un même chapitre de par la complémentarité des informations accessibles et extraites de ces 2 méthodologies et des perspectives de recherche suscitées par ces résultats.

Ainsi, la première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation et à l'analyse des données LIF présentées sous forme de matrices excitation-émission (EEM). Ces analyses reposant sur les propriétés spectroscopiques des composés formés dans la flamme apportent des indications complémentaires, non accessibles par les techniques de spectrométrie de masse, sur le type et la nature de espèces formées et leur implication dans le processus de nucléation.

La deuxième partie de ce chapitre est quant à elle dédiée à la mise en œuvre de la technique RPE pour l'étude des espèces aromatiques radicalaires présentes sur nos échantillons prélevés dans la flamme et potentiellement impliquées dans la formation des particules de suie. Pour ce travail, nous avons utilisé à la fois la technique RPE en onde continue, permettant la quantification de ces espèces radicalaires, mais aussi et pour la première fois à notre connaissance dans le cadre d'une étude de flamme, la RPE en onde pulsée qui permet d'accéder à des informations de type structurelle de ces radicaux grâce à la spectroscopie HYSORE.

### **5.1. Caractérisation spectrale des précurseurs des suies au moyen des matrices EEM obtenues par LIF**

#### **5.1.1. Mise en œuvre des matrices excitation-émission (EEM)**

La fluorescence induite par laser est une technique de mesure bien établie pour l'étude des problématiques de combustion et largement appliquée à la mesure des HAPs dans les flammes [72] [245] [246] [247] [248]. Différents groupes ont rapporté des analyses détaillées de spectres de fluorescence obtenus à partir de différentes longueurs d'onde d'excitation allant de l'UV au visible [72] [246] [249]. Du fait des propriétés spectroscopiques des HAPs (voir chapitre 2), l'utilisation de la technique permet une identification qualitative de familles ou classes de HAPs formées dans les flammes. En effet, la spectroscopie des monomères de HAPs est dominée par les transitions  $\pi-\pi^*$ , caractérisées par des bandes d'absorption intenses dans la région UV (200-300 nm), qui se déplacent et s'élargissent vers des longueurs d'onde plus grandes à mesure que la taille

du composé et le nombre de cycles aromatiques augmentent. Les spectres d'émission de fluorescence correspondants de ces espèces sont caractérisés par des bandes d'émission dans la gamme spectrale 300-450 nm. Le déplacement de la longueur d'onde d'excitation vers la région visible constitue donc un moyen efficace d'exciter sélectivement les HAPs les plus grands. Ainsi, il a été montré que l'identification de classes de HAPs peut être réalisée en jouant sur la longueur d'onde d'excitation utilisée. Plus le HAP est gros et plus son spectre d'excitation fait apparaître des bandes décalées vers les hautes longueurs d'onde (*redshifted*). Dans la littérature, l'analyse des spectres de fluorescence obtenus sous excitation UV dans des flammes est généralement effectuée en considérant différentes plages spectrales, attribuées à l'émission de différentes classes de HAPs [137] [136]. La classification suivante est ainsi couramment adoptée : on considère que les HAPs à 2 ou 3 cycles fluorescent entre 320-380 nm, tandis que les HAPs à 4 cycles et plus sont susceptibles de fluorescer au-dessus de 400 nm. Bien que cette approche permette une discrimination approximative de différentes classes de HAPs en fonction de la taille de leur structure aromatique, elle ne permet qu'une interprétation partielle des spectres de fluorescence, qui est essentiellement limitée par les nombreuses possibilités de chevauchement des différentes contributions spectrales des espèces formées dans les flammes.

Dans le cadre de cette étude, nous avons mis œuvre une méthodologie d'analyse par LIF des HAPs et précurseurs des suies reposant sur l'utilisation de matrice excitation-émission (EEM). Cette méthodologie permet une exploitation plus riche des données LIF et une identification plus fine des structures spectrales des espèces formées dans la flamme que la spectroscopie de fluorescence classique reposant sur l'utilisation d'une longueur d'onde d'excitation spécifique. Cette approche a été introduite par Johnson et al. dans les années 1970 pour analyser la fluorescence multi-composante (de l'octaéthylporphine de zinc ZnOEP et de base libre H<sub>2</sub>OEP par exemple) basée sur les informations spectrales contenues dans les spectres d'émission et les spectres d'excitation de chaque espèce luminescente [250].

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, l'intensité du signal d'émission de fluorescence mesurée durant une expérience LIF dépend à la fois de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{exc}$  et de la longueur d'onde d'émission  $\lambda_{em}$ . Si  $\lambda_{exc}$  est maintenue constante et  $\lambda_{em}$  est balayée, on obtient un spectre d'émission de fluorescence. Inversement, si  $\lambda_{em}$  est maintenue constante alors que  $\lambda_{exc}$  est balayée, on obtient un spectre d'excitation de fluorescence. La détermination des matrices EEM repose sur cette propriété du processus LIF.

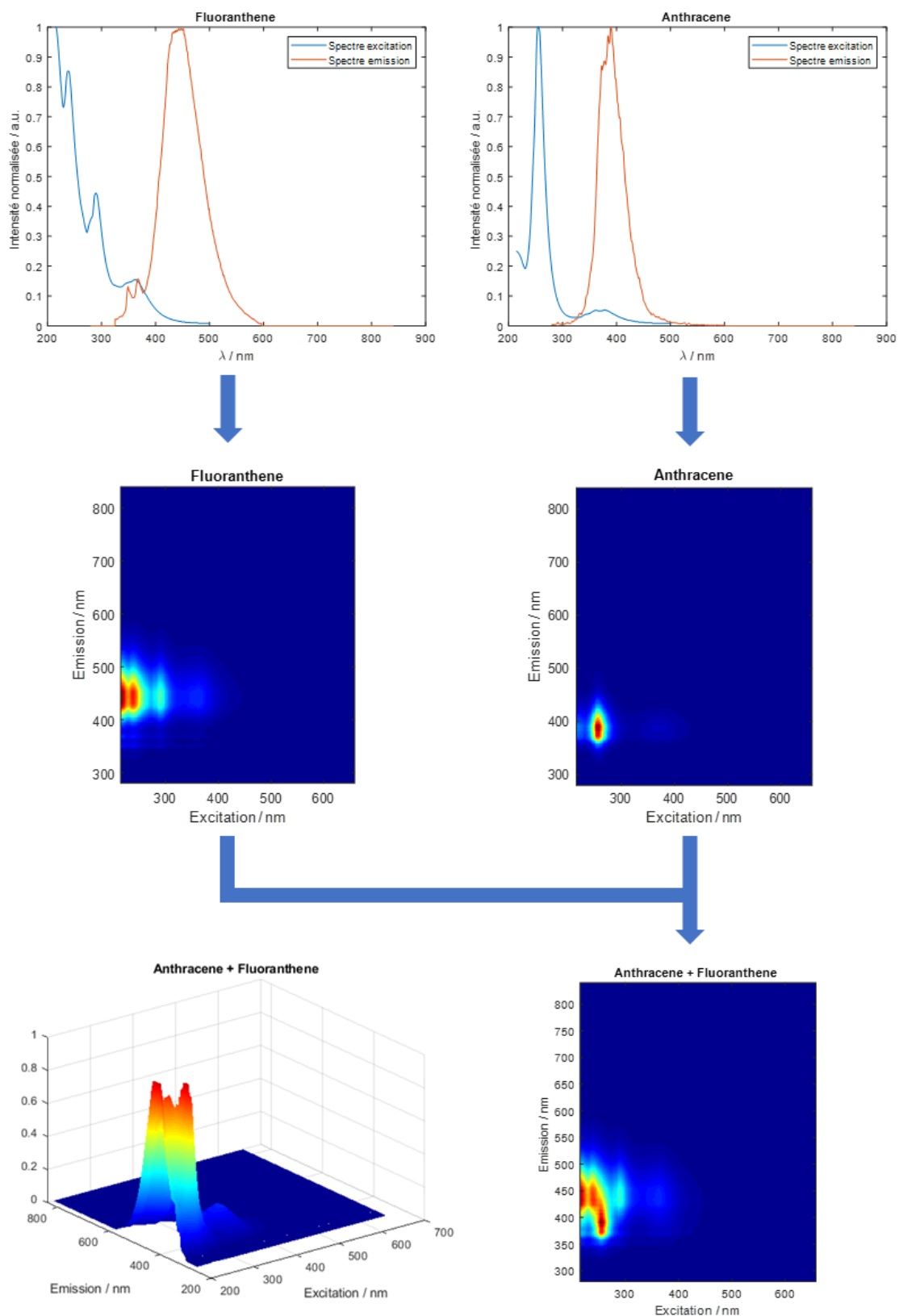


Figure 5.1 : illustration de la procédure de construction des matrices EEM de 2 HAPs (anthracène et fluoranthène) à partir de leur spectre d'excitation et d'émission et le résultat de la matrice EEM d'un mélange de ces 2 HAPs.



La Figure 5.1 présente une illustration de la procédure que nous avons utilisée pour la construction des matrices EEM de référence pour 2 HAPs purs (anthracène et fluoranthène). Les matrices EEM de l'anthracène et du fluoranthène sont calculées en utilisant les spectres d'absorption et d'émission disponibles dans les travaux de Karcher et al. [129] [130] et Bauer et al. [135]. Ainsi, chaque élément  $M_{ij}$  de la matrice EEM correspond au produit des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence obtenu au moyen de la formule suivante :

$$M_{ij} = I(\lambda_{em})_i I(\lambda_{exc})_j \quad (5.1)$$

où  $I(\lambda_{em})_i$  correspond à l'intensité du spectre d'émission de fluorescence à la longueur d'onde  $\lambda_{em}$  et  $I(\lambda_{exc})_j$  à l'intensité du spectre d'excitation de fluorescence à la longueur d'onde  $\lambda_{exc}$ .

Si l'on se réfère à l'illustration reportée sur la Figure 5.1, on peut voir que même si l'anthracène et le fluoranthène ont des régions spectrales d'absorption et d'émission assez proches, leurs matrices EEM présentent des distinctions suffisamment marquées entre ces 2 composés pour pouvoir les identifier dans un mélange. Cette illustration montre ainsi l'intérêt de ces matrices EEM pour l'étude des HAPs dans les flammes, permettant une distinction plus aisée que les spectres LIF « classiques » (excitation ou émission) comme cela est illustré par la matrice résultante du mélange de ces 2 composés sur la Figure 5.1.

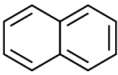
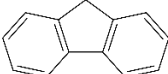
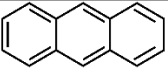
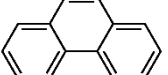
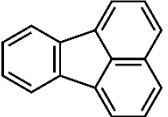
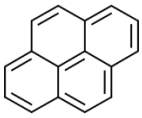
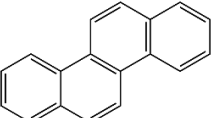
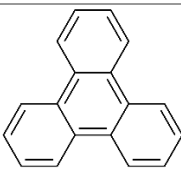
C'est la raison pour laquelle différentes méthodologies faisant appel à des matrices EEM ont été développées dans la littérature pour l'analyse et l'identification de HAPs dans des contextes expérimentaux divers, notamment en milieux aqueux [251] [252] ou pour la caractérisation de carburants et d'huiles [253] ainsi que plus récemment pour l'étude de la formation des suies dans des flammes de carburant liquide [254]. Ces derniers travaux reposent notamment sur l'identification de HAPs formés dans la région située avant la formation des suies dans une flamme pulvérisée de diesel par la technique des matrices EEM en utilisant une source laser à 4 longueurs d'onde d'excitation (266, 299, 342 et 398 nm). Malgré la faible résolution des matrices EEM (car ne reposant que sur 4 longueurs d'onde) présentées dans ces travaux, celles-ci ont tout de même permis de mettre en évidence un effet retardateur de l'abaissement de la température et de la concentration d'oxygène sur la croissance des HAPs et la formation des particules de suie, associé à une extension de leur zone de formation.

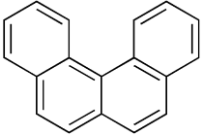
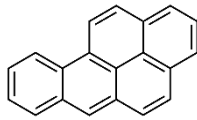
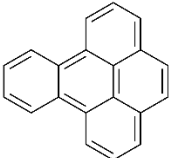
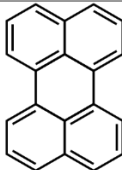
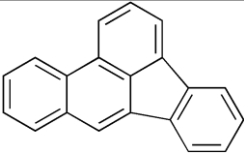
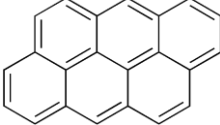
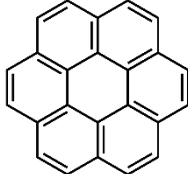
### 5.1.2. Définition des matrices EEM de référence des HAPs purs

Les mesures LIF présentées dans ce travail ont été réalisées au moyen d'un laser OPO permettant la génération d'impulsions laser à différentes longueurs d'onde, sélectionnées entre 215-658 nm, nécessaires pour construire les matrices EEM. Afin d'extraire des informations pertinentes des matrices EEM issues de la flamme, relatives à l'implication des HAPs dans le processus de nucléation, nous avons au préalable réalisé un premier travail de construction de matrices de référence à partir de spectres de différents HAPs

purs. Le choix des HAPs constituant cette base de données, forcément limitée et arbitraire, repose sur les données LIF (spectres d'excitation et d'émission) des HAPs purs disponibles dans la littérature et potentiellement formées dans les flammes suitées [72] [255]. Nous avons ainsi considéré un ensemble de 15 HAPs (indiqués dans le Tableau 5.1) allant du naphthalène (2 cycles aromatiques) au coronène (7 cycles aromatiques) choisis parmi les HAPs les plus couramment reportés dans la littérature et représentatifs de l'ensemble des familles et structures aromatiques communément admises comme ayant une potentielle implication dans les mécanismes de formation des suies. Une partie de ces composés correspondent entre autres aux HAPs thermodynamiquement les plus stables (stabilomères), qui se forment préférentiellement dans les flammes suitées notamment selon le mécanisme HACA, qui est le mécanisme de croissance majoritaire des HAPs dans les flammes [255]. Il est à noter que nous n'avons pas considéré des HAPs substitués pour la construction de ces matrices de référence, ces HAPs substitués n'étant pas distinguables des HAPs non-substitués au moyen de la technique LIF à hautes températures.

Tableau 5.1 : HAPs considérés pour la construction des matrices EEM de référence et les références correspondantes pour les spectres d'absorption et d'émission.

HAPs	Formule moléculaire	Structure	Spectre d'excitation	Spectre d'émission
Naphtalène	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		Bauer et al. [135]	Orain et al. [256]
9H-fluorène	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>		Bauer et al. [135]	Karcher et al. [129]
Anthracène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		Bauer et al. [135]	Cignoli et al. [257]
Phénanthrène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		Bauer et al. [135]	Cignoli et al. [257]
Fluoranthène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		Bauer et al. [135]	Ledier [258]
Pyrène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		Bauer et al. [135]	Cignoli et al. [257]
Chrysène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		Bauer et al. [135]	Kirsch et al. [259]
Triphenylène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		Bauer et al. [135]	Karcher et al. [129]

Benzo[c]phénanthrène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		Bauer et al. [135]	Karcher et al. [129]
Benzo[a]pyrène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		Bauer et al. [135]	Cignoli et al. [257]
Benzo[e]pyrène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		Bauer et al. [135]	Karcher et al. [129]
Pérylène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		Bauer et al. [135]	Cignoli et al. [257]
Benzo[b]fluoranthène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		Bauer et al. [135]	Karcher et al. [129]
Anthanthrène	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		Bauer et al. [135]	Karcher et al. [129]
Coronène	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>		Bauer et al. [135]	Cignoli et al. [257]

Les références indiquées dans le Tableau 5.1 correspondent aux publications de références des spectres d'absorption et d'émission de chaque HAP considéré pour la construction des matrices EEM des HAPs purs. Comme on peut le voir, la plupart de ces spectres (excitation et émission) proviennent de mesures réalisées à température ambiante ou en phase liquide. Afin de disposer de spectres d'excitation plus en adéquation avec nos conditions expérimentales de flammes, nous avons repris la méthodologie appliquée par Bauer et al. permettant d'évaluer la structure de ces spectres à une température de 1750 K plus proche de nos conditions de flamme [135]. Ces spectres à haute température ont ainsi été estimés à partir de spectres de la littérature enregistrés à 300 K en phase gaz ou en phase liquide convolués par un modèle de distribution simplifié de Maxwell-Boltzmann. À la température de la flamme, en raison de l'élévation de température, un nombre important de molécules occupent des niveaux énergétiques plus élevés qu'à température ambiante. La conséquence de cette densification du peuplement des niveaux énergétiques élevés se traduit par l'observation d'un décalage vers le rouge (énergie photonique plus faible) des pics d'absorption mesurés car moins d'énergie photonique est

alors nécessaire pour exciter ces nouvelles possibilités de transitions entre états vibroniques. De plus, le décalage des spectres vers le rouge est généralement accompagné d'un élargissement et d'une diminution des pics en intensité. Le comportement peut être ainsi approximé par la distribution de Maxwell-Boltzmann pour l'énergie [135]. La Figure 5.2 montre une comparaison entre les spectres d'absorption du 1-méthyl-naphtalène mesurés dans une cellule à flux gazeux et les spectres d'absorption modélisés en appliquant la convolution de Bauer et al. [135]. Les tendances générales du décalage vers le rouge sont assez bien reproduites et le modèle simplifié permet ainsi l'évaluation de l'ensemble de la base de données à plus hautes températures.

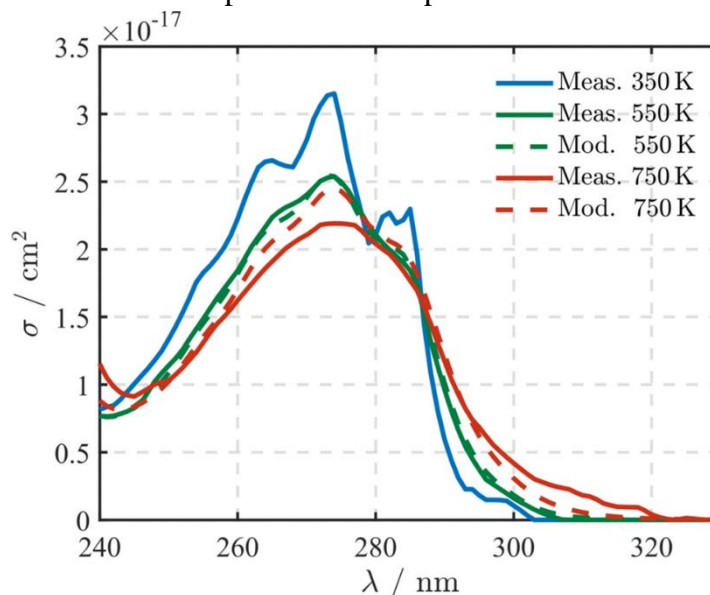
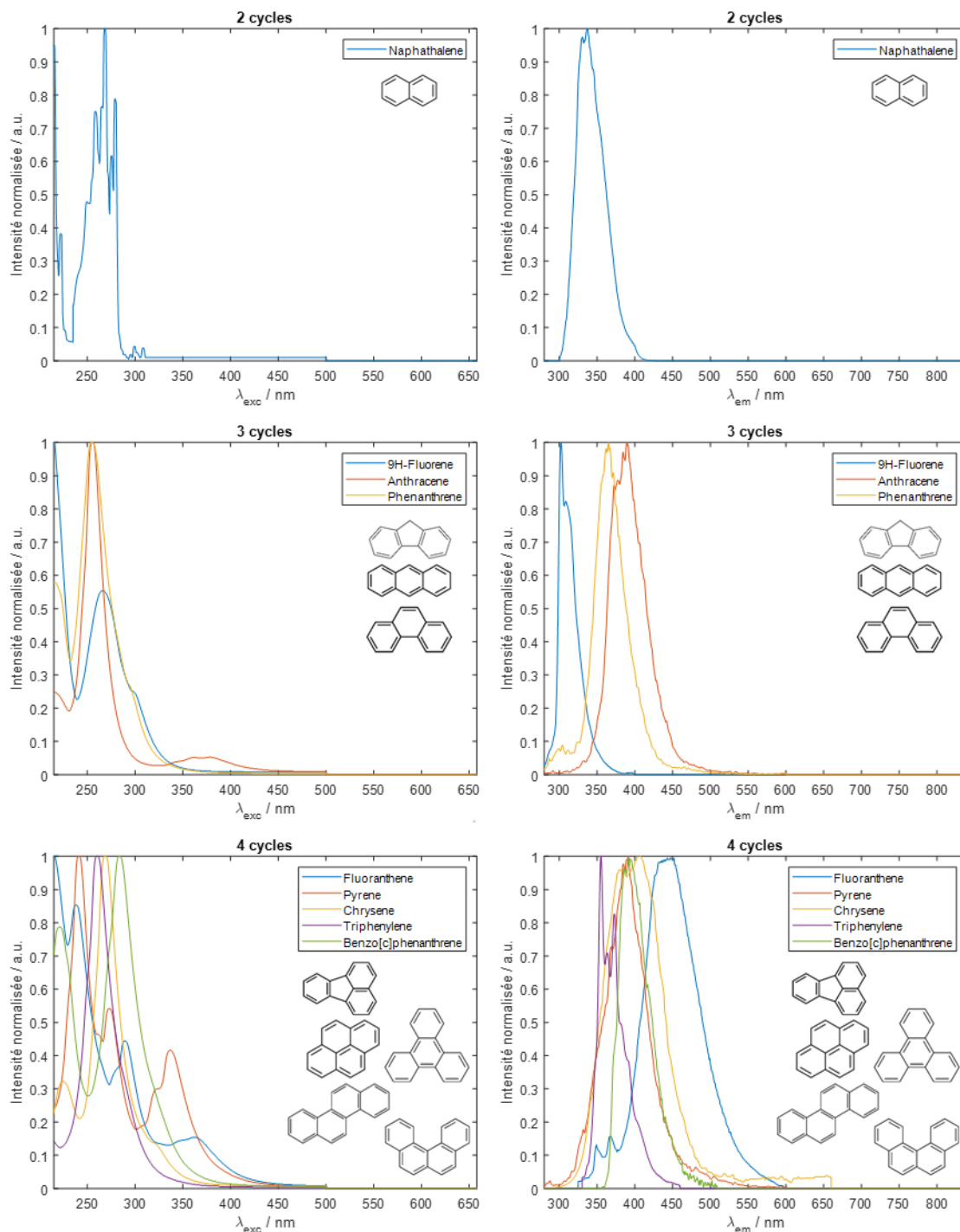


Figure 5.2 : comparaison entre les sections efficaces d'absorption mesurées et modélisées par Bauer et al. du 1-méthyl-naphtalène pour différentes températures [135].

Pour ce qui concerne les spectres d'émission des HAPs de référence, nous avons gardé les spectres déterminés à température ambiante issus essentiellement des travaux de Karcher et al. [129] [130] et pour la plupart déterminés en phase liquide. Du fait de la règle de Kasha (vérifiée pour la plupart des molécules discutées) (voir chapitre 2), les spectres d'émission des HAPs sont assez peu affectés par la température. Cela s'explique par le fait que suite à l'excitation laser, la fluorescence mesurée est essentiellement issue du plus bas niveau vibrationnel du premier niveau électronique excité du fait des processus de redistribution interne d'énergie avant relaxation radiative des espèces excitées [256] [258]. Ainsi, quelles que soient les conditions d'excitation et de température, la structure du spectre de fluorescence reste relativement inchangée. Ceci étant, nous avons tout de même considéré les spectres d'émission de fluorescence à haute température des composés étudiés quand ceux-ci étaient disponibles dans la littérature pour une meilleure précision. C'est notamment le cas pour les espèces considérées jusqu'au benzo[a]pyrène.

La Figure 5.3 montre les spectres d'excitation et d'émission des HAPs de référence classés par nombre de cycles et utilisés dans ce travail pour la construction des matrices

EEM de référence. On remarque sur ces graphes les interférences spectrales et la difficulté à distinguer les HAPs que ce soit en excitation ou en émission.



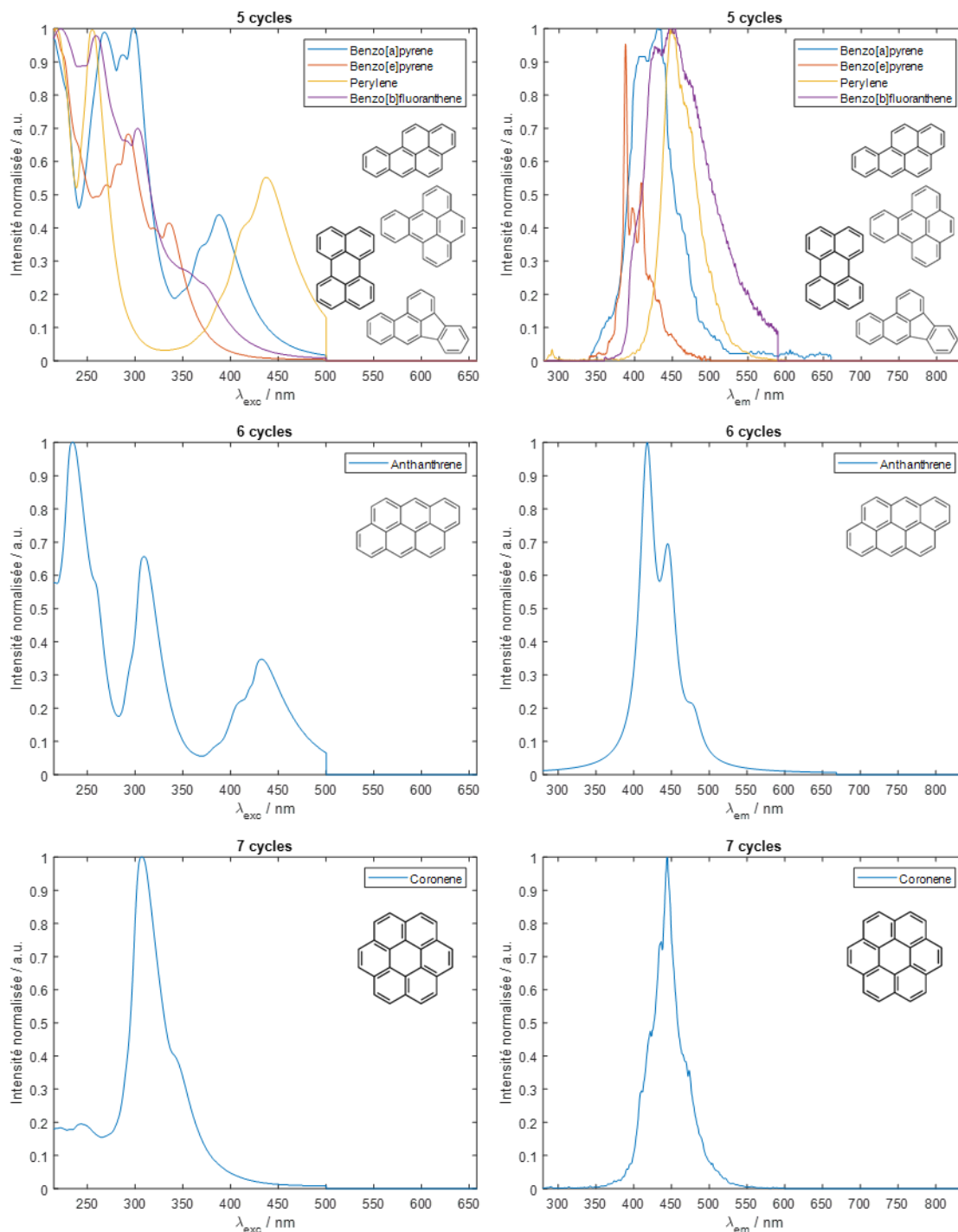


Figure 5.3 : spectres d'excitation et d'émission des HAPs de référence par nombre de cycles de HAPs à 1750 K.

L'ensemble des matrices EEM ainsi déterminées sont représentées sur la Figure 5.4 ci-dessous où les intensités des spectres ont été normalisées pour chacune de ces images.

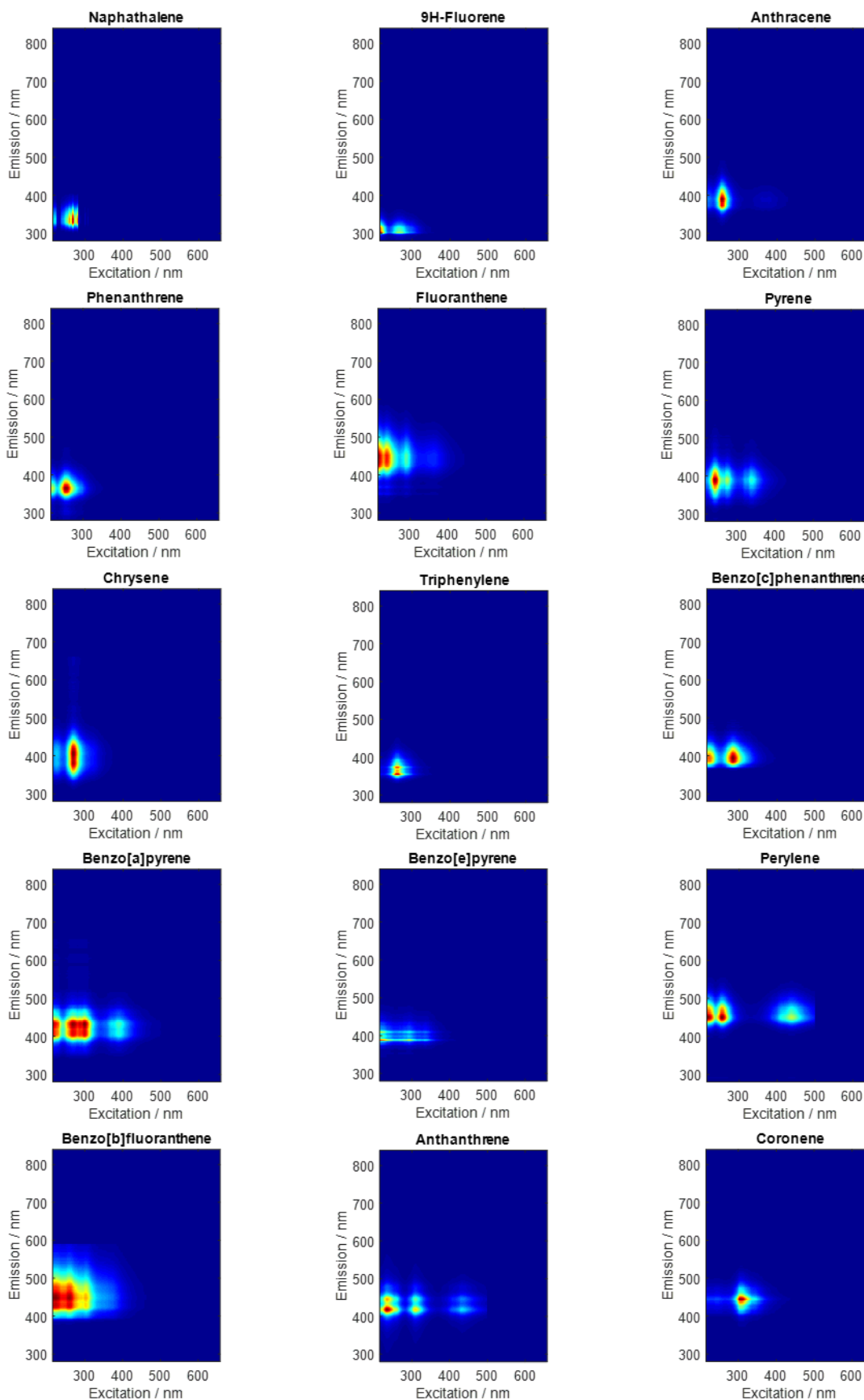


Figure 5.4 : matrices EEM des HAPs de référence à 1750 K.

On observe à partir des 2 figures (Figure 5.3 et Figure 5.4) que les HAPs sont caractérisés par des bandes d'absorption intenses dans la région UV (200-300 nm), qui se décalent et s'élargissent vers des longueurs d'onde plus grandes au fur et à mesure que la taille et le nombre de cycle aromatique du HAPs augmentent. Les spectres d'émission de fluorescence correspondants de ces espèces sont caractérisés par des bandes d'émission dans la gamme spectrale 300-450 nm. L'enregistrement de spectres en décalant la longueur d'onde d'excitation du laser de l'UV vers le visible permet ainsi d'accéder à une certaine sélectivité des mesures, en limitant les classes de HAPs excitable au-delà d'une certaine longueur d'onde. Comme on peut le voir sur ces figures, seul un nombre limité de HAPs, susceptibles d'être formés dans les flammes et constitués de 4 cycles aromatiques et plus, possèdent des bandes d'absorption au-dessus de 400 nm [129] [130] [260]. Il est à noter que selon la littérature, aucun HAP jusqu'au coronène ne possède de bande d'absorption significative au-dessus de 450 nm.

Comparativement aux spectres LIF, les matrices EEM fournissent une information en 2 dimensions qui permet une meilleure séparation des contributions spectrales des HAPs et ainsi une meilleure identification de ces composés au sein d'un mélange (comme cela a été exploité dans d'autres domaines d'études précédemment cités). On peut ainsi définir sur ces matrices EEM une zone spectrale globale caractéristique de la présence de HAPs. Nous avons déterminé cette zone simplement en sommant les matrices EEM de l'ensemble des 15 HAPs sur une même image. L'image résultante reportée sur la Figure 5.5, fait apparaître une zone spectrale grossièrement comprise entre 200 et 400 nm en excitation et 350 et 500 nm en émission.

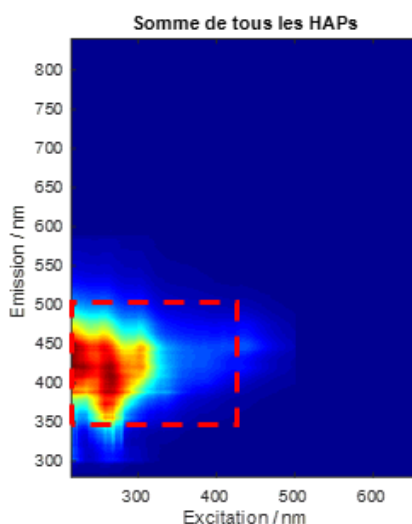


Figure 5.5 : matrice EEM de la somme de tous les HAPs de référence.

On peut donc affirmer que tout signal apparaissant à l'extérieur de cette zone ne peut être assimilé à un composé HAP. Cette méthodologie offre ainsi l'avantage de permettre la mise en évidence de structures spectrales distinctes des HAPs comme des signaux parasites LII mal filtrés ou alors caractéristiques de la formation d'autres composés comme nous allons le voir par la suite. Cependant la séparation des différentes

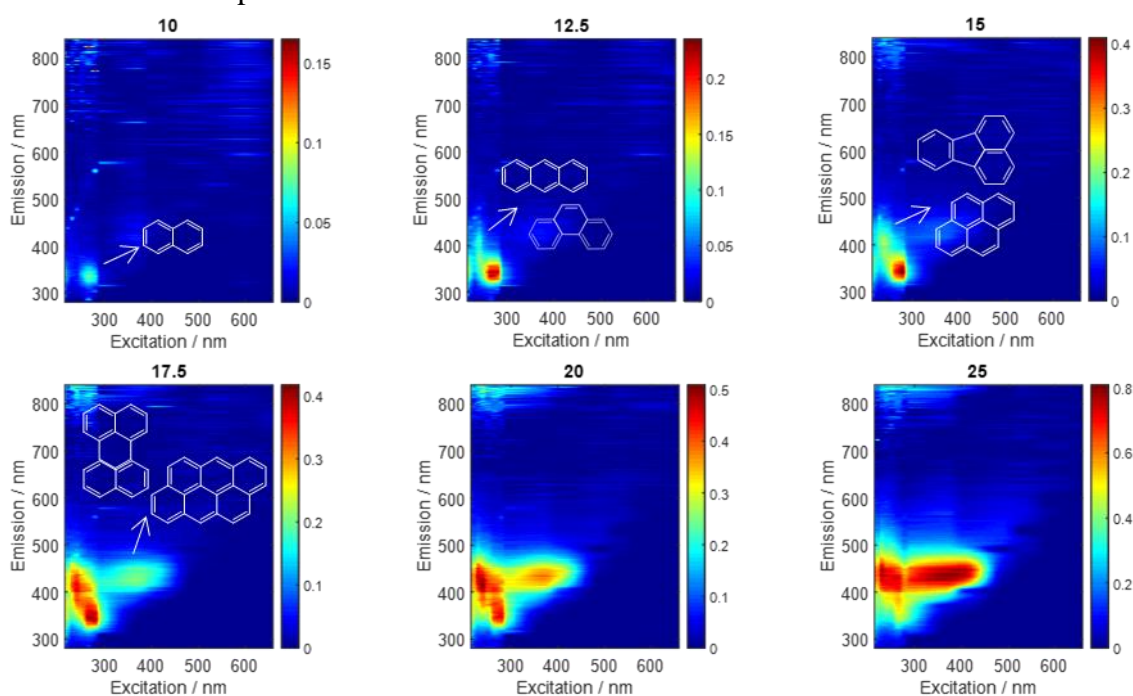


contributions des HAPs reste délicate dans les flammes. L'utilisation de méthodes de déconvolutions d'images ou de traitements analytiques de type PCA, non mises en œuvre dans ce travail de thèse, pourraient éventuellement permettre cette séparation. Ceci étant, les matrices EEM obtenues dans cette étude contiennent déjà un certain nombre d'informations qualitatives discutées ci-dessous de nature à apporter des informations pertinentes sur les processus de formation de suies.

### 5.1.3. Détermination des matrices EEM de la flamme

#### 5.1.3.1. Présentation des résultats

Les matrices EEM construites à partir des spectres d'émission de fluorescence enregistrés dans la flamme en fonction de la HAB (de 10 à 90 mm) sont présentées dans la Figure 5.6. Comme indiqué dans le chapitre 2, ces matrices EEM ont été obtenues à partir de spectres d'émission de fluorescence collectés aux différentes HABs entre 280 à 840 nm pour différentes longueurs d'onde d'excitation sélectionnées dans le domaine UV (215, 220, 230, 240, 250, 265, 280, 290 et 370 nm) et visible (405, 488, 532, 594 et 658 nm). Une fonction d'interpolation linéaire a été utilisée au moyen du logiciel Matlab® pour améliorer le rapport signal sur bruit et permettre l'obtention de ces matrices de résolution 765×444 pixels. Il est à noter que les zones ne présentant pas de signal d'émission apparaissant sur ces images (« trous » bleu foncé sur les matrices EEM) indiquent l'utilisation de filtres Notch mis en œuvre pour supprimer les pics de diffusion intenses dans le visible dus à l'excitation laser, comme décrit dans le chapitre 2. Toutes les analyses qui suivent ont été faite en considérant qu'il n'y avait pas de variation du rendement quantique de fluorescence en fonction de la température de la flamme pour des raisons de simplification.



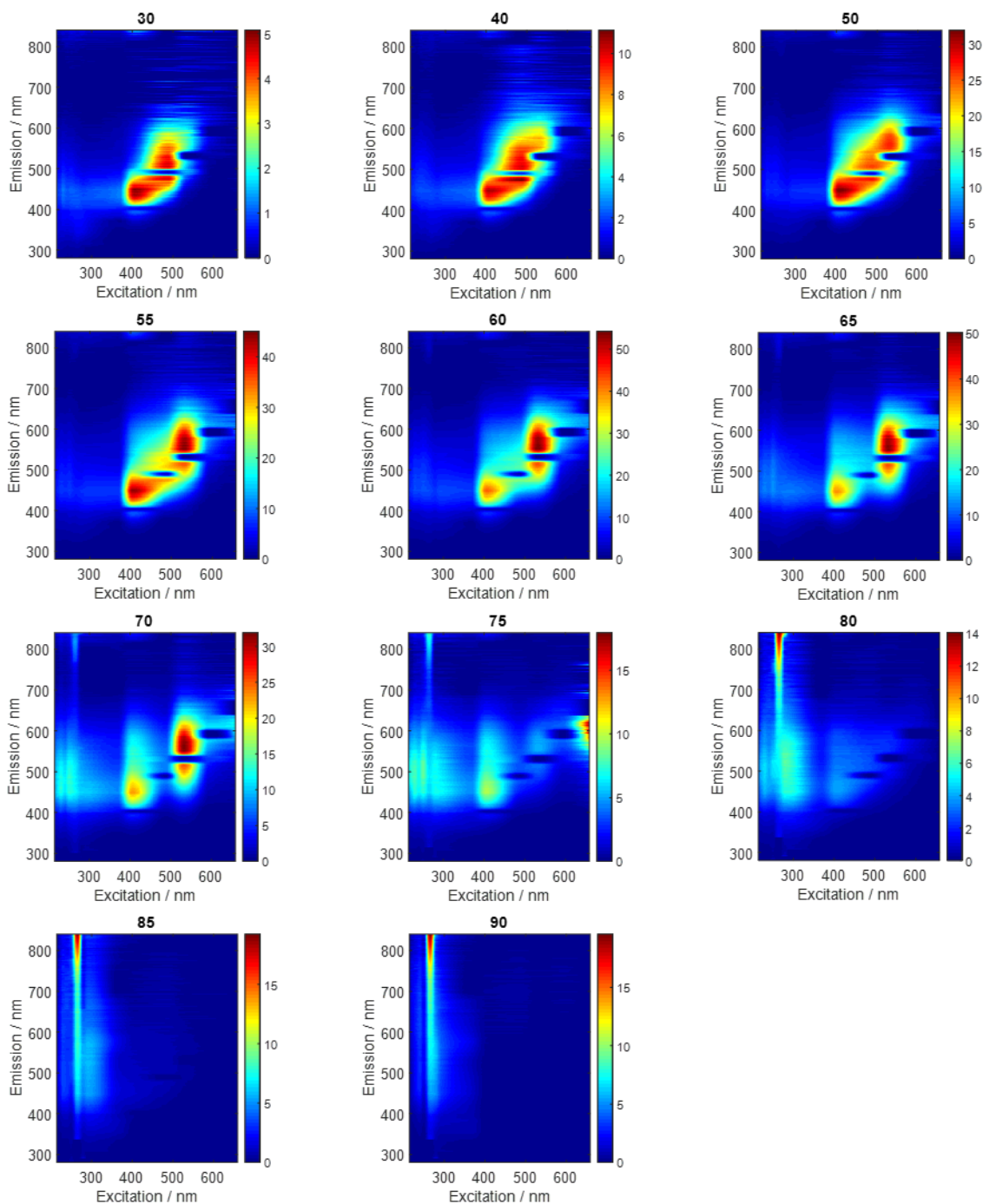


Figure 5.6 : matrices EEM de la flamme de diffusion de méthane en fonction de la HAB de 10 à 90 mm.

### 5.1.3.2. Analyse des matrices EEM

Comme on peut le voir sur la Figure 5.6 pour les 2 premières HABs (10 et 12.5 mm HAB dans la flamme) correspondant au démarrage de la zone des gaz condensables, on observe des structures spectrales mettant en évidence une contribution majoritaire du naphthalène. On note cependant à 12.5 mm HAB l'apparition de contributions

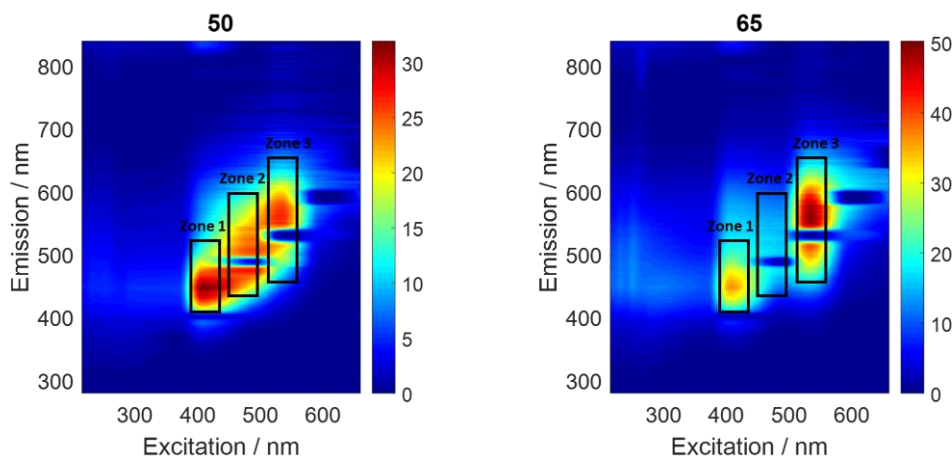
supplémentaires caractéristiques de la formation de plus grands HAPs (3 cycles) comme le phénanthrène et l'anthracène.

A partir de 15 mm, on distingue la contribution des espèces à 4 cycles comme le pyrène et le fluoranthène, caractérisée notamment par l'apparition de la structure spectrale autour de 400 nm en émission.

Les matrices EEM à 17.5 mm et 20 mm font quant à elles apparaître les contributions d'espèces à 5 et 6 cycles aromatiques tels que le benzo[a]pyrène, le pérylène et potentiellement l'anthanthrène.

A 25 mm HAB, on observe la diminution progressive des composantes spectrales caractéristiques des petits HAPs (2 et 3 cycles aromatiques) par rapport aux composantes spectrales des plus gros HAPs (4, 5 et 6 cycles aromatiques). Cependant on note l'émergence d'une contribution très intense dans la région visible au-delà de 400 nm qui ne peut pas être reproduite par aucune combinaison des spectres de HAPs de référence. Ceci s'explique par le fait que les composantes remarquables dans le domaine du visible (en excitation) des HAPs de référence sont systématiquement moins intenses que les composantes UV correspondantes. Ainsi même en sommant diverses composantes de HAPs comme illustré sur la Figure 5.6, la composante visible résultante reste toujours inférieure à la composante UV, ce qui n'est pas le cas des composantes spectrales observées sur la matrice EEM issue de la flamme.

A partir de 30 mm, on observe ainsi une structure spectrale très intense dans le domaine visible qui ne peut être attribuée à la fluorescence des 15 HAPs de référence. Ce signal continue de s'intensifier avec la hauteur dans la flamme pour atteindre son maximum dans la zone de nucléation. Il convient de préciser que le signal des HAPs dans l'UV est toujours présent dans les matrices EEM de la flamme mais sa visualisation est écrasée par l'intensité du signal visible (environ 4 fois supérieur au signal d'émission dans l'UV). Ce signal devient alors la composante spectrale majoritaire observée entre 30 et 70 mm. Elle semble globalement constante dans sa taille sur toute cette zone (pas de croissance ou de shifts spectrales). En revanche on peut distinguer une structuration de cette composante en 3 zones dont les intensités évoluent différemment avec la hauteur et indiquée sur la Figure 5.7.



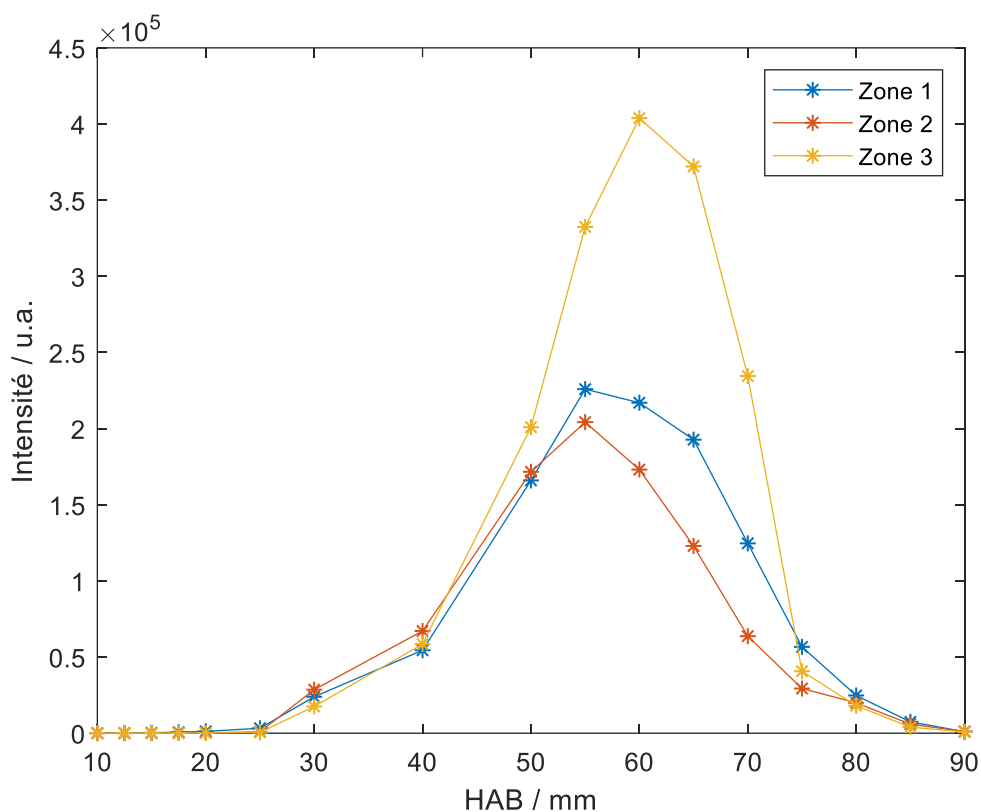


Figure 5.7 : structuration de la composante spectrale visible en 3 zones et l'évolution des intensités de ces zones en fonction de la HAB.

La première structure définie entre 350 et 450 nm contient probablement un recouvrement avec les composantes spectrales des HAPs supérieurs à 4 cycles. En revanche, les contributions observées à plus hautes longueurs d'onde (excitation) mettent en évidence l'implication d'autres processus photophysiques que la LIF des HAPs et donc vraisemblablement caractéristiques d'autres types d'espèces. Ces signaux très intenses disparaissent de manière assez brutale après 70 mm. On peut donc émettre l'hypothèse que le type d'espèces correspondantes à ces signaux soit impliqué de manière déterminante dans les processus de formation des premières particules de suie (apparaissant autour de 50-60 mm).

Au-delà de 75 mm HAB, après l'extinction de ces composantes spectrales intenses, on observe alors des séries de bandes correspondant à des spectres très larges en émission (400-600 nm) sous excitation UV. On note l'apparition d'un signal parasite LII (265 nm excitation) malgré la faible énergie laser utilisée pour ce travail, caractérisant la formation des particules de suie dans la flamme. Ceci étant, on peut distinguer 3 autres contributions principales indiquées sur la Figure 5.8, centrées respectivement à 225, 245 et 300 nm en excitation.

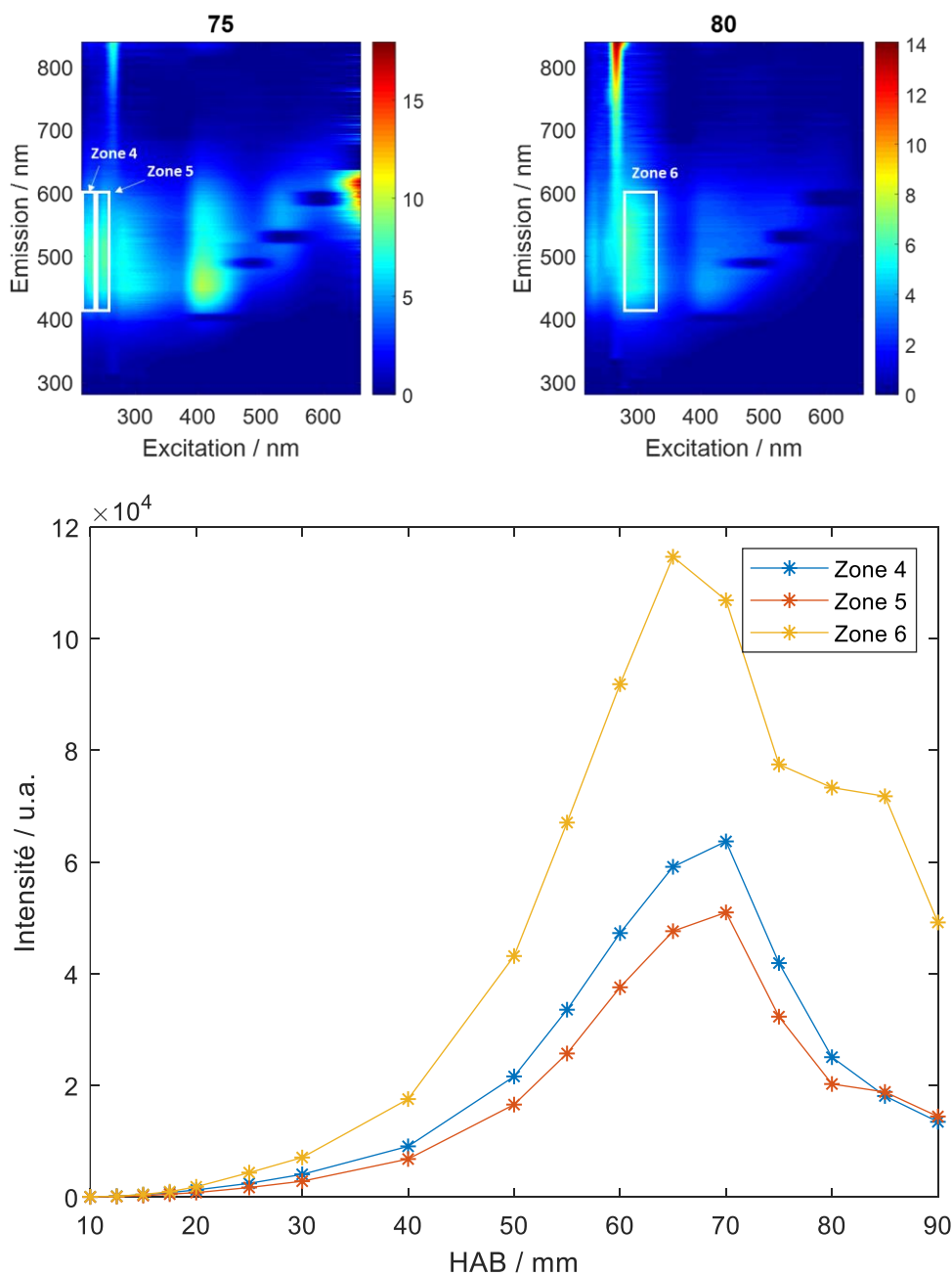


Figure 5.8 : structuration de la composante spectrale large sous excitation UV en 3 zones et l'évolution des intensités de ces zones en fonction de la HAB.

Ces structures correspondent ainsi à des espèces fluorescentes apparaissant au démarrage de la zone de formation des suies et disparaissant autour de 90 mm (Figure 5.8). Au regard de la récente littérature, il apparaît que ces structures spectrales pourraient caractériser la formation de « carbon dots » (CDs) dont la mise en évidence après extraction de ces composés de flammes suitées et solvatisation a été réalisées par différents groupes [261] [262] [263] [264] [265]. Ces composés de taille nanométrique (< 20 nm) fluorescents à haut rendement quantique et non complètement graphitiques, présentent en effet des caractéristiques spectrales [266] compatibles avec les structures spectrales mises en évidence dans notre flamme. Ils présentent notamment un décalage Stokes des spectres

de fluorescence assez important par rapport à l'excitatrice (en moyenne supérieur à 100 nm) et une position du spectre de fluorescence dépendante de la longueur d'onde d'excitation [267] [268] [269]. Dans la littérature, il apparaît que ces propriétés dépendent des conditions de synthèse des CDs. Cependant, la compréhension de l'origine et de la nature de la fluorescence des CDs est encore incomplète. Différents mécanismes d'émission sont notamment proposés [270] : (1) l'émission du noyau, due aux domaines  $\pi$  conjugués du noyau de carbone ou à l'effet de confinement quantique [267] [271] ; (2) l'émission des états de surface, liée à la présence de groupes fonctionnels connectés au squelette carboné [272] ; et (3) l'émission des états moléculaires provenant de molécules fluorescentes libres ou liées [273] [274]. Russo et al. ont suggéré que la fluorescence des CDs prélevés de la flamme pourrait être due au noyau aromatique du carbone [275] tandis que d'autres auteurs ont indiqué que l'apparition de groupes fonctionnels de surface et l'oxydation de la surface de ces composés pourraient être responsable du mécanisme à l'origine de la fluorescence des CDs [269].

Nous n'avons pas poussé plus loin l'analyse de ces signaux dans le cadre de ce travail de thèse. Mais il serait sans doute intéressant d'y revenir dans une étude ultérieure au moyen d'autres dispositifs expérimentaux plus adaptés à la caractérisation de ce type de matériaux.

#### 5.1.3.3. Tentative d'analyse des signaux visibles

Si l'interprétation des structures spectrales observées au démarrage de la flamme en émission dans le domaine de l'UV sont assez directement attribuable à la fluorescence de HAPs en phase gaz, il en va différemment des signaux observés dans le visible. Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons pris soin pour ce travail d'utiliser de faibles énergies laser afin d'éviter d'initier tout processus LII des particules ou nanoparticules de suie présentes dans la flamme. Les spectres d'émission obtenues sont donc clairement caractéristiques de l'émission de fluorescence d'espèces bien distinctes des particules de suie. De plus, les signaux observés caractérisant ces espèces absorbantes et fluorescentes dans le visible se forment majoritairement dans la zone de nucléation et disparaissent dans la zone d'oxydation où la fraction volumique des suies déterminée par les mesures LII atteint son maximum (chapitre 3).

Ce type de signaux d'émission visible sous excitation UV ou visible a déjà été reporté dans la littérature dans le cadre d'étude de flammes suitées. Migliorini et al. ont notamment mené une étude expérimentale basée sur la technique Spec-LOSA (pour *Spectral resolved Line-Of-Sight Attenuation*) appliquée à une flamme atmosphérique de prémélange éthylène/air [276]. Dans ce travail, les auteurs ont ainsi mis en évidence la possibilité d'absorption s'étendant jusqu'à 700 nm pour des espèces moléculaires différentes des particules de suie. De même, Zerbs et al. ont effectué des mesures d'absorption dans une flamme de prémélange d'éthylène à 532, 632.8 et 1064 nm qui mettent en évidence que l'absorption aux excitations visibles ne peut pas être attribuée

aux particules de suie [277]. Les auteurs suggèrent alors que l'absorption supplémentaire est probablement causée par des HAPs.

Au sein de notre groupe qui travaille également depuis de nombreuses années sur ces questions, ces signaux ont tout d'abord été attribués à des HAPs de taille modérée comme l'acénaphthylène ou le fluoranthène [247] [249] qui présentent en effet des structures spectrales excitables et fluorescentes dans le domaine du visible (400 nm). Bejaoui et al. ont ainsi exploré la possibilité de l'excitation de ces HAPs pour expliquer l'origine de ce signal d'émission de fluorescence visible [246]. Ces 2 HAPs, contenant un cycle aromatique à 5 atomes de carbones dans leur structure, présentent en effet des transitions en absorption jusqu'à 405 et 436 nm à température ambiante respectivement pour le fluoranthène et l'acénaphthylène [247]. Cependant, l'acénaphthylène est caractérisé par un rendement quantique de fluorescence très faible [129] et le fluoranthène n'est pas assez fluoresçant dans le visible, comme on le voit par sa matrice EEM (Figure 5.4) pour expliquer ces signaux. Ainsi, ces espèces qui devraient être formées en quantité non négligeable dans les flammes ne peuvent pas expliquer les intenses structures spectrales observées au-dessus de 400 nm en excitation.

Il est généralement admis que les HAPs les plus grands sont caractérisés par une émission de fluorescence progressivement étendue vers des longueurs d'onde plus élevées [137]. Ainsi, la fluorescence au-dessus de 450 nm a souvent été attribuée aux HAPs composés de plus de 4 cycles aromatiques [137]. La Figure 5.9 issue de [246] représentent les propriétés spectrales de certains HAPs benzénoïdes péricondensés et catacondensés en bleu et rouge respectivement et contenant un cycle aromatique à 5 carbones dans leur structure rapportées en vert [246]. Les HAPs péricondensés comme le pyrene, le coronène, l'ovalène et le circumcoronène peuvent donner lieu à des caractéristiques spectrales visibles. Cependant, nous avons démontré à travers les matrices EEM des HAPs de référence, que les gros HAPs comme le coronène ne peuvent pas reproduire les structures spectrales observées dans notre étude aux hautes longueurs d'onde dans le visible (>400 nm). De plus, comme on peut le voir sur cette figure, aucun des HAP péricondensés considérés jusqu'au circumcoronène ( $C_{54}H_{10}$ ), n'est susceptible d'absorber au-delà de 500 nm. En effet, la longueur d'onde de la transition électronique correspondant à la plus basse énergie est connue pour être approximativement fonction de la longueur du plus grand axe de la molécule [278]. La raison en est qu'une longue chaîne de cycles aromatiques a des niveaux d'énergie plus rapprochés qu'une chaîne courte et peut donc absorber à des longueurs d'onde plus importantes. Dans ce travail, on observe des bandes d'absorption et d'émission jusqu'à 680 nm. Par conséquent, seuls des HAPs péricondensés extrêmement grands pourraient être envisagés pour expliquer ces spectres. Cependant, de tels HAPs comme le circumcoronène voire plus grands, s'ils sont formés dans les flammes, présenteraient de toute façon des concentrations bien trop faibles pour expliquer les signaux intenses observés dans le domaine du visible. Les HAPs catacondensés comme le tétracène, le pentacène voire plus longs, pourraient également fournir de telles caractéristiques d'absorption visibles, comme indiqué dans la Figure 5.9 (en rouge).

Toutefois, ce type de composés sont également censés être formés en très petite quantité dans les flammes, insuffisantes donc pour conduire au signal observé dans ce travail.

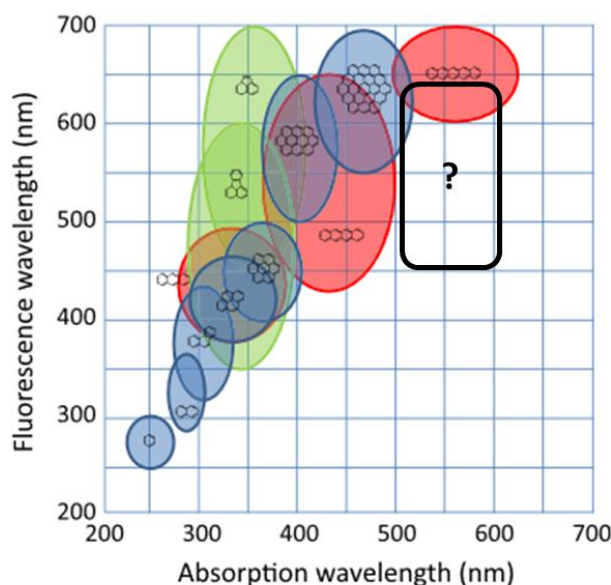


Figure 5.9 : gamme spectrale d'absorption et d'émission de fluorescence de plusieurs HAPs potentiellement formés dans les flammes à température ambiante, adaptée de Bejaoui et al. [246]. Le rectangle noir indique la zone visible observée dans les matrices EEM de la flamme de diffusion de méthane.

Aussi, la possibilité que ces signaux soient issus d'espèces intermédiaires entre les HAPs et particules de suie, et présentant ainsi des propriétés spectroscopiques différentes de celles des HAPs a été proposé dans la littérature. Parmi les hypothèses envisagées, quelques articles suggèrent l'idée que ces signaux pourraient résulter de la fluorescence de dimères de HAPs [279] [73]. Miller et al. ont notamment montré par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité que l'émission visible large bande pourrait être attribuée à des excimères aromatiques [279]. Sirignano et al. ont eux réalisés une série d'expériences de fluorescence spectrale et fluorescence résolue en temps dans une flamme d'éthylène à pression atmosphérique [73], suggérant la possibilité que les signaux de fluorescence visible observés dans leur flamme puissent être caractéristiques de grands HAPs et/ou de petits clusters (dimères ou trimères) de HAPs. Plus récemment, notre groupe a publié un travail relatant des mesures LIF spectrale réalisées dans cette même flamme de diffusion de méthane en fonction de la HAB en excitant à différentes longueurs d'onde dans l'UV et le visible [72]. Les spectres expérimentaux d'émission ont été analysés par comparaison avec des spectres simulés reposant sur un modèle simple contenant une base de données spectroscopiques de HAPs péricondensés et de dimères de HAPs tels que les dimères de pyrène, de benzo[a]pyrène et de perylène en considérant des spectres d'excitation des dimères aromatiques très similaires aux spectres des monomères de HAPs [280] [281]. La Figure 5.10 montre les spectres expérimentaux et simulés obtenus aux longueurs d'onde d'excitation 405 nm, 488 nm et 532 nm. Les résultats montrent des spectres d'émission non structurés entre 400-700 nm dans la zone



de nucléation de la flamme, qui n'ont pu être reproduits par aucune combinaison de spectres de HAPs. Ces structures ont ainsi été attribuées à l'émission de fluorescence de dimères de HAPs de taille modérée. En effet, ces dimères, étudiés en phase liquide, possèdent de fortes caractéristiques d'absorption dans la région visible. Des preuves expérimentales ont été rapportées, notamment pour les dimères de pyrène et de pérylène, mettant en évidence une émission de fluorescence intense après une excitation à 488 nm et 532 nm [282].

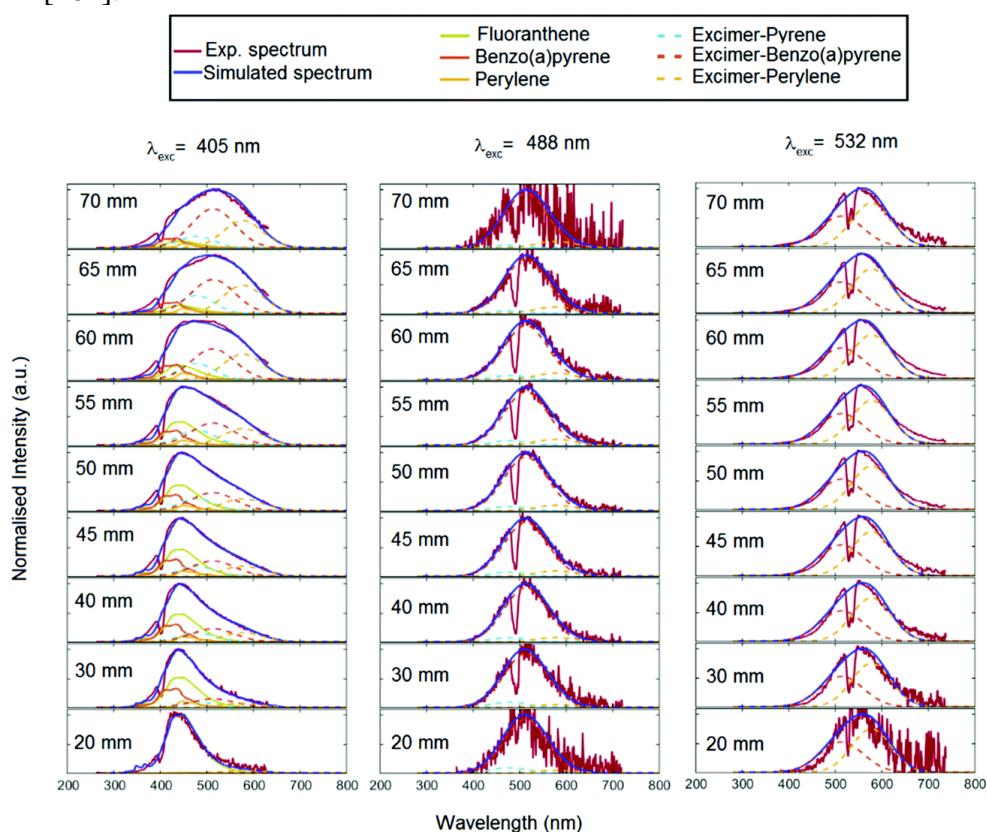


Figure 5.10 : spectres d'émission de fluorescence calculés et expérimentaux obtenus à différentes longueurs d'onde d'excitation visibles le long de l'axe central vertical de la flamme en fonction de la HAB [72].

Cependant, cette étude ne permet pas d'expliquer la formation de ce type de composés, liés par de faibles liaisons de type van der Waals et donc très instables thermodynamiquement. Pour expliquer la stabilisation des dimères de HAPs dans les flammes, Mercier et al. [72] ont suggéré que les espèces fluorescentes dans le visible pourraient correspondre à des dimères stabilisés par la formation d'une liaison chimique initiée par une séquence d'abstraction d'hydrogène et de formation de liaisons carbone-carbone ou par la formation de ponts aliphatiques reliant les 2 HAPs constituant le dimère [81] [221]. En effet, il a été démontré que ces dimères de HAPs impliquant 2 HAPs pontés dans une configuration « sandwich » maintenue également par des forces de van der Waals et reliés par une courte chaîne carbonée sont caractérisés par des signatures spectrales en émission similaires à celles des dimères classiques de van der Waals [283]. Des composés aromatiques constitués de 2 HAPs liés par des liaisons covalentes C-C ont

par ailleurs été mis en évidence dans des flammes notamment par microscopie à force atomique [35] et spectromètre de masse en tandem [221].

Une hypothèse supplémentaire relative à l'interprétation de ces signaux portée par de récents travaux théoriques et expérimentaux, pourrait être celle de la formation d'espèces aromatiques radicalaires stabilisées par résonance [33]. Ces espèces présentent en effet une spectroscopie différente des espèces HAPs classiques qui serait de nature à correspondre aux signaux mesurés expérimentalement sur nos matrices EEM. En outre, la zone d'apparition de ces signaux dans notre flamme (zone de nucléation) apparaît cohérente avec la zone de formation envisagée pour ces espèces dans les flammes suitées.

Des méthodes théoriques ont été utilisées pour prédire les spectres d'excitation des radicaux d'hydrocarbures stabilisés par résonance [284]. Les longueurs d'onde d'excitation des transitions vers les premiers états excités de ces radicaux varient de l'UV jusqu'au proche IR, en passant par le domaine visible. Ces travaux mettent notamment en évidence une règle empirique permettant de prédire l'énergie d'excitation approximative de certains radicaux. Ainsi, il a été établi que les radicaux de type HAP-CH<sub>2</sub> étaient susceptibles d'absorber à environ 2 fois la longueur d'onde d'absorption du HAP correspondant. La Figure 5.11 présente les rapports observés entre les longueurs d'onde d'absorption des radicaux et la structure du HAP parent [284]. Comme on peut le voir, ce rapport tend vers 2 au fur et à mesure que la taille de la structure aromatique augmente du benzène au pyrène en passant par le naphthalène et l'anthracène.

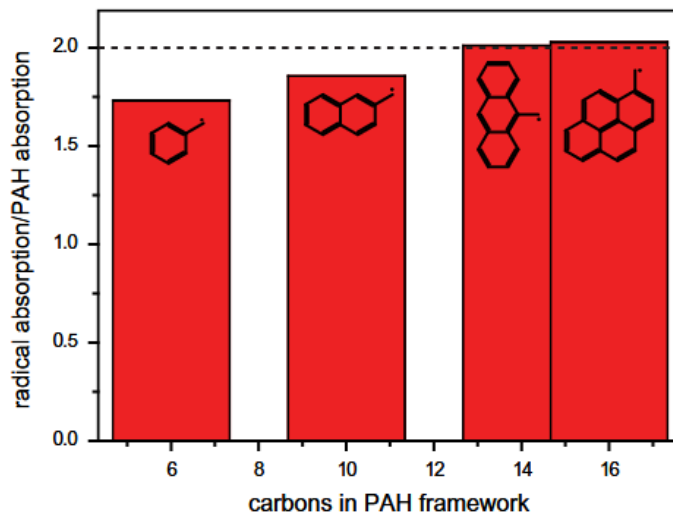


Figure 5.11 : rapport entre la longueur d'onde d'absorption du radical HAP-CH<sub>2</sub> et la structure du HAP parent [284].

Dans la zone de nucléation de notre flamme de diffusion, les signaux visibles d'émission de fluorescence apparaissent pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 450 et 600 nm en bonne correspondance avec le double des longueurs d'onde d'excitation des HAPs détectés tels que le pyrène, benzopyrène, perylène et coronène notamment. Les structures spectrales correspondantes observées sur les matrices EEM caractérisant la zone de nucléation seraient donc compatibles avec les

propriétés spectroscopiques des HAPs radicalaires stabilisés par résonance qui pourraient ainsi être à l'origine de ces signaux. Nous avons représenté sur la Figure 5.12 l'ensemble des informations accessibles aux moyens des mesures LIF et matrices EEM sous forme de profils en fonction de la hauteur dans la flamme. Cette figure met en évidence un processus successif de formation des espèces associées aux structures spectrales observées, commençant relativement bas dans la flamme (10-25 mm) par la formation de composés clairement identifiés comme étant des HAPs typiquement constitué de 2 à 7 cycles aromatiques. Pour déterminer ce profil, nous avons sommé sur les matrices EEM les intensités de signaux situés dans un domaine UV compris entre 215 et 225 nm en excitation et 280 et 350 nm en émission. Cette limitation nous semble suffisamment sélective pour permettre l'obtention d'un profil représentatif de la formation de l'ensemble des espèces HAPs le long de la hauteur de la flamme. Nous avons ensuite représenté les profils obtenus de la même manière en sélectionnant les zones indiquées sur les Figure 5.7 et Figure 5.8, pour caractériser l'évolution des concentrations relatives des composés intermédiaires formés qui pourraient correspondre respectivement à des HAPs radicalaires stabilisés par résonance et des « carbon dots ». Et enfin, nous avons reporté sur cette figure le profil de fraction volumique de suie déterminé précédemment par LII.

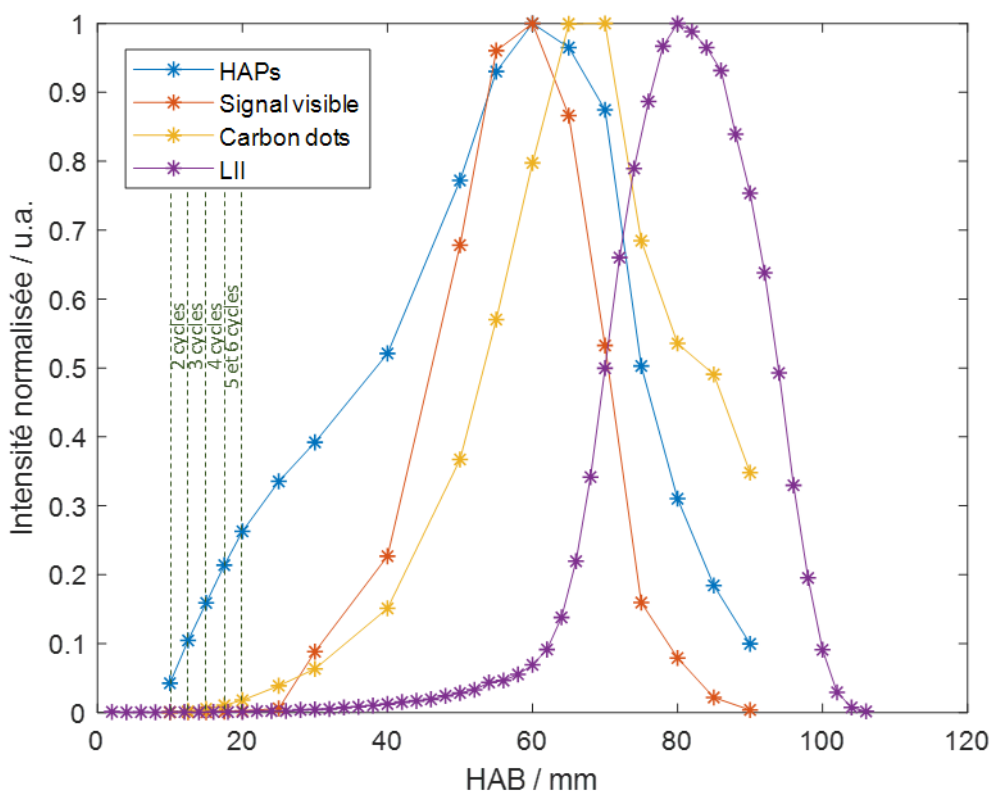


Figure 5.12 : profils LIF d'espèces différenciées par les matrices EEM et profil LII en fonction de la HAB.

Concernant les composés HAPs radicalaires stabilisés par résonance et « carbon dots », il est clair que ces seules données LIF sont insuffisantes pour nous permettre de

conclure sur la réelle mise en évidence de ces espèces dans la flamme. Ceci étant, les structures spectrales observées et profils d'espèces correspondants caractérisent bel et bien des espèces distinctes spécifiquement formées dans la zone de nucléation pour les premières et au démarrage de l'apparition des particules de suie pour les secondes. Par ailleurs les caractéristiques spectrales et processus photophysiques associées à ces signaux mettent en évidence la formation d'espèces de nature clairement différenciée des HAPs standards disparaissant avant l'apparition des particules de suie pour les premières espèces et avant l'apparition des particules de suie matures pour les secondes. Ces informations apparaissent ainsi cohérentes avec les mécanismes de formation des suies. Et les signaux mesurés seraient donc de nature à permettre une caractérisation très fine du processus de nucléation et de l'évolution de la nature des espèces impliquées débutant par la formation de HAPs, passant par une phase radicalaire stabilisée par résonance permettant via la formation de liaisons covalentes C-C, la formation de nanoclusters de HAPs encore suffisamment hydrogénés pour renvoyer un signal de fluorescence (« carbon dots ») avant carbonisation complète par voie d'abstraction des hydrogènes de ces « carbon dots » et/ou recouvrement de ces structures amorphes par des couches graphitiques pour former des particules de suie matures.

## 5.2. Identification des HAPs radicalaires par RPE

Comme cela a été présenté dans le chapitre 1, les HAPs radicalaires stabilisés par résonance sont des espèces chimiques envisagées comme possibles précurseurs des particules de suie [85] [33]. Ce type d'espèces a déjà été détecté dans des flammes suitées notamment au moyen de la technique RPE en onde continue [34] [285]. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons également souhaité mettre à profit cette technique expérimentale disponible au laboratoire LASIRE pour vérifier cette hypothèse et confronter la pertinence et la cohérence des données obtenues aux analyses apportées par les autres techniques mises en œuvre dans ce travail. Par ailleurs, nous avons également réalisé en collaboration avec le LAISIRE et pour la première fois dans le contexte d'une étude de flamme, des mesures par RPE en onde pulsée dont les analyses présentées dans la suite de ce chapitre permettent d'apporter des informations d'ordre structural sur la nature des composés radicalaires formés.

Les analyses RPE ont été réalisées sur des échantillons prélevés en fonction de la hauteur dans la flamme. Pour rappel, ces échantillons ont été extraits de la flamme au moyen de notre sonde de prélèvement à double paroi permettant la dilution des espèces au point de prélèvement dans la flamme pour limiter leur condensation dans la ligne de transfert et leur dépôt sur un support adapté pour les analyses RPE, un filtre en microfibre de verre. A la différence des analyses ToF-SIMS et Raman, l'utilisation de ce type de support ne permet pas de séparation de la phase gaz et de la phase condensée à la surface des papiers filtres comme c'était le cas avec les supports en titane. Les échantillons prélevés pour chaque hauteur sont donc représentatifs de l'ensemble des espèces formées aux points de prélèvement dans la flamme.

### 5.2.1. RPE en onde continue

#### 5.2.1.1. Imagerie RPE

Nous avons reporté sur la Figure 5.13 les mesures réalisées par imagerie RPE caractérisant les espèces radicalaires déposées sur les substrats associés aux images correspondantes des échantillons prélevés dans la flamme aux différentes hauteurs d'analyse. Les images ainsi obtenues caractérisent la distribution spatiale de la densité de spin des radicaux carbonés à la surface des substrats en fonction de la hauteur de prélèvement dans la flamme (images de  $512 \times 512$  pixels avec une taille de pixel de 0.05 mm). Le code couleur utilisé pour cette représentation varie du mauve (absence de radicaux) au rouge (forte concentration de radicaux).

Ainsi, aux basses hauteurs dans la flamme correspondant à la zone des espèces condensables (10-45 mm HAB), on observe tout d'abord une distribution très hétérogène des radicaux, répartis sous forme de petits îlots sur la totalité de l'échantillon et se densifiant progressivement en fonction de la hauteur. La distribution s'homogénéise ensuite et se renforce en intensité au démarrage de la zone de nucléation jusqu'à l'obtention d'une matrice quasi-homogène pour les hauteurs situées autour de 50-55 mm. On remarque par ailleurs sur les photographies des échantillons prélevés que la densification du signal RPE est corrélée à l'apparition de plus en plus marquée d'un dépôt de coloration brunâtre sur nos échantillons. A partir de 60-70 mm, on observe un noircissement des substrats caractéristique du dépôt des particules de suie et concomitant avec la zone d'apparition des particules de suie dans la flamme (déterminée par LII). Parallèlement à ce changement de coloration, on observe sur les images RPE, un début d'altération de l'homogénéité de la distribution du signal caractérisant les espèces radicalaires. Cette observation suggère donc que ces espèces radicalaires seraient donc plutôt contenues dans le matériau de coloration brunâtre (apparaissant au démarrage de la formation des suies) plutôt que dans les particules de suie. Les images RPE des échantillons prélevés entre 80 et 100 mm HAB dans la zone d'oxydation de la flamme (caractéristiques des particules de suie matures) confirment bien cette première hypothèse. En effet, alors que cette zone correspond au maximum de fraction volumique de suie déterminé par LII, on observe une dissémination de plus en plus importante du signal RPE en fonction de la HAB et une diminution drastique de l'intensité des signaux sur nos échantillons.

L'imagerie RPE fait donc clairement apparaître une zone intermédiaire localisée entre 50 et 80 mm caractérisant l'apparition d'espèces radicalaires à cheval entre la zone de formation des HAPs gazeux et le démarrage de la zone d'apparition des particules de suie. En outre, on note que ces espèces sont caractérisées par un dépôt de matière brunâtre sur nos échantillons, clairement distinguables de la coloration jaunâtre typique des HAPs et noire des particules de suie. Cette zone correspond également à la zone de la flamme pour

laquelle les mesures de température par thermocouples sont impactées par un dépôt de matière « collante » à leur surface.

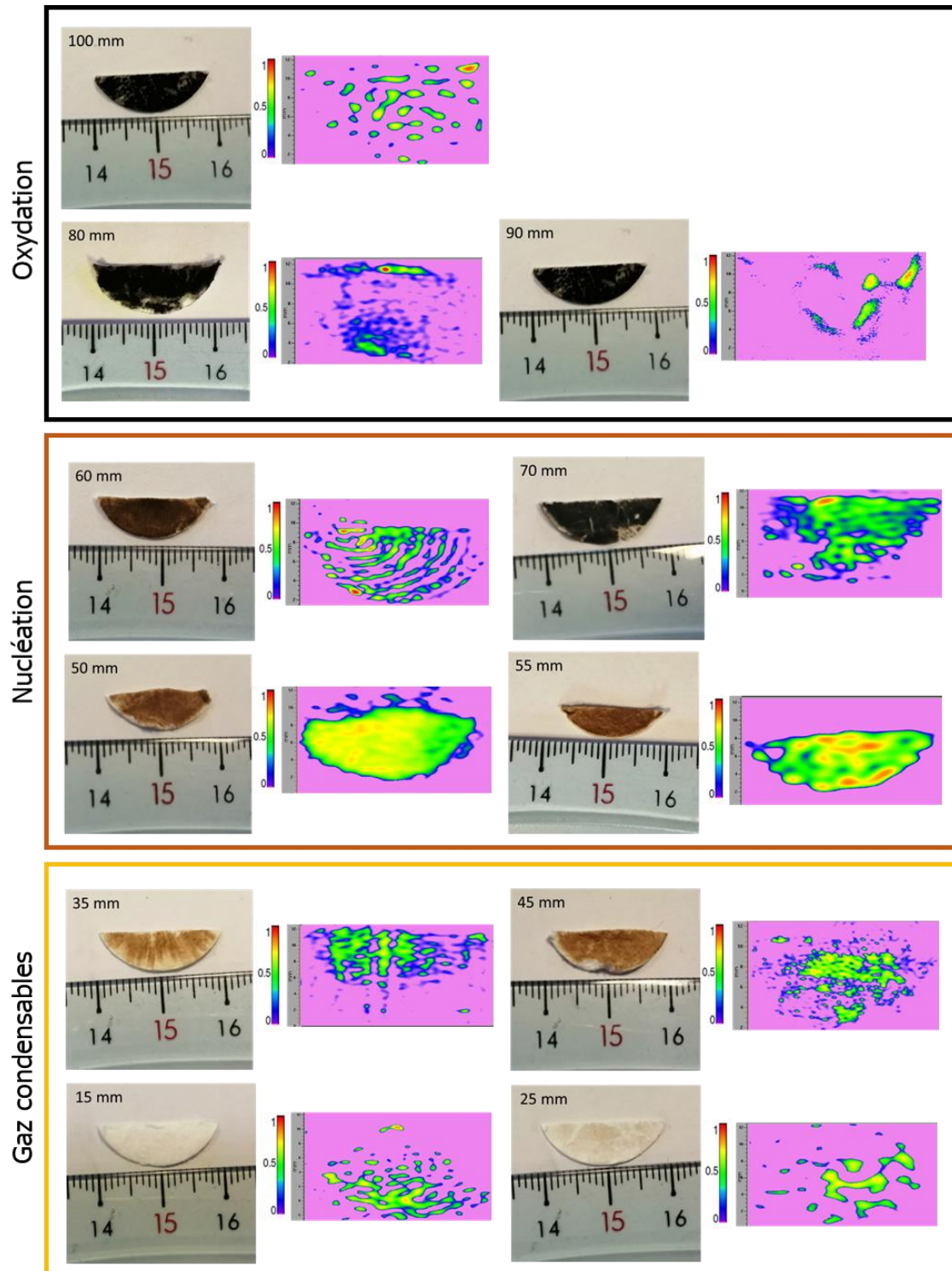


Figure 5.13 : photos des échantillons prélevés en fonction de l'axe central de la flamme de diffusion et leur image RPE correspondante ; la concentration de spin électronique augmente du violet au rouge.

De ces premières observations, on peut déjà tirer la conclusion de la formation d'un type d'espèces de nature intermédiaire entre les HAPs et les particules de suie aux abords de la zone de nucléation. La coloration du dépôt et le caractère « collant » de ces espèces, de nature probablement encore très hydrogénée, fait penser à des composés de nature « goudronneuses » aussi appelée « tar » dans la littérature et supposés créés par des réactions rapides impliquant des radicaux stabilisés par résonance [286]. Ces espèces sont notamment envisagées comme jouant un rôle précurseur dans la formation des particules de suie dans les flammes [286] et plus spécifiquement dans les flammes de biomasse [287] [272] du fait de leur concentration beaucoup plus élevée dans ce type de flamme. On peut en outre préciser que l'analyse chimique et la caractérisation spectroscopique de ces composés ont montré qu'ils étaient constitués d'espèces de poids moléculaire élevé dans lesquels coexistent des fonctionnalités aliphatiques et aromatiques [288], compatibles donc avec les analyses en masse présentés dans le chapitre 4.

#### 5.2.1.2. Analyse des spectres RPE en onde continue

Afin de compléter cette étude, nous nous sommes intéressés à la structure des spectres RPE qui permet d'accéder à des informations de nature à caractériser les radicaux carbonés déposés à la surface de nos échantillons. Les spectres RPE enregistrés pour chacune des hauteurs de prélèvement sont reportés sur la Figure 5.14.

On observe ainsi sur cette figure que les signaux RPE reportés en valeur normalisée relative en fonction de la hauteur dans la flamme apparaissent sous forme d'une raie unique caractérisée par un facteur  $g = 2.0032$ , qui est un indicateur formel de la présence de radicaux carbonés [289] [290]. L'analyse plus fine de ces spectres révèle que ce facteur est globalement constant tout le long de la hauteur de la flamme. En revanche, on note une évolution marquée de l'intensité des raies en fonction de la hauteur dans la flamme comme on peut le voir sur la Figure 5.15. Cette figure représente le profil de concentration des espèces radicalaires prélevées et déposés sur filtres. La quantification de ces radicaux indiquée en spin par gramme pour chaque échantillon a été réalisée à partir de l'intensité d'un signal RPE de référence, enregistré dans les mêmes conditions d'analyse que nos échantillons et possédant une quantité de spins par gramme parfaitement connue. Cet échantillon de référence fourni par la société Bruker est appelée « *weak pitch* ».

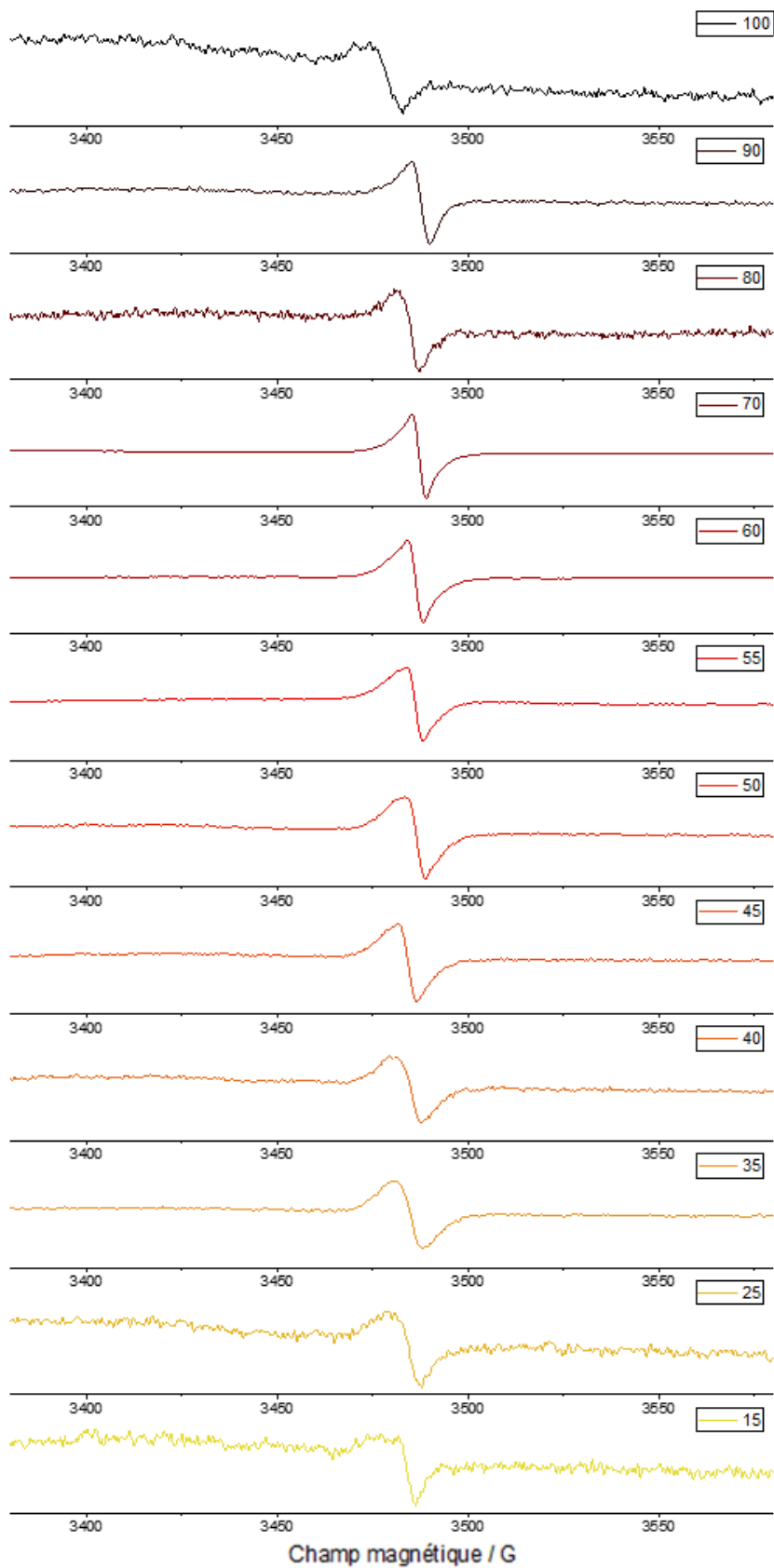


Figure 5.14 : évolution des spectres RPE en onde continue des échantillons prélevés de la flamme en fonction de la HAB.



Comme le montre la Figure 5.15, la quantité de radicaux est ainsi très faible à basse HAB (< 25 mm). Leur concentration devient progressivement plus appréciable à partir de 35/40 mm et augmente progressivement en fonction de la HAB pour atteindre une valeur maximale d'environ  $3.2 \times 10^{15}$  spins.g<sup>-1</sup> à 70 mm. Au-delà de cette hauteur, la concentration chute drastiquement pour tendre vers une valeur constante autour de  $5.0 \times 10^{14}$  spin.g<sup>-1</sup> dans la région 80-100 mm. Comme nous l'avons montré précédemment, la région située entre 50 et 70 mm HAB correspond à la zone de nucléation des particules de suie de la flamme alors que la zone située au-dessus de 80 mm correspond à la zone d'oxydation de la flamme identifiée par une forte augmentation du profil des radicaux OH déterminé par LIF (apparaissant dans le profil de température de la flamme dans le chapitre 3) et la diminution concomitante du profil de fraction volumique des particules de suie déterminé par LII. Ainsi il apparaît que les radicaux sur nos échantillons font état d'une formation et d'une évolution de concentration marquée dans la zone de nucléation de notre flamme, caractérisée par un maximum de concentration autour de 60-70 mm HAB, c'est-à-dire au point de démarrage des particules de suie mesurables par LII.

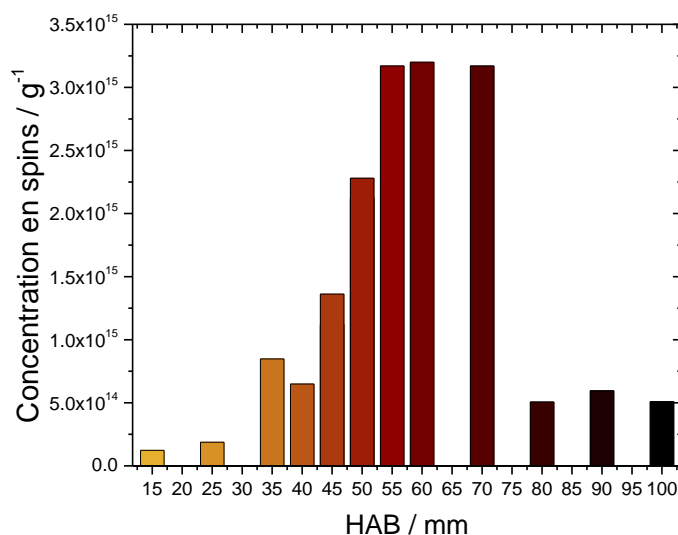


Figure 5.15 : concentration en spins par gramme des radicaux carbonés détectés dans les échantillons par RPE en fonction de la hauteur dans la flamme.

Ces données sont ainsi en bonne concordance avec les mesures par imagerie RPE. Elles résonnent également de manière forte avec l'évolution des signaux caractérisant les intenses structures spectrales absorbantes et fluorescentes dans le visible précédemment mises en évidence, et potentiellement attribuables à des HAPs radicalaires stabilisés par résonance de par leurs propriétés spectroscopiques. Pour s'en convaincre, nous avons reporté sur la Figure 5.16 les profils correspondants obtenus par LIF et par RPE. Comme on peut le voir, on note une remarquable similarité entre ces 2 profils, pouvant donc laisser à penser, si ce n'est que ces données caractérisent les mêmes espèces, tout du moins à une connexion entre les espèces détectées au moyen de ces 2 méthodes différentes.

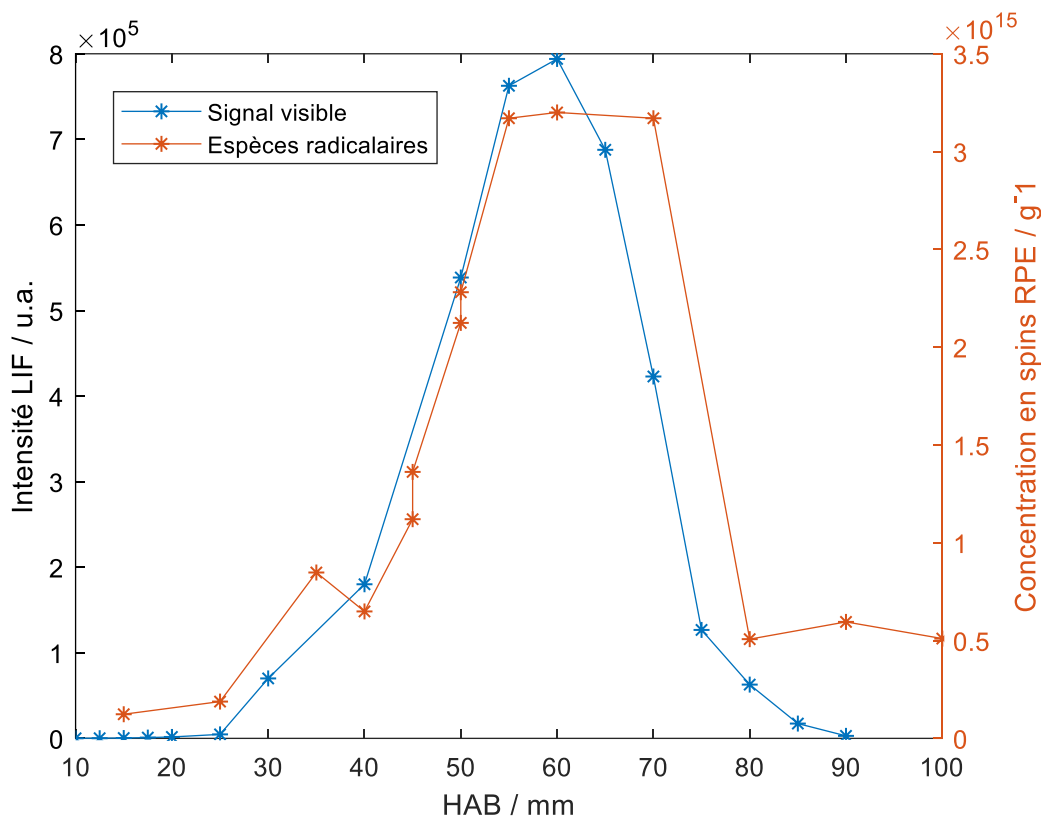


Figure 5.16 : profil LIF du signal visible détecté dans la zone de nucléation dans les matrices EEM et concentration en spins par gramme des radicaux carbonés détectés dans les échantillons par RPE en fonction de la hauteur dans la flamme.

Parallèlement à cette évolution en concentration des espèces radicalaires, l'analyse fine des données des signaux RPE reportés sur la Figure 5.14 met en évidence une évolution de la largeur de raie avec la hauteur dans la flamme. Ainsi, il apparaît qu'à basse HAB, les signaux RPE sont nettement plus larges que ceux enregistrés à des HABs comprises entre 50 et 70 mm. En revanche, le signal s'élargit à nouveau pour les HABs plus élevées dans la flamme (80-100 mm). Cette évolution de largeur de raie est par ailleurs associée à une évolution de la forme de raie passant d'une forme gaussienne, correspondant à une raie inhomogène et observée pour toutes les HABs de 10 à 80 mm, à une raie de forme gaussienne-lorentzienne seulement observée pour les 2 dernières hauteurs (90-100 mm). Or, la largeur de raie en RPE en onde continue nous renseigne sur la nature des espèces analysées dans le sens où cette largeur est influencée par le regroupement des spins et principalement affectée par l'interaction hyperfine non résolue entre les électrons non appariés avec les atomes voisins [291]. Elle est généralement étroite pour les matériaux amorphes à base de carbone [292]. Une forme de raie large et gaussienne peut être associée à la présence et à la superposition de multiples espèces paramagnétiques dans les particules [293] [294] [295], tandis qu'une forme de raie étroite est liée à la présence d'interactions électron-électron plus fortes [296] et peut résulter de la délocalisation d'électrons non appariés et/ou de la tendance à l'empilement de groupes fonctionnels aromatiques accueillant des radicaux libres. Le rétrécissement de la raie est

aussi caractéristique d'une fuite d'hydrogènes pendant la maturation de la matière carbonée [290] et révèle un changement dans les systèmes de spin présents dans les structures polyaromatiques. Cette indication serait donc de nature à caractériser la formation de clusters de HAPs de nature amorphe dans la zone de nucléation via des processus de déshydrogénation et formation de liaisons covalentes C-C, comme proposé par exemple par Kholghy et al. [81]. Par ailleurs, Aumond et al. ont suggéré en étudiant la formation de carbones à base de zéolites que l'évolution de la largeur de raie (d'une raie étroite à une raie plus large) indiquait l'évolution d'un système de spins groupés vers un système de spins homogènes en lien avec la formation de HAPs individuels dans les étapes initiales de la synthèse qui grandissent et se condensent [297]. Cette interprétation apparaît ainsi cohérente avec l'évolution de largeur de raie constatée au-delà de 70 mm caractérisant la zone de formation et de croissance des particules de suie matures.

Il est à noter que les observations reportées dans ce travail concernant l'augmentation de la concentration de spin concomitante à l'évolution de la forme de la raie RPE (Figure 5.14 et Figure 5.15) sont cohérentes avec les résultats de Vitiello et al. obtenus dans une flamme de prémélange d'éthylène dans la zone de nucléation [34]. Dans ce travail, les auteurs ont interprété cette évolution, sur la base d'analogies avec des études RPE antérieures sur le graphène et les asphaltènes, comme un réarrangement possible des structures polyaromatiques radicalaires, contenant d'abord des électrons  $\pi$  non liants localisés sur le bord [298] et évoluant vers des électrons  $\pi$  délocalisés [299] [300] ou en raison d'interactions d'empilement possibles entre des structures plates accueillant des électrons non appariés [301] [302].

Ces analyses des données RPE en onde continue permettent ainsi une première caractérisation de la nature des composés impliqués dans les processus de nucléation complémentaires des informations obtenues précédemment par spectrométrie de masse et Raman. Ces données mettent également en évidence une corrélation intéressante entre les profils du signal des radicaux aromatiques observés dans la zone de nucléation des suies et celui des structures LIF visibles observées sur les matrices EEM, pointant très probablement des espèces précurseuses des particules de suie et donc la contribution de ces espèces radicalaires dans l'initiation du processus de nucléation des particules de suie dans la flamme.

## 5.2.2. RPE en onde pulsée

### 5.2.2.1. Introduction à l'analyse des spectres HYSORE

Pour aller plus loin dans la caractérisation de la structure de ces radicaux aromatiques et obtenir des informations plus précises sur leur environnement chimique, les échantillons collectés ont également été analysés par RPE en onde pulsée au moyen de la spectroscopie HYSORE. Cette technique a été largement utilisée au cours des 20 dernières années pour étudier la matière organique primitive comme la matière organique insoluble conservée dans les roches sédimentaires anciennes et dans les météorites

carbonées [297] [289] [303] [304] [305] [306], mais jamais appliquée à notre connaissance aux particules de suie générées dans les flammes.

Le spectre HYSORE de l'hydrogène  $^1\text{H}$  présente un intérêt certain pour la caractérisation de la structure interne des particules de suie naissantes. Ce spectre reflète en effet la nature des liaisons C-H présentes au sein d'un assemblage moléculaire constitué de composés polyaromatiques radicalaires potentiellement pontés par des liaisons C-C et/ou porteurs de ramifications alkyles ou alcényles, comme c'est le cas pour les radicaux de matières carbonées qui ont pu être identifiés dans des météorites [289].

La Figure 5.17 représente un composé de matière carbonée fictif présentant les 3 types d'hydrogène et liaisons C-H identifiables au moyen des spectres HYSORE. Les spectres HYSORE caractéristiques de ces liaisons sont indiqués à droite de la molécule. L'origine de ces spectres repose sur les possibilités d'interactions entre l'électron non apparié délocalisé sur les orbitales  $2p_\pi$  du carbone du composé aromatique avec les spins nucléaires qui peut se faire suivant 2 interactions hyperfines différentes : l'interaction isotrope  $A_{\text{iso}}$  qui est proportionnelle à la densité de spin électronique au niveau du noyau et l'interaction dipolaire  $T$  qui dépend de la distance entre l'électron et le spin nucléaire. Comme indiqué sur la Figure 5.17, 3 types d'hydrogène en fonction de leur distance par rapport à l'atome de carbone C peuvent être distingués dans la structure moléculaire. Le premier est l'hydrogène aromatique (noté  $\text{H}_a$ ) qui est directement lié à ce carbone caractérisé par une interaction dipolaire significative  $T$  en plus de l'interaction isotrope  $A_{\text{iso}}$  donnant des points dans l'anti-diagonale apparaissant sous la forme d'une « corne ». Le deuxième type d'atomes d'hydrogène se trouve en position benzylique (noté  $\text{H}_b$ ) dans un groupe aliphatique lié à ce carbone caractérisé par une interaction hyperfine dominée par le terme de couplage isotrope  $A_{\text{iso}}$ , avec seulement une faible contribution dipolaire  $T$  conduisant à des paires de taches le long d'un axe  $\nu_1 = -\nu_2$  croisant la diagonale  $\nu_1 = \nu_2$ . Enfin, le troisième type d'atomes d'hydrogène est le plus distant du spin électronique (noté  $\text{H}_d$ ). Il appartient à la chaîne aliphatique et est caractérisé par une faible interaction dipolaire donnant lieu à un pic central le long de la diagonale  $\nu_1 = \nu_2$  à la fréquence nucléaire = 14.5 MHz de  $^1\text{H}$ . Il est à noter que les atomes  $\text{H}_a$  sont beaucoup moins abondants dans les radicaux hautement ramifiés présents dans les météorites [307] [308] qui sont dominés par des atomes d'hydrogène benzyliques ( $\text{H}_b$ ) et présentent donc des lignes droites de  $^1\text{H}$  dans les spectres HYSORE [304].

L'utilisation des spectres HYSORE apparaît ainsi comme un puissant outil analytique à même de fournir des informations pertinentes sur la structure des radicaux polyaromatiques potentiellement à l'origine du processus de nucléation et caractérisant le cœur des particules de suie naissantes.

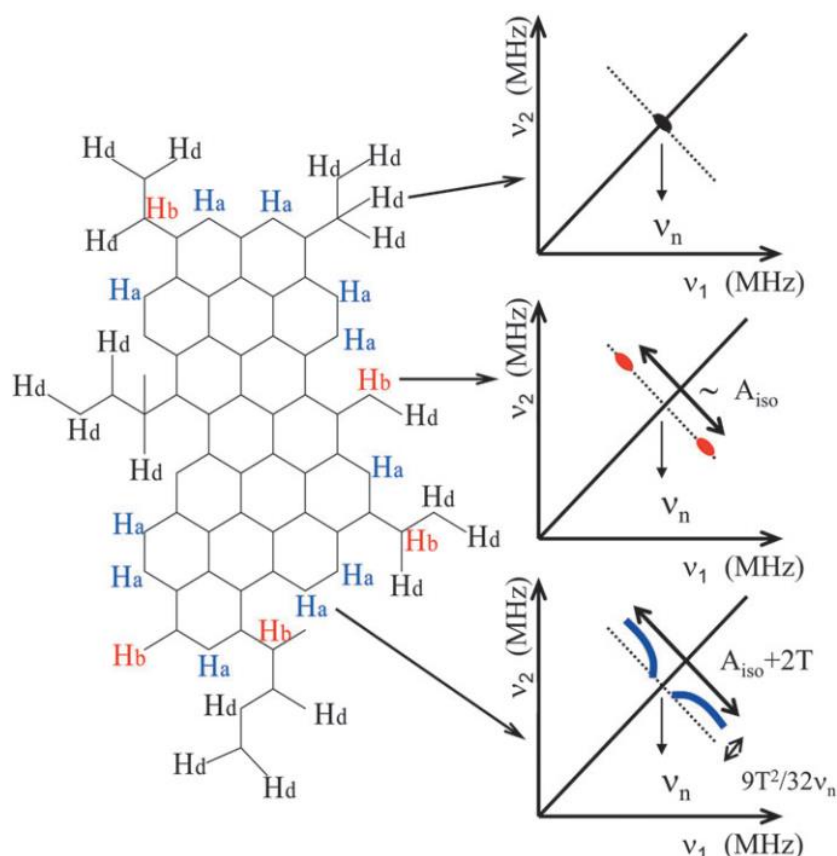


Figure 5.17 : représentation schématique d'un hypothétique fragment polyaromatique ramifié présent au cœur d'une particule de suie [289]. L'électron est délocalisé sur les orbitales  $2p_\pi$  des cycles aromatiques (gauche). L'hydrogène distant ( $H_d$ ), l'hydrogène benzylique ( $H_b$ ) et l'hydrogène aromatique ( $H_a$ ) représentent les 3 types d'atomes d'hydrogène qui peuvent être identifiés dans les spectres HYSORE. Les spectres HYSORE schématisés pour les atomes d'hydrogène  $H_d$ ,  $H_b$  et  $H_a$  sont représentés avec l'indication des paramètres hyperfins (droite).  $A_{iso}$  et  $T$  sont les composantes isotropes et dipolaires de l'interaction hyperfine, respectivement.

#### 5.2.2.2. Analyse des spectres HYSORE $^1\text{H}$

La Figure 5.18 montre les spectres HYSORE que nous avons déterminés pour l'ensemble de nos échantillons prélevés le long de l'axe central de la flamme. Les données ont été regroupées suivant les 3 zones de la flamme (gaz condensables, zone de nucléation et zone d'oxydation) définies précédemment. On observe premièrement, que les noyaux se trouvent dans le premier quadrant ( $\nu_1$  et  $\nu_2 > 0$ ) qui représente un couplage faible entre le radical carboné et les noyaux avoisinants (le couplage  $A < 2\nu_I$  ;  $\nu_I$  fréquence propre du noyau considéré). Deuxièmement, la contribution des différents noyaux est identifiée à partir de la diagonale ( $\nu_1 = \nu_2$ )  $^1\text{H}$  à la fréquence 14.5 MHz,  $^{13}\text{C}$  à la fréquence 3.7 MHz et  $^{14}\text{N}$  à 4.6 MHz. A basse hauteur dans la flamme (15 et 25 mm HAB), le carbone et l'azote sont présents dans la diagonale mais l'hydrogène est absent. A partir de 35 mm, l'hydrogène apparaît et son signal commence à augmenter jusqu'à 70 mm, dans la zone de nucléation des particules de suie dans la flamme. A 80 mm HAB, on observe un effondrement de l'hydrogène ainsi qu'un changement d'allure du signal du carbone.

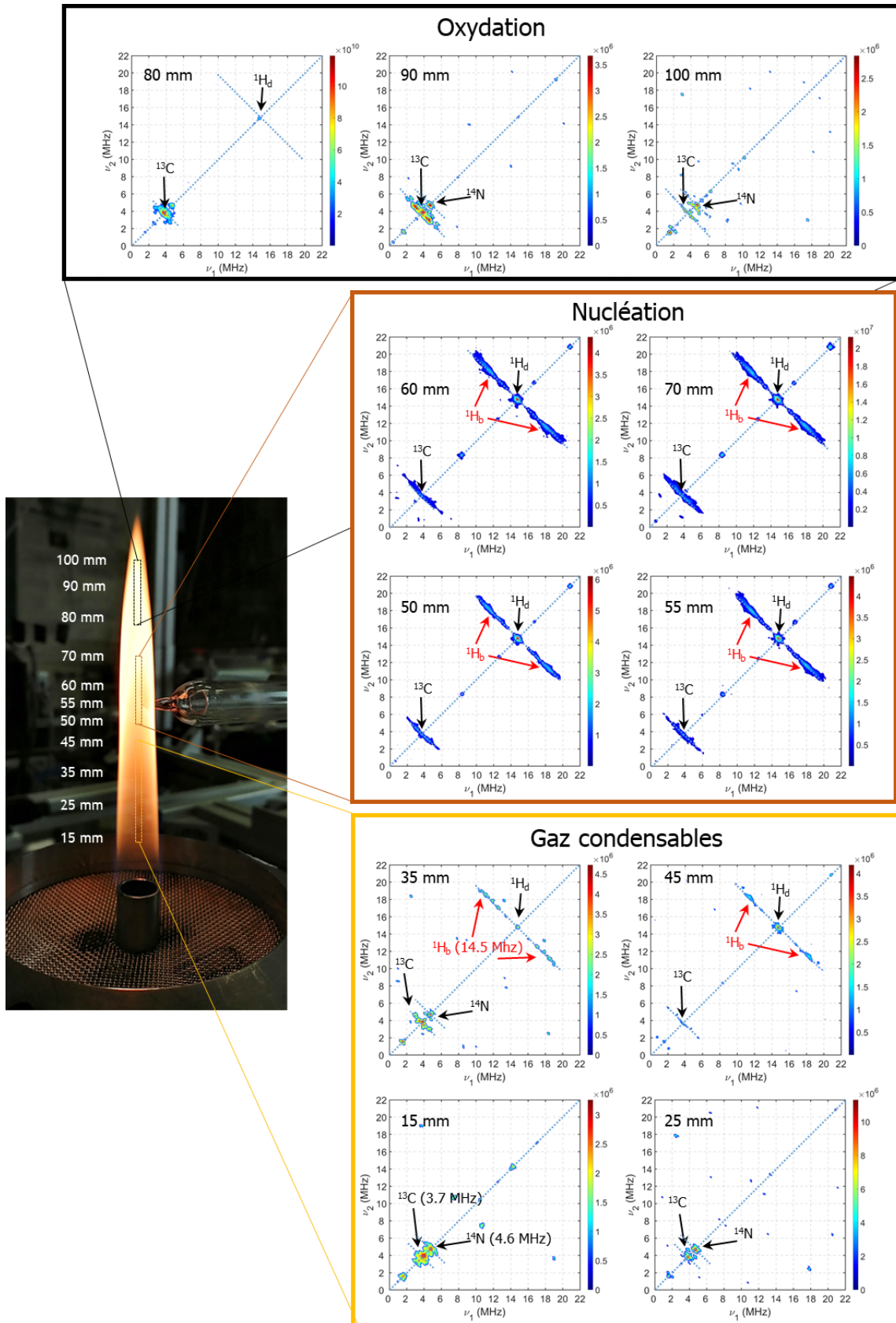


Figure 5.18 : évolution des spectres HYSORE enregistrés à différentes HAB le long de l'axe vertical central de la flamme de diffusion laminaire de méthane.

Tout d'abord, ces résultats apparaissent en bonne cohérence avec les analyses des spectres détectés par RPE en onde continue en termes d'intensité de signal mesuré. Ils mettent par ailleurs en évidence que pour l'hydrogène, l'électron non apparié interagit avec les spins nucléaires par 2 interactions hyperfines distinctes. Ainsi, le pic intense dans la diagonale est dû à des noyaux d'hydrogène distants ( $H_d$ ) qui interagissent faiblement et qui sont éloignés du radical (caractérisant les branches aliphatiques), tandis que les lignes larges de part et d'autre de ce pic central représentent des interactions hyperfines avec des noyaux d'hydrogène localisés en position benzylique à l'intérieur des radicaux ( $H_b$ ) et donc proches du centre paramagnétique. Les atomes d'hydrogène aromatiques ( $H_a$ ) caractéristiques des radicaux peu ramifiés comme ceux présents dans les matières biogènes carbonées et fossilisés dans les cherts [289], ne sont pas observés sur nos échantillons, démontrant ainsi la dominance du caractère très ramifié des espèces aromatiques présentes dans ces échantillons.

Ainsi, la forme allongée du signal  $^1H$  (caractéristique de l'hydrogène  $H_b$  benzylique) associé au signal dominant des hydrogènes  $H_d$  distants dans les spectres HYSORE est un indicateur de la présence majoritaire de radicaux aromatiques hautement ramifiés dans les espèces prélevées de la zone de nucléation.

Il est intéressant de noter que ces espèces présentent des caractéristiques HYSORE très similaires à celles déterminées dans la matière organique insoluble contenue dans les météorites. Or, cette matière organique analysée dans les météorites a été identifiée comme constituée majoritairement de clusters aromatiques hautement ramifiés liés par des chaînes aliphatiques courtes [307] [308] [304]. On peut donc en déduire que la matière hydrocarbonée amorphe caractérisant le cœur des particules de suie soit également majoritairement constitués de structures aromatiques semblables à celles identifiées dans ces météorites.

Par ailleurs, ces résultats supportent également des observations précédentes comme celles réalisées par Cain et al. qui ont étudié la composition chimique des suies naissantes dans une flamme de prémélange éthylène-oxygène-argon par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [45]. Dans ce travail, les auteurs avaient ainsi mis en évidence un nombre plus élevé de liaisons C-H aliphatiques par rapport à celui des C-H aromatiques suggérées comme étant principalement sous la forme de groupements alkyle ou de chaînes d'alcényles liées de manière covalente aux unités aromatiques dans le matériau de la suie [309].

L'évolution des spectres HYSORE en fonction de la HAB et plus particulièrement la chute drastique du signal de l'hydrogène et le changement de forme du signal du carbone au-dessus de 80 mm met en évidence des différences dans la nature des suies naissantes et matures et apparaît comme un bon indicateur du degré de maturation des particules de suie formées dans la flamme. En effet, les signaux HYSORE caractéristiques des radicaux qui constituent la structure interne des particules de suie naissantes sont totalement absentes sur les spectres des suies matures. L'absence de signaux caractéristiques de la présence d'espèces radicalaires dans les suies matures corrobore le profil obtenu par RPE en onde continue caractérisant la concentration des

espèces radicalaires en fonction de la hauteur dans la flamme. Cette analyse démontre donc que les espèces radicalaires stabilisées par résonance sont uniquement présentes dans les particules de suie naissantes. Ces résultats confirment ainsi la présence de composés radicalaires stabilisés par résonance au cœur des structures moléculaires à l'origine des premières particules de suie envisagées initialement par Cain et al. [45] et leur implication dans le processus de nucléation. D'après ces auteurs, la persistance de sites radicalaires  $\pi$  dans le noyau aromatique des particules de suie naissantes serait une source de développement et de croissance des jeunes particules, le caractère radicalaire de ces espèces aromatiques leur permettant de réagir avec des hydrocarbures insaturés comme l'acétylène et ainsi d'alkyler le noyau des particules.

Cette dernière indication, relative à la présence de ces espèces radicalaires dans les particules de suie, pourrait par ailleurs être de nature à susciter un intérêt au-delà de la communauté combustionniste, notamment en lien avec les problématiques de toxicologie des particules de suie sur la santé humaine. En effet, il existe dans la littérature de nombreux travaux de recherche visant à caractériser la toxicité potentielle des radicaux persistants associés aux particules atmosphériques provenant des émissions industrielles et automobiles sur les cellules humaines [310] [311] [312] [2] [313]. Il a été démontré qu'au cours de l'inhalation des particules de suie, les radicaux persistants réagissent facilement avec les molécules d'oxygène dans les cellules des bronches et des poumons pour induire la formation d'espèces oxygénées réactives. Ainsi, la surcharge de ces espèces peut renforcer le stress oxydatif dans les tissus et les cellules des poumons et provoquer des maladies, telles que des dysfonctionnements cardiopulmonaires et maladies respiratoires chroniques. L'analyse des spectres HYSORE des suies naissantes et des suies matures obtenus dans ce travail tend à montrer que les particules de suie naissantes pourraient donc représenter un danger beaucoup plus grand pour notre santé que les particules de suie matures en raison de la teneur beaucoup plus élevée en radicaux libres constituant le noyau des suies naissantes.

En outre, ces données pourraient également être d'intérêt pour la communauté atmosphériste. Il a été discuté dans les chapitres précédents que les suies naissantes et les suies matures présentaient une réactivité et des propriétés physico-chimiques différentes. Ces différences pourraient ainsi être en partie liées aux caractéristiques « radicalaires » des suies naissantes leur conférant une réactivité plus forte que les suies matures. Notamment, la variation de la fonction d'absorption  $E(m)$  (déterminée dans le chapitre 3) avec la maturité des suies pourrait éventuellement être corrélée à cette variation de l'évolution du caractère radicalaire du cœur des particules de suie.

### 5.2.2.3. Analyse des spectres HYSORE $^{13}\text{C}$

Comme on peut le voir sur la Figure 5.18, le spectre HYSORE du carbone  $^{13}\text{C}$  varie également avec la HAB dans la flamme, caractérisé par une ligne intense pour les spectres des suies, comme observé pour les météorites carbonées et les charbons [289]. Or, l'intensité et la forme du signal du carbone est également un indicateur sensible de la



géométrie et de l'environnement chimique du radical en raison de la faible abondance naturelle du  $^{13}\text{C}$  (1.11 %) [289]. Ikoma et al., qui ont étudié les charbons par RPE en onde pulsée, ont montré que le signal  $^{13}\text{C}$  et le rapport d'intensité du signal  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  augmentaient avec le nombre de noyaux de carbones équivalents interagissant avec l'électron non apparié du radical [305] [306]. La probabilité que l'électron non apparié interagisse avec un noyau  $^{13}\text{C}$  augmente lorsque le nombre d'atomes de carbones situés à courte distance de l'unité polyaromatique augmente. Ils montrent ainsi que les différences dans le rapport  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  peuvent refléter des différences de taille des structures aromatiques caractérisées. Ainsi, la symétrie moléculaire élevée des aromatiques péricondensés tels que le coronène et le pérylène étant supérieure à celle des polyacènes catacondensés en ce qui concerne les carbones équivalents, le petit nombre de carbones équivalents rend la probabilité du  $^{13}\text{C}$  avec la même densité de spin inférieure à celle des polyacènes bidimensionnels. Au regard des spectres HYSORE du carbone  $^{13}\text{C}$  déterminés dans ce travail, ceux-ci mettent clairement en évidence un signal  $^{13}\text{C}$  intense, caractéristique donc de la forte présence d'unités radicalaires aromatiques péricondensées.

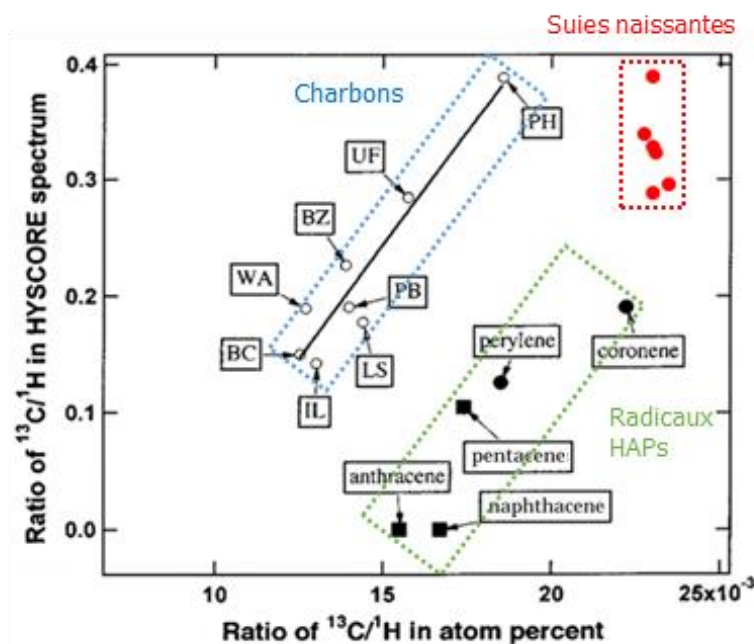


Figure 5.19 : diagramme de corrélation entre les données analytiques élémentaires ( $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ ) et les rapports d'intensité des spectres HYSORE des suies naissantes prélevées dans la zone de nucléation de la flamme par rapport aux données précédentes déterminées pour plusieurs types de charbons et radicaux de HAPs [305] [306].

La Figure 5.19 illustre le rapport HYSORE  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  en fonction du rapport  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  en pourcentage atomique (dédit des mesures ToF-SIMS du chapitre 4) des espèces échantillonnées entre 40 et 70 mm HAB avec les valeurs publiées par Ikoma et al. obtenues pour plusieurs types de charbons de compositions connues et quelques radicaux de HAPs [305] [306].

On observe sur cette figure que les valeurs des rapports HYSORE  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  des particules de suie naissantes déterminées dans ce travail sont supérieures à celles obtenues

pour les radicaux pérylène et coronène. Ikoma et al. ont montré que pour les radicaux de charbon [305] [306], les valeurs très élevées du rapport HYSORE étaient indicatives d'une association moléculaire qui peut avoir lieu autour des radicaux dans la structure macromoléculaire. Dans ce cas, l'électron non apparié peut être distribué entre des molécules aromatiques reliées par une interaction non covalente de type  $\pi$ - $\pi$ , induisant la forte augmentation observée des signaux  $^{13}\text{C}$  des grandes molécules associées. Par analogie avec ces travaux, on peut donc en déduire que les clusters aromatiques radicalaires contenues dans les particules de suie naissantes sont à la fois liées non-seulement par des liaisons covalentes mais aussi renforcées par des liaisons électrostatiques de type  $\pi$ - $\pi$  (Van der Waals) sans doute du fait de l'empilement de structures aromatiques constituant le cœur de jeunes particules. Cette information confirme ainsi les analyses Raman indiquant la formation de structures aromatiques prises en sandwich apparaissant dans la zone de nucléation.

Comme on peut le voir, la RPE en onde pulsée permet ainsi d'accéder à des informations très pertinentes sur la nature des espèces radicalaires constituant les particules de suie naissantes. Cependant, une des limitations principales des analyses des spectres HYSORE est que cette méthode ne donne que des informations précises sur les couplages mis en jeu entre les électrons non-appariés mais pas sur le nombre de noyaux impliqués dans chaque couplage. Ainsi, aucune information ne peut être obtenue sur le nombre de chaque type de protons présents sur les radicaux. En revanche, il est possible de déduire le type de noyau contribuant principalement au radical. Récemment, Ben Tayeb et al. ont combiné la spectrométrie de masse avec la spectroscopie HYSORE pour étudier la nature et la composition de radicaux encapsulés dans des structures de type zéolite [314]. Sur la base de ce travail, ils ont ainsi pu proposer un motif moléculaire principal caractéristique des structures radicalaires carbonées présentes dans 3 zéolites différentes, dénotées par les acronymes MFI, FAU et \*BEA. Les données de ces travaux sont représentées sur la partie gauche de la Figure 5.20. On peut ainsi remarquer que les structures radicalaires aromatiques majoritaires piégées au sein de ces zéolites sont caractérisées par des spectres HYSORE bien distincts. Notamment, le rapport d'intensité du signal  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  de la structure radicalaire la plus large (FAU) apparaît clairement plus élevé que celui des 2 radicaux de taille inférieure (MFI et \*BEA) en raison du signal  $^{13}\text{C}$  beaucoup plus intense pour le radical contenu dans la zéolite FAU. En se basant sur les analyses d'Ikoma et al. détaillées ci-dessus [305] [306], ces différences s'expliquent par le plus grand nombre d'atomes de carbone situés à courte distance de l'unité polyaromatique dans le cas du motif radicalaire FAU, augmentant ainsi la probabilité pour l'électron non apparié d'interagir avec un noyau  $^{13}\text{C}$ . En conséquence, le signal  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  est caractérisée par une valeur plus élevée, caractéristique du nombre de carbones équivalents dans une molécule, indiquant ainsi une plus forte ramification aliphatique des unités aromatiques. De plus, le faible signal  $^{13}\text{C}$  des 2 autres zéolites, MFI et \*BEA, signifie que les motifs radicalaires aromatiques contenus dans la zéolite FAU sont de taille plus importante que ceux contenus dans les zéolites MFI et \*BEA. En comparant ces données RPE avec des mesures réalisées par spectrométrie de masse, les auteurs

concluent ainsi que la zéolite FAU est majoritairement constituée de composés aromatiques plus lourds que les 2 autres zéolites, proche du coronène.

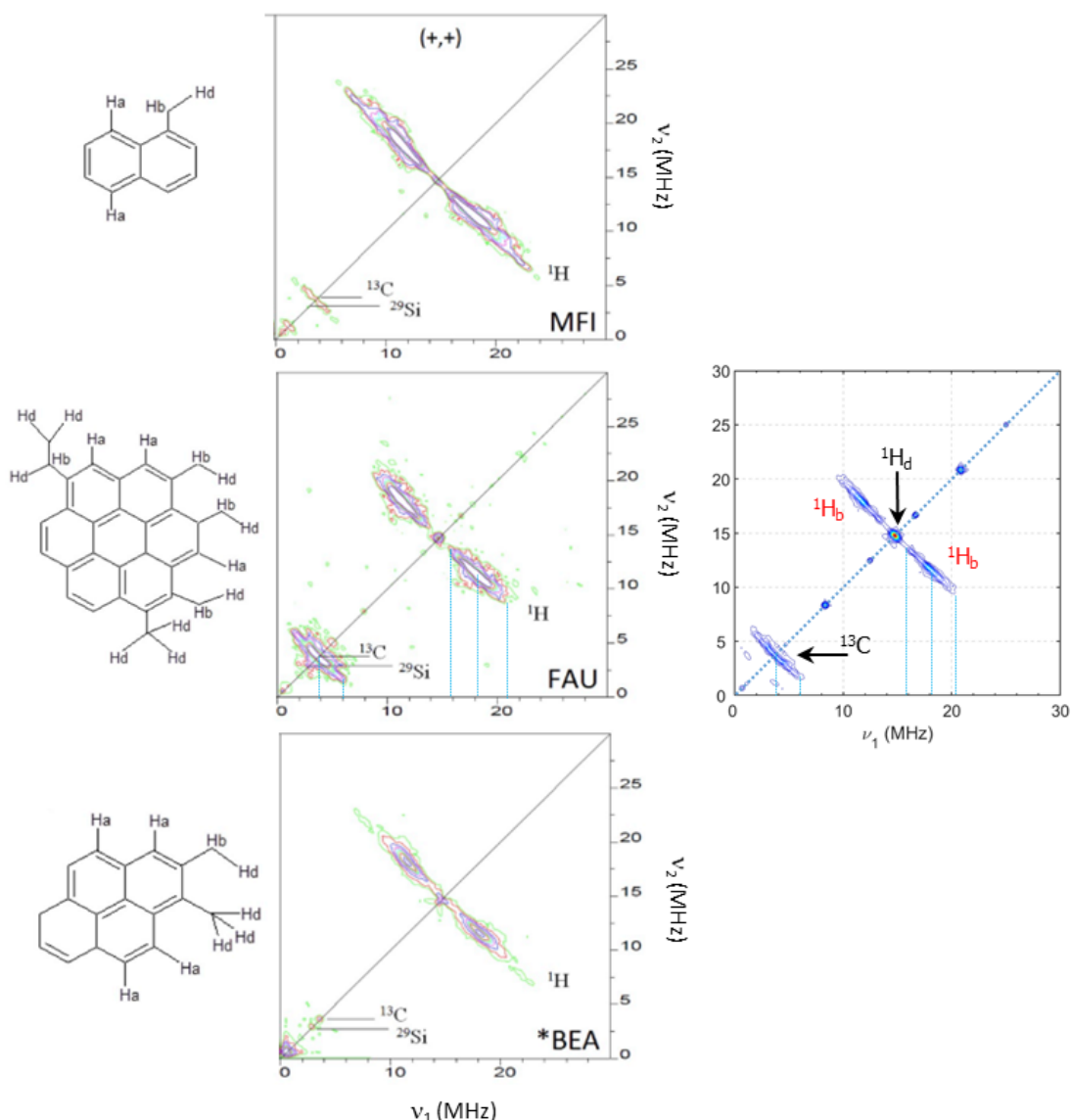


Figure 5.20 : spectres Hyscore de radicaux piégés dans 3 zéolites différentes (MFI, FAU et BEA) comparés aux spectres Hyscore des particules de suie naissantes échantillonnées à 70 mm HAB dans la flamme de diffusion [314].

Sur la Figure 5.20, nous avons reporté un spectre Hyscore typique obtenu à 70 mm HAB dans notre flamme et caractéristique des jeunes suies. Comme on peut le constater, la similarité de notre spectre Hyscore avec celui obtenu pour le cas modèle FAU suggère donc que la structure interne des jeunes suies analysées présente des caractéristiques potentiellement similaires à celles des espèces radicalaires piégées dans la zéolite FAU. Notamment, la taille des lignes  $^1\text{H}$  (délimitées par les lignes pointillées bleues) caractérisant les hydrogènes benzyliques ( $\text{H}_b$ ), qui apparaissent légèrement

séparées du point central à 14.7 MHz caractérisant les hydrogènes aliphatiques ( $H_d$ ) ainsi que le signal large et long du  $^{13}C$  sont extrêmement similaires. En faisant l'analogie avec ce travail précédent et au regard des nombreuses similarités de ces 2 spectres HSYCORE, nos données tendraient à indiquer que le cœur des suies naissantes pourrait donc être principalement constituées de radicaux aromatiques de la taille du coronène liés par des chaînes aliphatiques courtes et ramifiées [34].

Le résultat de ces analyses apparaît ainsi très cohérent avec les analyses de composition chimique de surface par ToF-SIMS pointant les espèces de masse comprises entre 240 et 300  $m/z$  comme les espèces clefs impliqués dans le processus de nucléation. Par ailleurs, ces données apparaissent également en bon accord avec des travaux récents d'autres groupes de recherche (notamment obtenus par spectroscopie Raman et microscopie à force atomique) suggérant l'implication d'îlots aromatiques de 1.1 nm constitués de structures aromatiques proches du coronène [35], constituant le cœur des particules de suie naissantes [231] [191].

### 5.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à caractériser la nature des espèces impliquées dans la formation des particules de suie dans la flamme au moyen des techniques LIF *in situ* et RPE *ex situ*.

Les spectres d'émission détectés par LIF après excitation à plusieurs longueurs d'onde allant de l'UV jusqu'au visible ont été analysés à l'aide des matrices EEM. L'analyse de ces images a permis la mise en évidence de structures spectrales apparaissant spécifiquement dans le domaine du visible non imputables aux HAPs formés dans les flammes. Ces structures, dont l'émergence coïncide avec le démarrage de la zone de nucléation, sont caractérisées par un intense signal typiquement situé entre 450 et 650 nm en excitation et en émission, s'intensifiant avec l'apparition des premières particules de suie détectées par LII jusqu'à la fin de la zone de nucléation (autour de 70 mm HAB) et disparaissant dans la zone d'oxydation de la flamme. Ce signal, déjà observé par d'autres auteurs dans des flammes suitées, n'a pas pu être reproduit par aucune combinaison des 15 spectres de HAPs de référence constituant notre base de données et se différencie spatialement et spectralement des signaux émis par les particules de suie (LII). Par ailleurs, ces matrices révèlent également la présence de signaux caractéristiques de la formation d'espèces intermédiaires entre ces composés fluorescents dans le visible et les particules de suie matures. L'analyse de ces signaux montre une adéquation avec les propriétés spectroscopiques des carbon dots, adéquation renforcée par la localisation de ces signaux dans la flamme au démarrage de la zone de formation des suies, qui pourrait donc être potentiellement indicatrice de la formation de ces espèces dans la flamme.

Parallèlement à ces mesures, les mesures réalisées au moyen des techniques RPE en onde continue et pulsée ainsi que par imagerie RPE mettent en évidence la présence d'espèces aromatiques radicalaires stabilisées par résonance spécifiquement dans la zone de nucléation et donc potentiellement impliquées dans la formation des particules

de suie dans la flamme. L'étude des interactions hyperfines par la spectroscopie HYSCORE a permis d'identifier les noyaux avoisinants du radical ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{N}$ ) et obtenir des informations sur la structure de ces radicaux aromatiques. Pour ce faire, la spectroscopie HYSCORE de l'hydrogène  $^1\text{H}$ , du carbone  $^{13}\text{C}$  et de leur rapport  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  a été analysée et comparée à des travaux issus de la littérature. Les résultats fournissent des preuves expérimentales de la présence de structures radicalaires aromatiques compatibles avec la présence de clusters de HAPs de la taille du coronène. L'analyse de ces spectres pointe également la présence de courtes chaînes aliphatiques dans le cœur des particules de suie naissantes ainsi que des interactions non-covalentes de type  $\pi$ - $\pi$  potentiellement caractéristiques de l'empilement de ces structures aromatiques. On observe par ailleurs que la mise en évidence de ces espèces radicalaires par RPE est fortement corrélée au dépôt brunâtre observé sur nos échantillons prélevés sur papier filtre aux abords de la zone de nucléation et disparaissant totalement dans la zone d'oxydation des suies matures. On note également que ces signaux apparaissent très corrélés aux signaux LIF intenses observés dans le visible sur les images EEM. Nous avons proposé dans un précédent travail que ces signaux pourraient être caractéristiques de la formation de dimères de HAPs potentiellement liés par des liaisons covalentes C-C. Sans remettre totalement en cause cette hypothèse, puisque les expériences RPE confirment la présence d'interactions non-covalentes de type  $\pi$ - $\pi$  et le pontage important de ces espèces par des liaisons C-C, cette corrélation supplémentaire avec les analyses RPE pointe ici le caractère radicalaire stabilisé par résonance des espèces formées. Ce point pourrait d'ailleurs présenter un intérêt particulier pour les problématiques de santé publique, les particules porteuses de radicaux libres étant potentiellement plus nocives que des espèces neutres.

Ainsi, le couplage des analyses des matrices EEM et des données obtenues par RPE en imagerie, en onde continue et pour la première fois en onde pulsée permet d'accéder à des informations pertinentes concernant la nature et l'évolution des espèces mises en jeu dans le processus de nucléation. Ces informations, complémentaires des données accessibles par spectrométrie de masse et Raman, apportent ainsi un nouveau regard et de nouvelles indications sur ces processus, à même de permettre des avancées dans la connaissance des mécanismes physicochimiques impliqués dans les processus de formation des suies dans les flammes.

## Chapitre 6. Conclusions et perspectives

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons mis en œuvre un large panel de techniques expérimentales (ToF-SIMS, spectroscopie Raman, RPE, LIF, LII, mesures de température par thermocouple) dans le but de caractériser les espèces moléculaires et mécanismes physicochimiques impliqués dans le processus de nucléation des particules de suie dans les flammes. Pour ce faire, nous avons choisi comme flamme d'étude une flamme de diffusion laminaire de méthane stabilisée à pression atmosphérique. Cette flamme a été choisie pour des questions de simplification expérimentale liée au caractère très marqué de stratification des différentes étapes du processus de formation des suies le long de l'axe central vertical.

Un premier travail de caractérisation de la formation des particules de suie a tout d'abord été réalisé au moyen de la technique LII. Cette étude a permis la détermination d'une cartographie 2D des zones de formation des particules de suie dans la flamme à partir de laquelle a été extrait le profil de ce signal le long de l'axe central vertical. Ce profil LII a été ensuite converti en profil de fraction volumique de suies au moyen d'une méthode d'autocalibration des signaux LII reposant sur l'utilisation d'une sphère d'intégration pour le calibrage de la chaîne de détection et la détermination des valeurs de  $E(m)$  au moyen d'un modèle LII basse fluence et du profil de température déterminé le long de la flamme. Les résultats de cette étude font apparaître un profil de fraction volumique de suies démarrant autour de 50-60 mm et se terminant autour de 100 mm et présentant une valeur maximum de fraction volumique de 0.3 ppm à 80 mm HAB. Ces travaux montrent également une évolution très marquée des propriétés optiques des particules de suie formées avec la hauteur dans la flamme,  $E(m)$  variant de 0.19 à 0.35 dans la zone des suies, caractéristique de l'évolution du degré de maturité des particules formées.

La détermination du profil de température, nécessaire à l'obtention des valeurs de  $E(m)$ , a été réalisée au moyen d'un protocole expérimental validé dans le cadre de cette thèse pour les flammes laminaires par rapport à d'autres méthodes expérimentales et simulation numérique. Nous avons montré que la mise en œuvre de cette méthode, appelée méthode par extrapolation, et requérant l'utilisation de 4 thermocouples de diamètres différents dans notre cas, permettait très simplement le calibrage des pertes radiatives des thermocouples utilisés, qui est la principale source de biais des mesures de température par thermocouple dans les flammes. En outre, nous avons également mis en évidence durant cette étude l'existence d'une zone dans la flamme située entre 50-80 mm, concomitante avec le démarrage de la zone de nucléation déterminée par LII, très propice au dépôt de particules sur les thermocouples nécessitant l'application d'une correction supplémentaire des mesures issue de la littérature [153] pour s'affranchir de ce biais.

Après avoir caractérisé la formation des particules de suie formées dans la flamme, nous nous sommes attelés à l'étude des espèces moléculaires potentiellement responsables de cette formation avec une attention toute particulière pour la zone de nucléation autour de 50-60 mm. Une première analyse des espèces formées a été réalisée

par le couplage des techniques de spectrométrie de masse ToF-SIMS et spectroscopie Raman associées à la méthode de traitement analytique des données PCA.

La mise en œuvre de ces méthodes a été réalisée après le prélèvement des espèces de la flamme au moyen d'une sonde de prélèvement à double paroi permettant la dilution efficace par l'azote des espèces prélevées à l'entrée de la sonde afin de limiter les possibilités de réactions et de recondensation dans la ligne de transfert. Les espèces ainsi prélevées ont été déposées sur un substrat en titane au moyen d'un impacteur permettant une séparation de la phase gaz et de la phase condensée à la surface des échantillons. Une série de prélèvements a été réalisée tout le long de la hauteur de la flamme avec une attention particulière et un resserrement des points de mesure dans la zone de la nucléation entre 50 et 60 mm HAB.

L'analyse des spectres de masse ToF-SIMS met en évidence un signal intense des pics de masses comprises entre 200 et 400  $m/z$  peu avant l'apparition des premières particules de suie (détectées par LII). Ces pics ont pu être attribués majoritairement par la méthode du défaut de masse à des HAPs péricondensés hydrogénés et partiellement substitués. L'analyse de ces spectres de masse révèle également une diminution marquée de la fraction atomique d'hydrogène des espèces prélevées apparaissant au démarrage de la zone de nucléation, potentiellement indicatrice de la formation de liaisons covalentes C-C entre les HAPs à même de former des clusters de HAPs.

L'analyse des spectres Raman permettant l'obtention d'informations d'ordre structural sur les espèces formées, complémentaire des analyses de compositions chimiques obtenues par masse, pointe la formation de structures moléculaires incurvées dans la zone de nucléation compatibles avec la formation d'espèces aromatiques possédant des cycles à 5 carbones et l'apparition progressive de couches de graphène de taille finie sous forme d'empilements dans les édifices moléculaires formées.

Afin d'approfondir ces analyses, nous avons appliqué la méthode PCA à l'ensemble de ces données. Les résultats de cette analyse suggèrent fortement à travers l'information contenue dans la composante  $PC1_{m/z}$ , l'implication de HAPs de masses comprises entre 240-300  $m/z$  constitués de 5 à 7 cycles aromatiques comme des espèces clés du processus de nucléation. La deuxième composante principale  $PC2_{m/z}$ , linéairement corrélée à la fraction atomique d'hydrogène déterminée par ToF-SIMS suggère en outre la formation de HAPs et de leurs dérivés légèrement enrichis en hydrogène dans la zone 30-53 mm HAB, suivie par une perte rapide d'hydrogène dans la zone 54-70 mm HAB cohérente avec la formation de liaison C-C au-delà de cette zone pour former des clusters de HAPs.

Les principales conclusions de l'analyse PCA des données Raman mettent en évidence une séparation très claire en 3 zones de la flamme, caractérisée par la formation d'espèces moléculaires de nature différente et plus particulièrement l'existence d'une zone caractéristique de la présence d'un état intermédiaire entre la phase gaz caractérisant les espèces condensables et la phase condensée caractérisant les particules de suie naissantes. Cette étude révèle en outre une évolution majeure du mode D3 dans la zone de nucléation suggérant que ce mode pourrait être un indicateur fort de l'initiation du

processus de transition de phase dans la zone de nucléation et de l'apparition de ce type d'espèces intermédiaires.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à la mise en œuvre des techniques LIF *in situ* et RPE *ex situ* après prélèvement des échantillons et leur dépôt sur papier filtre en fibre de verre dans le but de caractériser plus finement la nature des espèces, notamment celles intermédiaires, impliquées dans le processus de nucléation des particules.

Pour ce faire, nous avons réalisé un premier travail au moyen de la technique LIF et l'obtention de matrices EEM pour différentes longueurs d'onde d'excitation laser sélectionnées entre 210 et 658 nm. L'analyse de ces images réalisée au moyen de matrices EEM de HAPs purs a permis la mise en évidence d'un type d'espèces intermédiaires entre les HAPs gazeux et les particules de suie solides caractérisé par des propriétés optiques distinctes des HAPs et des suies. L'apparition de ces composés de nature intermédiaire aux abords de la zone de nucléation (30-70 mm) suggère fortement leur implication majeure dans le processus de nucléation des particules de suie. L'analyse des images EEM révèlent également l'apparition d'un autre type de composés présents au démarrage de la formation des particules de suie, présentant des propriétés optiques compatibles avec celles des carbon dots. Cette identification reste cependant à confirmer par des expériences supplémentaires notamment *ex situ* qui n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette thèse.

En complément de cette étude, nous avons réalisé un travail expérimental par RPE en imagerie, onde continue et onde pulsée afin de caractériser la formation d'espèces radicalaires envisagées comme des espèces clefs dans le processus de nucléation dans de récents travaux. Les mesures réalisées par imagerie et RPE en onde continue nous ont permis d'identifier clairement la présence d'espèces aromatiques radicalaires stabilisées par résonance aux abords de la zone de nucléation. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une corrélation remarquable entre le profil de concentration des espèces radicalaires et celui des espèces intermédiaires fluorescentes dans le visible, déterminées à partir des matrices EEM. Il est à noter que les propriétés spectroscopiques de ces espèces seraient de nature compatible avec celles de HAPs radicalaires de taille modérée. Enfin, l'étude des interactions hyperfines par la spectroscopie HYSORE de l'hydrogène  $^1\text{H}$ , du carbone  $^{13}\text{C}$  et de leur rapport  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ , pour la première fois mise en œuvre dans le cadre d'une étude de flamme, nous a permis d'obtenir des informations plus précises sur la structure de ces radicaux aromatiques. Nous avons montré que les résultats de ces analyses apportaient des preuves expérimentales de la présence de structures radicalaires aromatiques compatibles avec la présence de clusters de HAPs potentiellement de la taille du coronène fortement ramifiés. Ces données indiquent l'existence de courtes chaînes aliphatiques, sous forme de chaînes latérales ou de liaisons transverses alkyles ou alcényles, liées aux structures aromatiques constituant le cœur des particules de suie naissantes, comme suggéré dans de précédentes études [45] ainsi que des interactions non-covalentes de type  $\pi$ - $\pi$  potentiellement caractéristiques de l'empilement de ces structures aromatiques au sein de l'assemblage moléculaire.



Pour conclure ce mémoire, nous avons représenté sur la Figure 6.1 un mécanisme réactionnel inspiré directement de l'ensemble de nos analyses.

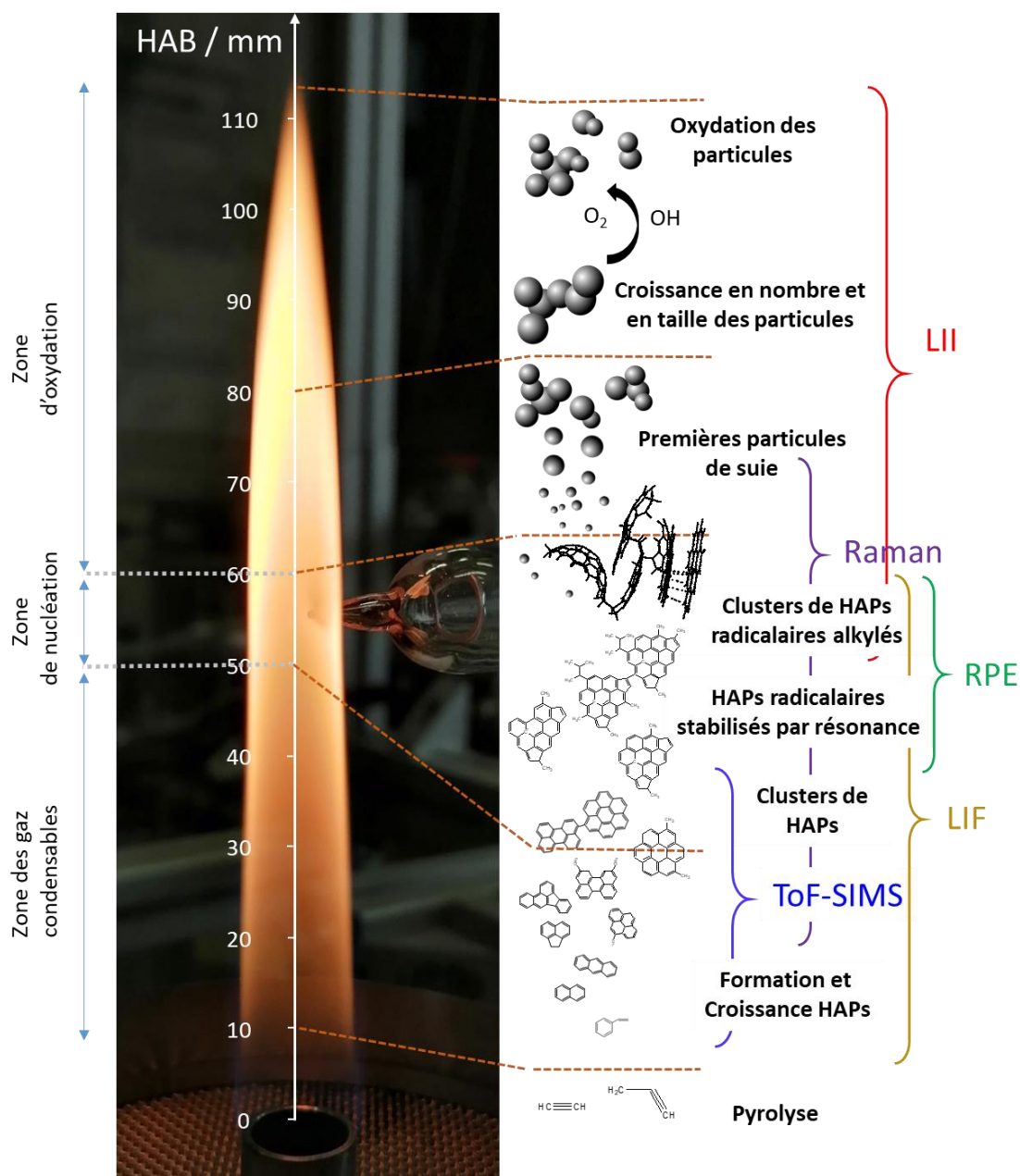


Figure 6.1 : mécanisme de formation des particules de suie proposé à partir des résultats et des analyses présentés dans ce mémoire.

Comme attendu, le mécanisme suggéré par ce travail de thèse fait apparaître 3 zones principales distinctes dans la flamme (zone des gaz condensables, zone de nucléation et zone d'oxydation) identifiées au moyen de l'ensemble des techniques mises en œuvre dans ce travail de thèse. Nos travaux pointent tout d'abord l'existence d'une première zone caractérisée par la formation et la croissance en taille de HAPs en phase gaz localisés dans notre flamme entre 10 et 50 mm HAB. Cette première zone est suivie de la zone de

nucléation caractérisée par la transition de phase des espèces gazeuses en particules de suie solides dont les premiers signaux détectables par LII apparaissent autour de 50 mm HAB, pour atteindre leur maximum autour 80 mm et finir par disparaître suite à des processus d'oxydation aux alentours de 100 mm.

D'après les résultats et analyses présentés dans ce mémoire, la formation des particules de suie passe tout d'abord par une première phase de formation et de croissance en taille de HAPs, majoritairement de nature péricondensés. Nos travaux montrent que les premières briques élémentaires impliquées dans la formation des premières particules de suie sont essentiellement constitués de HAPs de masses comprises entre 240 et 300  $m/z$ , constitués de 5 à 7 cycles aromatiques, et vraisemblablement porteurs de cycles à 5 carbones dans leur structure permettant la courbure de ces espèces. Nos analyses suggèrent ensuite l'apparition de clusters d'espèces aromatiques radicalaires stabilisées par résonance constitués de composés aromatiques de nature fortement ramifiées et porteuses de groupements aliphatiques, liés entre eux par de courtes chaînes carbonées, renforcées par des interactions non-covalentes de type  $\pi$ - $\pi$  potentiellement caractéristiques de l'empilement de ces structures aromatiques. Nous pensons que ce matériau, que nous avons qualifié d'état intermédiaire entre les particules de suie et les HAPs, est constitutif du cœur des particules de suie naissantes. Cette conclusion est cohérente avec une série d'observations précédentes pointant le fait que les suies naissantes soient riches en composés aliphatiques (de nature différente des particules de suie matures donc) liées de manière covalente aux unités aromatiques constituant le cœur de la suie. Nos analyses montrent ensuite que ces structures aromatiques radicalaires disparaissent avec l'augmentation du degré de maturité des suies formées dans la zone d'oxydation de la flamme, les particules de suie matures analysées au maximum du profil de fraction volumique ne contenant plus du tout d'espèces radicalaires. Ces travaux suggèrent ainsi que ces espèces aromatiques radicalaires stabilisées par résonance, apparaissant au plus proche des particules de suie naissantes dans la flamme, pourraient bien être la pierre angulaire du processus de nucléation comme cela a été proposé dans de récents travaux [33].

Pour conclure ce mémoire, nous souhaiterons revenir sur l'article de revue publié par Martin et al. en 2022 [55], qui ont dressé un bilan de l'état des connaissances et théories envisagées pour caractériser les processus de nucléation dans les flammes après analyse de près de 650 références sur le sujet. Dans cet article, ils proposent notamment un schéma réactionnel rassemblant les différentes hypothèses concernant les structures aromatiques menant à la formation des particules de suie dans les flammes. Ces différentes propositions s'articulent autour des diverses possibilités d'assemblages des entités aromatiques via des liaisons de type chimique et/ou physique. Nos travaux qui se placent dans ce cadre d'étude nous permettent ainsi de nous positionner par rapport à ces propositions. Ainsi, au regard des analyses et résultats présentés dans ce mémoire de thèse, il apparaît que nos données pointent clairement vers le mécanisme réactionnel intermédiaire représenté sur cette figure (encadré en trait pointillé vert) impliquant la

formation d'édifices tridimensionnels constitués de molécules aromatiques liés entre elles par des liaisons chimiques et physiques.

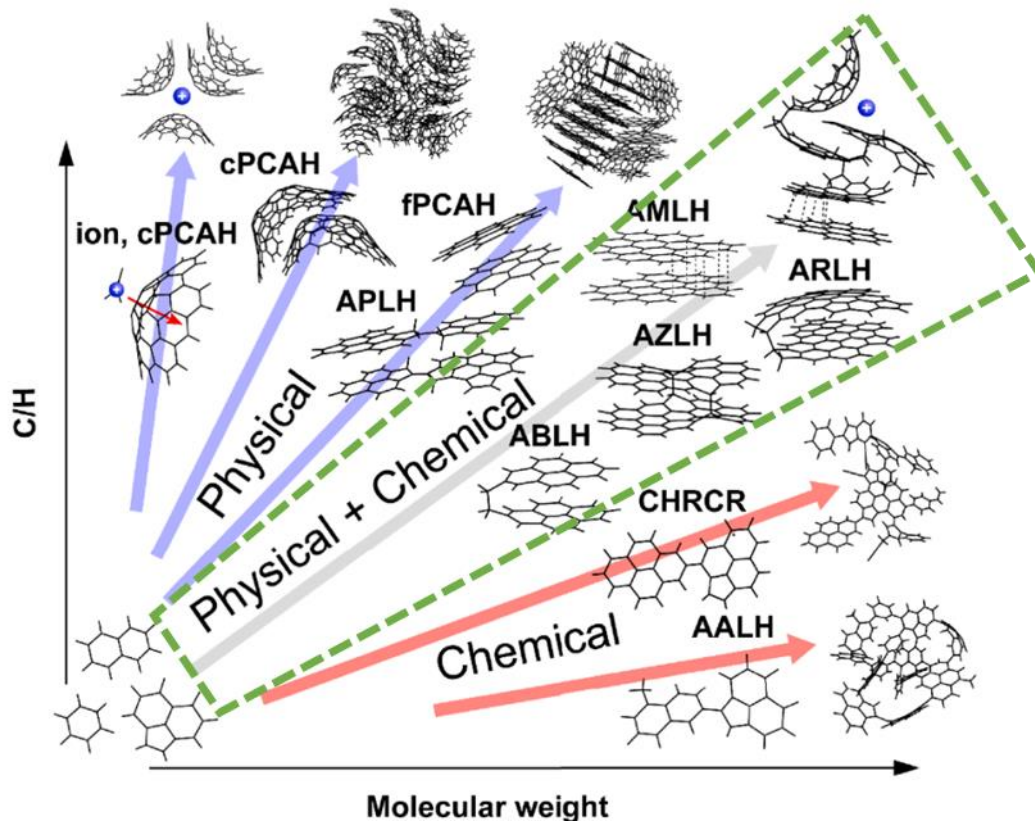


Figure 6.2 : schéma réactionnel publié par Martin et al. [55] rassemblant les différentes hypothèses concernant les structures aromatiques menant à la formation des particules de suie dans les flammes en fonction de leur rapport C/H et de leur poids moléculaire, avec cPCAHA (curved PeriCondensed Aromatic Hydrocarbons), fPCAHA (flat PeriCondensed Aromatic Hydrocarbons), APLH (Aromatic Penta-Linked Hydrocarbons), AMLH (Aromatic Multicentre-Linked Hydrocarbons), ARLH (Aromatic Rim-Linked Hydrocarbons), AZLH (Aromatic Zig-zag-Linked Hydrocarbons), ABLH (Aromatic Bridge-Linked Hydrocarbons), CHRCR (Clustering of Hydrocarbons by Radical-Chain Reactions) et AALH (Aromatic Aryl-Linked Hydrocarbons).

Bien que les résultats obtenus dans ce travail semblent soutenir l'hypothèse de la nucléation via des interactions chimiques et physiques, des informations complémentaires sont nécessaires pour compléter la caractérisation du processus. Du point de vue de la physico-chimie fondamentale, certaines questions encore ouvertes qui seront examinées plus en détails dans un futur proche incluent par exemple la capacité de la technique LII de détecter des particules de suie naissantes ayant un très faible  $E(m)$ , ce qui nous a conduit à envisager des diagnostics alternatifs comme le *Scanning Mobility Particle Sizing* (SMPS) pour supporter les mesures LII. En particulier, les avancées technologiques récentes ont permis le développement d'une nouvelle génération de dispositifs (nano-SMPS) capables de détecter des particules en phase condensée jusqu'à 2 nm de diamètre de mobilité électrique qui seraient parfaitement adaptés pour compléter le panneau de données obtenues par LII. Une deuxième question ouverte qui mérite des investigations plus approfondies concerne le rôle des structures isomériques sur la

réactivité des précurseurs moléculaires des suies. Essentiellement pour des raisons de symétrie moléculaire, il est bien établi que différents isomères ne contribuent pas de la même manière à la même chaîne de réactions chimiques. Cependant, la spectrométrie de masse utilisant des schémas d'ionisation traditionnels, comme le bombardement ionique utilisé pour le ToF-SIMS, n'est pas sélective envers les structures isomériques qui sont donc toutes détectées au même  $m/z$ . Ainsi, cette limitation peut être surmontée grâce à la spectroscopie de photoélectron par rayonnement VUV. En particulier, la facilité relative d'accéder aux sources lumineuses cohérentes VUV comme l'installation  $i^2$ PEPICO au synchrotron SOLEIL, représente une occasion unique de faire la lumière sur le rôle de ces structures sur la formation des particules de suie naissantes. Bien que limitée à la plage  $m/z$  basse (jusqu'à 300-350 à l'état actuel), la spectroscopie de photoélectron est sélective vis-à-vis des structures isomériques et permet potentiellement leur détermination quantitative.

Les résultats obtenus dans ce travail ouvrent également des perspectives intéressantes sur le développement ultérieur des diagnostics. Premièrement, la procédure de mesure de température par thermocouple sera appliquée dans le futur sur d'autres flammes au laboratoire dans le but de déterminer des profils de température fiables et rapides, indispensable à la caractérisation de flammes et au développement de modèles cinétiques en combustion. Deuxièmement, les résultats de la LII spectrale sur la flamme de diffusion laminaire de méthane seront utilisés dans le cadre d'une autre thèse pour la validation d'une seconde configuration optique (imagerie LII) pour des mesures de fraction volumique de suies. Cette méthode est basée sur l'analyse du champ planaire d'une nappe laser qui permettra l'étude de phénomènes de combustion aéronautiques dans des conditions expérimentales plus complexes.

Enfin, il est important de ne pas perdre de vue que ce travail vise à améliorer la qualité de l'environnement dans lequel les générations futures vivront. Toutes les connaissances accumulées dans ce travail trouvent une application idéale par exemple dans la caractérisation de l'impact sur l'environnement des nouveaux carburants, et en particulier ceux basés sur des mélanges d'hydrocarbures avec de l'hydrogène ou de l'ammoniac qui se trouvent maintenant au centre de l'attention de la recherche en combustion. Dans un contexte socio-économique qui peine à démarrer la transition vers un moindre impact environnemental des activités humaines, et qui s'appuie encore largement sur la combustion pour garantir une grande partie des services fondamentaux, la capacité de prédire et caractériser efficacement la formation de matière condensable est fondamentale pour développer des transports et des moyens de production d'électricité plus efficaces et moins polluants.



## Annexe

## 1. Liste des pics construite par les analyses ToF-SIMS

Tableau A. 1 : liste des pics utilisés après élimination des inorganiques et des fragments.  
L'incertitude sur le  $m/z$  est indiquée entre parenthèses.

$m/z$	Formule	$m/z$	Formule	$m/z$	Formule	$m/z$	Formule	$m/z$	Formule
150.02(2)	?	224.06(2)	C <sub>18</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	303.12(3)	[ <sup>13</sup> C] <sub>24</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	394.02(4)	?	511.14(5)	C <sub>41</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
150.04(2)	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	225.03(2)	?	304.12(3)	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	395.03(4)	?	512.15(5)	[ <sup>13</sup> C] <sub>41</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
151.03(2)	?	225.06(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	305.10(3)	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> O <sup>+</sup>	396.04(4)	?	513.15(5)	?
151.05(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	226.05(2)	?	306.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> O <sup>+</sup>	397.06(4)	?	516.03(5)	?
152.03(2)	?	226.08(2)	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	307.01(3)	?	398.10(4)	C <sub>32</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	518.05(5)	?
152.06(2)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	226.82(2)	?	309.02(3)	?	399.11(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>32</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	519.06(5)	?
153.04(2)	?	227.08(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	309.05(3)	C <sub>21</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	400.12(4)	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	520.12(5)	C <sub>42</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>
153.07(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	228.09(2)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	310.04(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>21</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	401.13(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	521.13(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>42</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>
154.04(2)	?	229.07(2)	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	311.03(3)	?	402.13(4)	?	522.14(5)	C <sub>42</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
154.07(2)	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>	229.10(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	311.07(3)	C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	403.12(4)	?	523.15(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>42</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
155.05(2)	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	230.07(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	312.08(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	404.12(4)	C <sub>31</sub> H <sub>16</sub> O <sup>+</sup>	524.15(5)	C <sub>42</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
155.09(2)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	230.11(2)	?	313.10(3)	C <sub>25</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	405.01(4)	?	525.15(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>42</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
156.09(2)	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	231.08(2)	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	314.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>25</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	405.12(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>31</sub> H <sub>16</sub> O <sup>+</sup>	529.04(5)	?
157.07(2)	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	232.09(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	315.11(3)	C <sub>25</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	407.03(4)	?	531.07(5)	?
158.10(2)	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sup>+</sup>	233.00(2)	?	316.10(3)	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> O <sup>+</sup>	408.03(4)	?	533.13(5)	C <sub>43</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>
159.08(2)	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	233.06(2)	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	317.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> O <sup>+</sup>	409.05(4)	?	534.14(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>43</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>
161.00(2)	?	234.01(2)	?	318.00(3)	?	409.08(4)	?	535.15(5)	C <sub>43</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
161.04(2)	C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	235.01(2)	?	318.11(3)	?	410.08(4)	?	536.15(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>43</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
162.02(2)	?	235.04(2)	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	319.11(3)	?	411.12(4)	C <sub>33</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	537.15(5)	?
162.04(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	236.02(2)	?	320.01(3)	?	412.12(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>33</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	540.03(5)	?
163.03(2)	?	236.04(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	321.02(3)	?	413.13(4)	C <sub>33</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	542.05(5)	?
163.05(2)	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	237.03(2)	?	322.02(3)	?	414.13(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>33</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	544.10(5)	?
164.03(2)	?	237.07(2)	C <sub>19</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	322.05(3)	?	415.13(4)	?	545.11(5)	?
164.06(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	238.04(2)	?	323.05(3)	?	416.00(4)	?	546.14(5)	C <sub>44</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
165.07(2)	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	238.07(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>19</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	324.04(3)	?	416.12(4)	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> O <sup>+</sup>	547.15(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>44</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
166.08(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	239.09(2)	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	324.08(3)	C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	417.13(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> O <sup>+</sup>	548.15(5)	C <sub>44</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
167.09(2)	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	240.09(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	325.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	418.02(4)	?	549.16(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>44</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
168.06(2)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	241.10(2)	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	326.11(3)	C <sub>26</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	420.04(4)	?	550.15(6)	?
169.07(2)	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	242.08(2)	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	327.12(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>26</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	421.04(4)	?	553.04(6)	?
174.01(2)	?	243.08(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	328.12(3)	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	422.10(4)	C <sub>34</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	555.06(6)	?
174.05(2)	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	244.09(2)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sup>+</sup>	329.10(3)	C <sub>25</sub> H <sub>13</sub> O <sup>+</sup>	423.11(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>34</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	557.13(6)	C <sub>45</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>
175.02(2)	?	245.10(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sup>+</sup>	330.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>25</sub> H <sub>13</sub> O <sup>+</sup>	424.12(4)	C <sub>34</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	558.14(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>45</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>
175.05(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	246.00(2)	?	331.00(3)	?	425.13(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>34</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	559.15(6)	C <sub>45</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
176.03(2)	?	246.03(2)	?	333.02(3)	?	426.14(4)	C <sub>34</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	560.15(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>45</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
176.06(2)	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	247.02(2)	?	334.03(3)	?	427.14(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>34</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	561.15(6)	?
177.04(2)	?	248.02(2)	?	335.03(3)	?	428.14(4)	?	562.16(6)	?
177.07(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	248.05(2)	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	335.07(3)	C <sub>23</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	428.71(4)	?	566.04(6)	?
178.05(2)	?	249.03(2)	?	336.07(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>23</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	429.00(4)	?	568.09(6)	?
178.08(2)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	249.05(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	337.04(3)	?	429.13(4)	C <sub>33</sub> H <sub>17</sub> O <sup>+</sup>	569.09(6)	?
179.05(2)	?	250.04(3)	?	337.10(3)	C <sub>27</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	431.02(4)	?	570.14(6)	C <sub>46</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
179.09(2)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	250.07(3)	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	338.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>27</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	433.05(4)	?	571.15(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>46</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
180.09(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	251.08(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	339.12(3)	C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	434.07(4)	?	572.15(6)	C <sub>46</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
181.07(2)	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	252.09(3)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	340.12(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	435.12(4)	C <sub>35</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	573.16(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>46</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
182.07(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	253.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	341.13(3)	C <sub>27</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	436.12(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>35</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	574.16(6)	?
183.05(2)	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	254.11(3)	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	342.13(3)	?	437.13(4)	C <sub>35</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	577.03(6)	?
185.00(2)	?	255.08(3)	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	343.11(3)	C <sub>26</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>	438.13(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>35</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	579.06(6)	?
185.03(2)	?	256.09(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	344.01(3)	?	439.14(4)	?	581.13(6)	C <sub>47</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>
186.01(2)	?	256.99(3)	?	345.02(3)	?	440.14(4)	?	582.14(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>47</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>
187.02(2)	?	257.06(3)	C <sub>18</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	346.03(3)	?	442.01(4)	?	583.15(6)	C <sub>47</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
187.05(2)	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	258.01(3)	?	347.04(3)	?	444.03(4)	?	584.15(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>47</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
188.03(2)	?	258.07(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>18</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	348.04(3)	?	445.04(4)	?	585.16(6)	?
188.06(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	259.01(3)	?	348.08(3)	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	446.09(4)	C <sub>32</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	586.16(6)	?
189.04(2)	?	259.04(3)	C <sub>17</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	349.08(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	447.10(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>32</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	590.04(6)	?
189.07(2)	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	260.03(3)	?	350.10(4)	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	448.12(4)	C <sub>36</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	592.07(6)	?
190.05(2)	?	261.03(3)	?	351.11(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	449.13(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>36</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	594.14(6)	C <sub>48</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
190.07(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	261.06(3)	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	352.12(4)	C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	450.13(5)	C <sub>36</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	595.15(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>48</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
191.09(2)	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	262.03(3)	?	353.13(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	451.14(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>36</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	596.16(6)	C <sub>48</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
192.09(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	262.06(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	354.14(4)	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	452.14(5)	?	597.16(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>48</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
193.07(2)	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	263.08(3)	C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	355.00(4)	?	453.00(5)	?	598.16(6)	?
193.10(2)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	264.09(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	355.12(4)	C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>	453.13(5)	C <sub>35</sub> H <sub>17</sub> O <sup>+</sup>	603.05(6)	?
194.01(2)	?	265.10(3)	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	357.02(4)	?	455.02(5)	?	605.10(6)	?
194.08(2)	?	266.11(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	357.09(4)	C <sub>26</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	457.05(5)	?	607.15(6)	C <sub>49</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
194.10(2)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sup>+</sup>	267.09(3)	?	358.02(4)	?	458.05(5)	?	608.16(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>49</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
195.09(2)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	267.12(3)	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	358.10(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>26</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	459.12(5)	C <sub>37</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	609.16(6)	C <sub>49</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
197.06(2)	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	268.09(3)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sup>+</sup>	359.04(4)	?	460.12(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>37</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	616.06(6)	?
198.01(2)	?	269.10(3)	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> O <sup>+</sup>	360.05(4)	?	461.13(5)	C <sub>37</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	618.13(6)	C <sub>50</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
198.04(2)	?	270.01(3)	?	361.09(4)	C <sub>29</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	462.14(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>37</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	619.15(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>50</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>
199.02(2)	?	271.02(3)	?	362.10(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>29</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	463.14(5)	?	620.15(6)	C <sub>50</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
199.04(2)	?	272.02(3)	?	363.11(4)	C <sub>29</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	464.14(5)	?	621.16(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>50</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
200.03(2)	?	272.05(3)	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	364.12(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>29</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	466.01(5)	?	622.16(6)	?
200.06(2)	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	273.05(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	365.13(4)	?	468.03(5)	?	627.05(6)	?
201.04(2)	?	274.03(3)	?	366.14(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	470.06(5)	?	629.09(6)	?
201.07(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	274.07(3)	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	367.13(4)	?	471.08(5			

202.08(2)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	276.09(3)	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	370.02(4)	?	473.14(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>38</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	633.16(6)	C <sub>51</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
203.09(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	277.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	371.03(4)	?	474.13(5)	C <sub>38</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	634.16(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>51</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
203.83(2)	?	278.11(3)	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	371.11(4)	C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	475.14(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>38</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	640.06(6)	?
204.09(2)	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	279.08(3)	C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	372.04(4)	?	476.14(5)	?	642.13(6)	?
204.84(2)	?	279.12(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	372.08(4)	C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	477.14(5)	C <sub>37</sub> H <sub>17</sub> O <sup>+</sup>	643.14(6)	?
205.07(2)	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	280.99(3)	?	372.75(4)	?	479.02(5)	?	644.15(6)	C <sub>52</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
205.10(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	281.10(3)	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> O <sup>+</sup>	373.04(4)	?	481.05(5)	?	645.16(6)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>52</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
206.07(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	283.01(3)	?	373.08(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	483.11(5)	C <sub>39</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	646.16(6)	?
206.10(2)	?	284.03(3)	?	374.10(4)	C <sub>30</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	484.11(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>39</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	653.07(7)	?
207.08(2)	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	285.02(3)	?	375.11(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>30</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	485.13(5)	C <sub>39</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	655.15(7)	C <sub>53</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
210.01(2)	?	285.06(3)	C <sub>19</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	376.12(4)	C <sub>30</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	486.14(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>39</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	656.16(7)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>53</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
211.02(2)	?	286.06(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>19</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	377.12(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>30</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	487.14(5)	C <sub>39</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>	657.16(7)	C <sub>53</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
211.05(2)	?	287.08(3)	C <sub>23</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	378.13(4)	?	488.14(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>39</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>	664.06(7)	?
212.02(2)	?	288.08(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>23</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	379.11(4)	C <sub>29</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>	489.15(5)	?	666.10(7)	?
212.05(2)	?	289.10(3)	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	380.12(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>29</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>	490.01(5)	?	668.15(7)	C <sub>54</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
213.03(2)	?	290.11(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	381.02(4)	?	492.03(5)	?	669.16(7)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>54</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
213.07(2)	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	291.12(3)	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	381.13(4)	C <sub>29</sub> H <sub>17</sub> O <sup>+</sup>	494.06(5)	?	670.17(7)	C <sub>54</sub> H <sub>22</sub> <sup>+</sup>
214.07(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	292.09(3)	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sup>+</sup>	383.03(4)	?	495.07(5)	?	679.14(7)	C <sub>55</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
215.09(2)	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	293.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sup>+</sup>	384.04(4)	?	496.12(5)	C <sub>40</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	680.15(7)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>55</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>
216.09(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	294.00(3)	?	385.04(4)	?	497.13(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>40</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>	681.16(7)	C <sub>55</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
217.07(2)	?	295.01(3)	?	385.08(4)	C <sub>27</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	498.14(5)	C <sub>40</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	692.15(7)	C <sub>56</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
217.10(2)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>	296.01(3)	?	386.09(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>27</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	499.15(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>40</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	693.16(7)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>56</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
218.08(2)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	296.04(3)	?	387.11(4)	C <sub>31</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	500.14(5)	?	694.16(7)	?
219.08(2)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	297.04(3)	?	388.12(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>31</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	501.15(5)	?	703.13(7)	?
220.09(2)	?	298.03(3)	?	389.12(4)	?	503.03(5)	?	705.16(7)	C <sub>57</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
220.83(2)	?	298.06(3)	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	390.13(4)	?	505.04(5)	?	716.15(7)	C <sub>58</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
222.01(2)	?	299.07(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	391.13(4)	?	507.08(5)	?	718.16(7)	C <sub>58</sub> H <sub>22</sub> <sup>+</sup>
222.03(2)	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	300.09(3)	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	392.00(4)	?	508.10(5)	?	729.16(7)	C <sub>59</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
223.02(2)	?	301.10(3)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	392.12(4)	C <sub>30</sub> H <sub>16</sub> O <sup>+</sup>	509.14(5)	C <sub>41</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	740.15(7)	C <sub>60</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
224.03(2)	?	302.11(3)	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	393.13(4)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>30</sub> H <sub>16</sub> O <sup>+</sup>	510.14(5)	[ <sup>13</sup> C]C <sub>41</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	753.16(8)	C <sub>61</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>

## 2. Graphe de défaut de masse

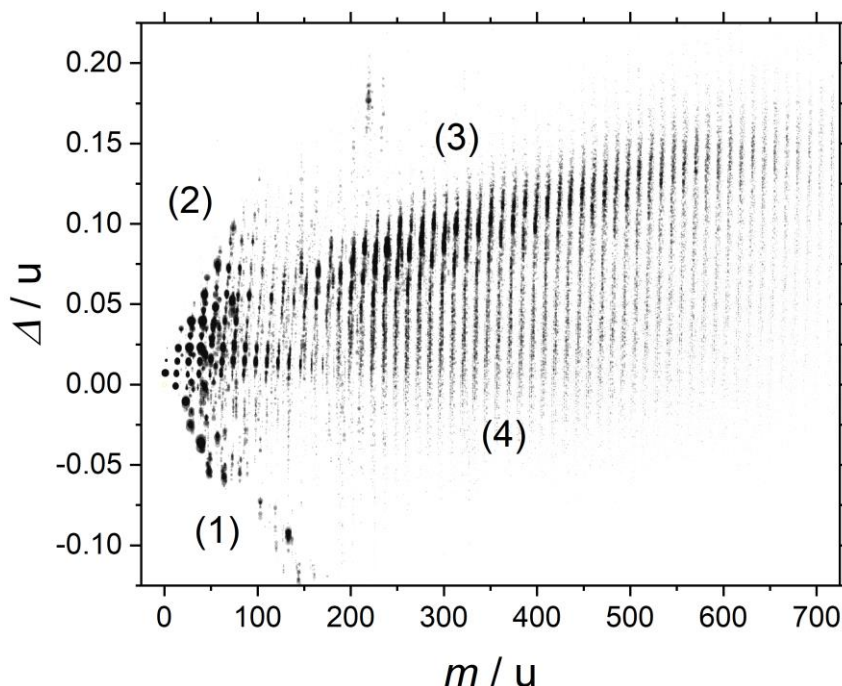


Figure A. 1 : graphe de défaut de masse montrant l'ensemble des pics détectés ayant un rapport signal/bruit > 3. La taille des points de données est proportionnelle au logarithme de l'intensité du pic. La série de défauts de masse faible (1) est attribuée aux oxydes de Ti provenant des substrats de dépôt. Les pics de faible  $m/z$  (2) portent des contributions des ions fragments. Les pics à  $m/z$  élevé et à défaut de masse élevé (3) sont typiques des suies et contiennent de nombreux hydrocarbures identifiés. Les pics à haut  $m/z$  et à faible défaut de masse (4), également typiques des suies, sont cohérents avec des hydrocarbures contenant de l'oxygène ou des ions de cluster de carbone à faible teneur en hydrogène, cependant, certaines attributions ne sont pas possibles avec la résolution en masse limitée disponible ( $m/\Delta m \approx 10^4$  à  $200 m/z$ ).

### 3. Répartition des $m/z$ sur les échantillons

La séparation entre les zones d'analyse (tache et bord) peut être observée en traçant le rapport d'intensités de chaque masse dans les 2 zones d'analyse  $\frac{I_{\text{tache}} - I_{\text{bord}}}{I_{\text{tache}} + I_{\text{bord}}}$  en fonction de  $m/z$ , appelée la fonction contraste [239] : -1 indique que les espèces se trouvent sur le bord, 1 qu'elles se trouvent sur la tache, et 0 qu'elles sont également réparties sur les 2 zones. Ce graphe est présenté dans la Figure A. 2 pour toutes les HAB de la flamme. Toutes les espèces sont considérées sauf les composés inorganiques. A basse hauteur dans la flamme, on remarque une répartition similaire des espèces dans la tache et au bord de la tache et ainsi la même composition chimique dans les 2 zones de l'échantillon. A partir de 40 mm HAB, les espèces commencent à se distribuer dans les 2 zones ; les masses lourdes se trouvent concentrées dans la tache suggérant la séparation en 2 phases.

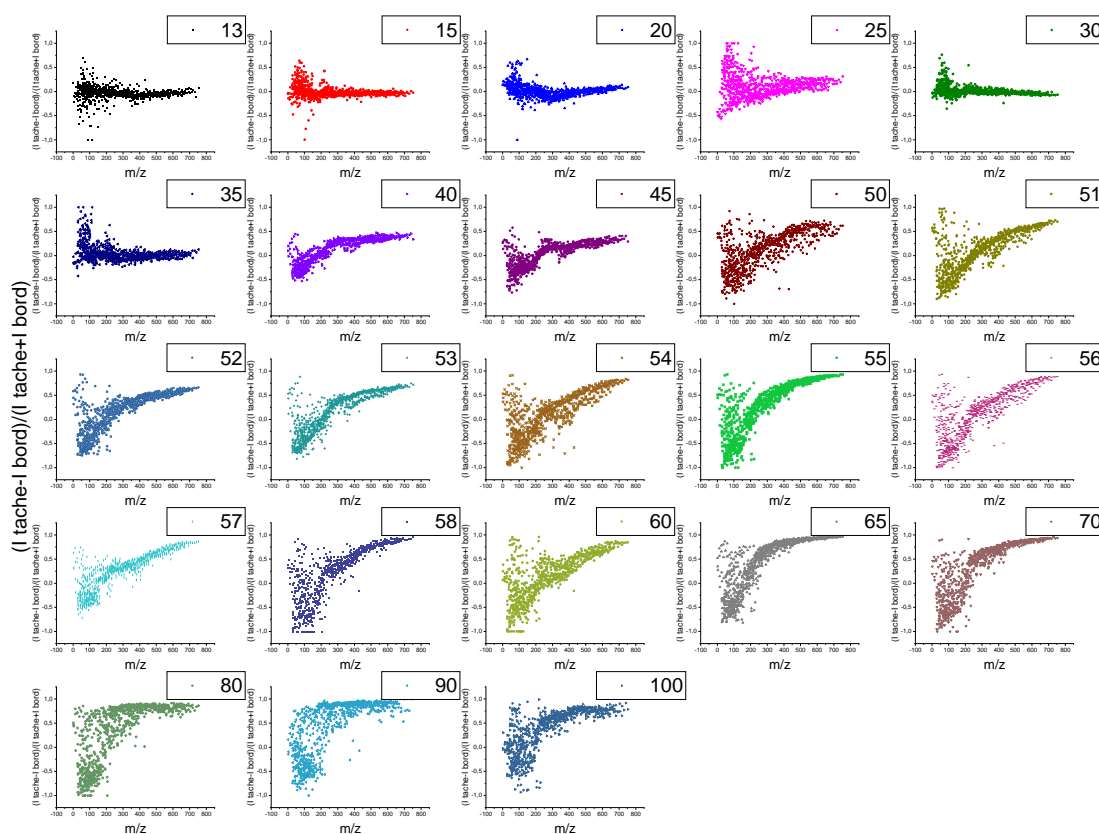


Figure A. 2 : graphe de contraste représentant la variation du signal des HAPs pour toutes les HAB dans la flamme. La fonction correspond au rapport d'intensités de chaque masse dans les 2 zones d'analyse (tache et bord) et elle est tracée en fonction de  $m/z$  : -1 indique que les espèces se trouvent sur le bord, 1 qu'elles se trouvent sur la tache, et 0 qu'elles sont également réparties sur les 2 zones.

### 4. Fraction atomique d'hydrogène

En spectroscopie Raman, il a été démontré que la fraction atomique d'hydrogène des particules carbonées est proportionnelle à  $\log m/I(G)$ , où  $m$  est la pente de l'ajustement linéaire de la ligne de base du continuum de photoluminescence et  $I(G)$  est l'intensité de



la bande G [101] [102]. Dans ce travail, le calcul est réalisé pour les données enregistrées sur les taches centrales ; les données des bords ne peuvent pas être utilisées en raison de l'absence de la bande G. Comme le montre la Figure A. 3,  $\log m/I(G)$  montre une dépendance linéaire ( $R^2 = 0.8706$ ) avec  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  jusqu'à 70 mm HAB :

$$\log \frac{m}{I(G)} = -13(2) + 44(6) \times [H]_{\text{ToF-SIMS}} \quad (0.1)$$

Dans la Figure A. 3, la fonction d'ajustement de nos données est comparée aux équations empiriques, proposées dans la littérature il y a 2 décennies, et obtenues à partir de l'analyse de films de carbone hydrogéné préparés par dépôt chimique en phase vapeur [101] [102]. Les 3 équations empiriques diffèrent sur leur pente et leur ordonnée à l'origine. Ce travail indique un meilleur accord avec l'équation empirique proposée par Buijnsters et al. [102]. On note que, dans tous ces travaux,  $[H]$  est caractérisé en utilisant des diagnostics ayant une sensibilité en profondeur comparable à la surface de l'échantillon, inférieure à 1-2 nm pour le ToF-SIMS en mode statique (ce travail), inférieure à 2-5 nm pour les analyses par réaction nucléaire [101] et par détection par recul élastique [102]. D'autre part, on estime que la plus courte profondeur de pénétration d'un faisceau laser visible typiquement utilisé pour la spectroscopie Raman sur des matériaux carbonés très absorbants est de quelques micromètre [315]. Par conséquent, il est préférable d'être prudent lors de l'utilisation de ces équations. En raison de cette divergence, bien qu'en principe les substrats ne soient pas si différents (les échantillons prélevés de la flamme sont en pratique assez similaires aux films de carbone hydrogéné étudiés par Casiraghi et al. et Buijnster et al.), nous avons finalement décidé de ne pas nous appuyer sur les équations de la littérature et de proposer notre propre fonction. Dans le graphe, l'incertitude est calculée à partir de la dispersion des données ToF-SIMS et Raman.

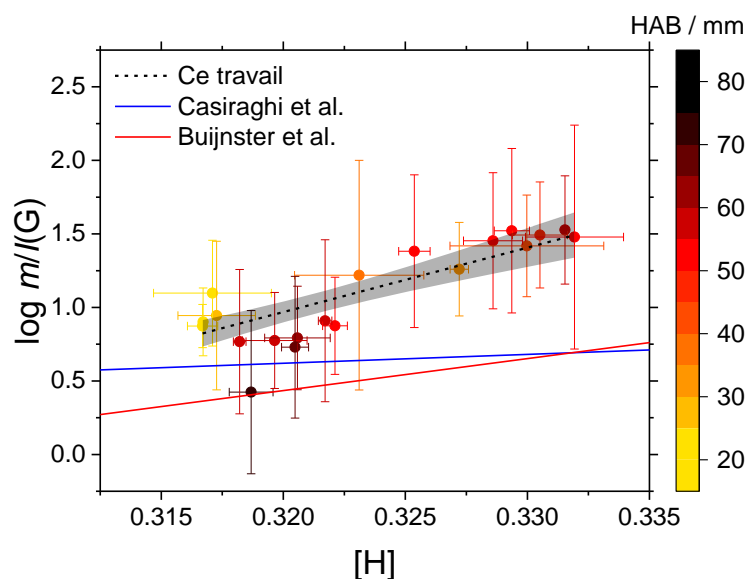


Figure A. 3 :  $\log m/I(G)$  en fonction de  $[H]_{\text{ToF-SIMS}}$  sur les taches et comparaison avec la littérature. La zone grise correspond à l'intervalle de confiance à 95 %.

## 5. PCA sur les spectres de masse ToF-SIMS

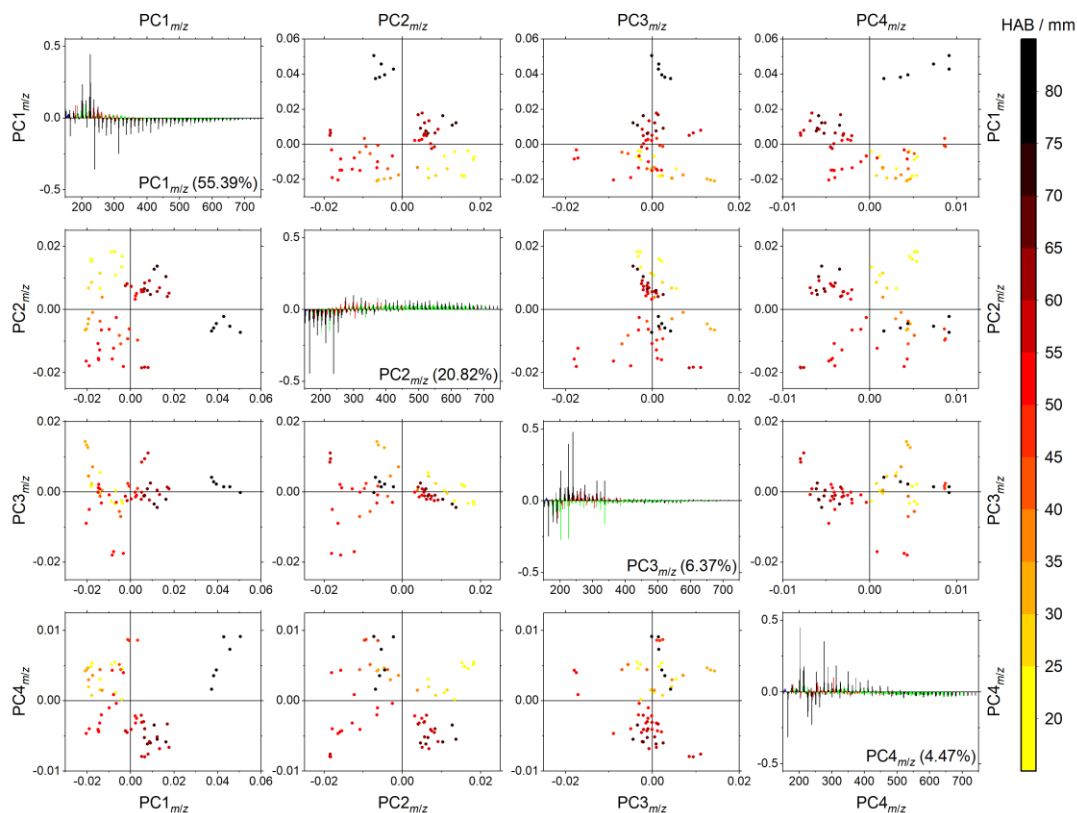


Figure A. 4 : résultats de la PCA effectuée sur les spectres de masse enregistrés dans les taches des échantillons en ToF-SIMS. La figure montre les graphes des observations des 4 premières composantes principales et les graphes des variables correspondants dans la diagonale. Les observations sont représentées en couleur selon la HAB (échelle à droite de la figure). Les variables sont représentées en couleur sur la formule assignée :  $C_mH_n^+$  (noir),  $C_mH_nO_p^+$  (rouge) et non attribuée (vert).

## 6. PCA sur les spectres de masse négatifs ToF-SIMS

Le même protocole de traitement de données détaillé précédemment est repris pour les spectres enregistrés dans la polarité négative allant de l'alignement des spectres jusqu'à l'analyse statistique.

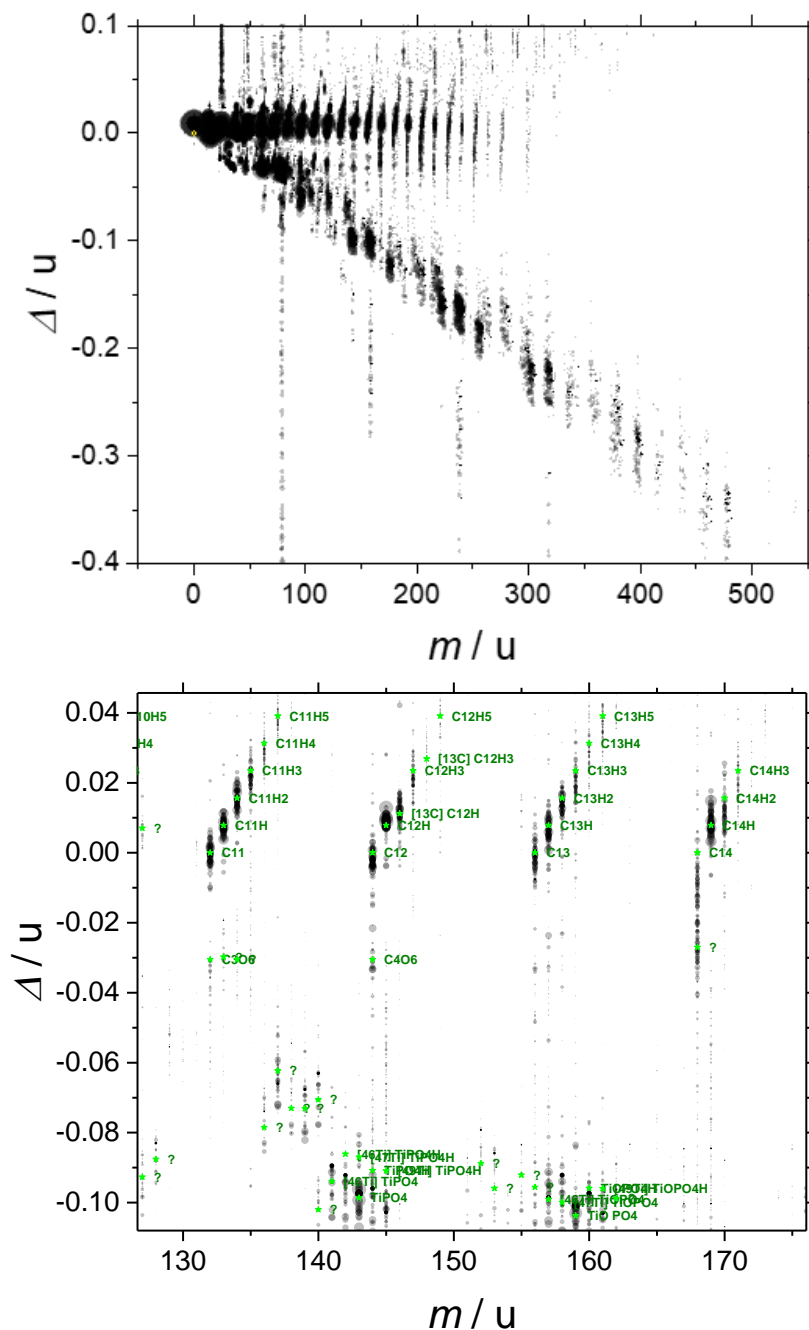


Figure A. 5 : graphe de défaut de masse (complet et zoomé) pour les spectres de masse enregistrés en polarité négative.

Un ensemble de 406 pics sont identifiés par la méthode de défaut de masse. La PCA appliquée sur toute la base de données souligne la présence d'ions inorganiques négatifs et montre que les spectres de masse enregistrés au bord sont influencés par la présence de ces inorganiques. Les résultats de la PCA après élimination des inorganiques de la base de données indiquent que les hydrocarbures détectés en polarité négative sont en effet des clusters de carbone n'ayant pas plus que 5 atomes d'hydrogène. Ces résultats ne montrent pas des corrélations évidentes entre les échantillons et suggèrent que les spectres de masse en polarité négative ne sont pas représentatifs des processus de formation des particules de suie dans les flammes.

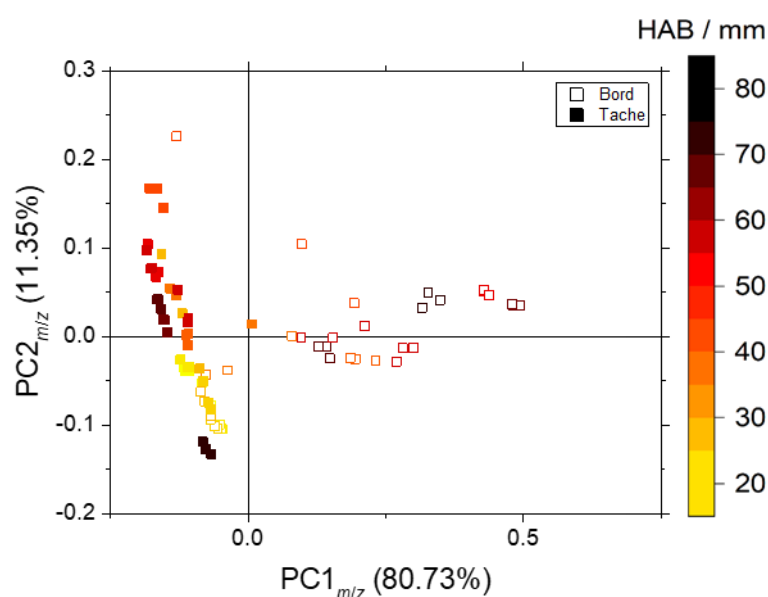


Figure A. 6 : graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  pour les spectres de masse enregistrés en polarité négative. Les symboles vides représentent les spectres de masse enregistrés au bord de la tache correspondants aux gaz condensables, et les symboles solides représentent celles enregistrés dans la tache correspondant aux suies et aux gaz condensables. Les observations sont représentées en couleur selon la HAB (échelle à droite de la figure).

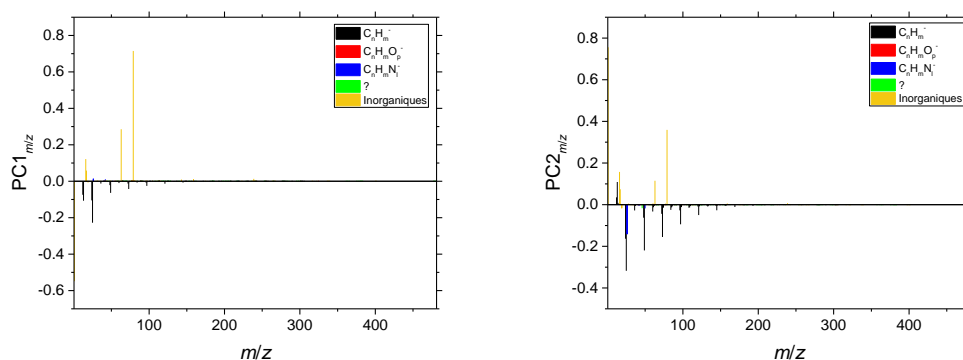


Figure A. 7 : graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  montrant une séparation entre les inorganiques et les hydrocarbures (gauche) et de la  $PC2_{m/z}$  (droite).

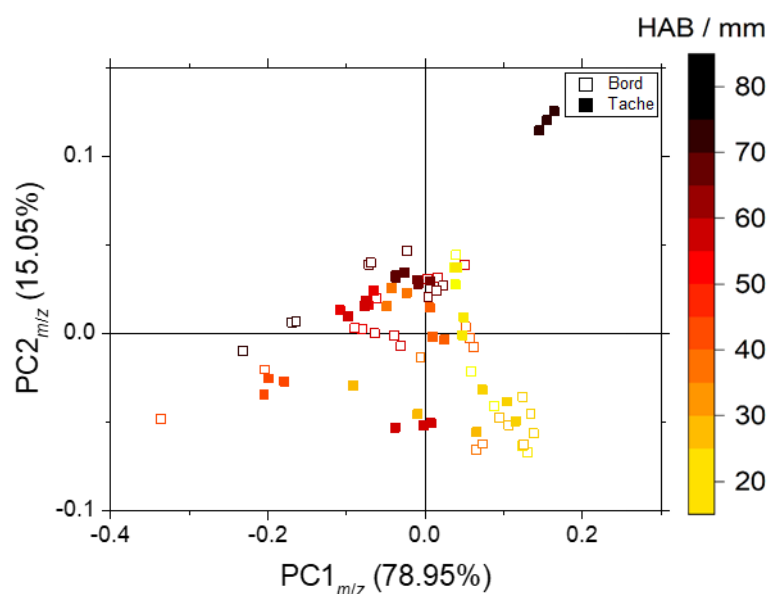


Figure A. 8 : graphe des observations  $PC2_{m/z}$  en fonction de  $PC1_{m/z}$  pour les spectres de masse enregistrés en polarité négative après élimination des inorganiques. Les symboles vides représentent les spectres de masse enregistrés au bord de la tache correspondants aux gaz condensables, et les symboles solides représentent celles enregistrés dans la tache correspondant aux suies et aux gaz condensables. Les observations sont représentées en couleur selon la HAB (échelle à droite de la figure).

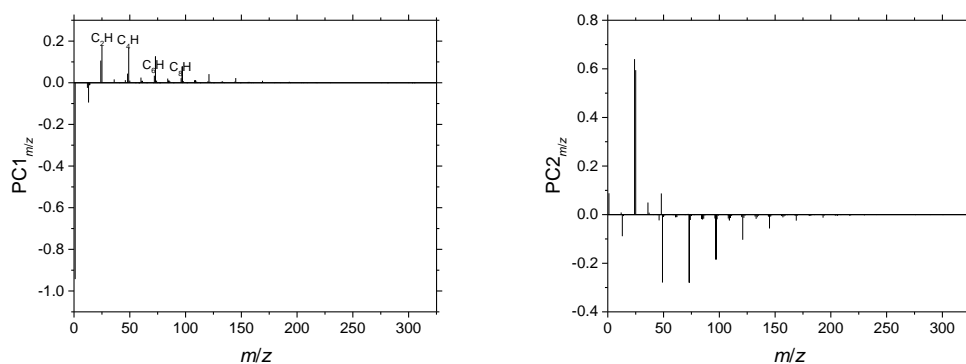


Figure A. 9 : graphe des variables de la  $PC1_{m/z}$  montrant des clusters de carbone (gauche) et de la  $PC2_{m/z}$  (droite).

## 7. PCA sur les spectres Raman

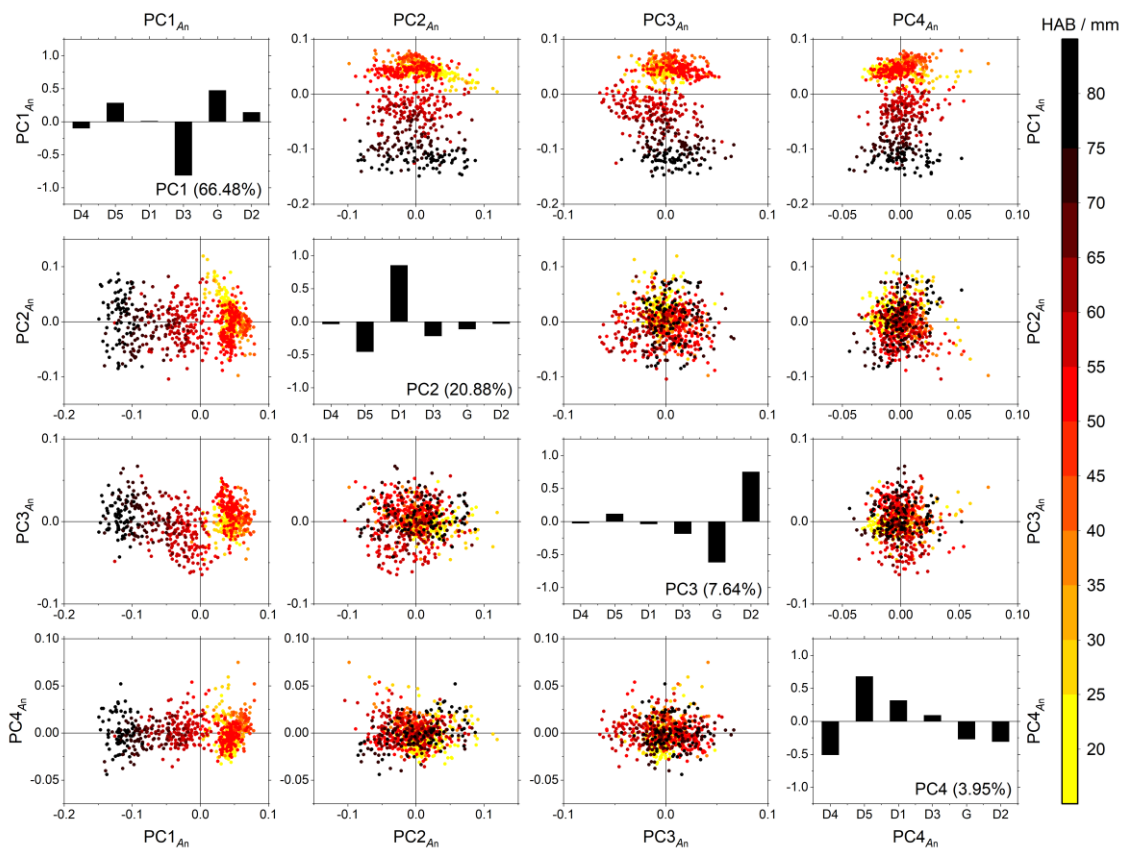


Figure A. 10 : résultats de la PCA effectuée sur la surface normalisée des pics Raman  $A_n$  déterminée à partir de la déconvolution des spectres Raman enregistrés sur les taches des échantillons correspondants aux suies et aux gaz condensables. Les figures montrent les graphes des observations des 4 premières composantes principales et les graphes des variables correspondants dans la diagonale. Les observations sont représentées en couleur selon la HAB (échelle à droite de la figure).

Comme on peut le voir sur la Figure A. 11, l'analyse PCA reposant sur la variabilité du paramètre  $w_{FWHM}$ , montre une séparation globale en 3 groupes de données similaire à celle observée pour l'analyse précédente (fonction de l'aire des raies  $A_n$ ). On observe ainsi une première discontinuité très nette autour de 53-54 mm HAB, tandis qu'une seconde discontinuité, beaucoup plus floue apparaît autour de 60-70 mm HAB. Ces 2 discontinuités représentent la tendance de  $w_{FWHM}$  à prendre des valeurs constantes dans la région de 15-53 mm HAB puis à s'élargir progressivement entre 54-70 mm HAB. Les résultats de l'analyse PCA montrent que tous les pics contribuent à cette séparation sauf D5 c.-à-d. tous les pics s'élargissent entre 54-70 mm HAB. L'élargissement des pics est cohérent avec l'élargissement global observé des spectres Raman de 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$  à 15-53 mm HAB jusqu'à 900-1900  $\text{cm}^{-1}$  à 70-100 mm HAB. Les autres composantes principales ne montrent pas une dépendance notable avec la HAB ou avec les conditions d'échantillonnage.

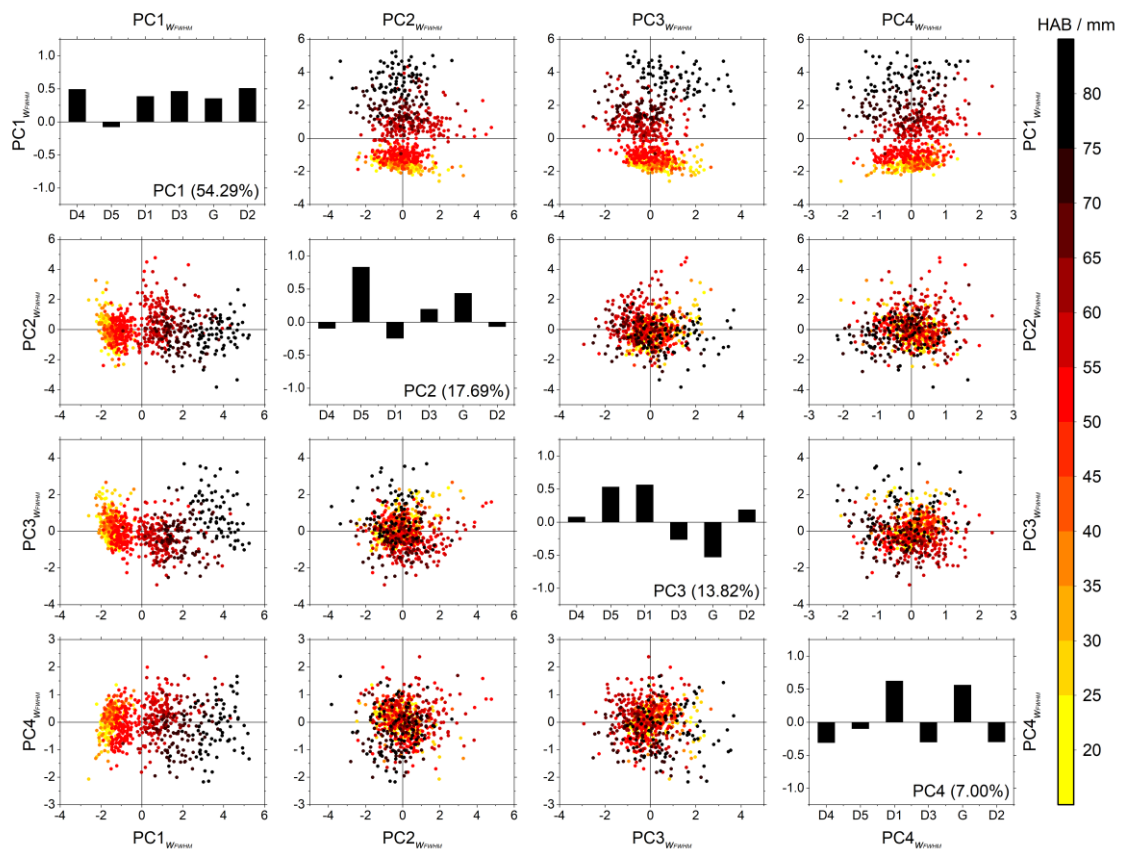


Figure A. 11 : résultats de la PCA effectuée sur la largeur à mi-hauteur  $w_{FWHM}$  des pics Raman déterminée à partir de la déconvolution des spectres Raman enregistrés sur les taches des échantillons correspondants aux suies et aux gaz condensables. Les figures montrent les graphes des observations des 4 premières composantes principales et les graphes des variables correspondants dans la diagonale. Les observations sont représentées en couleur selon la HAB (échelle à droite de la figure).

Nous avons aussi appliqué la méthode PCA au paramètre  $x_c$  correspondant à la position des 6 pics Raman. Ce paramètre s'est révélé peu pertinent pour cette étude, la position des pics semblant en effet indépendante de la hauteur de prélèvement dans la flamme et des conditions d'échantillonnage. Les données dans les graphes des observations se chevauchent et ne peuvent pas être clairement regroupés. Les valeurs moyennes des paramètres spectraux ajustés  $x_c$ ,  $w$  et  $A_n$  avant (15-53 mm HAB) et après (70-100 mm HAB) la région de transition de la flamme (54-60 mm HAB) sont disponibles dans l'annexe 8.

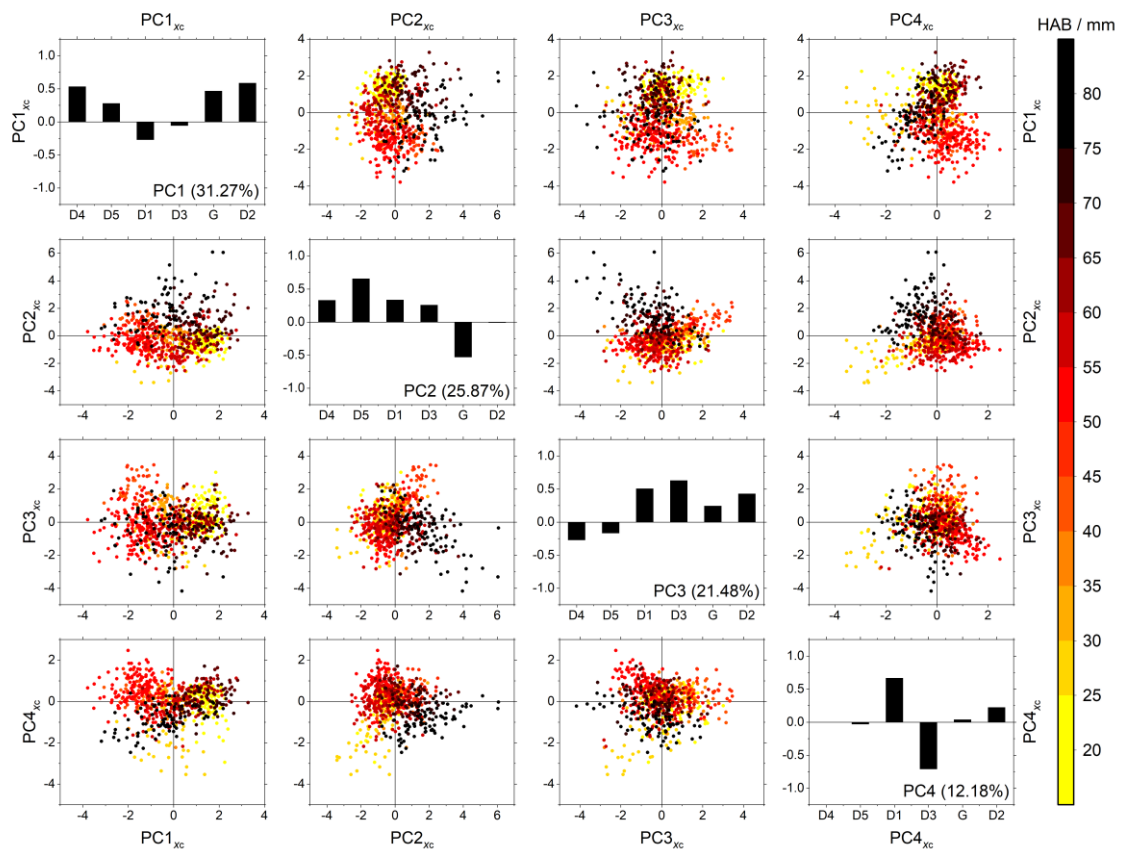


Figure A. 12 : résultats de la PCA effectuée sur la position des pics Raman  $x_c$  déterminée à partir de la déconvolution des spectres Raman enregistrés sur les taches des échantillons correspondants aux suies et aux gaz condensables. Les figures montrent les graphes des observations des 4 premières composantes principales et les graphes des variables correspondants dans la diagonale. Les observations sont représentées en couleur selon la HAB (échelle à droite de la figure).

## 8. Dépendance des paramètres spectraux Raman

Tableau A. 2 : valeurs moyennes des paramètres spectraux ajustés calculés avant (15-53 mm HAB) et après (70-100 mm HAB) la région de transition de la flamme (54-60 mm HAB). L'incertitude représente l'écart-type.

	$x_c / \text{cm}^{-1}$			$W_{\text{FWHM}} / \text{cm}^{-1}$			$A_n$		
	15-53 mm	70-100 mm	Différence	15-53 mm	70-100 mm	Différence	15-53 mm	70-100 mm	Différence
<b>D4</b>	1170±3	1172±5	2±6	51±6	98±20	47±21	0.04±0.01	0.06±0.01	0.02±0.02
<b>D5</b>	1255±4	1265±7	10±8	118±10	113±12	5±16	0.14±0.02	0.10±0.02	0.04±0.03
<b>D1</b>	1363±5	1361±2	2±5	112±7	129±12	17±14	0.45±0.03	0.45±0.04	0.00±0.05
<b>D3</b>	1517±14	1522±13	5±19	99±14	162±12	63±18	0.04±0.01	0.16±0.02	0.12±0.02
<b>G</b>	1594±2	1590±3	4±4	50±2	55±4	5±4	0.18±0.01	0.10±0.02	0.08±0.02
<b>D2</b>	1618±1	1618±2	0±1	29±2	41±4	12±4	0.15±0.01	0.13±0.02	0.02±0.02



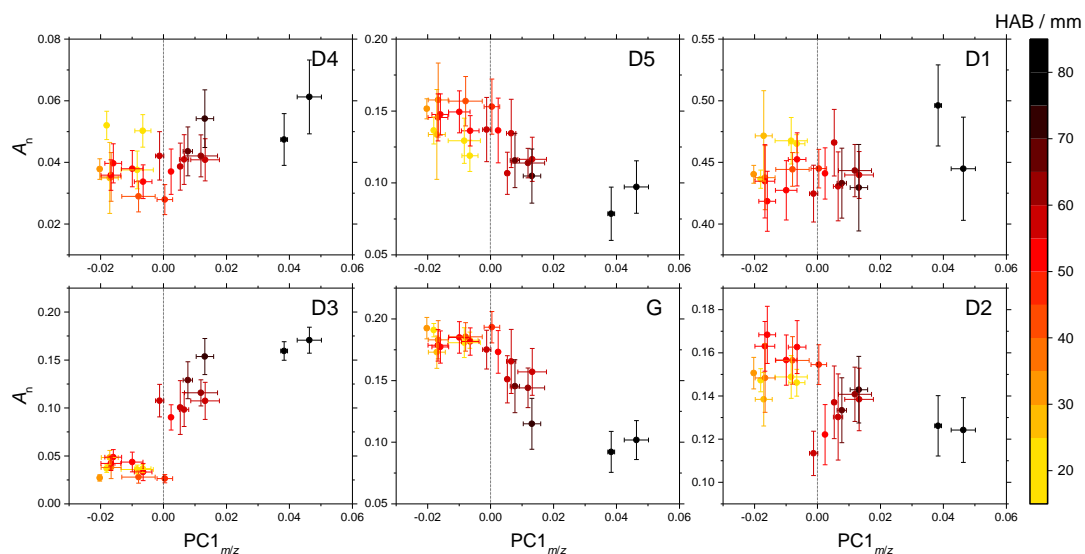


Figure A. 13 : les surfaces normalisées des pics Raman  $A_n$  en fonction des observations sur la  $PC1_{m/z}$  obtenues par les analyses ToF-SIMS sur les taches des échantillon correspondants aux suies et aux gaz condensables. La couleur varie selon la HAB (échelle à droite de la figure). La moyenne et l'écart-type calculés sur toutes les zones d'analyse disponibles en ToF-SIMS et spectroscopie Raman sont utilisés pour la comparaison.

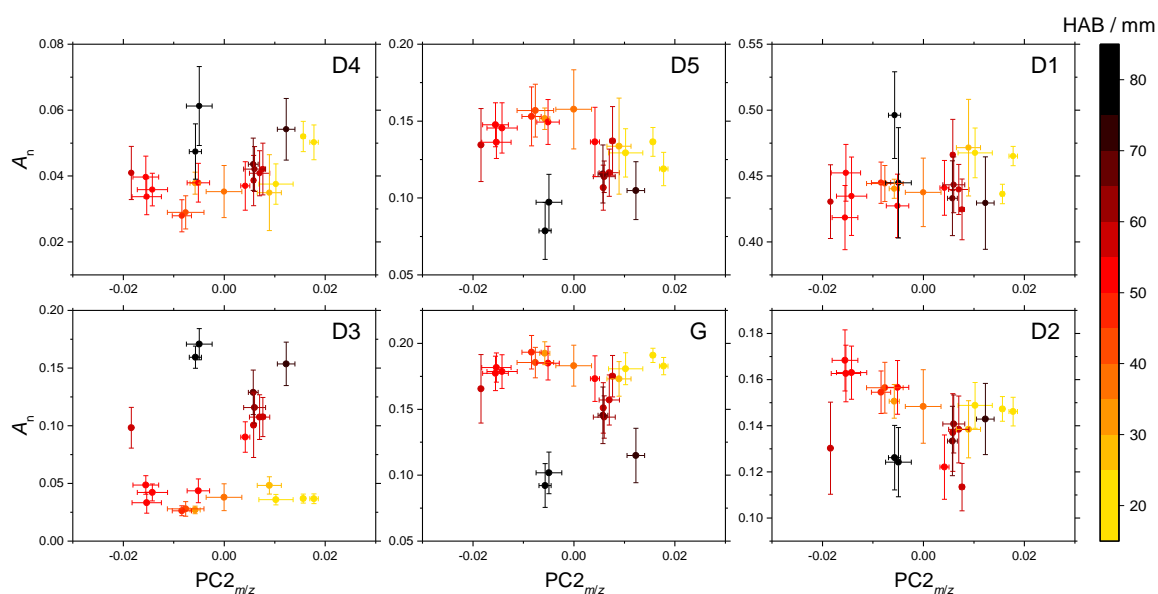


Figure A. 14 : les surfaces normalisées des pics Raman  $A_n$  en fonction des observations sur la  $PC2_{m/z}$  obtenues par les analyses ToF-SIMS sur les taches des échantillons correspondants aux suies et aux gaz condensables. La couleur varie selon la HAB (échelle à droite de la figure). La moyenne et l'écart-type calculés sur toutes les zones d'analyse disponibles en ToF-SIMS et spectroscopie Raman sont utilisés pour la comparaison.

## Références

- [1] WHO, WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, (2021).
- [2] I.M. Kennedy, The health effects of combustion-generated aerosols, *Proceedings of the Combustion Institute*. 31 (2007) 2757–2770. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.116>.
- [3] G. Oberdörster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, W. Kreyling, C. Cox, Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain, *Inhalation Toxicology*. 16 (2004) 437–445. <https://doi.org/10.1080/08958370490439597>.
- [4] K.-H. Kim, S.A. Jahan, E. Kabir, R.J.C. Brown, A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environment International*. 60 (2013) 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>.
- [5] J.B. Howard, J.P. Longwell, J.A. Marr, C.J. Pope, W.F. Busby, A.L. Lafleur, K. Taghizadeh, Effects of PAH isomerizations on mutagenicity of combustion products, *Combustion and Flame*. 101 (1995) 262–270. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00210-J](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00210-J).
- [6] T.C. Bond, S.J. Doherty, D.W. Fahey, P.M. Forster, T. Berntsen, B.J. DeAngelo, M.G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P.K. Quinn, M.C. Sarofim, M.G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S.K. Guttikunda, P.K. Hopke, M.Z. Jacobson, J.W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J.P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S.G. Warren, C.S. Zender, Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 118 (2013) 5380–5552. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>.
- [7] R.F. Service, Study Finds Soot as a Major Player in Global Warming, *Science*. 319 (2008) 1745–1745. <https://doi.org/10.1126/science.319.5871.1745>.
- [8] H. Horvath, Atmospheric light absorption—A review, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*. 27 (1993) 293–317. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90104-7](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90104-7).
- [9] D. Koch, Y. Balkanski, S.E. Bauer, R.C. Easter, S. Ferrachat, S.J. Ghan, C. Hoose, T. Iversen, A. Kirkevåg, J.E. Kristjánsson, X. Liu, U. Lohmann, S. Menon, J. Quaas, M. Schulz, Ø. Seland, T. Takemura, N. Yan, Soot microphysical effects on liquid clouds, a multi-model investigation, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11 (2011) 1051–1064. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1051-2011>.
- [10] A.S. Ackerman, O.B. Toon, D.E. Stevens, A.J. Heymsfield, V. Ramanathan, E.J. Welton, Reduction of Tropical Cloudiness by Soot, *Science*. 288 (2000) 1042–1047. <https://doi.org/10.1126/science.288.5468.1042>.
- [11] J. Hendricks, B. Kärcher, U. Lohmann, M. Ponater, Do aircraft black carbon emissions affect cirrus clouds on the global scale?, *Geophysical Research Letters*. 32 (2005). <https://doi.org/10.1029/2005GL022740>.

- [12] C.J. Smith, P.M. Forster, M. Allen, J. Fuglestedt, R.J. Millar, J. Rogelj, K. Zickfeld, Current fossil fuel infrastructure does not yet commit us to 1.5 °C warming, *Nat Commun.* 10 (2019) 101. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07999-w>.
- [13] S. Li, Y. Ren, P. Biswas, S.D. Tse, Flame aerosol synthesis of nanostructured materials and functional devices: Processing, modeling, and diagnostics, *Progress in Energy and Combustion Science.* 55 (2016) 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.04.002>.
- [14] T. Pino, M. Chabot, K. Béroff, M. Godard, F. Fernandez-Villoria, K.C. Le, L. Breuer, M. Herder, A. Wucher, M. Bender, D. Severin, C. Trautmann, E. Dartois, Release of large polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes by cosmic rays from interstellar dust: Swift heavy ion irradiations of interstellar carbonaceous dust analogue, *A&A.* 623 (2019) A134. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201834855>.
- [15] M.R. Kholghy, A. Veshkini, M.J. Thomson, The core–shell internal nanostructure of soot – A criterion to model soot maturity, *Carbon.* 100 (2016) 508–536. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.022>.
- [16] H. Richter, J.B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science.* 26 (2000) 565–608. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00009-5).
- [17] M. Frenklach, Reaction mechanism of soot formation in flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2028–2037. <https://doi.org/10.1039/B110045A>.
- [18] J.D. Bittner, J.B. Howard, Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame, *Symposium (International) on Combustion.* 18 (1981) 1105–1116. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80115-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80115-4).
- [19] H. Wang, M. Frenklach, Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals, ACS Publications. (2002). <https://doi.org/10.1021/j100095a033>.
- [20] J.A. Cole, J.D. Bittner, J.P. Longwell, J.B. Howard, Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames, *Combustion and Flame.* 56 (1984) 51–70. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(84\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(84)90005-1).
- [21] P.R. Westmoreland, A.M. Dean, J.B. Howard, J.P. Longwell, Forming benzene in flames by chemically activated isomerization, ACS Publications. (2002). <https://doi.org/10.1021/j100362a008>.
- [22] J.A. Miller, C.F. Melius, Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, *Combustion and Flame.* 91 (1992) 21–39. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(92\)90124-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(92)90124-8).
- [23] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.M. Vincitore, M.J. Castaldi, S.M. Senkan, C.F. Melius, Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame, *Combustion and Flame.* 114 (1998) 192–213. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00275-7](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00275-7).
- [24] C.F. Melius, M.E. Colvin, N.M. Marinov, W.J. Pit, S.M. Senkan, Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

- cyclopentadienyl moiety, Symposium (International) on Combustion. 26 (1996) 685–692. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80276-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80276-1).
- [25] M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner, S.E. Stein, Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, Symposium (International) on Combustion. 20 (1985) 887–901. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(85\)80578-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80578-6).
- [26] M. Frenklach, W.C. Gardiner, S.E. Stein, D.W. Clary, T. Yuan, Mechanism of Soot Formation in Acetylene-Oxygen Mixtures, Combustion Science and Technology. 50 (1986) 79–115. <https://doi.org/10.1080/00102208608923927>.
- [27] M. Frenklach, J. Warnatz, Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame, Combustion Science and Technology. 51 (1987) 265–283. <https://doi.org/10.1080/00102208708960325>.
- [28] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, Symposium (International) on Combustion. 23 (1991) 1559–1566. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80426-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80426-1).
- [29] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, J. Phys. Chem. A. 112 (2008) 2362–2369. <https://doi.org/10.1021/jp7098398>.
- [30] B. Shukla, M. Koshi, A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 2427–2437. <https://doi.org/10.1039/B919644G>.
- [31] B. Shukla, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of Methyl Radicals in the Growth of PAHs, Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 21 (2010) 534–544. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2009.12.019>.
- [32] H. Wang, Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames, Proceedings of the Combustion Institute. 33 (2011) 41–67. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.009>.
- [33] K.O. Johansson, M.P. Head-Gordon, P.E. Schrader, K.R. Wilson, H.A. Michelsen, Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth, Science. 361 (2018) 997–1000. <https://doi.org/10.1126/science.aat3417>.
- [34] G. Vitiello, G. De Falco, F. Picca, M. Commodo, G. D’Errico, P. Minutolo, A. D’Anna, Role of radicals in carbon clustering and soot inception: A combined EPR and Raman spectroscopic study, Combustion and Flame. 205 (2019) 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.028>.
- [35] F. Schulz, M. Commodo, K. Kaiser, G. De Falco, P. Minutolo, G. Meyer, A. D’Anna, L. Gross, Insights into incipient soot formation by atomic force microscopy, Proceedings of the Combustion Institute. 37 (2019) 885–892. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.100>.
- [36] M.L. Botero, Y. Sheng, J. Akroyd, J. Martin, J.A.H. Dreyer, W. Yang, M. Kraft, Internal structure of soot particles in a diffusion flame, Carbon. 141 (2019) 635–642. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.063>.

- [37] R.L. Vander Wal, A. Yezerets, N.W. Currier, D.H. Kim, C.M. Wang, HRTEM Study of diesel soot collected from diesel particulate filters, *Carbon*. 45 (2007) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.08.005>.
- [38] C.S. Wang, N.C. Bartelt, R. Ragan, K. Thürmer, Revealing the molecular structure of soot precursors, *Carbon*. 129 (2018) 537–542. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.005>.
- [39] K. Wan, D. Chen, H. Wang, On imaging nascent soot by transmission electron microscopy, *Combustion and Flame*. 198 (2018) 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.09.021>.
- [40] A. D’Anna, A. Rolando, C. Allouis, P. Minutolo, A. D’Alessio, Nano-organic carbon and soot particle measurements in a laminar ethylene diffusion flame, *Proceedings of the Combustion Institute*. 30 (2005) 1449–1456. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.276>.
- [41] R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, H.-C. Chang, The evolution of soot precursor particles in a diffusion flame, *Combustion and Flame*. 115 (1998) 285–298. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(98\)00010-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(98)00010-8).
- [42] K. Siegmann, K. Sattler, H.C. Siegmann, Clustering at high temperatures: carbon formation in combustion, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 126 (2002) 191–202. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(02\)00152-4](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00152-4).
- [43] B. Apicella, C. Russo, A. Carpentieri, A. Tregrossi, A. Ciajolo, PAHs and fullerenes as structural and compositional motifs tracing and distinguishing organic carbon from soot, *Fuel*. 309 (2022) 122356. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122356>.
- [44] B. Öktem, M.P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, M.V. Johnston, Chemical species associated with the early stage of soot growth in a laminar premixed ethylene–oxygen–argon flame, *Combustion and Flame*. 142 (2005) 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.03.016>.
- [45] J.P. Cain, J. Camacho, D.J. Phares, H. Wang, A. Laskin, Evidence of aliphatics in nascent soot particles in premixed ethylene flames, *Proceedings of the Combustion Institute*. 33 (2011) 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.164>.
- [46] J. Cain, A. Laskin, M.R. Kholghy, M.J. Thomson, H. Wang, Molecular characterization of organic content of soot along the centerline of a coflow diffusion flame, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 25862–25875. <https://doi.org/10.1039/C4CP03330B>.
- [47] S.J. Harris, A.M. Weiner, Surface Growth of Soot Particles in Premixed Ethylene/Air Flames, *Combustion Science and Technology*. 31 (1983) 155–167. <https://doi.org/10.1080/00102208308923637>.
- [48] A. Veshkini, N.A. Eaves, S.B. Dworkin, M.J. Thomson, Application of PAH-condensation reversibility in modeling soot growth in laminar premixed and nonpremixed flames, *Combustion and Flame*. 167 (2016) 335–352. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.02.024>.

- [49] F. Xu, P.B. Sunderland, G.M. Faeth, Soot formation in laminar premixed ethylene/air flames at atmospheric pressure, *Combustion and Flame*. 108 (1997) 471–493. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(96\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(96)00200-3).
- [50] R. Dastanpour, S.N. Rogak, Observations of a Correlation Between Primary Particle and Aggregate Size for Soot Particles, *Aerosol Science and Technology*. 48 (2014) 1043–1049. <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.955565>.
- [51] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon*. 39 (2001) 2247–2268. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00109-9).
- [52] A. Cavaliere, R. Barbella, A. Ciajolo, A. D’anna, R. Ragucci, Fuel and soot oxidation in diesel-like conditions, *Symposium (International) on Combustion*. 25 (1994) 167–174. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80641-7](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80641-7).
- [53] K.G. Neoh, J.B. Howard, A.F. Sarofim, Effect of oxidation on the physical structure of soot, *Symposium (International) on Combustion*. 20 (1985) 951–957. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(85\)80584-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80584-1).
- [54] A.D. Sediako, C. Soong, J.Y. Howe, M.R. Kholghy, M.J. Thomson, Real-time observation of soot aggregate oxidation in an Environmental Transmission Electron Microscope, *Proceedings of the Combustion Institute*. 36 (2017) 841–851. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.048>.
- [55] J.W. Martin, M. Salamanca, M. Kraft, Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames, *Progress in Energy and Combustion Science*. 88 (2022) 100956. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100956>.
- [56] M. Frenklach, A.M. Mebel, On the mechanism of soot nucleation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 5314–5331. <https://doi.org/10.1039/D0CP00116C>.
- [57] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *Nature*. 318 (1985) 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- [58] K.-H. Homann, Fullerenes and Soot Formation— New Pathways to Large Particles in Flames, *Angewandte Chemie International Edition*. 37 (1998) 2434–2451. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19981002\)37:18<2434::AID-ANIE2434>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981002)37:18<2434::AID-ANIE2434>3.0.CO;2-L).
- [59] Ph. Gerhardt, S. Löffler, K.H. Homann, Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames, *Chemical Physics Letters*. 137 (1987) 306–310. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)80889-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)80889-8).
- [60] A.L. Lafleur, J.B. Howard, J.A. Marr, T. Yadav, Proposed fullerene precursor corannulene identified in flames both in the presence and absence of fullerene production, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 13539–13543. <https://doi.org/10.1021/j100153a020>.
- [61] H. Kroto, Space, Stars, C<sub>60</sub>, and Soot, *Science*. 242 (1988) 1139–1145.
- [62] M. Frenklach, L.B. Ebert, Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 561–563. <https://doi.org/10.1021/j100313a061>.

- [63] S. Han, X. Li, F. Nie, M. Zheng, X. Liu, L. Guo, Revealing the Initial Chemistry of Soot Nanoparticle Formation by ReaxFF Molecular Dynamics Simulations, *Energy Fuels*. 31 (2017) 8434–8444. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01194>.
- [64] C. Zhang, C. Zhang, Y. Ma, X. Xue, Imaging the C black formation by acetylene pyrolysis with molecular reactive force field simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 11469–11480. <https://doi.org/10.1039/C5CP00926J>.
- [65] K.C. Le, C. Lefumeux, T. Pino, Watching soot inception via online Raman spectroscopy, *Combustion and Flame*. 236 (2022) 111817. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111817>.
- [66] A. Violi, A. Kubota, T.N. Truong, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.F. Sarofim, A fully integrated kinetic monte carlo/molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth, *Proceedings of the Combustion Institute*. 29 (2002) 2343–2349. [https://doi.org/10.1016/S1540-7489\(02\)80285-1](https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80285-1).
- [67] A. D’Anna, Combustion-formed nanoparticles, *Proceedings of the Combustion Institute*. 32 (2009) 593–613. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.09.005>.
- [68] A. D’Alessio, A. D’Anna, A. D’Orsi, P. Minutolo, R. Barbella, A. Ciajolo, Precursor formation and soot inception in premixed ethylene flame, *Symposium (International) on Combustion*. 24 (1992) 973–980. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80115-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80115-3).
- [69] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Symposium (International) on Combustion*. 23 (1991) 1559–1566. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80426-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80426-1).
- [70] D. Aubagnac-Karkar, A. El Bakali, P. Desgroux, Soot particles inception and PAH condensation modelling applied in a soot model utilizing a sectional method, *Combustion and Flame*. 189 (2018) 190–206. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.10.027>.
- [71] H. Bockhorn, *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles: Proceedings of an International Workshop Held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13-16, 2007*, KIT Scientific Publishing, 2009.
- [72] X. Mercier, O. Carrivain, C. Irimiea, A. Faccinetto, E. Therssen, Dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons: the missing pieces in the soot formation process, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 8282–8294. <https://doi.org/10.1039/C9CP00394K>.
- [73] M. Sirignano, A. Collina, M. Commodo, P. Minutolo, A. D’Anna, Detection of aromatic hydrocarbons and incipient particles in an opposed-flow flame of ethylene by spectral and time-resolved laser induced emission spectroscopy, *Combustion and Flame*. 159 (2012) 1663–1669. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.11.005>.
- [74] H. Sabbah, L. Biennier, S.J. Klippenstein, I.R. Sims, B.R. Rowe, Exploring the Role of PAHs in the Formation of Soot: Pyrene Dimerization, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2962–2967. <https://doi.org/10.1021/jz101033t>.

- [75] Q. Mao, A.C.T. van Duin, K.H. Luo, Formation of incipient soot particles from polycyclic aromatic hydrocarbons: A ReaxFF molecular dynamics study, *Carbon*. 121 (2017) 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.009>.
- [76] J.D. Herdman, J.H. Miller, Intermolecular Potential Calculations for Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Clusters, *J. Phys. Chem. A*. 112 (2008) 6249–6256. <https://doi.org/10.1021/jp800483h>.
- [77] T.S. Totton, A.J. Misquitta, M. Kraft, A quantitative study of the clustering of polycyclic aromatic hydrocarbons at high temperatures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 4081–4094. <https://doi.org/10.1039/C2CP23008A>.
- [78] C.A. Schuetz, M. Frenklach, Nucleation of soot: Molecular dynamics simulations of pyrene dimerization, *Proceedings of the Combustion Institute*. 29 (2002) 2307–2314. [https://doi.org/10.1016/S1540-7489\(02\)80281-4](https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80281-4).
- [79] N.A. Eaves, S.B. Dworkin, M.J. Thomson, Assessing relative contributions of PAHs to soot mass by reversible heterogeneous nucleation and condensation, *Proceedings of the Combustion Institute*. 36 (2017) 935–945. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.051>.
- [80] N.A. Eaves, S.B. Dworkin, M.J. Thomson, The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes, *Proceedings of the Combustion Institute*. 35 (2015) 1787–1794. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.036>.
- [81] M.R. Kholghy, G.A. Kelesidis, S.E. Pratsinis, Reactive polycyclic aromatic hydrocarbon dimerization drives soot nucleation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 10926–10938. <https://doi.org/10.1039/C7CP07803J>.
- [82] P. Desgroux, A. Faccinetto, X. Mercier, T. Mouton, D. Aubagnac Karkar, A. El Bakali, Comparative study of the soot formation process in a “nucleation” and a “sooting” low pressure premixed methane flame, *Combustion and Flame*. 184 (2017) 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.034>.
- [83] K. Kobayashi, Electronic structure of a stepped graphite surface, *Phys. Rev. B*. 48 (1993) 1757–1760. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.1757>.
- [84] M. Nakano, H. Nagai, H. Fukui, K. Yoneda, R. Kishi, H. Takahashi, A. Shimizu, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, Theoretical study of third-order nonlinear optical properties in square nanographenes with open-shell singlet ground states, *Chemical Physics Letters*. 467 (2008) 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.10.084>.
- [85] J.W. Martin, D. Hou, A. Menon, L. Pascazio, J. Akroyd, X. You, M. Kraft, Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Soot Precursors: Implications of Localized  $\pi$ -Radicals on Rim-Based Pentagonal Rings, *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 26673–26682. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07558>.
- [86] H.-B. Zhang, X. You, H. Wang, C.K. Law, Dimerization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soot Nucleation, *J. Phys. Chem. A*. 118 (2014) 1287–1292. <https://doi.org/10.1021/jp411806q>.



- [87] M. Thomson, T. Mitra, A radical approach to soot formation, *Science*. 361 (2018) 978–979. <https://doi.org/10.1126/science.aau5941>.
- [88] C. Irimiea, A. Faccineto, Y. Carpentier, I. Ortega, N. Nuns, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, A comprehensive protocol for chemical analysis of flame combustion emissions by secondary ion mass spectrometry, *Rapid Commun Mass Spectrom*. 32 (2018) 1015–1025. <https://doi.org/10.1002/rcm.8133>.
- [89] C.R. Shaddix, J.E. Harrington, K.C. Smyth, Quantitative measurements of enhanced soot production in a flickering methane/air diffusion flame, *Combustion and Flame*. 99 (1994) 723–732. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90067-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90067-1).
- [90] B. Tian, Y. Gao, S. Balusamy, S. Hochgreb, High spatial resolution laser cavity extinction and laser-induced incandescence in low-soot-producing flames, *Appl. Phys. B*. 120 (2015) 469–487. <https://doi.org/10.1007/s00340-015-6156-3>.
- [91] J.C. Vickerman, D. Briggs, *ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications, 2013.
- [92] C. Irimiea, A. Faccineto, X. Mercier, I.-K. Ortega, N. Nuns, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, Unveiling trends in soot nucleation and growth: When secondary ion mass spectrometry meets statistical analysis, *Carbon*. 144 (2019) 815–830. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.015>.
- [93] K.K. Murray, R.K. Boyd, M.N. Eberlin, G.J. Langley, L. Li, Y. Naito, Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013), *Pure and Applied Chemistry*. 85 (2013) 1515–1609. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-06-04-06>.
- [94] L. Sleno, The use of mass defect in modern mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*. 47 (2012) 226–236. <https://doi.org/10.1002/jms.2953>.
- [95] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett*. 97 (2006) 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [96] P. Minutolo, M. Commodo, A. Santamaria, G. De Falco, A. D’Anna, Characterization of flame-generated 2-D carbon nano-disks, *Carbon*. 68 (2014) 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.073>.
- [97] M. Commodo, G. De Falco, A. Bruno, C. Borriello, P. Minutolo, A. D’Anna, Physicochemical evolution of nascent soot particles in a laminar premixed flame: from nucleation to early growth, *Combustion and Flame*. 162 (2015) 3854–3863. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.07.022>.
- [98] P. Parent, C. Laffon, I. Marhaba, D. Ferry, T.Z. Regier, I.K. Ortega, B. Chazallon, Y. Carpentier, C. Focsa, Nanoscale characterization of aircraft soot: A high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study, *Carbon*. 101 (2016) 86–100. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.040>.
- [99] K.C. Le, C. Lefumeux, P.-E. Bengtsson, T. Pino, Direct observation of aliphatic structures in soot particles produced in low-pressure premixed ethylene flames via

- online Raman spectroscopy, *Proceedings of the Combustion Institute*. 37 (2019) 869–876. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.08.003>.
- [100] K.C. Le, T. Pino, V.T. Pham, J. Henriksson, S. Török, P.-E. Bengtsson, Raman spectroscopy of mini-CAST soot with various fractions of organic compounds: Structural characterization during heating treatment from 25 °C to 1000 °C, *Combustion and Flame*. 209 (2019) 291–302. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.07.037>.
- [101] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson, Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diamond and Related Materials*. 14 (2005) 1098–1102. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.030>.
- [102] J.G. Buijnsters, R. Gago, I. Jiménez, M. Camero, F. Agulló-Rueda, C. Gómez-Aleixandre, Hydrogen quantification in hydrogenated amorphous carbon films by infrared, Raman, and x-ray absorption near edge spectroscopies, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 093510. <https://doi.org/10.1063/1.3103326>.
- [103] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon*. 43 (2005) 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>.
- [104] C. Russo, B. Apicella, J.S. Lighty, A. Ciajolo, A. Tregrossi, Optical properties of organic carbon and soot produced in an inverse diffusion flame, *Carbon*. 124 (2017) 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.073>.
- [105] T. Haller, C. Rentenberger, J.C. Meyer, L. Felgitsch, H. Grothe, R. Hitzenberger, Structural changes of CAST soot during a thermal–optical measurement protocol, *Atmos. Meas. Tech.* 12 (2019) 3503–3519. <https://doi.org/10.5194/amt-12-3503-2019>.
- [106] Y. Carpentier, G. Féraud, E. Dartois, R. Brunetto, E. Charon, A.-T. Cao, L. d’Hendecourt, P. Bréchignac, J.-N. Rouzaud, T. Pino, Nanostructuring of carbonaceous dust as seen through the positions of the 6.2 and 7.7  $\mu\text{m}$  AIBs, *A&A*. 548 (2012) A40. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201118700>.
- [107] B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg, NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1 (1999) 4707–4712. <https://doi.org/10.1039/A904529E>.
- [108] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon*. 32 (1994) 1523–1532. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1).
- [109] T. Livneh, E. Bar-Ziv, O. Senneca, P. Salatino, Evolution of Reactivity of Highly Porous Chars from Raman Microscopy, *Combustion Science and Technology*. 153 (2000) 65–82. <https://doi.org/10.1080/00102200008947251>.
- [110] P. Tan, C. Hu, J. Dong, W. Shen, B. Zhang, Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 214301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.214301>.

- [111] D.L. Mafra, G. Samsonidze, L.M. Malard, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, M.A. Pimenta, Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 233407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.233407>.
- [112] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
- [113] G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, Raman spectra of graphite edge planes, *Carbon.* 26 (1988) 565–571. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90157-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90157-1).
- [114] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra, *Chem. Mater.* 2 (1990) 557–563. <https://doi.org/10.1021/cm00011a018>.
- [115] E. Di Donato, M. Tommasini, G. Fustella, L. Brambilla, C. Castiglioni, G. Zerbi, C.D. Simpson, K. Müllen, F. Negri, Wavelength-dependent Raman activity of D<sub>2h</sub> symmetry polycyclic aromatic hydrocarbons in the D-band and acoustic phonon regions, *Chemical Physics.* 301 (2004) 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.02.018>.
- [116] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials, *Carbon.* 33 (1995) 1561–1565. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00117-V](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-V).
- [117] R.J. Nemanich, S.A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. B.* 20 (1979) 392–401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.392>.
- [118] O. Beyssac, B. Goffé, J.-P. Petitet, E. Froigneux, M. Moreau, J.-N. Rouzaud, On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 59 (2003) 2267–2276. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00070-2).
- [119] T. Catelani, G. Pratesi, M. Zoppi, Raman Characterization of Ambient Airborne Soot and Associated Mineral Phases, *Aerosol Science and Technology.* 48 (2014) 13–21. <https://doi.org/10.1080/02786826.2013.847270>.
- [120] A. Faccinetto, C. Irimiea, P. Minutolo, M. Commodo, A. D’Anna, N. Nuns, Y. Carpentier, C. Pirim, P. Desgroux, C. Focsa, X. Mercier, Evidence on the formation of dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons in a laminar diffusion flame, *Commun Chem.* 3 (2020) 112. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-00357-2>.
- [121] S. Dasappa, J. Camacho, Evolution in size and structural order for incipient soot formed at flame temperatures greater than 2100 K, *Fuel.* 291 (2021) 120196. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120196>.
- [122] P. Bertrand, *Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique*, EDP Sciences, 2012.
- [123] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, 2001.

- [124] E.L. Hahn, Spin Echoes, *Phys. Rev.* 80 (1950) 580–594. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>.
- [125] L.G. Rowan, E.L. Hahn, W.B. Mims, Electron-Spin-Echo Envelope Modulation, *Phys. Rev.* 137 (1965) A61–A71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A61>.
- [126] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ, M. Mehring, Hyperfine sublevel correlation (hyscore) spectroscopy: a 2D ESR investigation of the squaric acid radical, *Chemical Physics Letters*. 132 (1986) 279–282. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)80124-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)80124-5).
- [127] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 2013.
- [128] M. Kasha, Characterization of electronic transitions in complex molecules, *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950) 14–19. <https://doi.org/10.1039/DF9500900014>.
- [129] W. Karcher, ed., *Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1988. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1263-2>.
- [130] W. Karcher, Commission of the European Communities, eds., *Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds: including data on occurrence and biological activity*, D. Reidel Pub. Co. for the Commission of the European Communities ; Sold and distributed in the U.S.A. and Canada by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ; Boston : Hingham, MA, 1985.
- [131] F. Ossler, T. Metz, M. Aldén, Picosecond laser-induced fluorescence from gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. I. Cell measurements:, *Appl Phys B.* 72 (2001) 465–478. <https://doi.org/10.1007/s003400100519>.
- [132] M. Orain, P. Baranger, C. Ledier, J. Apeloig, F. Grisch, Fluorescence spectroscopy of kerosene vapour at high temperatures and pressures: potential for gas turbines measurements, *Appl. Phys. B.* 116 (2014) 729–745. <https://doi.org/10.1007/s00340-013-5756-z>.
- [133] Z. Chi, B.M. Cullum, D.L. Stokes, J. Mobley, G.H. Miller, M.R. Hajaligol, T. Vo-Dinh, High-temperature vapor detection of polycyclic aromatic hydrocarbon fluorescence, (2001) 6.
- [134] A. Thöny, M.J. Rossi, Gas-phase UV spectroscopy of anthracene, xanthone, pyrene, 1-bromopyrene and 1,2,4-trichlorobenzene at elevated temperatures, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 104 (1997) 25–33. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04575-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04575-3).
- [135] F.J. Bauer, M.U.J. Degenkolb, F.J.T. Huber, S. Will, In situ characterisation of absorbing species in stationary premixed flat flames using UV–Vis absorption spectroscopy, *Appl. Phys. B.* 127 (2021) 115. <https://doi.org/10.1007/s00340-021-07664-z>.
- [136] R.L. Vander Wal, K.A. Jensen, M.Y. Choi, Simultaneous laser-induced emission of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame, *Combustion and Flame.* 109 (1997) 399–414. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(96\)00189-7](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(96)00189-7).

- [137] J. Wu, K.H. Song, T. Litzinger, S.-Y. Lee, R. Santoro, M. Linevsky, Reduction of PAH and Soot in Premixed Ethylene-Air Flames by Addition of Dimethyl Ether, *Combustion Science and Technology*. 178 (2006) 837–863. <https://doi.org/10.1080/00102200500269942>.
- [138] H.A. Michelsen, C. Schulz, G.J. Smallwood, S. Will, Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications, *Progress in Energy and Combustion Science*. 51 (2015) 2–48. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.07.001>.
- [139] F. Goulay, P.E. Schrader, X. López-Yglesias, H.A. Michelsen, A data set for validation of models of laser-induced incandescence from soot: temporal profiles of LII signal and particle temperature, *Appl. Phys. B*. 112 (2013) 287–306. <https://doi.org/10.1007/s00340-013-5504-4>.
- [140] P. Desgroux, X. Mercier, K.A. Thomson, Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics, *Proceedings of the Combustion Institute*. 34 (2013) 1713–1738. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.09.004>.
- [141] C. Schoemaeker Moreau, E. Therssen, X. Mercier, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and quantitative imaging of soot and PAHs in flames, *Appl. Phys. B*. 78 (2004) 485–492. <https://doi.org/10.1007/s00340-003-1370-9>.
- [142] A.C. Eckbreth, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, CRC Press, 1996.
- [143] J. Yon, J.J. Cruz, F. Escudero, J. Morán, F. Liu, A. Fuentes, Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames, *Combustion and Flame*. 227 (2021) 147–161. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.12.049>.
- [144] M.R. Kholghy, Y. Afarin, A.D. Sediako, J. Barba, M. Lapuerta, C. Chu, J. Weingarten, B. Borshanpour, V. Chernov, M.J. Thomson, Comparison of multiple diagnostic techniques to study soot formation and morphology in a diffusion flame, *Combustion and Flame*. 176 (2017) 567–583. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.11.012>.
- [145] W.G. Bessler, C. Schulz, Quantitative multi-line NO-LIF temperature imaging, *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 78 (2004) 519–533. <https://doi.org/10.1007/s00340-004-1421-x>.
- [146] A.T. Hartlieb, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames, *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 70 (2000) 435–445. <https://doi.org/10.1007/s003400050070>.
- [147] K.K. Foo, N. Lamoureux, A. Cessou, C. Lacour, P. Desgroux, The accuracy and precision of multi-line NO-LIF thermometry in a wide range of pressures and temperatures, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 255 (2020) 107257. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107257>.
- [148] R.D. Hancock, K.E. Bertagnolli, R.P. Lucht, Nitrogen and hydrogen CARS temperature measurements in a hydrogen/air flame using a near-adiabatic flat-flame

- burner, *Combustion and Flame*. 109 (1997) 323–331. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(96\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(96)00191-5).
- [149] M.V. Heitor, A.L.N. Moreira, Thermocouples and sample probes for combustion studies, *Progress in Energy and Combustion Science*. 19 (1993) 259–278. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(93\)90017-9](https://doi.org/10.1016/0360-1285(93)90017-9).
- [150] D. Bradley, K.J. Matthews, Measurement of High Gas Temperatures with Fine Wire Thermocouples, *Journal of Mechanical Engineering Science*. 10 (1968) 299–305. [https://doi.org/10.1243/JMES\\_JOUR\\_1968\\_010\\_048\\_02](https://doi.org/10.1243/JMES_JOUR_1968_010_048_02).
- [151] V. Hindasageri, R.P. Vedula, S.V. Prabhu, Thermocouple error correction for measuring the flame temperature with determination of emissivity and heat transfer coefficient, *Review of Scientific Instruments*. 84 (2013) 024902. <https://doi.org/10.1063/1.4790471>.
- [152] R. Lemaire, S. Menanteau, Assessment of radiation correction methods for bare bead thermocouples in a combustion environment, *International Journal of Thermal Sciences*. 122 (2017) 186–200. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.08.014>.
- [153] C.S. Mcenally, M.O. Koylu, L.D. Pfefferle, Soot Volume Fraction and Temperature Measurements in Laminar Nonpremixed Flames Using Thermocouples, *Combustion and Flame*. 109 (1997) 701–720. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00054-0).
- [154] G. De Falco, G. Moggia, M. Sirignano, M. Commodo, P. Minutolo, A. D’Anna, Exploring Soot Particle Concentration and Emissivity by Transient Thermocouples Measurements in Laminar Partially Premixed Coflow Flames, *Energies*. 10 (2017) 232. <https://doi.org/10.3390/en10020232>.
- [155] S. Brohez, C. Delvosalle, G. Marlair, A two-thermocouples probe for radiation corrections of measured temperatures in compartment fires, *Fire Safety Journal*. 39 (2004) 399–411. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2004.03.002>.
- [156] L.G. Blevins, W.M. Pitts, Modeling of bare and aspirated thermocouples in compartment fires, *Fire Safety Journal*. (1999) 21.
- [157] G.E. Daniels, Measurement of Gas Temperature and the Radiation Compensating Thermocouple, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*. 7 (1968) 1026–1035. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1968\)007<1026:MOGTAT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1968)007<1026:MOGTAT>2.0.CO;2).
- [158] E.L. Nichols, On the Temperature of the Acetylene Flame, *Phys. Rev. (Series I)*. 10 (1900) 234–252. <https://doi.org/10.1103/PhysRevSeriesI.10.234>.
- [159] A. Ergut, Y. Levendis, An Investigation on Thermocouple-Based Temperature Measurements in Sooting Flames, in: *Heat Transfer, Part A*, ASME, Orlando, Florida, USA, 2005: pp. 397–403. <https://doi.org/10.1115/IMECE2005-82332>.
- [160] T. Mitra, T. Zhang, A.D. Sediako, M.J. Thomson, Understanding the formation and growth of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and young soot from n-dodecane in a sooting laminar coflow diffusion flame, *Combustion and Flame*. 202 (2019) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.12.010>.
- [161] J. Elias, A. Faccinotto, S. Batut, O. Carrivain, M. Sirignano, A. D’Anna, X. Mercier, Thermocouple-based thermometry for laminar sooting flames:

- Implementation of a fast and simple methodology, *International Journal of Thermal Sciences*. 184 (2023) 107973. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2022.107973>.
- [162] G. De Falco, M. Sirignano, M. Commodo, L. Merotto, F. Migliorini, R. Dondè, S. De Iuliis, P. Minutolo, A. D'Anna, Experimental and numerical study of soot formation and evolution in co-flow laminar partially premixed flames, *Fuel*. 220 (2018) 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.028>.
- [163] A. D'Anna, M. Sirignano, J. Kent, A model of particle nucleation in premixed ethylene flames, *Combustion and Flame*. 157 (2010) 2106–2115. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.04.019>.
- [164] M. Sirignano, J. Kent, A. D'Anna, Modeling Formation and Oxidation of Soot in Nonpremixed Flames, *Energy Fuels*. 27 (2013) 2303–2315. <https://doi.org/10.1021/ef400057r>.
- [165] M. Sirignano, J. Kent, A. D'Anna, Detailed modeling of size distribution functions and hydrogen content in combustion-formed particles, *Combustion and Flame*. 157 (2010) 1211–1219. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.11.014>.
- [166] M. Sirignano, G. De Falco, M. Commodo, P. Minutolo, C. Tregambi, R. Solimene, P. Salatino, Experimental and numerical study of a hybrid solar-combustor system for energy efficiency increasing, *Fuel*. 263 (2020) 116732. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116732>.
- [167] X. Mercier, O. Carrivain, C. Irimiea, A. Faccinetto, E. Therssen, Dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons: the missing pieces in the soot formation process, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 8282–8294. <https://doi.org/10.1039/C9CP00394K>.
- [168] A.N. Hayhurst, D.B. Kittelson, Heat and mass transfer considerations in the use of electrically heated thermocouples of iridium versus an iridiumrhodium alloy in atmospheric pressure flames, *Combustion and Flame*. 28 (1977) 301–317. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(77\)90036-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(77)90036-0).
- [169] 738-2012 - IEEE Standard for Calculating the Current-Temperature Relationship of Bare Overhead Conductors, (2012).
- [170] D.R. Snelling, F. Liu, G.J. Smallwood, Ö.L. Gülder, Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame, *Combustion and Flame*. 136 (2004) 180–190. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.09.013>.
- [171] H. Bladh, J. Johnsson, N.-E. Olofsson, A. Bohlin, P.-E. Bengtsson, Optical soot characterization using two-color laser-induced incandescence (2C-LII) in the soot growth region of a premixed flat flame, *Proceedings of the Combustion Institute*. 33 (2011) 641–648. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.166>.
- [172] S. Bejaoui, S. Batut, E. Therssen, N. Lamoureux, P. Desgroux, F. Liu, Measurements and modeling of laser-induced incandescence of soot at different heights in a flat premixed flame, *Appl. Phys. B*. 118 (2015) 449–469. <https://doi.org/10.1007/s00340-015-6014-3>.

- [173] H. Chang, T.T. Charalampopoulos, Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot, *Proc. R. Soc. Lond. A.* 430 (1990) 577–591. <https://doi.org/10.1098/rspa.1990.0107>.
- [174] S.C. Lee, C.L. Tien, Optical constants of soot in hydrocarbon flames, *Symposium (International) on Combustion.* 18 (1981) 1159–1166. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80120-8](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80120-8).
- [175] S.S. Krishnan, K.-C. Lin, G.M. Faeth, Extinction and Scattering Properties of Soot Emitted From Buoyant Turbulent Diffusion Flames, *Journal of Heat Transfer.* 123 (2000) 331–339. <https://doi.org/10.1115/1.1350823>.
- [176] J. Yon, R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux, A. Coppalle, K.F. Ren, Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements, *Appl. Phys. B.* 104 (2011) 253–271. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4416-4>.
- [177] F. Migliorini, K.A. Thomson, G.J. Smallwood, Investigation of optical properties of aging soot, *Appl. Phys. B.* 104 (2011) 273–283. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4396-4>.
- [178] N.-E. Olofsson, J. Simonsson, S. Török, H. Bladh, P.-E. Bengtsson, Evolution of properties for aging soot in premixed flat flames studied by laser-induced incandescence and elastic light scattering, *Appl. Phys. B.* 119 (2015) 669–683. <https://doi.org/10.1007/s00340-015-6067-3>.
- [179] J. Yon, E. Therssen, F. Liu, S. Bejaoui, D. Hebert, Influence of soot aggregate size and internal multiple scattering on LII signal and the absorption function variation with wavelength determined by the TEW-LII method, *Appl. Phys. B.* 119 (2015) 643–655. <https://doi.org/10.1007/s00340-015-6116-y>.
- [180] A. Bescond, J. Yon, F.-X. Ouf, C. Rozé, A. Coppalle, P. Parent, D. Ferry, C. Laffon, Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-UV: Toward an optical speciation according to constituents and structure, *Journal of Aerosol Science.* 101 (2016) 118–132. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.08.001>.
- [181] C. Irimiea, Characterization of soot particles and their precursors by coupling laser-based techniques, Thesis. (2017).
- [182] H.A. Michelsen, P.E. Schrader, F. Goulay, Wavelength and temperature dependences of the absorption and scattering cross sections of soot, *Carbon.* 48 (2010) 2175–2191. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.014>.
- [183] X. López-Yglesias, P.E. Schrader, H.A. Michelsen, Soot maturity and absorption cross sections, *Journal of Aerosol Science.* 75 (2014) 43–64. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.04.011>.
- [184] K.O. Johansson, F. El Gabaly, P.E. Schrader, M.F. Campbell, H.A. Michelsen, Evolution of maturity levels of the particle surface and bulk during soot growth and oxidation in a flame, *Aerosol Science and Technology.* 51 (2017) 1333–1344. <https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1355047>.



- [185] C. Betrancourt, X. Mercier, F. Liu, P. Desgroux, Quantitative measurement of volume fraction profiles of soot of different maturities in premixed flames by extinction-calibrated laser-induced incandescence, *Appl. Phys. B.* 125 (2019) 16. <https://doi.org/10.1007/s00340-018-7127-2>.
- [186] F. Liu, B.J. Stagg, D.R. Snelling, G.J. Smallwood, Effects of primary soot particle size distribution on the temperature of soot particles heated by a nanosecond pulsed laser in an atmospheric laminar diffusion flame, *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 49 (2006) 777–788. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.07.041>.
- [187] F. Nadeem, S.M.S. Hussain, P.K. Tiwari, A.K. Goswami, T.S. Ustun, Comparative Review of Energy Storage Systems, Their Roles, and Impacts on Future Power Systems, *IEEE Access.* 7 (2019) 4555–4585. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2888497>.
- [188] H.A. Michelsen, F. Liu, B.F. Kock, H. Bladh, A. Boiarciuc, M. Charwath, T. Dreier, R. Hadeif, M. Hofmann, J. Reimann, S. Will, P.-E. Bengtsson, H. Bockhorn, F. Foucher, K.-P. Geigle, C. Mounaïm-Rousselle, C. Schulz, R. Stirn, B. Tribalet, R. Sultz, Modeling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models, *Appl. Phys. B.* 87 (2007) 503–521. <https://doi.org/10.1007/s00340-007-2619-5>.
- [189] B. Zhao, K. Uchikawa, H. Wang, A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering, and transmission electron microscopy, *Proceedings of the Combustion Institute.* 31 (2007) 851–860. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.064>.
- [190] J. Camacho, C. Liu, C. Gu, H. Lin, Z. Huang, Q. Tang, X. You, C. Saggese, Y. Li, H. Jung, L. Deng, I. Wlokas, H. Wang, Mobility size and mass of nascent soot particles in a benchmark premixed ethylene flame, *Combustion and Flame.* 162 (2015) 3810–3822. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.07.018>.
- [191] T.S. Totton, D. Chakrabarti, A.J. Misquitta, M. Sander, D.J. Wales, M. Kraft, Modelling the internal structure of nascent soot particles, *Combustion and Flame.* 157 (2010) 909–914. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.11.013>.
- [192] C. Betrancourt, F. Liu, P. Desgroux, X. Mercier, A. Faccinnetto, M. Salamanca, L. Ruwe, K. Kohse-Höinghaus, D. Emmrich, A. Beyer, A. Götzhäuser, T. Tritscher, Investigation of the size of the incandescent incipient soot particles in premixed sooting and nucleation flames of *n*-butane using LII, HIM, and 1 nm-SMPS, *Aerosol Science and Technology.* 51 (2017) 916–935. <https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1325440>.
- [193] R.L. Vander Wal, K.A. Jensen, Laser-induced incandescence: excitation intensity, *Appl. Opt.* 37 (1998) 1607. <https://doi.org/10.1364/AO.37.001607>.
- [194] R.L. Vander Wal, Z. Zhou, M.Y. Choi, Laser-induced incandescence calibration via gravimetric sampling, *Combustion and Flame.* 105 (1996) 462–470. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(95\)00216-2](https://doi.org/10.1016/0010-2180(95)00216-2).

- [195] H.Q. Do, Impact de l'hydrogène sur la formation des particules de suies et leurs précurseurs gazeux dans les flammes, Thèse de doctorat, Université de Lille, 2020.
- [196] D.R. Snelling, G.J. Smallwood, F. Liu, Ö.L. Gülder, W.D. Bachalo, A calibration-independent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity, *Appl. Opt.* 44 (2005) 6773. <https://doi.org/10.1364/AO.44.006773>.
- [197] B. Tian, Y. Gao, C. Zhang, S. Hochgreb, Soot measurement in diluted methane diffusion flames by multi-pass extinction and laser-induced incandescence, *Combustion and Flame*. 192 (2018) 224–237. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.01.037>.
- [198] H. Abdi, L.J. Williams, Principal component analysis: Principal component analysis, *WIREs Comp Stat.* 2 (2010) 433–459. <https://doi.org/10.1002/wics.101>.
- [199] R. Bro, A.K. Smilde, Principal component analysis, *Anal. Methods*. 6 (2014) 2812–2831. <https://doi.org/10.1039/C3AY41907J>.
- [200] R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, W. Lu, Laser microprobe analysis of soot precursor particles and carbonaceous soot, *Combustion and Flame*. 100 (1995) 301–309. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00047-V](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00047-V).
- [201] Q. Zhan, P. Voumard, R. Zenobi, Application of two-step laser mass spectrometry to the chemical analysis of aerosol particle surfaces, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 9 (1995) 119–127. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290090204>.
- [202] S.M. Hankin, P. John, Laser Time-of-Flight Mass Analysis of PAHs on Single Diesel Particulates, *Anal. Chem.* 71 (1999) 1100–1104. <https://doi.org/10.1021/ac9806207>.
- [203] R. Zimmermann, L.V. Vaeck, M. Davidovic, M. Beckmann, F. Adams, Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Adsorbed on Soot Particles by Fourier Transform Laser Microprobe Mass Spectrometry (FT LMMS): Variation of the PAH Patterns at Different Positions in the Combustion Chamber of an Incineration Plant, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4780–4788. <https://doi.org/10.1021/es0000596>.
- [204] L.G. Blevins, R.A. Fletcher, B.A. Benner, E.B. Steel, G.W. Mulholland, The existence of young soot in the exhaust of inverse diffusion flames, *Proceedings of the Combustion Institute*. 29 (2002) 2325–2333. [https://doi.org/10.1016/S1540-7489\(02\)80283-8](https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80283-8).
- [205] M. Kalberer, B.D. Morrical, M. Sax, R. Zenobi, Picogram Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Aerosol Particles by Two-Step Laser Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3492–3497. <https://doi.org/10.1021/ac011233r>.
- [206] A.A. Specht, M.W. Blades, Direct determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid matrices using laser desorption/laser photoionization ion trap mass spectrometry, *J Am Soc Mass Spectrom.* 14 (2003) 562–570. [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(03\)00143-0](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(03)00143-0).
- [207] B. Apicella, A. Ciajolo, M. Millan, C. Galmes, A.A. Herod, R. Kandiyoti, Oligomeric carbon and siloxane series observed by matrix-assisted laser

- desorption/ionisation and laser desorption/ionisation mass spectrometry during the analysis of soot formed in fuel-rich flames, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 18 (2004) 331–338. <https://doi.org/10.1002/rcm.1337>.
- [208] V. Carré, L. Vernex-Loiset, G. Krier, P. Manuelli, J.-F. Muller, Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Diesel Particulate Matter with Charge-Transfer Complexes, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3979–3987. <https://doi.org/10.1021/ac049875c>.
- [209] B. Apicella, M. Millan, A.A. Herod, A. Carpentieri, P. Pucci, A. Ciajolo, Separation and measurement of flame-formed high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by size-exclusion chromatography and laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 20 (2006) 1104–1108. <https://doi.org/10.1002/rcm.2419>.
- [210] R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, B.A. Benner, S. Hoefft, Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions, *Combustion and Flame*. 144 (2006) 773–781. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.09.008>.
- [211] R.E. Peterson, A. Nair, S. Dambach, H.F. Arlinghaus, B.J. Tyler, Characterization of individual atmospheric aerosol particles with SIMS and laser-SNMS, *Applied Surface Science*. 252 (2006) 7006–7009. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.279>.
- [212] T. Streibel, J. Weh, S. Mitschke, R. Zimmermann, Thermal Desorption/Pyrolysis Coupled with Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry for the Analysis of Molecular Organic Compounds and Oligomeric and Polymeric Fractions in Urban Particulate Matter, *Anal. Chem.* 78 (2006) 5354–5361. <https://doi.org/10.1021/ac060227y>.
- [213] B. Apicella, A. Carpentieri, M. Alfè, R. Barbella, A. Tregrossi, P. Pucci, A. Ciajolo, Mass spectrometric analysis of large PAH in a fuel-rich ethylene flame, *Proceedings of the Combustion Institute*. 31 (2007) 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.014>.
- [214] Y. Bouvier, C. Mihean, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Molecular species adsorbed on soot particles issued from low sooting methane and acetylene laminar flames: A laser-based experiment, *Proceedings of the Combustion Institute*. 31 (2007) 841–849. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.036>.
- [215] O. Mathieu, G. Frache, N. Djebaili-Chaumeix, C.-E. Paillard, G. Krier, J.-F. Muller, F. Douce, P. Manuelli, Characterization of adsorbed species on soot formed behind reflected shock waves, *Proceedings of the Combustion Institute*. 31 (2007) 511–519. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.190>.
- [216] O. Mathieu, G. Frache, N. Djebaili-Chaumeix, C.-E. Paillard, G. Krier, J.-F. Muller, F. Douce, P. Manuelli, Laser desorption–ionization time-of-flight mass spectrometry for analyses of heavy hydrocarbons adsorbed on soot formed behind reflected shock waves, *Proceedings of the Combustion Institute*. 32 (2009) 971–978. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.05.070>.

- [217] A. Faccinetto, P. Desgroux, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, High-sensitivity detection of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed onto soot particles using laser desorption/laser ionization/time-of-flight mass spectrometry: An approach to studying the soot inception process in low-pressure flames, *Combustion and Flame*. 158 (2011) 227–239. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.08.012>.
- [218] T. Sakamoto, K. Ohishi, S. Hayashi, M. Fujii, Selective detection of polyaromatic hydrocarbons on diesel exhaust particles using sputtered neutral mass spectrometry, *Surface and Interface Analysis*. 45 (2013) 1309–1312. <https://doi.org/10.1002/sia.5284>.
- [219] O.B. Popovicheva, C. Irimiea, Y. Carpentier, I.K. Ortega, E.D. Kireeva, N.K. Shonija, J. Schwarz, M. Vojtíšek-Lom, C. Focsa, Chemical Composition of Diesel/Biodiesel Particulate Exhaust by FTIR Spectroscopy and Mass Spectrometry: Impact of Fuel and Driving Cycle, *Aerosol Air Qual. Res.* 17 (2017) 1717–1734. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.04.0127>.
- [220] K.O. Johansson, T. Dillstrom, P. Elvati, M.F. Campbell, P.E. Schrader, D.M. Popolan-Vaida, N.K. Richards-Henderson, K.R. Wilson, A. Violi, H.A. Michelsen, Radical–radical reactions, pyrene nucleation, and incipient soot formation in combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*. 36 (2017) 799–806. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.130>.
- [221] B.D. Adamson, S.A. Skeen, M. Ahmed, N. Hansen, Detection of Aliphatically Bridged Multi-Core Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sooting Flames with Atmospheric-Sampling High-Resolution Tandem Mass Spectrometry, *J. Phys. Chem. A*. 122 (2018) 9338–9349. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b08947>.
- [222] R. Saleh, Z. Cheng, K. Atwi, The Brown–Black Continuum of Light-Absorbing Combustion Aerosols, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5 (2018) 508–513. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00305>.
- [223] R.S. Jacobson, A.R. Korte, A. Vertes, J.H. Miller, The Molecular Composition of Soot, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 4484–4490. <https://doi.org/10.1002/anie.201914115>.
- [224] H.J. Heger, R. Zimmermann, R. Dorfner, M. Beckmann, H. Griebel, A. Kettrup, U. Boesl, On-Line Emission Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons down to pptv Concentration Levels in the Flue Gas of an Incineration Pilot Plant with a Mobile Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 71 (1999) 46–57. <https://doi.org/10.1021/ac980611y>.
- [225] P.T.A. Reilly, R.A. Gieray, W.B. Whitten, J.M. Ramsey, Direct observation of the evolution of the soot carbonization process in an acetylene diffusion flame via real-time aerosol mass spectrometry, *Combustion and Flame*. 122 (2000) 90–104. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(00\)00105-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(00)00105-X).
- [226] K. Siegmann, K. Sattler, Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames, *The Journal of Chemical Physics*. 112 (2000) 698–709. <https://doi.org/10.1063/1.480648>.

- [227] B. Öktem, M.P. Tolocka, M.V. Johnston, On-Line Analysis of Organic Components in Fine and Ultrafine Particles by Photoionization Aerosol Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 76 (2004) 253–261. <https://doi.org/10.1021/ac0350559>.
- [228] J. Happold, H.-H. Grotheer, M. Aigner, Distinction of gaseous soot precursor molecules and soot precursor particles through photoionization mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 21 (2007) 1247–1254. <https://doi.org/10.1002/rcm.2955>.
- [229] H.-H. Grotheer, K. Hoffmann, K. Wolf, S. Kanjarkar, C. Wahl, M. Aigner, Study of carbonaceous nanoparticles in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–air flames and behind a spark ignition engine, *Combustion and Flame*. 156 (2009) 791–800. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.01.022>.
- [230] M.M. Maricq, An examination of soot composition in premixed hydrocarbon flames via laser ablation particle mass spectrometry, *Journal of Aerosol Science*. 40 (2009) 844–857. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.07.001>.
- [231] R. Stirn, T.G. Baquet, S. Kanjarkar, W. Meier, K.P. Geigle, H.H. Grotheer, C. Wahl, M. Aigner, Comparison of Particle Size Measurements with Laser-Induced Incandescence, Mass Spectroscopy, and Scanning Mobility Particle Sizing in a Laminar Premixed Ethylene/Air Flame, *Combustion Science and Technology*. 181 (2009) 329–349. <https://doi.org/10.1080/00102200802483498>.
- [232] M. Matti Maricq, Physical and chemical comparison of soot in hydrocarbon and biodiesel fuel diffusion flames: A study of model and commercial fuels, *Combustion and Flame*. 158 (2011) 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.07.022>.
- [233] F. Carbone, M.R. Canagaratna, A.T. Lambe, J.T. Jayne, D.R. Worsnop, A. Gomez, Detection of weakly bound clusters in incipiently sooting flames via ion seeded dilution and collision charging for (APi-TOF) mass spectrometry analysis, *Fuel*. 289 (2021) 119820. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119820>.
- [234] A. Wucher, H. Tian, N. Winograd, A mixed cluster ion beam to enhance the ionization efficiency in molecular secondary ion mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 28 (2014) 396–400. <https://doi.org/10.1002/rcm.6793>.
- [235] A. Wucher, Molecular ionization probability in cluster-SIMS, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 36 (2018) 03F123. <https://doi.org/10.1116/1.5018305>.
- [236] U. Boesl, Laser mass spectrometry for environmental and industrial chemical trace analysis, *Journal of Mass Spectrometry*. 35 (2000) 289–304. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9888\(200003\)35:3<289::AID-JMS960>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9888(200003)35:3<289::AID-JMS960>3.0.CO;2-Y).
- [237] U. Boesl, Multiphoton excitation and mass-selective ion detection for neutral and ion spectroscopy, ACS Publications. (2002). <https://doi.org/10.1021/j100161a005>.

- [238] D. Duca, C. Irimiea, A. Faccinnetto, J.A. Noble, M. Vojkovic, Y. Carpentier, I.K. Ortega, C. Pirim, C. Focsa, On the benefits of using multivariate analysis in mass spectrometric studies of combustion-generated aerosols, *Faraday Discuss.* 218 (2019) 115–137. <https://doi.org/10.1039/C8FD00238J>.
- [239] L.D. Ngo, D. Duca, Y. Carpentier, J.A. Noble, R. Ikhenazene, M. Vojkovic, C. Irimiea, I.K. Ortega, G. Lefevre, J. Yon, A. Faccinnetto, E. Therssen, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Pirim, C. Focsa, Chemical discrimination of the particulate and gas phases of miniCAST exhausts using a two-filter collection method, *Atmos. Meas. Tech.* 13 (2020) 951–967. <https://doi.org/10.5194/amt-13-951-2020>.
- [240] N.J. Popczun, L. Breuer, A. Wucher, N. Winograd, On the SIMS Ionization Probability of Organic Molecules, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 28 (2017) 1182–1191. <https://doi.org/10.1007/s13361-017-1624-0>.
- [241] M.N. Ess, D. Ferry, E.D. Kireeva, R. Niessner, F.-X. Ouf, N.P. Ivleva, In situ Raman microspectroscopic analysis of soot samples with different organic carbon content: Structural changes during heating, *Carbon.* 105 (2016) 572–585. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.056>.
- [242] A. Baldelli, S.N. Rogak, Morphology and Raman spectra of aerodynamically classified soot samples, *Atmos. Meas. Tech.* 12 (2019) 4339–4346. <https://doi.org/10.5194/amt-12-4339-2019>.
- [243] M. Commodo, A. D’Anna, G. De Falco, R. Larciprete, P. Minutolo, Illuminating the earliest stages of the soot formation by photoemission and Raman spectroscopy, *Combustion and Flame.* 181 (2017) 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.03.020>.
- [244] M. Commodo, K. Kaiser, G. De Falco, P. Minutolo, F. Schulz, A. D’Anna, L. Gross, On the early stages of soot formation: Molecular structure elucidation by high-resolution atomic force microscopy, *Combustion and Flame.* 205 (2019) 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.03.042>.
- [245] Y. Zhang, B. Xiao, Y. Li, P. Liu, R. Zhan, Z. Huang, H. Lin, LIF diagnostics for selective and quantitative measurement of PAHs in laminar premixed flames, *Combustion and Flame.* 222 (2020) 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.08.018>.
- [246] S. Bejaoui, X. Mercier, P. Desgroux, E. Therssen, Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths, *Combustion and Flame.* 161 (2014) 2479–2491. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.03.014>.
- [247] F. Beretta, V. Cincotti, A. D’Alessio, P. Menna, Ultraviolet and visible fluorescence in the fuel pyrolysis regions of gaseous diffusion flames, *Combustion and Flame.* 61 (1985) 211–218. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(85\)90102-6](https://doi.org/10.1016/0010-2180(85)90102-6).
- [248] Z. Chi, B.M. Cullum, D.L. Stokes, J. Mobley, G.H. Miller, M.R. Hajaligol, T. Vo-Dinh, High-temperature vapor detection of polycyclic aromatic hydrocarbon fluorescence, *Fuel.* 80 (2001) 1819–1824. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00065-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00065-5).

- [249] D. Coe, B. Haynes, J. Steinfeld, Identification of a source of argon-ion-laser excited fluorescence in sooting flames, *Combustion and Flame*. 43 (1981) 211–214. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90018-3).
- [250] D.W. Johnson, J.B. Callis, G.D. Christian, Rapid scanning fluorescence spectroscopy, *Analytical Chemistry*. 49 (1977) 747A-757A. <https://doi.org/10.1021/ac50016a008>.
- [251] T. Aizawa, K. Imaichi, H. Kosaka, Y. Matsui, Measurement of Excitation-Emission Matrix of Shock-heated PAHs using a Multi-wavelength Laser Source, in: 2003: pp. 2003-01–1785. <https://doi.org/10.4271/2003-01-1785>.
- [252] O. Monago-Maraña, A.M. de la Peña, M. Al-Tameemi, T. Galeano-Díaz, A.D. Campiglia, Feasibility of Multidimensional Fluorescence at Low Temperature in Shpol'skii Matrices Combined with PARAFAC for the Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Int J Exp Spectroscopic Tech*. 3 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.35840/2631-505X/8522>.
- [253] A.P. Bentz, Oil spill identification, ACS Publications. (2008). <https://doi.org/10.1021/ac60370a028>.
- [254] T. Aizawa, H. Kosaka, Investigation of early soot formation process in a diesel spray flame via excitation—emission matrix using a multi-wavelength laser source, *International Journal of Engine Research*. 9 (2008) 79–97. <https://doi.org/10.1243/14680874JER01407>.
- [255] S.E. Stein, A. Fahr, High-temperature stabilities of hydrocarbons, *J. Phys. Chem*. 89 (1985) 3714–3725. <https://doi.org/10.1021/j100263a027>.
- [256] M. Orain, P. Baranger, B. Rossow, F. Grisch, Fluorescence spectroscopy of naphthalene at high temperatures and pressures: implications for fuel-concentration measurements, *Appl. Phys. B*. 102 (2011) 163–172.
- [257] F. Cignoli, S. Benecchi, G. Zizak, D. Tencalla, Atlas of fluorescence of spectra of aromatic hydrocarbons, Ed. S. D. Iulii and D. Ferretti, Editorial Group & Graphic Design. (1992).
- [258] C. Ledier, Application de la LIF de molécules aromatiques au dosage de carburants fossiles et biocarburants., 2012.
- [259] B.A. Kirsch, J.D. Winefordner, Electrothermal vaporization and laser-induced fluorescence for screening of polyaromatic hydrocarbons, *Anal. Chem*. 59 (1987) 1874–1879. <https://doi.org/10.1021/ac00141a031>.
- [260] I.B. Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press. Second edn (1972).
- [261] C. Russo, B. Apicella, A. La Rocca, M. Sirignano, Fluorescent carbon dots synthesis in premixed flames: Influence of the equivalence ratio, *Carbon*. 201 (2023) 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.09.061>.
- [262] C. Russo, A. Carpentieri, A. Tregrossi, A. Ciajolo, B. Apicella, Blue, green and yellow carbon dots derived from pyrogenic carbon: Structure and fluorescence behaviour, *Carbon*. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.09.062>.

- [263] A. Rahy, C. Zhou, J. Zheng, S.Y. Park, M.J. Kim, I. Jang, S.J. Cho, D.J. Yang, Photoluminescent carbon nanoparticles produced by confined combustion of aromatic compounds, *Carbon*. 50 (2012) 1298–1302. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.052>.
- [264] M. Fu, F. Ehrat, Y. Wang, K.Z. Milowska, C. Reckmeier, A.L. Rogach, J.K. Stolarczyk, A.S. Urban, J. Feldmann, Carbon Dots: A Unique Fluorescent Cocktail of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Nano Lett.* 15 (2015) 6030–6035. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02215>.
- [265] O. Kozák, M. Sudolská, G. Pramanik, P. Cígler, M. Otyepka, R. Zbořil, Photoluminescent Carbon Nanostructures, *Chem. Mater.* 28 (2016) 4085–4128. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01372>.
- [266] Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K.A.S. Fernando, P. Pathak, M.J. Meziani, B.A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P.G. Luo, H. Yang, M.E. Kose, B. Chen, L.M. Veca, S.-Y. Xie, Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 7756–7757. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>.
- [267] K.J. Mintz, Y. Zhou, R.M. Leblanc, Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure, *Nanoscale*. 11 (2019) 4634–4652. <https://doi.org/10.1039/C8NR10059D>.
- [268] T. Yuan, T. Meng, P. He, Y. Shi, Y. Li, X. Li, L. Fan, S. Yang, Carbon quantum dots: an emerging material for optoelectronic applications, *J. Mater. Chem. C*. 7 (2019) 6820–6835. <https://doi.org/10.1039/C9TC01730E>.
- [269] H. Ding, S.-B. Yu, J.-S. Wei, H.-M. Xiong, Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism, *ACS Nano*. 10 (2016) 484–491. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05406>.
- [270] C.M. Carbonaro, R. Corpino, M. Salis, F. Mocci, S.V. Thakkar, C. Olla, P.C. Ricci, On the Emission Properties of Carbon Dots: Reviewing Data and Discussing Models, *C*. 5 (2019) 60. <https://doi.org/10.3390/c5040060>.
- [271] H.J. Yoo, B.E. Kwak, D.H. Kim, Competition of the roles of  $\pi$ -conjugated domain between emission center and quenching origin in the photoluminescence of carbon dots depending on the interparticle separation, *Carbon*. 183 (2021) 560–570. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.054>.
- [272] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective, *Nano Res.* 8 (2015) 355–381. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>.
- [273] J. Schneider, C.J. Reckmeier, Y. Xiong, M. von Seckendorff, A.S. Susa, P. Kasák, A.L. Rogach, Molecular Fluorescence in Citric Acid-Based Carbon Dots, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 2014–2022. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12519>.
- [274] W. Kasprzyk, T. Świergosz, S. Bednarz, K. Walas, N.V. Bashmakova, D. Bogdał, Luminescence phenomena of carbon dots derived from citric acid and urea – a



- molecular insight, *Nanoscale*. 10 (2018) 13889–13894. <https://doi.org/10.1039/C8NR03602K>.
- [275] C. Russo, B. Apicella, A. Ciajolo, Blue and green luminescent carbon nanodots from controllable fuel-rich flame reactors, *Sci Rep.* 9 (2019) 14566. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50919-1>.
- [276] F. Migliorini, K.A. Thomson, G.J. Smallwood, Investigation of optical properties of aging soot, *Appl. Phys. B.* 104 (2011) 273–283. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4396-4>.
- [277] J. Zerbs, K.P. Geigle, O. Lammel, J. Hader, R. Stirn, R. Hedef, W. Meier, The influence of wavelength in extinction measurements and beam steering in laser-induced incandescence measurements in sooting flames, *Appl. Phys. B.* 96 (2009) 683–694. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3550-8>.
- [278] J.R. Platt, On the Optical Properties of Interstellar Dust., *The Astrophysical Journal*. 123 (1956) 486.
- [279] J.H. Miller, Aromatic excimers: evidence for polynuclear aromatic hydrocarbon condensation in flames, *Proceedings of the Combustion Institute*. 30 (2005) 1381–1388. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.192>.
- [280] H. Saigusa, E.C. Lim, Excimer Formation in van der Waals Dimers and Clusters of Aromatic Molecules, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 171–178. <https://doi.org/10.1021/ar950169v>.
- [281] O.A. Khakhel', Absorption Spectra of Pyrene Aggregates in Saturated Solutions, *Journal of Applied Spectroscopy*. 68 (2001) 280–286.
- [282] K. Nakagawa, Y. Numata, H. Ishino, D. Tanaka, T. Kobayashi, E. Tokunaga, Excimer Luminescence From Nonresonantly Excited Pyrene and Perylene Molecules in Solution, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 11449–11455. <https://doi.org/10.1021/jp402330n>.
- [283] F.M. Winnik, Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media, *Chem. Rev.* 93 (1993) 587–614. <https://doi.org/10.1021/cr00018a001>.
- [284] T.W. Schmidt, The electronic spectroscopy of resonance-stabilised hydrocarbon radicals, *Int. Rev. Phys. Chem.* 35 (2016) 209–242. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1166830>.
- [285] M. Commodo, F. Picca, G. Vitiello, G. De Falco, P. Minutolo, A. D'Anna, Radicals in nascent soot from laminar premixed ethylene and ethylene-benzene flames by electron paramagnetic resonance spectroscopy, *Proceedings of the Combustion Institute*. 38 (2021) 1487–1495. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.08.024>.
- [286] A. D'Alessio, A. D'Anna, P. Minutolo, L.A. Sgro, A. Violi, On the relevance of surface growth in soot formation in premixed flames, *Proceedings of the Combustion Institute*. 28 (2000) 2547–2554. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(00\)80671-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80671-2).

- [287] A.J. Josephson, R.R. Linn, D.O. Lignell, Modeling soot formation from solid complex fuels, *Combustion and Flame*. 196 (2018) 265–283. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.06.020>.
- [288] D.B. Spalding, Sixth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute. Chapman and Hall, London, 1958. 924 pp. Illustrated. 224s., *The Aeronautical Journal*. 62 (1958) 608–608. <https://doi.org/10.1017/S036839310006942X>.
- [289] D. Gourier, O. Delpoux, L. Binet, H. Vezin, Nuclear Magnetic Biosignatures in the Carbonaceous Matter of Ancient Cherts: Comparison with Carbonaceous Meteorites, *Astrobiology*. 13 (2013) 932–947. <https://doi.org/10.1089/ast.2013.0971>.
- [290] A. Skrzypczak-Bonduelle, L. Binet, O. Delpoux, H. Vezin, S. Derenne, F. Robert, D. Gourier, EPR of Radicals in Primitive Organic Matter: A Tool for the Search of Biosignatures of the Most Ancient Traces of Life, *Appl Magn Reson*. 33 (2008) 371–397. <https://doi.org/10.1007/s00723-008-0083-y>.
- [291] E. Buszman, B. Pilawa, M. Zdybel, S. Wilczyński, A. Gondzik, T. Witoszyńska, T. Wilczok, EPR examination of Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> binding by pigmented soil fungi *Cladosporium cladosporioides*, *Science of The Total Environment*. 363 (2006) 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.05.028>.
- [292] R.C. Barklie, Characterisation of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance, *Diamond and Related Materials*. 12 (2003) 1427–1434. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00004-9).
- [293] A. Valavanidis, N. Iliopoulos, G. Gotsis, K. Fiotakis, Persistent free radicals, heavy metals and PAHs generated in particulate soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastic, *Journal of Hazardous Materials*. 156 (2008) 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.019>.
- [294] J. Wertz, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [295] P. Herring, L. Khachatryan, S. Lomnicki, B. Dellinger, Paramagnetic centers in particulate formed from the oxidative pyrolysis of 1-methylnaphthalene in the presence of Fe(III)2O3 nanoparticles, *Combustion and Flame*. 160 (2013) 2996–3003. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.06.025>.
- [296] D.J.E. Ingram, J.W. Moyer, Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, *Physics Today*. 12 (1959) 42–42. <https://doi.org/10.1063/1.3060849>.
- [297] T. Aumond, I. Batonneau-Gener, Y. Pouilloux, L. Pinard, D. Wisser, M. Moreau, H. Vezin, A. Moissette, A. Sachse, How do zeolite-templated carbons grow?, *Materials Today Chemistry*. 26 (2022) 101053. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101053>.
- [298] L. Ćirić, A. Sienkiewicz, B. Náfrádi, M. Mionić, A. Magrez, L. Forró, Towards electron spin resonance of mechanically exfoliated graphene, *Physica Status Solidi (b)*. 246 (2009) 2558–2561. <https://doi.org/10.1002/pssb.200982325>.

- [299] L.S. Singer, I.C. Lewis, D.M. Riffle, D.C. Doetschman, EPR characteristics of separated fractions of mesophase pitches, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2408–2415. <https://doi.org/10.1021/j100293a041>.
- [300] B. Pilawa, A.B. Więckowski, R. Pietrzak, H. Wachowska, Multi-Component EPR Spectra of Coals with Different Carbon Content, *Acta Phys. Pol. A.* 108 (2005) 403–407. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.108.403>.
- [301] A.G. Requejo, N.R. Gray, H. Freund, H. Thomann, M.T. Melchior, L.A. Gebhard, M. Bernardo, C.F. Pictroski, C.S. Hsu, Maturation of petroleum source rocks. 1. Changes in kerogen structure and composition associated with hydrocarbon generation, *Energy Fuels.* 6 (1992) 203–214. <https://doi.org/10.1021/ef00032a015>.
- [302] V. Calemme, P. Iwanski, M. Nali, R. Scotti, L. Montanari, Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins, *Energy Fuels.* 9 (1995) 225–230. <https://doi.org/10.1021/ef00050a004>.
- [303] O. Delpoux, D. Gourier, L. Binet, H. Vezin, S. Derenne, F. Robert, CW- and pulsed-EPR of carbonaceous matter in primitive meteorites: Solving a lineshape paradox, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 69 (2008) 1301–1310. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.09.045>.
- [304] D. Gourier, F. Robert, O. Delpoux, L. Binet, H. Vezin, A. Moissette, S. Derenne, Extreme deuterium enrichment of organic radicals in the Orgueil meteorite: Revisiting the interstellar interpretation?, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 72 (2008) 1914–1923. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.017>.
- [305] T. Ikoma, O. Ito, S. Tero-Kubota, K. Akiyama, HYSORE Study on Coal Radicals, *Energy Fuels.* 12 (1998) 1363–1368. <https://doi.org/10.1021/ef980130h>.
- [306] T. Ikoma, O. Ito, S. Tero-Kubota, Exploring Radicals in Carbonaceous Solids by Means of Pulsed EPR Spectroscopy, *Energy Fuels.* 16 (2002) 40–47. <https://doi.org/10.1021/ef010148j>.
- [307] A. Gardinier, S. Derenne, F. Robert, F. Behar, C. Largeau, J. Maquet, Solid state CP/MAS <sup>13</sup>C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: quantitative study, *Earth and Planetary Science Letters.* 184 (2000) 9–21. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00300-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00300-9).
- [308] G.D. Cody, C.M.O. 'D. Alexander, NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 69 (2005) 1085–1097. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.08.031>.
- [309] A. Santamaría, F. Mondragón, A. Molina, N.D. Marsh, E.G. Eddings, A.F. Sarofim, FT-IR and <sup>1</sup>H NMR characterization of the products of an ethylene inverse diffusion flame, *Combustion and Flame.* 146 (2006) 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.04.008>.
- [310] B. Dellinger, W.A. Pryor, R. Cueto, G.L. Squadrito, V. Hegde, W.A. Deutsch, Role of Free Radicals in the Toxicity of Airborne Fine Particulate Matter, *Chem. Res. Toxicol.* 14 (2001) 1371–1377. <https://doi.org/10.1021/tx010050x>.

- 
- [311] U. Heinrich, R. Fuhst, S. Rittinghausen, O. Creutzenberg, B. Bellmann, W. Koch, K. Levsen, Chronic Inhalation Exposure of Wistar Rats and two Different Strains of Mice to Diesel Engine Exhaust, Carbon Black, and Titanium Dioxide, *Inhalation Toxicology*. (2008). <https://doi.org/10.3109/08958379509015211>.
- [312] H. Jia, S. Li, L. Wu, S. Li, V.K. Sharma, B. Yan, Cytotoxic Free Radicals on Air-Borne Soot Particles Generated by Burning Wood or Low-Maturity Coals, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 5608–5618. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06395>.
- [313] KoHse-HoingHaus, *Applied Combustion Diagnostics*, CRC Press, Boca Raton, 2002. <https://doi.org/10.1201/9781498719414>.
- [314] K. Ben Tayeb, S. Hamieh, C. Canaff, H. Nguyen, H. Vezin, L. Pinard, The radical internal coke structure as a fingerprint of the zeolite framework, *Microporous and Mesoporous Materials*. 289 (2019) 109617. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109617>.
- [315] A. Faccineto, C. Focsa, P. Desgroux, M. Ziskind, Progress toward the Quantitative Analysis of PAHs Adsorbed on Soot by Laser Desorption/Laser Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10510–10520. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02703>.

## **Mise en évidence et caractérisation des espèces chimiques à l'origine de la nucléation des particules de suie dans les flammes**

La formation des particules de suie dans les processus de combustion est une problématique de recherche majeure du fait de l'impact négatif de ces composés sur notre santé et notre environnement. Le lien entre l'ingestion de ces particules et certaines pathologies touchant principalement les voies respiratoires est en effet bien établi et il est également avéré que ces particules ont un impact sur le changement climatique. C'est pourquoi leur taux d'émission au sortir de dispositifs mettant en jeu des processus de combustion (réacteurs d'avions, moteurs thermiques ou hybrides des véhicules terrestres ou maritimes, chaudières à bois...) est de plus en plus réglementé. Or, l'état de l'art concernant ces mécanismes chimiques fait apparaître de nombreuses carences notamment dans la nature des espèces chimiques impliquées et des voies réactionnelles mises en jeu. Plus particulièrement, l'étape de nucléation, qui est l'étape cruciale de ces mécanismes puisqu'elle correspond à la transformation des précurseurs gazeux en particules de suie, soulèvent de nombreuses questions et interrogations. Actuellement, plusieurs hypothèses sont envisagées dans la littérature mettant notamment en jeu la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et potentiellement celle d'espèces intermédiaires (dimères de HAPs, HAPs radicalaires stabilisés par résonance) entre les HAPs et les particules. Cependant, il n'existe que très peu de mesures directes ou de preuves expérimentales de la formation de ces composés dans les flammes.

Le travail de cette thèse a porté sur la mise en évidence et la caractérisation des espèces clés impliquées dans le processus de nucléation des particules de suie dans une flamme de diffusion de méthane. Dans le cadre cette étude, nous avons mis en œuvre un ensemble de dispositifs expérimentaux *in situ* et *ex situ* (ToF-SIMS, Raman, LII, LIF et RPE) qui ont permis l'obtention d'un large panel de données expérimentales à même d'apporter des informations pertinentes et novatrices sur les principales espèces moléculaires et voies réactionnelles impliquées dans le processus de nucléation. Le couplage de ces différentes méthodes et l'analyse des données obtenues, notamment au moyen de la méthode PCA, font apparaître un séquençage du processus de nucléation corrélé à la formation successive de différentes espèces (HAPs, HAPs radicalaires stabilisés par résonance, particules de suie naissantes, particules matures). Ce travail apporte des informations cruciales sur la taille, la masse, la structure et la nature des espèces impliquées et leur évolution dans le processus de nucléation, de nature à permettre le développement de modèles cinétiques et améliorer sensiblement nos connaissances de ce processus physicochimique complexe.

**Mots clés : Suies, nucléation, composés aromatiques polycycliques, combustion, propriétés physico-chimiques**

## **Identification and characterization of the chemical species at the origin of the nucleation of soot particles in flames**

The formation of soot particles in combustion is a major research issue due to their negative impact on our health and our environment. The link between the inhalation of these particles and certain pathologies affecting mainly the respiratory tract is indeed well established and it is also proven that these particles have an impact on climate change. For these reasons, their emission rate from devices involving combustion processes (aircraft engines, thermal or hybrid engines of land or sea vehicles, wood boilers...) is increasingly regulated. However, the state of the art concerning the formation mechanisms of soot particles reveals many deficiencies, notably regarding the nature of the chemical species and reaction pathways involved. The nucleation step, which is the crucial step of these mechanisms since it corresponds to the transformation of gaseous precursors into soot particles, raises many questions and interrogations. Currently, several hypotheses are considered in the literature involving in particular the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and potentially that of intermediate species (PAH dimers, resonantly stabilized radicals of PAHs) between PAHs and soot particles. However, there is very little direct experimental evidence in the literature on the formation of these compounds in flames.

The work carried out in this thesis focused on the characterization of the key species involved in the soot nucleation process in a methane diffusion flame. In that context, we have implemented a set of *in situ* and *ex situ* experimental methodologies (ToF-SIMS, Raman, LII, LIF and RPE) which have allowed us to obtain a large panel of experimental data able to provide relevant and innovative information on the main molecular species and reaction pathways involved in the nucleation process. The coupling of these different methods and the analysis of the obtained data, in particular by means of multivariate data analysis, reveal important correlations between the nucleation process and the successive formation of different species (PAHs, resonance stabilized radical of PAHs, incipient soot particles, mature particles). This work brings crucial information on the size, mass, structure and nature of the species involved and their evolution in the nucleation process, which will allow the development of kinetic models and significantly improve our knowledge of this complex physicochemical process.

**Keywords: Soot, nucleation, polycyclic aromatic compounds, combustion, physicochemical properties**