

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane Mira-Béjaïa

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté par

M^{lle} BOULEDOUAR Samira

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Filière : Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Thème

Effet des impuretés sur le carbone

nanostucturé

Devant le jury composé de :

M. A. SOUALAH	Professeur	Université de Bejaia	Président
Mme H.BELKACEMI	Maître de conférences .A	Université de Bejaia	Examineur
M. M. A. MOSTEFAOUI	Maître de conférences. A	Université de Bejaia	Rapporteur
M. M. BERD	Maître de conférences. B	Université de Bejaia	Invité

Année Universitaire 2014/2015

Remerciements

Je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné le courage, la santé, et m'a accordé son soutien durant les périodes les plus difficiles.

*Je remercie éternellement mon directeur de Mémoire, **Toufik A.MOSTEFAOUI**, qui m'a fait entièrement confiance en me laissant une très grande Autonomie pour mener à bien ce travail de mémoire. Je le remercie également pour toute l'attention et le temps qu'il m'a accordé lorsque j'en avais besoin. J'ai beaucoup appris avec lui et j'ai pu apprécier ses connaissances et sa culture aussi bien en sciences que dans tout un tas d'autres domaines.*

*Je remercie également au même titre l'honorable jury : **Pr. SOUALAH, Dr. BELKACEMI, Dr. M. BERD** qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail, vos remarques et propositions seront d'un grand appoint pour moi.*

*Je remercie également tous les enseignants et enseignantes, notamment **Mr KACHBI, D' F.MARZOK** (université de Tizi Ouzou), qui m'ont toujours soutenue et encouragée, et aussi aidé.*

Un grand remerciement à ma famille, surtout ma chère mère et mon cher père qui m'ont toujours soutenue et encouragée, je ne saurai jamais vous remercier autant, mais j'espère que ces quelques mots sauront trouver échos dans vos cœurs, merci à mes sœurs Naima, Sarah, Nassima et son époux Hakim sans oublier la petite Milina, à mes frères Nabil, Adel, Hicham, Hakim, Zaki et Ramzi.

*Mes remerciements s'adressent aussi aux chercheurs, Magisters, doctorants, notamment **N. KADIM, S.CHEBI, S.BOURICHE, N.IFOURAH, F.BOUYAHMED, I.KASHI, A.BOUALOUACHE, B. BENABIDALLAH** d'avoir écouté patiemment mes petits malheurs, de m'avoir comprise, conseillée et aidée tout au long de mon travail.*

*Je remercie également mes copines de travail, notamment **Amel, Nadia, Fouzia, Souad et Leila**, sans oublier le chef de service **F. BENAIYACHE** de m'avoir aidée et supporté durant toute cette période.*

*Je tiens aussi à remercier mes copines de chambre **Célia, Soraya, Nadira, Nariman, Ourdia, Souhila et Nisrine** de m'avoir accepté parmi elles et pour les moments de bon moments partagés.*

Merci à l'ensemble de mes proches et amis de loin et de près qui m'ont encouragé.

... Merci à tous

LISTE DES ABREVIATIONS

a-C : Carbone amorphe.

a-C-H : Carbone amorphe hydrogéné.

$C(\lambda)$: Une constante donnée pour (λ : 514 nm)= 44 Å°.

CAST : Combustion Aérosols Standard.

CE : Carbone élémentaire.

CEA : Centre d'études Atomiques.

CO: Carbone organique.

CVD : Technique de décomposition catalytique en phase vapeur.

D : Bande vibrationnelle de carbone désordonné vers 1350 cm^{-1} .

D' : Bandes correspondant à des vibrations associées à des défauts dans les mailles du graphite vers 1620 cm^{-1} .

D1, D2, D3 et D4 : Bandes correspondant à des vibrations associées à des défauts dans les mailles du graphite.

D_f : Dimension fractale.

DLC: Diamond-Like amorphous Carbon.

DRX : La diffraction de rayon X.

E_g : Energie de gap optique.

E2g : Mode de symétrie.

Eq : Equation.

G : Bande correspondant à la vibration E_{2g} du graphite vers 1580 cm^{-1} .

HACA : Hydrogen Abstraction/Condensation Acetylene.

HAPs : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

$I(\lambda)$: l'intensité de la lumière transmise.

I(D) et I(G) : Intensité des bandes D et G respectivement.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

k: vecteur d'onde électronique.

L_a : Taille des cristallites.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

NP : Nanoparticules.

PMCS : Technique de Déposition des Particules Solides, par décharges pulsées par micro source.

Q : Vecteur d'onde du phonon d'une bande optique qui présente un minimum d'énergie au point K de la zone de Brillouin.

SD : Surface de la bande D.

SG : Surface de la bande G.

T : Température.

ta-C :H : Carbone amorphe tétraédrique hydrogéné.

ta-C : Carbone amorphe tétraédrique.

λ : Longueur d'onde.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Fig.I.1 : Présentation de l'hybridation sp ³	4
Fig.I.2 : Présentation de l'hybridation sp ²	5
Fig.III.3 : Présentation de l'hybridation sp.....	5
Fig.I.4 : Structure de diamant	6
Fig.I.5 : Structure de graphite	6
Fig.I.6 : Structure de fullerène	8
Fig.I.7 : <i>Structure de nanotube (multi paroi, mono paroi)</i>	8
Fig. I.8 : Présentation de diagramme de Robertson	9
Fig.I. 9 : Schéma présentative de trajectoire d'amorphisation	11
Fig.I.10 : Mode de symétrie E _{2g}	12
Fig.I.11 : Caractère dispersif de la bande D et G	13
Fig.I.12 : Différent bande résultant par raman.....	14
Fig.I.13 : Schéma de variation de la position du ponde G et ID/IG durant les trois stages d'amorphisation.....	16
Fig.I.14 : Variation de I(D)/I(G) en fonction de 1/ (gap optique) ²	17
Fig.I.15 : Technique d'ablation par un laser pulsé.....	19

Chapitre II

Fig.II.1 : Représentation de Triangle de feu.....	24
Fig.II.2 : Structure élémentaire d'une particule de suie automobile	26
Fig.II.3 : Représentation de mécanisme de formation de suies	26
Fig.II.4 : Quelques exemples de composés de type HAP.	27
Fig.II.5 : Formation et croissance des PAHs	27
Fig.II.6 : L'effet de diamètre sur la concentration	28
Fig.II.7 : Processus de formation et d'évolution des agrégats de suie dans une flamme ...	29
Fig.II.8 : Représentation du champ incident et du champ diffusé	31
Fig.II.9 : Morphologie des agrégats de dimensions fractales	33

Chapitre III

Fig.III.1 : Dispositif expérimental de dépôt des particules de suie de bougie.....	40
Fig.III.2 : Système de combustion dans la CAST	41
Fig.III.3 : Représentation schématique d'un spectre Raman en solution	47

Fig.III.4 : Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique en diffusion Raman et Rayleigh	48
Fig.III.5 : Diagramme énergétique des différentes transitions intervenant dans l'effet Raman de résonance	49

Chapitre IV

Fig. IV.1 : Spectre IR de la suie de bougie	58
Fig.IV.2 : Spectre IR de la suie de pneu	58
Fig.IV.3 : Spectre Comparaison entre les deux spectres (pneu et bougie)	58
Fig.IV.4 : Comparaison entre les quatre spectres de DRX	62
Fig.IV.5 : Comparaison avec Origine des quatre spectres	63
Fig.IV.6 : Spectre DRX de la suie de bougie traité par Igor	63
Fig.IV.7 : Spectre DRX de la suie de bougie traité par Origine	64
Fig.IV.8 : Spectre DRX de la suie de la suie de diesel traité par Igor	64
Fig.IV.9 : Spectre DRX de la suie de diesel traité par Origin	65
Fig.IV.10 : Spectre DRX de la suie de pneu traité par Igor.....	65
Fig.IV.11 : Spectre DRX de la suie de pneu traité par Origin6.....	66
Fig.IV.12 : Spectre DRX de la suie de la suie d'essence traité par Igor	66
Fig.IV.13 : Spectre DRX de la suie de la suie d'essence traité par Origin6.....	67
Fig.IV.14 : Echantillons CAST 0,8 CAST 1,0 CAST 2,1 traités par panorama en 2012... 70	
Fig.IV.15 : Spectres des échantillons CAST 0,8 CAST 1,0 CAST 2,1 faite en 2014.....	71
Fig.IV.16 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu 2012 à partir de CAST 0,8....	72
Fig.IV.17 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu 2012 à partir de CAST 1,0....	73
Fig.IV.18 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu 2012 à partir de CAST 2,1....	74
Fig.IV.19 . Variation des surfaces SD/DG en fonction de différents échantillons de CAST obtenu en 2012	75
Fig.IV.20 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu en 2014 à partir de CAST 0,8 76	
Fig.IV.21 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu en 2014 à partir de CAST 1,0 77	
Fig.IV.22 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu en 2014 à partir de CAST 2,1 78	
Fig.IV.23 : Variation des surfaces SD/DG en fonction de différents échantillons de CAST obtenu en 2012.	79
Fig. IV. 24 : Comparaison des spectres Raman obtenu en 2012 et 2014 de l'échantillon CAST 0,8 traité par panorama.....	80

Fig.IV. 25 : Comparaison des spectres Raman obtenu en 2012 et 2014 de l'échantillon CAST 1,0 traité par panorama	80
Fig.IV. 26 : Comparaison des spectres Raman obtenu en 2012 et 2014 de l'échantillon CAST 2,1 traité par panorama	81
Fig.IV.27. Comparaison entre les surfaces SD/DG en fonction de différents échantillons de CAST obtenu en 2012 et 2014	82

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Energies de liaisons des couches a-C : H	10
Tableau I.2 : Comparaison des principales propriétés du carbone amorphe par rapport aux matériaux de références, diamant, graphite, C60et polyéthylène.....	10
Tableau I.3 : Bandes associées aux défauts de structure dans le spectre de graphite	15

Chapitre III

Tableau. III.1 : Représentation des conditions expérimentales	41
--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Bandes IR dans la plage spectrale analysée.....	59-60
Tableau IV.2 : Bandes IR dans la plage spectrale de notre analyse.....	61
Tableau IV.3 : Comparaison entre les distances et les dimensions de suie de bougie, pneu, moteurs diesel et essence	69
Tableau IV.4 : Positions et surfaces des bandes D et G à partir des analyse 2012.....	75
Tableau IV.5 : Positions et surfaces des bandes D et G à partir des analyse 2014.	79
Tableau IV.6 : Tableau comparatif de différentes caractéristiques des spectres Raman des même échantillons CAST 2012 et CAST 2014.....	81
Tableau IV.7 : Représentation de la variation de la taille des cristallites et l'énergie de gap pour les différentes suies d'échantillons de CAST entre 2012 et 2014.....	82
Tableau IV.8: Critères statistiques choisi de modèle obtenu pour CAST 0,8	85
Tableau IV.9: Critères statistiques choisi de modèle obtenu pour CAST 1,0	86
Tableau IV.10 : Critères statistiques choisi de modèle obtenu pour CAST 2,1.	87
Tableau IV 11 : Critères statistiques choisi de modèle obtenu pour CAST 0,8	88
Tableau IV.12 : Critères statistiques choisi de modèle obtenu pour 1,0.....	89
Tableau IV.13 : Critères statistiques choisi du première modèle obtenu pour 2,1	90
Tableau IV.14 : Comparaison des rapports SD/SG obtenue par le logiciel Igor et celle de la programmation.....	91

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur le carbone	4
I.2.1. Théorie d'hybridation	4
I.2.1.1. Hybridation sp^3	4
I.2.1.2. Hybridation sp^2	4
I.2.1.3. Hybridation sp	5
I.2.2. Différentes formes et structures du carbone	5
I.2.2.1. Structure du diamant	5
I.2.2.2. Structure du graphite	6
I.2.2.2.1. Différentes Propriétés du graphite	7
I.2.2.3. Nouvelles formes du carbone	7
I.2.2.3.1. Structure du fullerène	7
I.2.2.3.2. Structure du nanotube	8
I.2.3. Formes de carbone amorphe	8
I.2.3.1. Les carbones amorphes (a-C)	9
I.2.3.2. Carbone amorphe hydrogéné (a – C : H)	9
I.2.3.3. Carbone amorphe tétraédrique (ta-C) et tétraédrique hydrogéné (ta-C: H)	10
I.2.3.4. Intérêt du carbone amorphe	11
I.2.3.5. Carbone non hydrogéné (description structurale ordre et désordre)	11
I.3. Structure électronique des bandes et propriétés optiques du graphite	12
I.3.1. Relation entre l'énergie de gap et caractéristique de la liaison π	14
I.3.2. Structure des bandes de graphite et leurs caractéristiques au signal Raman	14
I.3.3. Interprétation des Spectres Raman du graphite	15
I.4. Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de carbone	17
I.4.1. Synthèse à haute température (physique)	17
I.4.1.1. Méthode de l'arc électrique	18
I.4.1.2. Technique d'ablation par un laser pulsé	18
I.4.1.3. Technique PMCS	19

I.4.2. Synthèse à moyennes températures	19
I.4.2.1. Décomposition catalytique en phase vapeur, ou CVD	19
Références bibliographiques du chapitre I	20

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES SUIES

II.1. Introduction	24
II.2. Généralité sur les suies de carbone	25
II.2.1. Description des particules de suie	25
II.2.2. Composition des suies	25
II.2.3. Création et formation des suies	26
II.2.3.1. Formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	26
II.2.3.2. Nucléation et formation des particules de suie à partir des molécules de HAP ..	28
II.2.3.3. Croissance de la surface	28
II.2.3.4. Coagulation et agglomération	29
II.3. L'oxydation	29
II.3.1. Définition	29
II.3.2. Principe de l'oxydation	30
II.3.3. Influence de l'oxygène sur la formation et réarrangement d'atome dans les suies ..	30
II.4. Diffusion de la lumière par les particules des suies	30
II.4.1. Interaction onde-particules	30
II.4.2. Théorie de Rayleigh	31
II.4.3. Théorie de Rayleigh-Debye-Gans.....	32
II.4.3.1 Dimension fractale D_f	33
II.4.4. Théorie de Mie	34
II.4.5. La loi de Beer –Lambert	34
Références bibliographiques du chapitre II	36

CHAPITRE III : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET MODELISATION

III.1. Introduction	39
III.2. Méthode de dépôt des suies	39
III.2.1. 1 ^{er} méthode : Suies issues de la bougie et du moteur de diesel	39
a. Dépôt des particules de suie de bougie	39
b. Dépôt des particules de suie diesel et de suie d'essence	40
c. Dépôt des particules de suie de pneu	40
III.2.2. 2 ^{ème} méthode : Suies déposées par CAST	40

a. Dépôt des suies CAST	40
III.2.3. Conditions expérimentales des suies de CAST	40
III.3. Technique de caractérisation des particules de suie	42
III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	42
III.3.2. Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie.....	42
III.3.3. Diffraction de rayon X (DRX).....	42
III.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	44
III.3.5. Spectroscopie Raman	44
III.4. caractérisation par spectroscopie Raman.....	45
III.4.1 Approche classique	45
III.4.1.1. Effet Raman.....	45
III.4.2. Approche quantique.....	46
III.4.2.1. Diffusion Raman	46
III.4.2.2. Principe de la diffusion Raman	46
III.4.2.3. Origine de la diffusion.....	46
III.4.2.4. Effet Raman de résonance	49
III.4.2.5. Effet Raman exalté de surface	50
III.4.2.6. Origine de la diffusion Raman exalté de surface (SERS)	50
III.5. Méthodologie de modélisation	51
III.5.1. Approche Mathématique et statistique	51
III.5.2. Validité des modèles de régression	52
III.5.3. Variance résiduelle et le coefficient de détermination	52
III.5.4. Test de Student	53
III.5.5. Test de Fisher-Snedecor	54
Références bibliographiques du chapitre III	55

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1.Méthodes de traitement des spectres	57
IV.2. Etude des Suies issues des bougies, pneus et de moteurs de diesel et essence	58
IV.2.1. Par spectroscopie infrarouge	58
IV.2.1.1. Résultats	58
IV.2.1.2. Discussion	58
IV.2.2. Etude par la DRX	62
IV.2.2.1. Résultats	62

IV.2.2.2. Discussion	67
IV.3. Etude de l'effet d'oxydation.....	69
IV.3.1. Analyse des particules par la spectroscopie Raman.....	69
IV.3.1.1. Traitement par le logiciel panorama.....	69
IV.3.1.2. Traitement par le logiciel Igor	71
IV.4. Etude de l'effet du vieillissement.....	80
a) Comparaison entre les analyses des échantillons de 2012 et 2014	80
IV.4.2. Discussion	82
IV.5. Etude des spectres en utilisant la programmation	84
IV.5.1. Etude des spectres de 2012.....	85
IV.5.2. Etude des spectres de 2014.....	88
IV.5.3. discussion	88
IV.6. conclusion	91
Références bibliographiques du chapitre IV	92
CONCLUSION GENERALE	97
PERSPECTIVES	98

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le carbone est un élément chimique non métallique de la famille cristallogène, il est l'un des éléments les plus abondants dans la nature, il joue un rôle très important dans les processus physico-chimiques.

En effet, en raison de ses propriétés multiples, les nanoparticules de carbone ont une importance capitale dans les modèles astrochimiques et atmosphériques. Cette importance est augmentée par les propriétés radiatives des suies d'un côté, et les propriétés chimiques d'un autre côté. Ceci rend notre étude doublement importante vu qu'elle permettra d'amener des données supplémentaires aux modèles astrophysiques (évolution des poussières interstellaires, rougissement des étoiles ...) ainsi que pour les modèles atmosphériques (réchauffement climatique, absorption/réflexion de la lumière solaire ...).

L'objectif de ce travail est d'étudier le phénomène du vieillissement des suies de carbone issues de la combustion du propane dans l'atmosphère avec des quantités d'air différentes. Ce vieillissement peut être dû à des réactions chimiques ou à des réarrangements des atomes de carbone. De ce fait, nous suivrons alors l'évolution de la fraction amorphe non graphitisée par rapport à la fraction cristalline du carbone graphité des échantillons prélevés.

Pour la réalisation de cette étude, il est nécessaire d'analyser nos échantillons à des intervalles séparés dans le temps et les caractériser par une méthode physico-chimique non destructive et non invasive, à savoir, la spectrométrie Raman.

Ce manuscrit se compose de quatre parties:

Le premier chapitre, expose un rappel théorique sur les nanoparticules de carbone, avec une description de la structure électronique de bandes et des propriétés optiques du carbone (graphitique et amorphe). L'étude des spectres Raman des échantillons nous informe sur la structure des nanoparticules de carbone.

Le second chapitre est consacré à la combustion, ainsi que les différentes formes des suies de carbone. Nous y parlerons de l'oxydation des HAP et des particules de suie et de la transmutation de carbones ou d'hydrocarbonés en produits de combustion. Ensuite, nous développerons la diffusion de la lumière à travers les particules des suies, à savoir les interactions onde-particules et les différentes théories et hypothèses.

Le troisième chapitre s'appuiera sur les conditions et les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des particules de suie issues de la combustion du propane dans des atmosphères contenant des quantités d'air différentes, par la technique Raman pour remonter à la structure des suies et donc à leurs propriétés optiques. Ainsi, la description de la méthodologie de modélisation afin de prendre les fractions volumique, la masse et la distribution en taille des particules de suies produites dans un moteur automobile.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude ainsi qu'à leurs interprétations.

Pour terminer, nous dégagerons les conclusions des différentes parties et indiquerons les perspectives et développements futurs de ce travail.

CHAPITRE I :
REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre introductif portera les bases théoriques sur les nanoparticules, particulièrement, les nanoparticules de carbone. Il est construit autour de trois axes, on débute par une introduction sur les nanoparticules, puis on présentera les différents types de carbone et le carbone amorphe. Nous présentons, ensuite, une description détaillée de la structure électronique de bande et les propriétés optiques du graphite. Une interprétation des bandes du graphite caractéristiques observées dans les spectres Raman sera également détaillée dans ce chapitre.

Enfin, une revue sur les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de carbone sera également évoquée.

I.1. Introduction

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche multidisciplinaire impliquant l'utilisation de nouveaux dispositifs permettant l'étude de la matière au niveau moléculaire ou supramoléculaire.

Les nanoparticules (NP) sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Par définition, une de leur dimension caractéristique doit être entre 1 et 100 nm. À ces échelles, la matière acquiert des propriétés physiques et chimiques inattendues (présence d'une surface d'échange très importante). Ainsi, leur champ de développement est extrêmement vaste et inclut la recherche médicale. De-là ; on peut différencier deux grands groupes, les NP organiques (NP à base de polymères, nanotubes de carbone, fullerènes) et les NP inorganiques (NP d'oxyde de fer magnétique) [1-4].

En effet, on distingue trois types de nanoparticules : Les nanoparticules naturelles, présentes dans l'environnement (poussières émises par combustion ou par les volcans, produites par érosion) ; Les nanoparticules produites par l'homme de façon non intentionnelle ou nanoparticules non manufacturées d'origine anthropique (particules ultrafines de la pollution atmosphérique, émissions diesel, nanoparticules contenues dans les fumées de soudure...); et les nanoparticules produites par l'homme de façon intentionnelle ; les nanoparticules manufacturées. Ces nanoparticules sont produites dans le cadre des nanotechnologies, définies comme l'ensemble des technologies visant à concevoir, caractériser et produire des matériaux à l'échelle du nanomètre [2-4].

I.2. Généralités sur le carbone

Le carbone est un des éléments les plus abondants dans la nature, Il est essentiel à la vie, on le retrouve à l'état naturel dans de nombreux composés chimiques (hydrocarbures, carbonates, molécules organiques ...).

Le carbone est un élément chimique non métallique, le plus léger de la colonne IV du tableau périodique. Il se spécifie des autres éléments de cette colonne par la variété de ses formes cristallines. Ceci est lié à sa configuration électronique. Cependant, l'atome de carbone possède six électrons et sa configuration électronique à l'état libre est : $1s^2.2s^2.2p^2$. On trouve autour du noyau dans la couche externe quatre électrons répartis sur les orbitales 2s et 2p. De ce fait, il existe trois états d'hybridation de ses orbitales de valence : sp , sp^2 et sp^3 . La formation de différents types de liaisons covalentes σ ou π lui permet de générer des structures différentes ayant une grande variété de propriétés physiques et chimiques [5-9].

I.2.1. Théorie d'hybridation

I.2.1.1. Hybridation sp^3

Dans le cas des atomes de carbone hybridés sp^3 (Figure I.1), chacun des quatre électrons de valence est assigné à une orbitale hybride sp^3 dirigée selon les axes d'un tétraèdre, chacune de ces orbitales formant une liaison σ forte avec un atome adjacent [9,10].

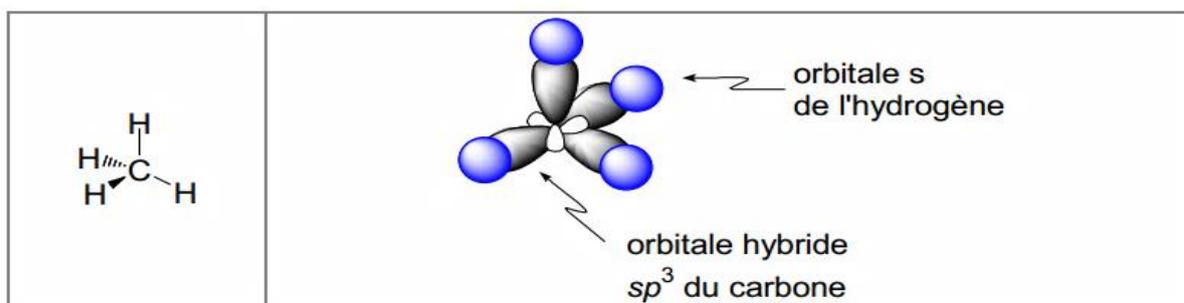


Fig.I.1 : Exemple d'hybridation sp^3 [6].

I.2.1.2. Hybridation sp^2

Dans ce cas, trois électrons de valence occupent les orbitales sp^2 de symétrie trigonale, ces orbitales hybrides formant des liaisons σ , alors que le quatrième électron se trouve dans une orbitale 2p non hybridée, perpendiculaire au plan des liaisons σ et forme une liaison π (faible) avec des orbitales π adjacentes.

La figure ci-dessus présente des hybridations sp^2 possibles des orbitales de l'atome de carbone [9,10].

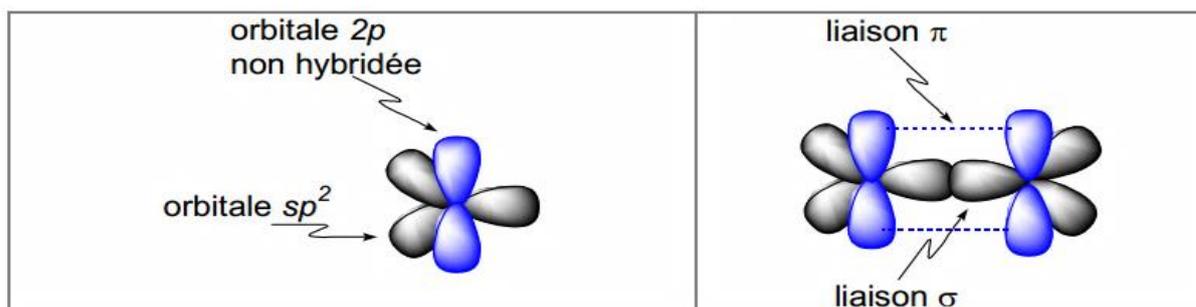


Fig.I.2 : Exemple d'hybridation sp^2 [6].

I.2.1.3. Hybridation sp

Dans le cas de l'atome de carbone hybridé sp , seulement deux électrons de valence forment les liaisons σ sur le même axe. Les deux autres restent dans deux orbitales p orthogonales pour former des liaisons π [9,10].

La figure I.3. Présente l'hybridation sp des orbitales de l'atome de carbone.

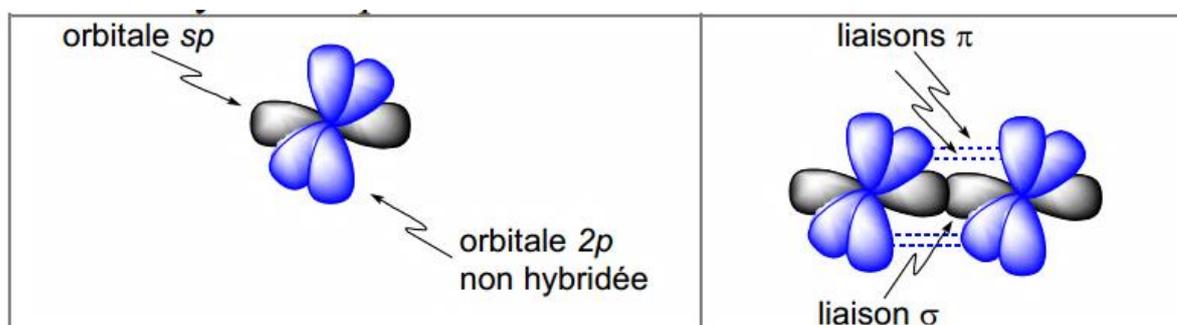


Fig.I.3 : Exemple d'hybridation sp [6].

I.2.2. Différentes formes et structures de carbone

Deux allotropies du carbone ont été intensivement étudiées tout au long du XXème siècle, à savoir les deux formes cristallines : le graphite et le diamant.

En 1924, John Desmond Bernalid définit la structure cristalline du graphite [5]. Puis et au début des années 1950, Rosalind Franklin affina l'étude en distinguant le carbone graphitisé (plans du graphite parfaitement ordonnés) du carbone non graphitisé (plans du graphite désordonnés) [6], tandis que la synthèse du diamant devint possible dès 1955 [7].

En fin, en 1985 avec la découverte d'une troisième forme allotropique, les fullerènes [5], le carbone a connu un regain d'intérêt. Depuis, de nombreuses autres formes de structure du carbone ont été observées telles que les nanotubes ou les feuilles de graphène.

I.2.2.1. Structure du diamant

Le diamant est une pierre rare et précieuse, qui présente la forme la plus compacte du carbone mais aussi c'est le matériau le plus dur dans la nature. Sa dureté et sa résistance mécanique sont le fruit de liaisons fortes σ conférant à l'édifice cristallin une solidité et une stabilité exceptionnelles.

En effet, le diamant est un réseau cristallin tridimensionnel cubique avec une maille à faces centrées constitué d'un assemblage d'atomes de carbone en hybridation sp^3 , où chaque atome est lié à quatre autres atomes de carbone par des liaisons covalentes fortes, ceci donne une forme finale tétraédrique (Figure I.4) [9-11,13]

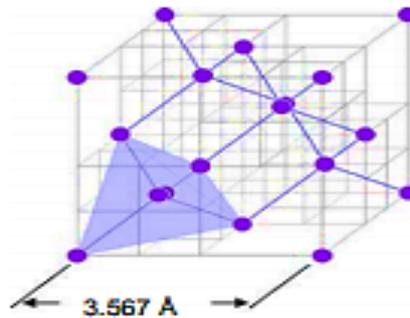


Fig.I.4 : Structure du diamant [9].

I.2.2.2. Structure du graphite

Le graphite est la forme allotropique la plus courante du carbone pur qui se trouve dans son état la plus stable à pression et température ambiantes. Les atomes de carbone sont en liaison fortes « covalentes » avec trois atomes voisins d'un même plan formant un réseau hexagonal (en nid d'abeille). Le graphite est composé d'une succession de plans atomiques de carbone avec une distance inter-plans de $3,35 \text{ \AA}$ (Figure I.5) liés par des interactions de Van Der Waals. Ce qui explique l'existence de plan de clivage responsable de la fragilité d'une mine de crayon, suivant l'arrangement de ces plans de carbone appelés « graphènes » ou feuille de graphène. La plus petite distance carbone-carbone mesure $1,42 \text{ \AA}$, dans les plans, soit 10 % de moins que dans le diamant.

Le graphite présente deux structures, hexagonale avec un empilement ABAB et rhomboédrique avec un empilement ABCABC métastable. Si l'empilement est désordonné, la distance inter-planaire augmente jusqu'à une valeur de $0,344 \text{ nm}$ ($3,44 \text{ \AA}$) on parle alors de graphite turbostratique. [9, 10, 12, 13].

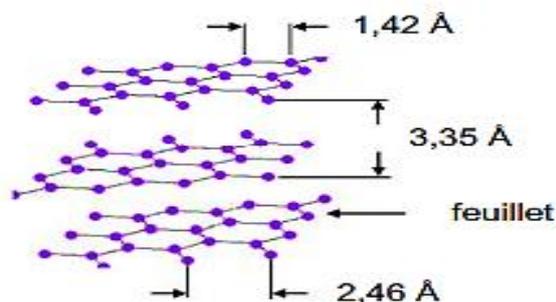


Fig.I.5 : Structure du graphite [9].

I.2.2.2.1. Différentes Propriétés du graphite

Les propriétés physiques du graphite sont anisotropes ; en particulier, sa conductivité électrique est très différente dans le plan des feuillets et dans le plan perpendiculaire aux feuillets. Il possède aussi des propriétés de métaux (conductivité thermique et électrique, flexibilité) et de non-métaux (lubrification, etc.).

Les propriétés optiques varient fortement avec la polarisation des rayons lumineux. Les règles de sélection s'appliquent différemment pour la lumière polarisée le long des plans-ab et des axes-c, donc à la délocalisation des électrons sur l'ensemble du plan qui lui confèrent de bonnes propriétés électroniques avec une bande interdite quasi nulle de 0.04 eV pour une résistivité de $50 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ contre $1020 \Omega \cdot \text{cm}$ pour le diamant. La mobilité des électrons est largement supérieure dans le graphite, $20\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, comparativement au diamant, $1800 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ses propriétés lui assurent une large utilisation depuis la mine de crayon jusqu'à l'industrie nucléaire en passant par les lubrifiants, les produits réfractaires (creusets, fours), les piles, les batteries au lithium, les piles à combustible, la métallurgie, la fabrication du diamant synthétique et bon nombre d'autres usages [9, 12,13].

I.2.2.3. Les nouvelles formes du carbone

I.2.2.3.1. Structure du fullerène

Les fullerènes sont des structures proches du graphite, qui se présentent sous la forme de sphères (cages). Celles qui constituées de 60 atomes de carbone (C_{60}) sont particulièrement stables (Figure I.6) [5]. Une structure formée par un icosaèdre tronqué décrivant une cage sphéroïdale consistée par l'arrangement de 32 faces dont 12 pentagones et 20 hexagones.

Dans ces structures, chaque atome est lié à trois autres atomes de carbone selon une configuration proche de sp^2 . Toutefois, la courbure des liaisons trigonales du C_{60} admet une partie d'hybridation sp^3 . On parle dans la littérature d'hybridation sp^n , avec $2 < n < 3$. Les autres fullerènes stables sont le C_{70} , le C_{78} , et le C_{80} .

Grace à leur taille (de l'ordre de quelque nanomètre), les fullerènes appartiennent à la famille des nanomatériaux, ils se situent à la frontière entre les molécules et les matériaux massifs, ce qui fait de bons objets macroscopiques et dont les propriétés dépendent de leurs tailles et de leurs environnements. Dans le cas du fullerène, tous les atomes sont en surfaces avec un vaste espace à l'intérieur de la molécule.

En effet, les molécules de C_{60} cristallisent sur un réseau cubique à face centrées à une pression et température ambiantes. Par contre, Dans une phase plastique, les C_{60} sont

liés par des interactions de type van der Waals donc faibles. Dans cette phase, les C60 subissent des mouvements des réorientations rapides [9.10.13.14].

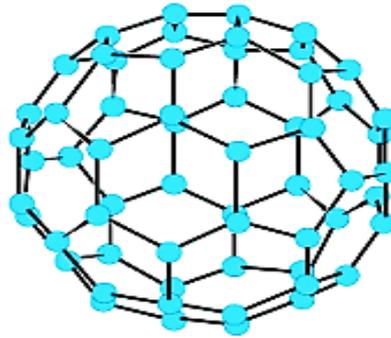


Fig.I.6 : Structure du fullerène [9].

I.2.2.3.2. Structure du nanotube

Un nanotube peut être décrit comme un tube ou un ruban de graphène d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et de grande longueur enroulé sur lui-même. Leur extrémité étant souvent fermée par un demi-fullerène ou un demi-oignon. Ceci est réalisé en introduisant six pentagones dans le réseau hexagonal (FigI.7).

La topologie de l'extrémité dépend de la distribution de ces pentagones : une distribution régulière définit une extrémité hémisphérique mais d'autres formes sont possibles. On distingue deux types de nanotubes : les nanotubes mono parois et les nanotubes multi-feuillets, les feuillets sont distants de 3,35 Å [13-15].

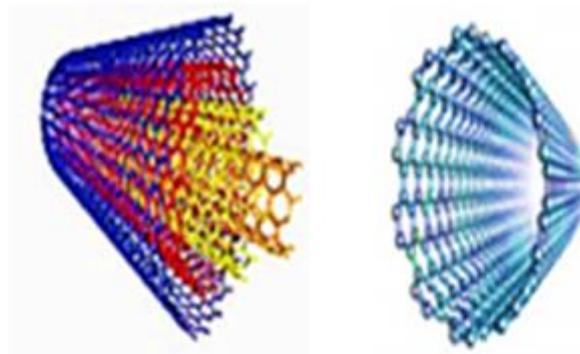


Fig.I.7 : Structure du nanotube [13].

I.2.3. Forme de carbone amorphe

Le carbone amorphe est caractérisé par différentes proportions d'atomes qui peuvent former des liaisons avec des hybridations différentes, sp^1 , sp^2 , sp^3 . Ceci est à l'origine du polymorphisme des composés carbonés mais aussi des teneurs variables en hydrogène, ce qui implique, des matériaux allant de structures très hydrogénées à des

structures très proches du diamant soient possibles, à savoir des « polymères » et Les DLC (pour « diamond-like amorphous carbon ») ou encore carbone adamantin [18-21].

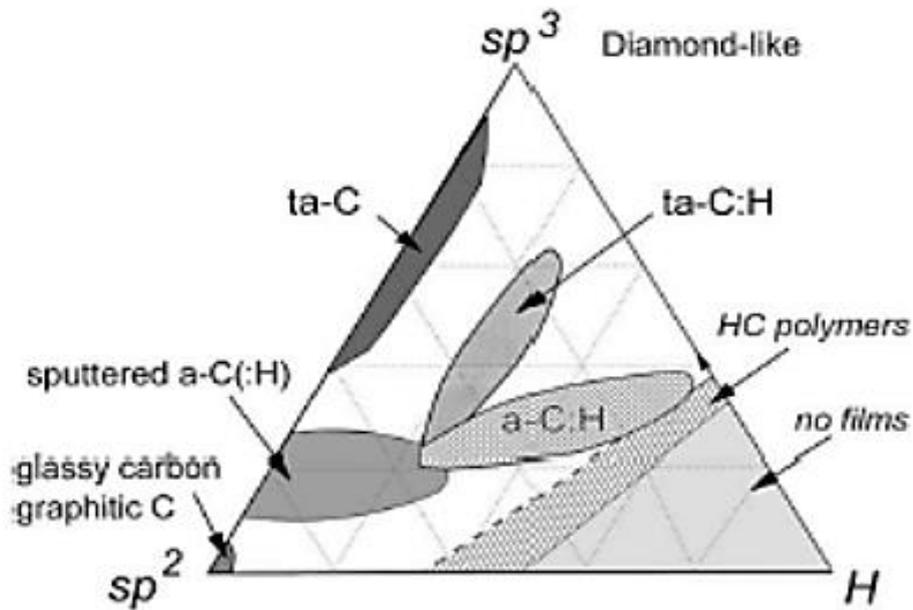


Fig I.8 : Diagramme de Robertson [21].

La figure ci-dessus représente « diagramme de Robertson » de phase ternaire. Il donne le type du composé carboné en fonction du type de liaison et du taux d'hydrogène dans les couches. Les deux composés purs non hydrogénés sont le diamant, où tous les atomes sont liés entre eux par des liaisons sp³, et le graphite, constitué d'atomes liés entre eux par des liaisons sp². Entre ceux-ci et les deux hydrocarbonés (CH₂)_n et (CH)_n définissant les limites des matériaux solides possibles, de nombreuses phases existent, présentant des caractéristiques très variées. Parmi elles, on distingue le carbone amorphe (a-C), le carbone amorphe hydrogéné (a-C-H), le carbone amorphe tétraédrique (ta-C) et le carbone amorphe tétraédrique hydrogéné (ta-C :H) [20-24].

I.2.3.1. Les carbones amorphes (a-C)

Ces composés ne présentent pas d'atomes d'hydrogène et sont constitués d'un mélange d'atomes de carbone en hybridation sp³ et sp². Selon le procédé de synthèse, ils peuvent présenter des proportions d'atomes en hybridation sp² et sp³ variables. Ces matériaux seraient composés d'agrégats d'atomes en hybridation sp², ces phases étant formées d'anneaux benzéniques terminés par des atomes en hybridation sp³. Leur gap optique se situe aux environs de 0,5 eV [22.24.25.26].

I.2.3.2. Carbone amorphe hydrogéné (a – C : H)

Cette famille regroupe des matériaux allant des « polymer - like -carbon » au « diamond -like -carbon » (DLC). Les premiers sont des matériaux très hydrogénés (jusqu'à

40%), composés d'un mélange d'atomes de carbone en hybridation sp^2 et sp^3 et ils ont une teneur c-c sp^3 assez faible. Les liaisons résultantes de l'hybridation sp^3 sont saturées par de l'hydrogène. Ils sont instables, de faible dureté et leur gap optique varie de 1,5 à 2,7 eV. Selon leur hybridation et la quantité d'hydrogène qu'ils contiennent, ils peuvent avoir des propriétés très différentes [20-26]. Le tableau suivant montre les différents types d'énergie de liaison a-C : H

Tableau I.1. Energies de liaisons des couches a-C : H [26].

Hybridation du Carbone	Energie de liaison (eV)	Longueur de liaison C-C (Å)	Energie de liaison C-H (eV)
Sp3	3.78	1.54	4.34
Sp2	6.53	1.33	4.6
Sp1	8.6	1.20	5.63

I.2.3.3. Carbone amorphe tétraédrique (ta-C) et tétraédrique hydrogéné (ta-C: H)

Les DLC qui ont une teneur élevée de sp^3 sont appelés carbone amorphe tétraédrique (ta-C) et son analogue hydrogéné ta-C:H. Un autre paramètre important est le degré de regroupement de la phase sp^2 , qui doit être ajouté en tant que quatrième dimension dans le diagramme de phase ternaire. Les carbones amorphes avec le même contenu sp^3 et H ont des propriétés optiques, électroniques et mécaniques différentes selon le regroupement de la phase de sp^2 . [26,27]

Les principales propriétés du carbone amorphe sous ses différents états sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Comparaison des principales propriétés du carbone amorphe par rapport aux matériaux de références, diamant, graphite, C60 et polyéthylène [27].

	Sp ³ (%)	H (%)	Densité (g.cm ⁻³)	Bande interdite (eV)	Dureté(Gpa)
Diamant	100	0	3,515	5,5	100
Graphite	0	0	2,267	0	
C ₆₀	0	0		1,6	
« Glassy C »	0	0	1,3-1,55	0,01	3
C évaporé	0	0	1,9	0,4-0,7	3
C « pulvérisé »	5	0	2,2	0,5	
Ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
a-C :H « dur »	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
a-C :H « doux »	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10
Ta-C :H	70	30	2,4	2-2,5	50
Polyéthylène	100	67	0,92	6	0,01

I.2.3.4. L'intérêt du carbone amorphe

Le carbone amorphe possède de nombreuses propriétés physiques dignes de considération : forte dureté, stabilité chimique, transparence dans une large gamme spectrale, due à une bande interdite comprise entre 1 et 4 eV (ajustable avec les conditions de dépôt). Mais aussi des propriétés optoélectroniques et isolantes, ces propriétés optiques sont fortement liées à la structure électronique. Ce matériau se grave facilement avec des plasmas oxygénés, rendant facile son intégration avec des procédés microélectroniques. De ce fait, le carbone amorphe est considéré comme l'un des matériaux le plus en vogue et prometteur pour plusieurs applications dans différents domaines.

I.2.3.5. Carbone non hydrogéné ; une description structurale ordre et désordre

Le carbone amorphe désordonné de type non hydrogéné constitue une famille de composés qui ne possèdent pas d'ordre à longue distance (au contraire de composés ordonnés), mais ils peuvent présenter un ordre structural partiel local. Ces composés étant formés hors des conditions d'équilibre thermodynamique (notant que la forme du graphite est la seule forme thermodynamiquement stable dans les conditions ambiantes), leur composition et leur structure sont largement dépendantes des conditions de formation. De ce fait, ils constituent une famille extrêmement vaste.

La distinction entre composés ordonnés et désordonnés est sous-tendue par un degré de désordre, pour expliquer et qualifier cette distinction « ordre/désordre », on considère des chemins ou des trajectoires d'amorphisation (FigI.9) ou de graphitisation on parle de l'évolution structurale du graphite dans un processus de transformation bien défini.

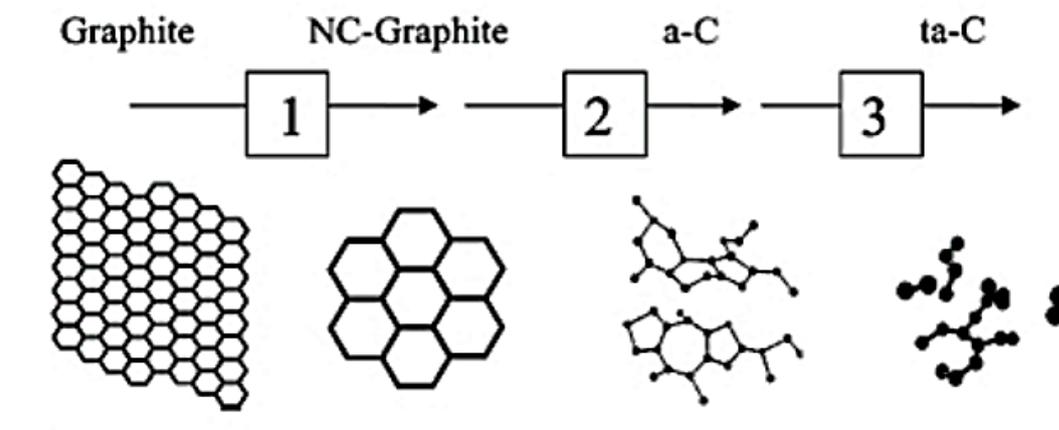


Fig.I.9 : Schéma présentative de trajectoire d'amorphisation [19].

Illustrant ces différents stades de désordre : en premier lieu la transformation du graphite ordonné (ne contenant que les liaisons sp^2) en graphite nanocristallin (composé

de plans de graphène nano métrique) ce qui résulte en une diminution des liaisons sp^2 . Puis le passage au graphite amorphe (a-C) obtenus par distorsion des angles et longueurs de liaison (cycles aromatiques) dans un graphite-nc. Enfin, les composés de type ta-C, riches en carbones sp^3 , sont obtenus par ouverture des cycles. [28-30].

I. 3. Structure électronique de bande et propriétés optiques du graphite

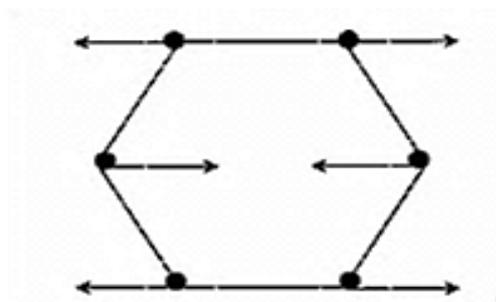
Le graphite est un système cristallin massif formé par l'empilement de feuillets à structure poly-aromatique de type (ABAB), conduisant à un cristal hexagonal de groupe d'espace P_{63}/mmc . La présence des liaisons σ et π (liantes et anti-liantes) correspondant aux couches sp^3 et sp^2 , respectivement, résulte des liaisons σ et σ^* espacées par un gap de l'ordre de 6eV. Alors que les liaisons π et π^* des sites sp^2 , localisées entre les états σ et σ forment les limites du gap optique.

Les propriétés de symétrie des modes normaux optiques de la maille élémentaire (4 atomes, symétrie D_{6h}), au centre Γ de la zone de Brillouin, sont décrits par :

$$\Gamma = A_{2u} + 2B_{2g} + E_{1u} + 2E_{2g}$$

Les modes de symétrie E_{2g} sont actifs en Raman et ils correspondent aux deux vibrations « dans le plan ». Le premier correspond à des vibrations de cisaillement entre plan rigide, à une position d'ondes 42cm^{-1} (est souvent masquée par la diffusion Rayleigh), l'autre bande à 1581cm^{-1} , correspondant à un mode de respiration du cycle dans la couche (mouvement relatifs des atomes d'un même plan), cette bande est, en général, la seule bande détectée en Raman.

Par contre ; les modes B_{2g} sont optiquement inactifs (le premier a été observé aux neutrons à 127cm^{-1} , le deuxième est attendu à $867-870\text{cm}^{-1}$), tandis que les modes A_{2u} et E_{1u} ne sont actifs qu'en infrarouge ($867-868$ et 1580cm^{-1} , respectivement) [21,30,39,44].



Mode de symétrie E_{2g}

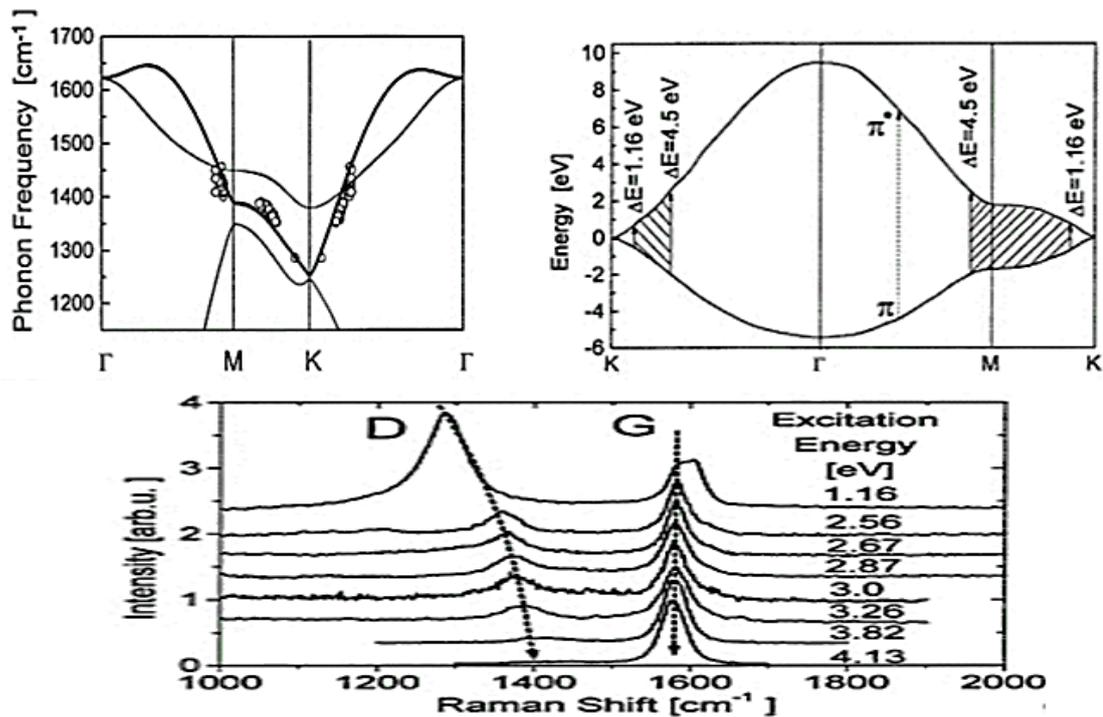
Fig.I.10 : Mode de symétrie E_{2g} [21].

La spectrométrie Raman du graphite qui est reconnaissable par la signature à 1581cm^{-1} . Un cristal de graphite peut présenter des défauts. Cependant, l'introduction du

désordre de structure de graphite conduit à une évolution notable de son spectre Raman. En fait, Des nouvelles bandes sont détectées, dont les plus significatives sont les bandes dites D (vers 1350 cm^{-1}) et D' (vers 1620 cm^{-1}). Ces signatures, découvertes dès le début des années 70, ont été l'objet d'études considérables. Leur interprétation est difficile, et il n'est pas certain que les mécanismes physiques de leur activation soient totalement élucidés (voir la figure I.11).

La bande D a été initialement interprétée par un mode de symétrie A_{1g} qui devient actif en spectrométrie Raman sous l'effet de la taille limitée des cristallites. Puis, il été largement étudié, en développant des modèles de densité d'états vibrationnels pour des cristallites graphitiques de petites dimensions. Il a été conclu que les principaux contributeurs à la bande D sont les phonons situés entre les points K et M de la zone de Brillouin (du fait de maxima dans la densité d'états) [19, 22, 31,32 ,39 ,40-42].

Il a été montré à la fin des années 90, que le caractère dispersif de la bande D (sa position et son intensité) dépend de l'énergie des photons excitateurs [19, 22, 31,32 ,39 ,40-42]. Le caractère résonnant est le résultat d'une règle de quasi-sélection $\vec{k} = \vec{q}$ (la condition $k=0$ valable dans le cas d'un cristal parfait), ou \vec{k} est le vecteur d'onde électronique et \vec{q} le vecteur d'onde du phonon. Les phonons responsables de la bande D correspondent ainsi à une bande optique qui présente un minimum d'énergie au point K de la zone de Brillouin [22.19.31.32.39.40.41.42].



FigI.11 : caractère dispersif de la bande D et G [19, 31].

I.2.1. La relation entre l'énergie de gap et caractéristique de liaison π

Le carbone peut contenir les différents états d'hybridation sp^1 , sp^2 , et sp^3 , menant à la formation de liaison σ ou π . Cependant ; les propriétés optiques de ce dernier varient fortement avec sa structure électronique [19.43].

En effet, le carbone amorphe qui présente une structure graphitique partiellement cristallisée, est constitué d'amas graphitiques sp^2 plongés dans les zones désordonnées sp^3 , de cela, le degré de cristallisation ou d'amorphisation est défini à partir de la taille de ces amas. La bande interdite due aux liaisons π et π^* dépend alors de la taille de ces amas sp^2 . D'après Ferrari et al, la bande interdite des amas aromatiques dépend largement de la taille de cette dernière, elle diminue avec sa taille, jusqu'à zéro pour le graphite pur [19.43], elle est donnée par la relation suivant :

$$E_g = \frac{2\gamma}{M^{1/2}} \quad (\text{Eq.I.1})$$

I.3.2. Structure de bande de graphite et leur caractéristique au signal Raman

Le spectre Raman du graphite peut être déconvolué en cinq bandes G, D1, D2, D3 et D4.

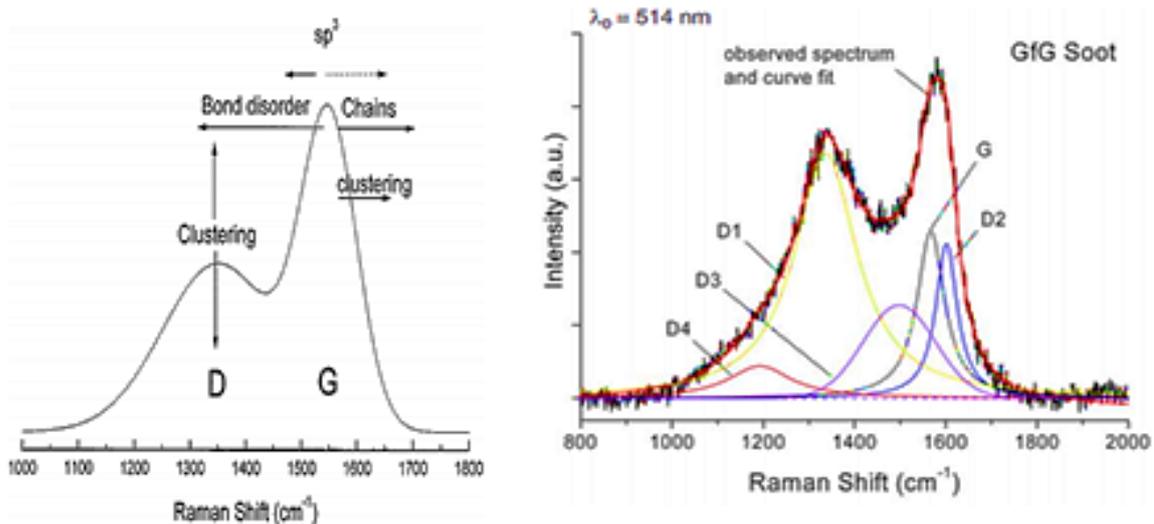


Fig.I.12 : Différentes bandes résultant par Raman [19,42].

La bande G correspond à la vibration E_{2g} du graphite, alors les bandes « D1, D2, D3 et D4 » correspondent à des vibrations associées à des défauts dans les mailles du graphite, Ces nouvelles structures correspondent à des défauts dans la structure du graphite. Ces bandes sont associées à des cycles aromatiques incomplets ou à des cycles contenant des défauts de structure de carbones non liés, qui peuvent alors attacher des atomes d'hydrogène et saturer l'atome de carbone. Ceci donne naissance à des nouvelles vibrations ν_1 et ν_3 [20 ,42 ,45 ,46].

Le tableau suivant présente les bandes associées aux défauts de structure Raman dans le spectre du graphite.

Tableau I.3: bandes associées aux défauts de structure dans le spectre de graphite [42].

S: fort (solide) m : moyenne f : faible

Bandes	Raman translation ($\lambda=514$)			Mode de vibration
	graphite ordonnée	Graphite désordonnée	La suie	
G	1580, s	1580, s	1580, s	Un treillis de graphite idéal (E2g symétrie). Sp ² -carbone Aromatique et aliphatique.
D1	-	1350, s	1350, s	Un treillis de graphite désordonné (la couche de l'extrémité de graphène, A1g symétrie).
D2	-	1620, f	1620, s	Un treillis de graphite désordonné (la surface des couches de graphène, E2g symétrie) C=O.
D3	-	-	1500, m	Carbone amorphe
D4	-	-	1200, f	Un treillis de graphite désordonné (A1g symétrie) Sp ² & Sp ³ -carbon (C=C & C-C), C-O

I.3.3. Interprétation du Spectre Raman du graphite

Pour une interprétation du spectre Raman Ferrari et Robertson proposés un modèle à trois étapes, dépend fondamentalement de:

- Le degré d'agrégation de la phase sp².
- la longueur de liaisons et la distorsion des angles issue de désordre.
- la présence des rangés sp² ou de chaines.
- le rapport sp²/sp³.

En effet, les trois étapes sont classées comme suite :

- de graphite à graphite nanocristallin (nc-G).

- de graphite nanocristallin à (a-c).
- et de (a-c) à (ta-c) [20-24,44-46].

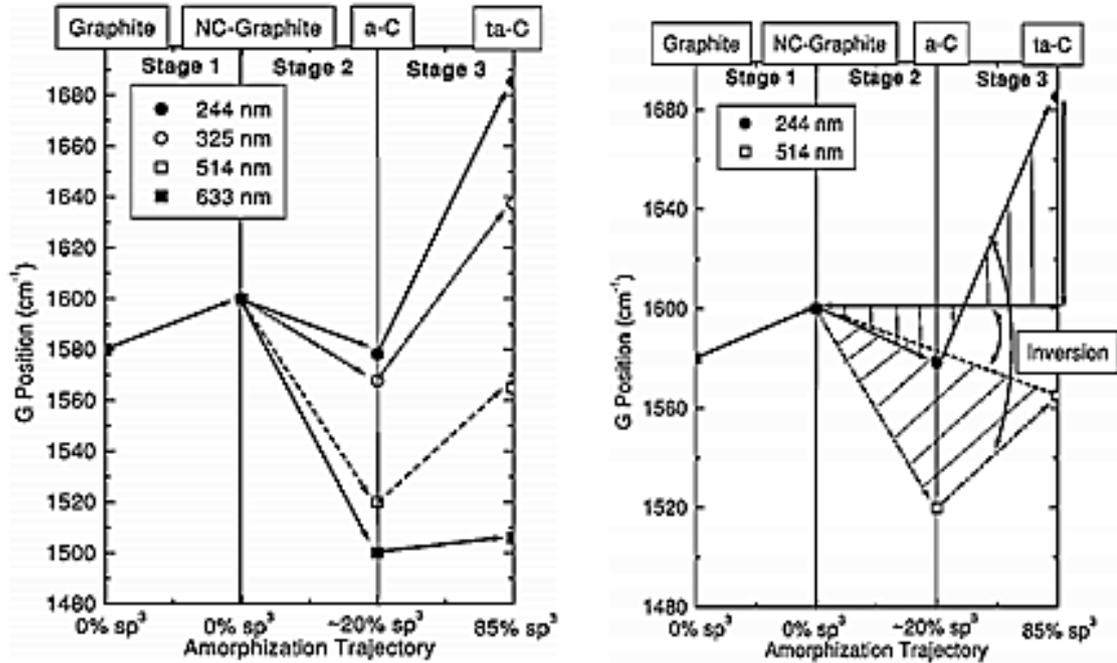


Figure I.13 : Variation de la position de la bande G et ID/IG durant les trois étapes d’amorphisation [24].

La première étape dans cette amorphisation correspond à :

- (a) l’augmentation du pic G de 1580 à 1600 cm⁻¹ (l’augmentation de la taille de graphite pur)
- (b) l’apparition de la bande D et l’augmentation de son intensité.

à cause l’augmentation de nombre des cristallites de petites tailles qui est traduit par l’expression de Tuinsstra et Koenig:

$$I(D)/I(G) = C(\lambda)/L_a \tag{Eq.I.2}$$

Ou :

C(λ) : une constante donnée pour (λ : 514 nm)= 44 Å°

La : la taille de cristallite.

I(D) et I(G) : intensité des pics D et G respectivement.

La deuxième étape correspond à l’introduction du désordre dans le plan graphitique, par la suite le graphite nanocristalline est totalement désordonné pour donner a-c. ce qui implique :

- (a) la diminution du pic G de 1600 cm⁻¹ à 1510 cm⁻¹
- (b) la diminution du rapport d’intensité (la décomposition de Tk) vers 0
- (c) la dispersion de pic G avec l’évolution de l’énergie d’excitation [20-24,44-46].

Durant cette étape la structure globale restera toujours dominée par sp^2 .

A partir de la relation précédente qui explique la probabilité de rangé aromatique. Ils ont montré qu'il existe une autre relation liée entre la longueur de gap et le rapport d'intensité « $I(D)/I(G)$ », cette expression donnée par :

$$I(D)/I(G) = C(\lambda)/Eg^2 \quad (\text{Eq.I.3})$$

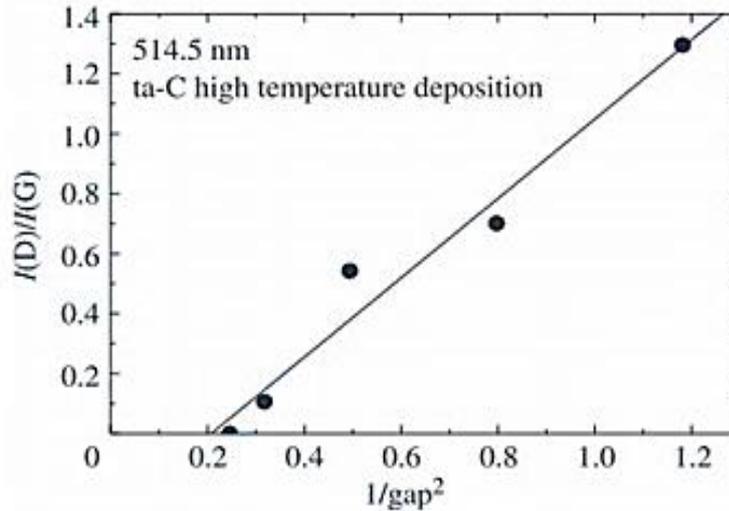


Fig.I.14 : Variation de $I(D)/I(G)$ en fonction de $1/(\text{gap optique})^2$ [27].

Durant la troisième étape de l'amorphisation, toutes les liaisons de type sp^2 se transforment en liaison sp^3 (de 10% à 100%) ce qui se traduit par :

- déplacement de la position de bande G (de 1510 à 1570) cm^{-1} .
- transformation des chaînes aromatiques en des chaînes aliphatiques.
- absence de rangés aromatiques, donc le rapport $I(D)/I(G)$ devint nul [20-24,44-46].

I.4. Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de carbone

Plusieurs méthodes ont été élaborées pour synthétiser les nanoparticules de carbone. On peut les diviser en deux catégories : méthodes chimiques et méthodes physiques, selon l'usage de la nature et la source de carbone [13,47,48,49].

I.4.1. synthèse à haute température (ou physique)

Les méthodes physiques sont réalisées à haute température ($T > 3000$ °C) en présence ou non de catalyseurs métalliques, par exemple la méthode de l'arc électrique et la méthode d'ablation laser qui sont basées sur la sublimation du carbone solide dans le plasma sous atmosphère inerte [13,47,48,49].

I.4.1.1. Méthode de l'arc électrique

La méthode de synthèse par un arc électrique est un procédé simple et peu coûteux, utilisé dès le début des années 60 pour produire des fibres de carbone, mais aussi pour la synthèse des nanotubes de carbone, et par la suite, a été repris pour la synthèse des fullerènes.

Le principe de cette méthode de synthèse consiste à établir une décharge électrique entre deux électrodes qui sont deux barreaux de graphite dans une enceinte remplie d'un gaz inerte (hélium ou argon). L'anode est constituée d'un barreau de graphite mobile en translation, par contre, la cathode est constituée d'un barreau de graphite fixe refroidis généralement à l'eau. La décharge électrique augmente la température inter-électrode jusqu'à une valeur maximale d'environ 6000 °C qui entraîne la condensation et la sublimation progressive de l'anode dans la zone la plus froide (inter-électrode). Le produit issu, grâce au gradient thermique existant dans l'enceinte, se condense et se dépose dans différentes parties du réacteur [47].

I.4.1.2. Technique d'ablation par un laser pulsé

Cette technique a été utilisée pour la première fois en 1995, elle permet d'obtenir des nanoparticules, plus exactement les nanotubes de carbone, en grande quantité. Mais son utilisation est limitée en raison de son coût élevé.

Le principe de cette méthode consiste à vaporiser le carbone à l'aide d'une source laser pulsée (ND/ YAG ou CO₂). Le faisceau laser est focalisé sur la cible et balaie sa surface afin de produire une ablation homogène, à une température de 4000K [48]. La cible de graphite (graphite –métal préalablement introduite dans un tube en quartz) est placée dans un four chauffé à haute température (1200 °C) sous atmosphère inerte (hélium ou argon). Sous l'effet du faisceau laser, la surface de la cible est sublimée et l'espèce carbonée produite est entraînée par le flux de gaz inerte. Les nanotubes formés se déposent alors sur un collecteur en cuivre refroidi.

Le traitement par ablation laser d'une cible en graphite pur donne lieu à des nanotubes multi feuillets, et lorsque en ajoute une faible quantité de métaux à la cible (Co, Ni...), on produit des nanotubes mono feuillets. Le rendement et la qualité des échantillons dans cette méthode sont meilleurs que celles issues la méthode de l'arc électrique [48-50]

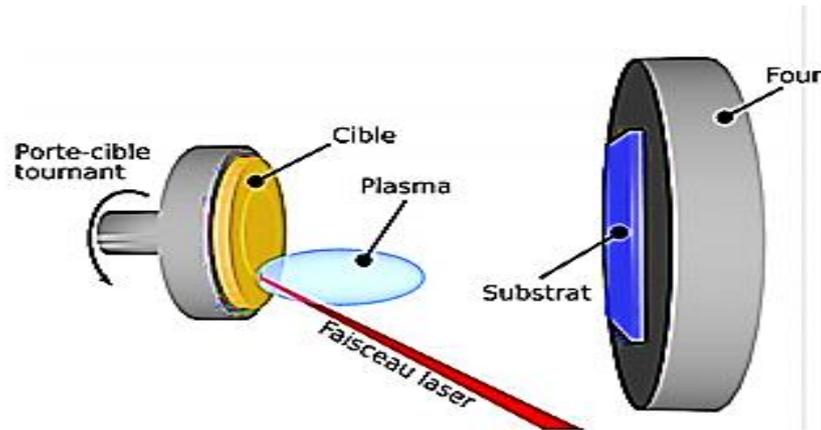


Figure I.15 : Technique d'ablation par un laser pulsé [50].

I.4.1.2. Technique PMCS

Les méthodes de disposition des particules solides, passent souvent par les techniques d'expansion à travers un orifice (nozzle) après lequel, il y a la formation d'un faisceau de particules qu'on dépose sur une surface.

Le principe du fonctionnement de la méthode source d'agrégats pulsée à micro plasma (PMCS : Pulsed Microplasma Cluster Source) est une ablation par décharge pulsée. Le plasma créé est confiné dans une petite région située dans la chambre de condensation. Les espèces vaporisées sont alors quenchées (c-à-d retour à l'état initial) par une injection de gaz inerte et se condensent ainsi pour former les agrégats [51,52]

I.4.2. Synthèse à moyenne température

Les méthodes chimiques, qui sont réalisées à moyenne température (500 à 1200) °C, comme la CVD (Décomposition Catalytique en phase Vapeur) qui sont basées sur la décomposition catalytique d'un précurseur carboné gazeux sur des nanoparticules métalliques.

I.4.2.1. Décomposition catalytique en phase vapeur, ou CVD

Le principe de la synthèse par cette méthode de décomposition catalytique en phase vapeur (CVD) est basé sur la décomposition d'un gaz carboné par des nanoparticules de catalyseur métallique (Fe, Ni, Co...) dans un four à une température moyenne (entre 500 °C et 1200 °C suivant la nature du gaz). La condensation du carbone libéré par la décomposition de gaz (qui peut être un monoxyde de carbone, hydrocarbure ou alcool) suscite une croissance de la structure tubulaire graphitique. L'obtention des nanoparticules ce fait par la réduction d'un composé organométallique supporté sur un matériau céramique (alumine, silice) ou pulvérisé dans une chambre réactionnelle (pulvérisation cathodique) [47,53].

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] : G. Chuto, P. Chaumet-Riffaud, (2010), « les nanoparticules », Société française de médecine nucléaire et imagerie moléculaire (SFMN), Médecine Nucléaire 34 370–376, Revue générale, France.
- [2] : J. Boczkowski, S. Lanone, (2010), « Nanoparticules : une prévention est-elle possible ? », Revue française d'allergologie 50 (2010) 214–216, France.
- [3] : S. Lanone^a, J. Boczkowski, (2010), « Les sources de nanoparticules », Revue française d'allergologie 50 (2010) 211–213, France.
- [4] : Florin Prosie, François-Xavier Lesage, Frédéric Deschamps, (2008), « Nanoparticules : structures, utilisations et effets sur la santé », Environnement et santé, France.
- [5] : Guillaume Albert, (année) « Transport mésoscopique dans des nanostructures hybrides supraconducteur-graphène », thèse de doctorat, université de Grenoble.
- [6] : Jacques Le COARER, (2003), « chimie Le minimum à savoir », Autoformation Nouvelle édition, Paris (France).
- [9] : Maria CALAF, (2008), « Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en Plasma Micro-onde Multipolaire excité à la Résonance Cyclotronique Electronique Répartie. Etude des nanocomposites carbone-carbone et leurs applications », thèse de doctorat, université de Toulouse.
- [10] : E. GARRIDO, (2010), « fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques », thèse de doctorat, Université de Bordeaux.
- [11]: P.V.Huong, (1993), «Diamond and diamond films studied by Raman spectroscopy», J. Molec, struct, 292 pp, 81-88,
- [12] :D. VOIRY (2010) « sublimation et fonctionnalisation coval de nanotube de carbone et autre formes de carbone nanostructurés », thèse de doctorat, université Lyon.
- [13] : Mourad BERD, (2013), « synthèse de comportement et caractérisation des nanostructures carbonées (Grenoble) », thèse de doctorat, université Tizi Ouzou Algérie.
- [14] : Fabien Vialla. (2014), « Interaction entre les nanotubes de carbone et leur environnement physico-chimique : vers un contrôle des propriétés optiques », Université Pierre et Marie Curie -Paris VI, French.
- [15] : Maryline MORENO, (2006), « synthèse en phase gazeuse des nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre », thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.

- [18] : Simon Jeannot, (2006), « Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche "back-end" », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [19] : Eric Quirico, (2001), « Spectrométrie Raman de matériaux carbonés Désordonnés d'intérêt astrophysique. Matière organique et processus astéroïdaux », thèse d'HDR.
- [20]: A. C. Ferrari and J. Robertson «Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon», *phys rev B*, volume 64, 075414.
- [21] : A. C. Ferrari and J. Robertson, (2000), «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon), *phys rev B* 15, volume 61 number 20.
- [22]: A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertson Ferrari, (2003). «Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides», *physical review B*67, 155306.
- [23] : Victor Le Nader, (2010), « approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée résonance des plasmons de surface et effet de pointe », thèse de doctorat, université de Nantes.
- [24]: C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, (2005). «Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons», *physical review B*72, 085401,
- [25] : Nesrine HELLALA, (2006). « Synthèse et Caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro -ondes », thèse de doctorat institut national polytechnique, Lorraine.
- [26] : Amine ERRADI. (2011), « étude de l'interaction de l'hydrogène avec les couches minces de carbone amorphe hydrogène (a-C:H) », Thèse de doctorat. Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [27]: A.C. Ferrari, and, J. Robertson, (2004) *Phil. trans. Soc. Lond. A* 362, 2477-251
- [28]: Paul K. Chu, Liuhe Li, (2006), « Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films», *Materials Chemistry and Physics* 96 253–277.
- [30]: S.Reich, Ch.Thomsen, (2004). «Raman spectroscopy of graphite», Department of Engineering, University of Cambridge UK,
- [31]: Istvan Pocsik, Martin Hundhausen, Margit Koos, Lothar Ley, (1998), «Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite», *Journal of Non-Crystalline Solids*, Research Institute for Solid State Physics, 227–230 1083–1086.
- [32]: M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio and R. Saito, (2007), «Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy». *Physical Chemistry*,

- [33]: J. Roberston, (2002), (Diamond-like amorphous carbon», Materials Science and Engineering: rapports, 37 4-7,129-281.
- [34]: H. Wetzel and H. Gerischer, (1980), «Surface enhanced raman scattering from pyridine and halide ions adsorbed on silver and gold sol particles», Chemical Physics Letters, vol. 76, pp. 460-464.
- [35].R.J.Nemanich, (1979), «S.A.Solin.First-and Second-ordre Raman scattering from finite-size crystals of graphite». Phys.rev pp 392-401.
- [36]:F.Tuinstra, J.L.Koenig. (1979), «characterization of graphite fibre surfaces with Raman spectroscopy». Comp. Mater pp 492-499.
- [37]: T. Rapael, H.J.Gonzalez, C.I.Hernandez. (1978), «observation of splitting of the E_{2g} mode and two-phonon spectrum in graphite», Solide state comm, pp 507-510,
- [38]: P.C. Eklund, J. M. Holden et R. A. Jishi. « Vibrational mode of carbon nanotube spectroscopy and theory». Carbon , pp 959-972, (1995).
- [39]: T. R. Anthony, (1990), « Metastable synthesis of diamond », Vacuum, vol 41, 1356
- [40]: Ahuja R, Auluck S, Wills JM, Alouani M, Johansson B, Eriksson O. (1997), «Optical properties of graphite from firstprinciples calculations». Phys Rev B. ;55(8) :49995005.
- [41]: Djuriscic AB, Li EH. (1999), «Optical properties of graphite». J Appl Phys.;85(10) :740410.
- [42] : R.brunetto, T.Pinob, N. Dartoisa, T. Cao b, L. Hendecourt, G. Strazzulla, Ph. Brechigna, (2008), « comparison of the Raman spectra of ion irradiated soot and collected extraterrestrial carbon,osservatorio Astrofisico di Catania. Via S Sofia 78, I-95123 Catania, Italy.
- [43]: J.Robertson, (1990), «cluster model in amorphous carbonmaterial», Science Frum, Vol, 52, pp, 125-32
- [44]: F.Tuinstr and j.Koenig, (1970), journal of chemical physics 53,1126.
- [45]: K. Sato, R. Saito, Y. Oyama, J. Jiang, L.G. Cancado, M.A. Pimenta, A. Jorio , Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, (2006), «D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size», Chemical Physics Letters 427 117–121.
- [46]: L. G. Cançado, A. Jorio, and M. A Pimenta, (2007), «Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size», physical review B76, 064304.
- [47]: Alexandre Zahy Raslan, (2009), « Conception,fabrication et caractérisation de microactionneurs à base de nanotube de carbone». Université Joseph Fourier.

- [48]: S. Arepalli et C.Scott : (1999), chem-phys, lett, 302, 139-145.
- [49]: A. Puzos, D.Geohegan, X. Fan et S. Pennycook, (2000), Appl.Phys. A, 70, 153-160.
40.
- [50]: A .Thess, R.Lee,P. Nikolaev, H.Dai, P.Petit, J.Robert, C.Xu, Y. Lee, S.Kim, A.Rinzler, D.Colbert, G.Scuseseria, D.Tom anek, J.Fischer et R.Smalley, (1996).Science, 273,483-487.
40.
- [51]: E.Barborini, P. Pieri, A. Li Bassi, A, Ferrari, C,E.Bottani and P.Milani.(1999),
« Synthesis of carbon films with controlled nanostructure by separation of neutral clusters in supersonic beams », Chem-phys, lett, 300, 633-638.
- [52]: J. Bansmann, S.H.Baker, C.Binns, J.A.Blackman, (2005), «Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters», Surf.Sci.Rep.56, 189-275.
- [53] : Roland Lefèvre. (2005), « Propriétés électromécaniques des nanotubes de carbone multiparois », université Oasay, Paris XI.

CHAPITRE II :
GENERALITES SUR LES
SUIES

Ce chapitre introductif posera les bases théoriques de la combustion qui définit le cadre de notre étude sur les nanoparticules et les suies.

Ce deuxième chapitre, est constitué de trois parties, la première est dédiée à la description détaillée des suies (définition, composition, création et formation). Une seconde partie présentera plus en détail l'oxydation des HAP et des particules de suie et la transmutation de carbone ou d'hydrocarboné en produits de combustion. La troisième partie consiste à identifier la diffusion de la lumière par les particules des suies, à savoir les interactions onde-particules et surtout les différentes théories et les hypothèses qui repose pour les particules de suie.

II.1. Introduction

La combustion des hydrocarbures est un phénomène physico-chimique complexe mettant en jeu une réaction entre un combustible et un comburant en présence d'une certaine quantité d'énergie, appelée l'énergie d'activation formant des produits de combustion composés principalement de dioxyde de carbone et d'eau. Ce principe est souvent représenté par le triangle de feu (figure II.1).

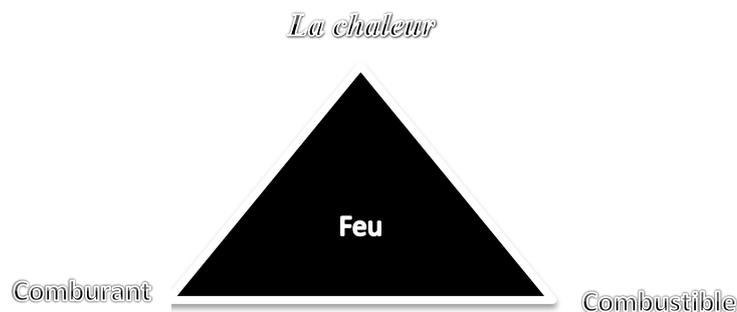


Figure II.1 : Triangle de feu

Cette réaction est très exothermique, elle s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur, et dans la plupart des cas, d'une émission de lumière dans le domaine du visible. La réaction de combustion peut s'écrire sous cette forme :

Combustible + comburant = produit de combustion (H₂O, CO₂....) +chaleur

- **Comburant** : est un corps qui provoque la combustion du combustible. Généralement, il est constitué de l'oxygène qui se trouve dans l'air ambiant (21% de l'oxygène et 79% d'azote). Cependant, il existe d'autre comburant à savoir les halogènes, le soufre, phosphate...etc.

- **Combustible** : est toute substance susceptible de brûler (totalement ou partiellement).
- **L'énergie d'activation** : est l'énergie nécessaire pour que la réaction entre un comburant et un combustible se déroule.

Il y a deux types de réaction de combustion

- **Réaction de combustion oxydant complète** : elle se déroule en présence d'excès de comburant pour conduire à la formation de CO_2 , H_2O et SO_2 .
- **Réaction de combustion oxydant incomplète** : elle se déroule avec la présence de faible quantité de comburant (richesse), c'est-à-dire, lorsque les produits de combustion ne sont pas tous saturés en oxygène, cette réaction conduit à la formation de CO , CO_2 , H_2O et SO_2 [1-3].

II.2. Généralités sur les suies de carbone

II.2.1. Description des particules de suie

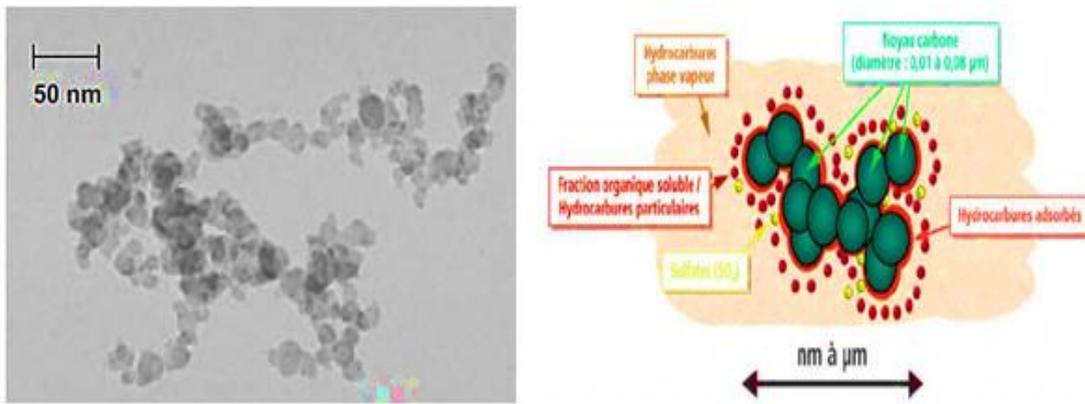
Nous pouvons définir la suie comme un ensemble de composés résultant de la combustion incomplète de combustible qui peut être fossile (essence, kérosène ...) ou biomasse (bois,...). Elle a une efficacité d'absorption et de diffusion de la lumière très élevée [1.2.3]. Par contre, la particule élémentaire de suie est une sphère de petit diamètre (quelques nanomètres). Chaque élément de base, appelé sphérule, est constitué d'une quantité importante de cristallites. L'assemblage de ces particules primaires conduit à une structure tridimensionnelle nommée agrégat de suie. Il peut se présenter sous différentes morphologies allant d'un bloc compact à une chaîne allongée (voir figure II.2) [1, 4].

Enfin, un échantillon de suie, comprend la suie et la matrice (autres composés comme les oxydes métalliques...) que nous recueillons lors des prélèvements [1].

II.2.2. Composition des suies

Ces particules de suie contiennent principalement du carbone (de 75% à 90%) et d'autres éléments à savoir l'hydrogène (10% à 25%), l'oxygène (environ 1%) et quelque trace d'autres éléments dont l'azote [5-7].

La suie contient souvent une fraction organique soluble incluant les hydrocarbures imbrulés à savoir des dérivés oxygénés (aldéhyde, ester, cétone, éther, acide carboxylique, lactone) et les HAPs accompagnés de leurs dérivés nitrés, oxygénés, etc. Des dérivés minéraux (SO_2 , sulfates...) et métalliques sont également présents [8-10].

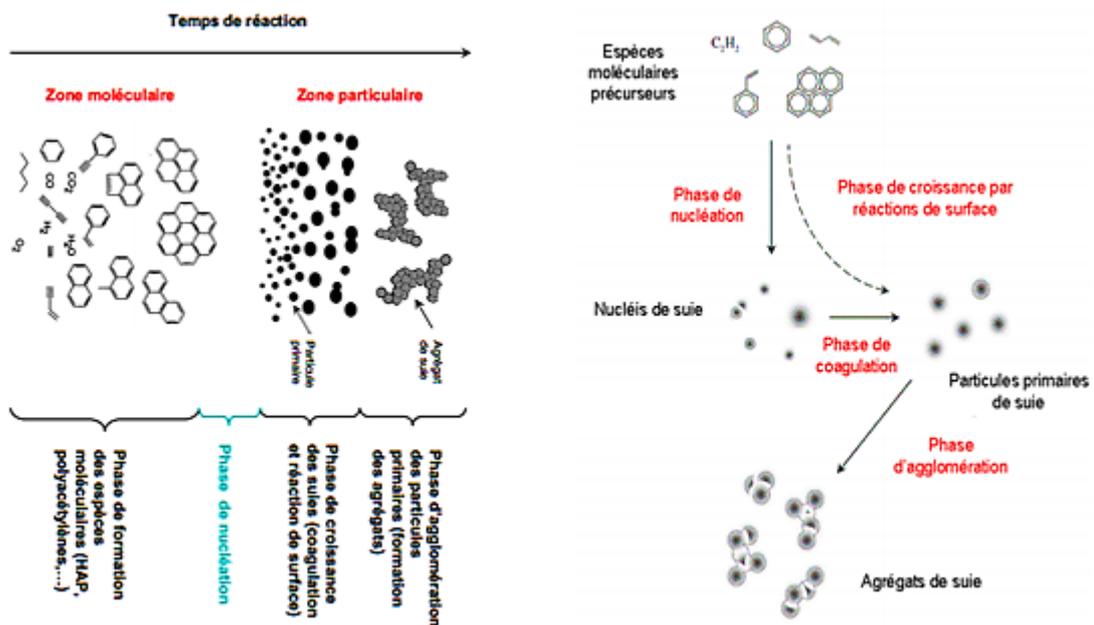


FigII.2 : Structure élémentaire d'une particule de suie automobile [7 ,11].

II.2.3. Création et formation des suies

Les mécanismes détaillés de la formation des suies lors d'une combustion sont encore mal connus même si le processus général est relativement bien établi. Cette formation d'après Bockhon met en jeu quatre phénomènes physico-chimiques complexes. Ces étapes sont la nucléation, la croissance de surface, la coagulation et l'agglomération. On peut aussi diviser ce processus en étapes [8,10-13].

Les étapes de mécanisme de formation de suie sont schématisées sur la FigureII.3.



FigII.3 : Représentation de mécanisme de formation de suies [12, 14].

II.2.3.1. Formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

De petites entités moléculaires (C_2 , C_3 ,...) conduisent à la formation de molécules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), plus lourdes (500-1000 u.m.a.), par des réactions d'addition et de recombinaison, comme la croissance à partir de petites molécules

telles que le benzène par addition d'acétylène. La figure II.4 nous donne quelques exemples de composés de type HAP. [12 ,14 ,15]

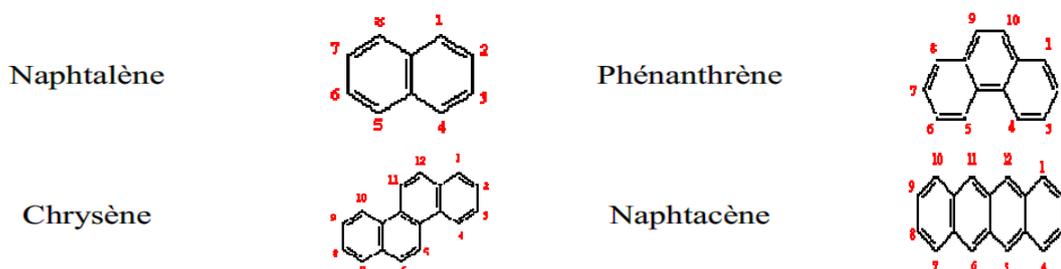


Fig II.4 : représentation de quelques composés HAP [16].

Le mécanisme de formation des HAP le plus connu est le HACA (Hydrogen Abstraction/Condensation Acetylene) : les aromatiques se formeraient par déshydrogénation avec la chaleur, qui mène à la création d'alcanes, d'alcènes et d'alcyne, jusqu'à la formation des premiers composés aromatiques. Des molécules aromatiques de plus en plus grosses se forment ensuite. Ce mécanisme HACA peut donc être étendu à la description de la croissance des HAP (voir la figure II.5) [16.17.18.19.20.27]. Les réactions de formation de HAP se fait en quatre étapes

- 1) Réaction de craquage du combustible en acétylène
- 2) Réaction de formation à partir de l'acétylène de radicaux aliphatiques à 3 et 4 carbone
- 3) Réaction d'addition d'acétylène pour la cyclation des radicaux
- 4) Réactions de polymérisation des cycles aromatiques.

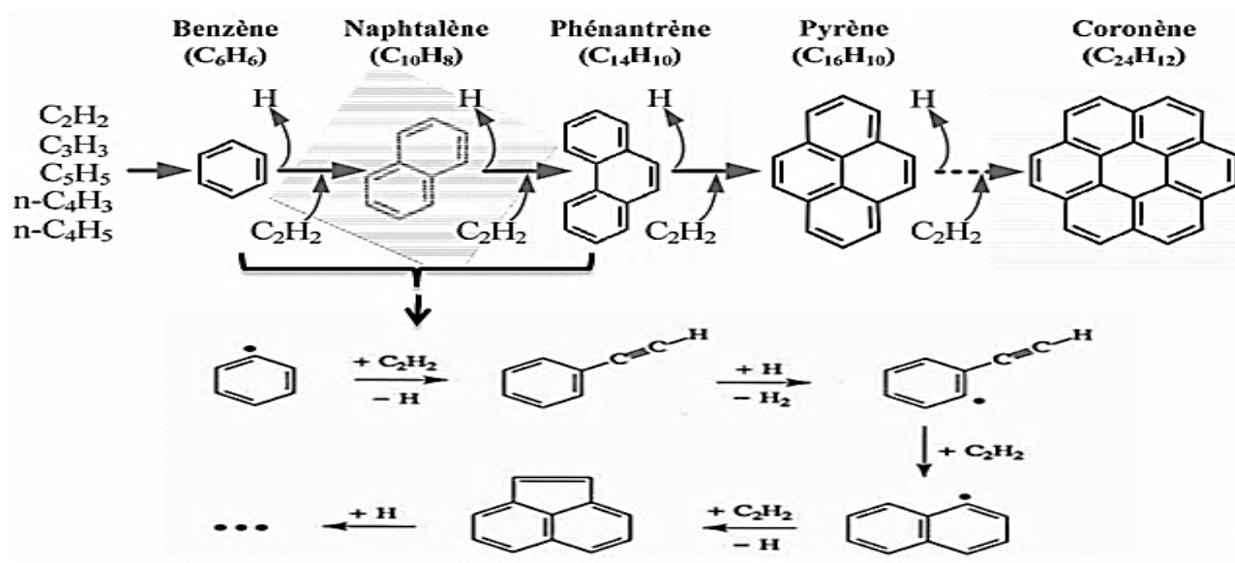


Fig II.5 : Schéma représentatif de formation et de croissance des PAHs [29].

II.2.3.2. Nucléation ou formation des particules de suie à partir des molécules de HAP

Ce processus est une conversion d'un système moléculaire à un système particulaire où les particules ont un poids moléculaire voisin de 2000 u.m.a.

La nucléation ou la formation des particules des suies à partir des HAP, se déroule dans la zone la plus réactive de la flamme.

En effet, les grosses molécules de HAP obtenus à partir des poly-acétylènes ainsi que d'autres précurseurs présents dans la flamme se regroupent et se condensent jusqu'à la sursaturation pour former les premières particules de suie, appelées nucléis (quelque nanomètres). Les nucléis représentés sont de petite taille, malgré qu'ils sont en très grands nombres [18-22 ,27].

II.2.3.3. Croissance de la surface

Elle est due à des réactions hétérogènes entre la surface des suies et les HAP en phase gazeuse. De ceci, il en résulte une croissance de la surface des nucléis. Cette réaction fait également intervenir des espèces cycliques fortement hydrogénées et très réactives, telles que l'acétylène, les poly-acétylènes et le benzène. Les nucléis vont ainsi grossir pour former des particules primaires de forme quasi sphérique, dont le diamètre est proche de 10 nm. La croissance de surface maintient le nombre de particules constant, mais augmente le diamètre des particules, et donc la fraction volumique (volume des particules par unité de volume de gaz). Cette phase est la principale source de production massique des particules de suie.

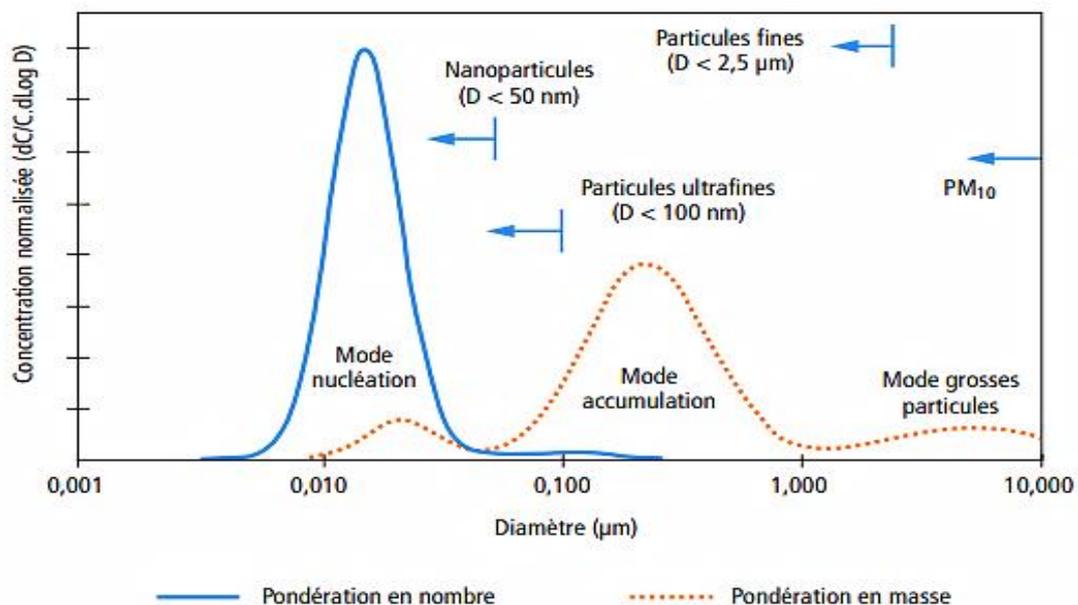


Fig II.6 : L'effet de diamètre sur la concentration [13].

II.2.3.4. Coagulation et agglomération

Dans cette étape la taille des particules résultantes diminue le nombre total de particules, ce qui permet de changer la masse totale de suie, ce qui conduit donc, à une augmentation de diamètre (à cause de l'augmentation des collisions entre particules). Ce processus est observé lorsque les suies sont jeunes. En parle de la coagulation.

Par ailleurs, les particules plus âgées et plus grosses, qui ont un volume important de carbone (lorsque les particules sont moins jeunes) se réorganisent et se collent sans fusionner (s'agglomèrent) pour former des structures ressemblant à des chaînes de sphérules, donc ils imposent la forme des agrégats (la morphologie). C'est le phénomène d'agrégation ou d'agglomération. Ces agrégats constituent la brique secondaire des suies (voir figure II.7) [18-22].

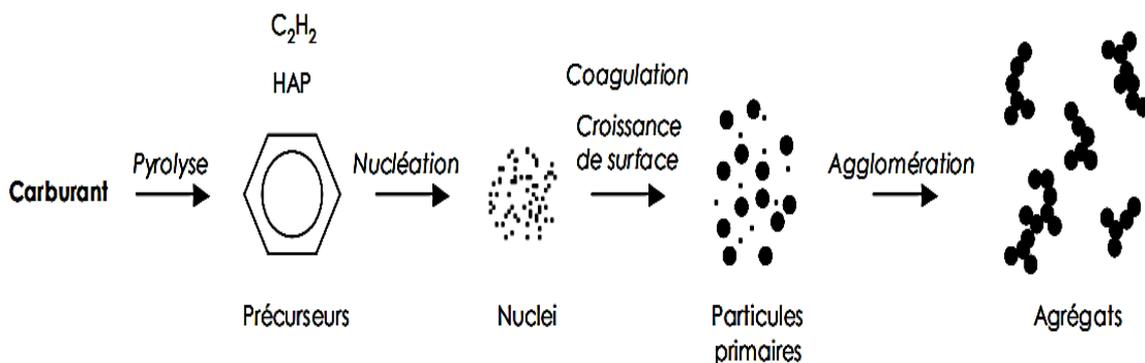


Fig II.7 : Processus de formation et d'évolution des agrégats de suie dans une flamme [20].

II.3. L'oxydation

Les particules émises peuvent avoir une morphologie très différente, dépendant de la configuration du système. Parmi les phénomènes permettant d'expliquer cette disparité, l'oxydation des particules au sein du système expérimental pourrait avoir une influence non négligeable.

De ce fait, nous revenons plus en détail sur le phénomène d'oxydation des particules de suie lors de la combustion.

II.3.1. Définition

L'oxydation des HAP et des particules de suie est la transmutation de carbones ou d'hydrocarbonés en produits de combustion. Quand le carbone a été partiellement oxydé en CO, il ne réagit plus pour devenir une particule de suie, même s'il entre dans une zone riche de la flamme. On définit l'efficacité de collision γ_i comme étant la probabilité

d'arracher un atome de carbone lors d'une collision entre une particule de suie et une molécule ou un radical oxydant [22-24].

II.3.2. Principe de l'oxydation

Les réactions d'oxydation de suie qui peuvent résulter de l'action de différents agents oxydants à savoir l'oxygène O_2 , le radical OH, l'eau H_2O , le dioxyde de carbone CO_2 et les oxydes d'azote NO ...etc, peuvent caractériser l'oxydation [21].

Par ailleurs, et d'après Stanmore et al, la présence d'espèces oxydantes peut contrebalancer la croissance des suies par le biais de réaction d'oxydation et engendrerait ainsi une diminution de la quantité de suie formée [22, 24-26].

II.3.3. Influence de l'oxygène sur la formation et réarrangement d'atome des suies

Ce sont des réactions hétérogènes de surface entre les sites actifs présents à la surface des suies et les espèces oxydantes qui provoquent une diminution de la masse de particule de suie au profit de la formation de CO et de CO_2 sans réduire le nombre de particules. Cependant, les principales espèces oxydantes présentes dans la flamme sont : l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire, le radical OH qui est en évidence de forte implication. Par contre ; l'oxygène (O_2) ne représente qu'une réactivité intrinsèque très faible en comparaison au radical OH, Il provoque des réactions d'oxydation interne lorsque il traverse les ouvertures des particules de suie [28,29].

L'effet de l'oxygène moléculaire sur la formation des suies peut toutefois s'avérer variable. A faible concentration, celui-ci participe à l'abstraction d'atome d'hydrogène à la surface des particules de suie formant des sites radicalaires promouvant ainsi la formation des particules de suie. Inversement, des concentrations élevées à un stade précoce du processus de combustion réduisent la quantité de carbone disponible pour la croissance des suies [30]. Pour l'atome d'oxygène, l'efficacité de collision est similaire à celui de OH, leur contribution dépendra donc de leur concentration [31]. Ainsi, dans des flammes de pré-mélange benzène/ O_2 /Ar à $P = 5,5$ kPa, Richter et al ont conclu que la contribution de O était négligeable par rapport à celle d'OH [32].

II.4. Diffusion de la lumière par les particules des suies

II.4.1. Interaction onde-particules

Considérant une particule incendiée par une onde électromagnétique, monochromatique, plane, polarisée linéairement de densité de flux P_0 . Pour une telle onde électromagnétique « l'onde incidente », le champ électronique E_i garde toujours la même direction peut se décomposer en deux états de polarisation horizontale et verticale $E_{//}$ et E_{\perp} .

Le champ diffusé par la particule est noté E_s , lui-même décomposé en ses deux états de polarisation.

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}_s = \frac{\exp(-ikr)}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}_l \quad (\text{Eq. II.1}).$$

Ou

S_1, S_2, S_3, S_4 : les éléments de la matrice de diffusion.

La polarisation du faisceau incident est définie par des angles de diffusion θ et Φ . Les termes r et k correspondent quant à eux, respectivement, à la distance à l'origine et à la valeur de la partie complexe de l'indice optique de la particule. Cet état est modifié par l'interaction avec la particule. Incité dans les sous-sections suivantes pour formuler les grandeurs qui interviennent dans cette interaction onde-particule [22].

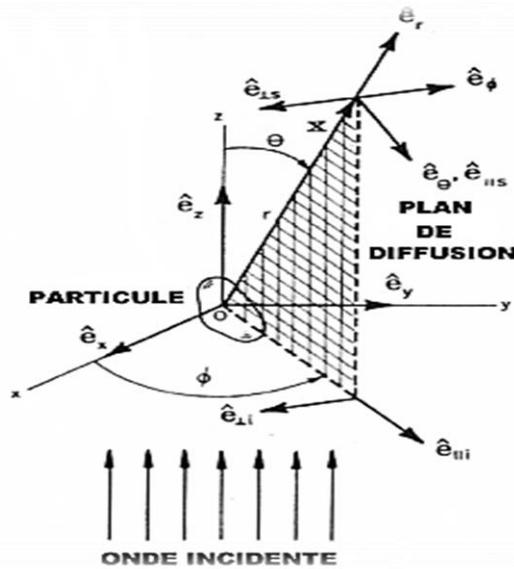


Fig II.8 : Représentation du champ incident et du champ diffusé [22].

II.4.2. Théorie de Rayleigh

Cette théorie est basée sur la résolution des équations de Maxwell et utilise l'hypothèse de particules sphériques diélectriques, homogènes et isotropes. De ce fait, Elle concerne les petites particules qui ont un diamètre D inférieure à la longueur d'onde λ du rayonnement incident et de polarisation linéaire [22].

En effet, Cette onde est caractérisée par un paramètre de taille x , qui dépend du diamètre d de la particule et de la longueur d'onde incidente λ , tel que :

$$x = \frac{\pi \cdot d}{\lambda} \quad (\text{Eq.II.2}).$$

Si $x \ll 1$ la longueur d'onde incidente est grande devant le diamètre de la particule sphérique considérée.

D'après cette hypothèse, le champ électrique instantané est uniforme à travers la particule. Alors que celle-ci se polarise dans la même direction que le champ électrique de la radiation incidente. Ainsi, la particule constituée d'un dipôle oscillant rayonnera à son tour à une onde électromagnétique de même polarisation que l'onde incidente. C'est l'onde diffusée.

La section efficace globale de diffusion est donnée par l'expression:

$$C_{diff} = \frac{8\pi}{3} \frac{\pi^4 D^6}{4 \lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (\text{Eq. II.3}).$$

Où

λ est la longueur d'onde de la lumière incidente

m est défini par : $m = \frac{m_2}{m_1}$

Avec

m_2 : indice de réfraction de la sphère.

m_1 : indice de réfraction du milieu ambiant.

Par contre, le flux absorbé est plus grand que le flux diffusé par les petites particules, d'après l'expression de la section efficace globale d'absorption donnée par la relation :

$$C_{abs} = \frac{\pi^2 D^3}{4 \lambda} \text{Im} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right| \quad (\text{Eq. II.4}).$$

En effet, le rapport de l'intensité diffusée sur l'intensité absorbée $(C_{diff} / C_{abs}) \sim (D\lambda)^3$ est très petit dans le domaine de Rayleigh.

Ce qui implique dans ce cas : $C_{abs} = C_{ext}$.

Où C_{ext} : coefficient d'extinction [22].

II.4.3. Théorie de Rayleigh-Debye-Gans

On appelle aussi le modèle d'agrégat. Cette théorie est une extension de l'approximation de Rayleigh, elle ne repose pas sur une résolution rigoureuse des équations de Maxwell. En fait, elle est utilisée pour calculer l'extinction des grains des aérosols. Il existe deux critères de validité de cette approximation :

$$|m - 1| \ll 1 \quad \text{et} \quad 2x_p |m - 1| \ll 1$$

Où x_p : un paramètre de taille.

Par ailleurs, Elle repose pour les particules de suie sur deux hypothèses:

La première est que les particules primaires ne sont en contact qu'avec une autre particule primaire et ont toutes le même diamètre et le même indice de réfraction. La deuxième hypothèse est qu'on néglige les différences de phases dans l'agrégat ou les particules primaires n'interagissent pas entre elles .

Le calcul basé sur ces hypothèses s'appelle l'approche agglomérats de type fractal. L'extinction peut être calculée selon la théorie de Rayleigh-Debye-Ganz (RDG-FA). Les agrégats sont décrits par une dimension fractale D_f [22 ,33-36].

II.4.3.1. Dimension fractale D_f

Elle est utilisée pour mesurer l'aspect plus ou moins tortueux d'un objet fractal. Cependant, Pour les particules des suies, elle permet de montrer le degré de compacité et d'aération d'une particule. La particule devient compacte et moins aérée lorsque la dimension fractale est importante (Figure II. 9).

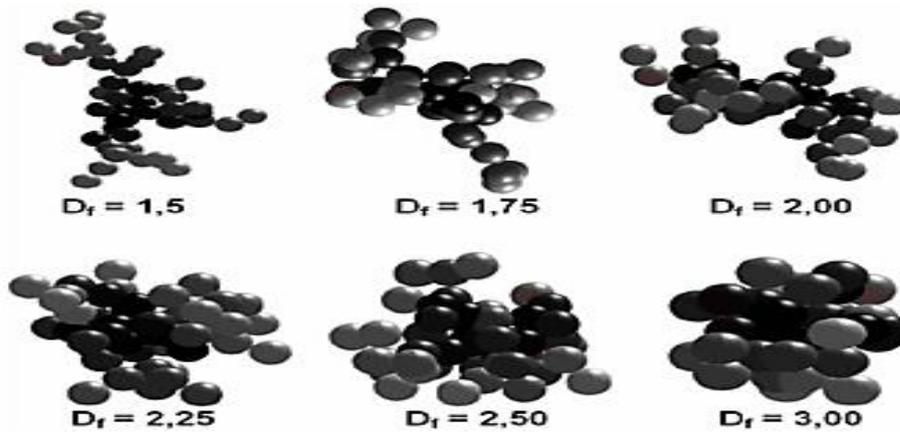


Fig.II.9 : Morphologie des agrégats de dimensions fractales différentes [37].

Le nombre des sphères primaires dans un agglomérat est donné alors par cette équation :

$$N = C \left(\frac{R_g}{d_p}\right)^{D_f} \tag{Eq.II.5.}$$

d_p : diamètre des sphères primaires

D_f : dimension fractale

R_g : est le rayon de giration qui est considéré comme le moment de la distribution en masse qui donnée par :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i r_i^2 \tag{Eq.II.6.}$$

r_i : Distance entre de la particule primaire i et le centre de la masse de l'agglomérat.

Les sections efficaces d'absorption et de diffusion d'une sphérule s'écrivent :

$$C_a^p = \frac{4\pi x_p^3 E(m)}{k^2} \tag{Eq.II.7.}$$

$$C_s^p = \frac{8\pi x_p^6 F(m)}{3k^2} \tag{Eq.II.8.}$$

Ou

$$k = 2\pi/\lambda$$

$$E(m) = \text{Im}\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right) \quad (\text{Eq.II.9}).$$

$$\text{Et} \quad F(m) = \text{Im} \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 \quad (\text{Eq.II.10}).$$

Pour les agrégats(a) : les sections d'absorption et de diffusion sont défini par

$$C_a^a = N C_a^p \quad (\text{Eq.II.11}).$$

$$C_s^a = N^2 C_a^p g(k, R_g, D_f) \quad (\text{Eq.II.12}).$$

donc

$$C_{ext}^a = C_a^a + C_s^a \quad (\text{Eq.II.13}).$$

Ou $g(k, R_g, D_f)$: coefficient dépend des caractéristiques est des agrégats fractals.

$$g(k, R_g, D_f) = \left(1 + \frac{4}{3D_f} k^2 R_g^2\right)^{-D_f/2} \quad (\text{Eq.II.14}).$$

Alors que le coefficient d'extinction Q_{ext} est donné par :

$$Q_{ext} = C_e^a / s \quad (\text{Eq.II.15}).$$

$$Q_{ext} = C_e^a / (\pi R_g^2) \quad (\text{Eq.II.16}).$$

Pour des particules des suies, il faut connaître l'indice de réfraction pour utiliser ce modèle (diamètre des sphérules et la dimension fractal) [22.37.38].

II.4.4. Théorie de Mie

Il s'agit de même théorie des Rayleigh de particules sphériques homogènes et isotropes, mais dans ce cas la taille et la conductivité sont quelconques.

Les sections efficaces globales sont données par les expressions suivantes:

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)^2 \quad (\text{Eq.II.17}).$$

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (\text{Eq.II.18}).$$

Où a_n et b_n sont des fonctions de λ , D et m , Elles s'expriment à l'aide des polynômes de Legendre et des fonctions de Ricatti-Bessel [22].

II.4.5. La loi de Beer –Lambert

Elle est proposée pour des particules dont les rayons « r » sont mono-dispersés (très proches).

En effet, on définit l'intensité de la lumière transmise par la relation suivante :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp^{-\tau L} \quad (\text{Eq.II.19}).$$

Ou

I_0 : l'intensité de la lumière incidente.

$I(\lambda)$: l'intensité de la lumière transmise.

L : longueur traversée.

τ : Turbidité (ou le coefficient d'absorption pour le cas des particules mono-dispersé), défini par :

$$\tau = N(r)C_{ext} \quad (\text{Eq.II.20}).$$

$$\tau = N(r)Q_{ext} r^2 \pi \quad (\text{Eq.II.21}).$$

Où

Q_{ext} : Coefficient d'extinction.

$N(r)$: la concentration des particules.

Dans le cas des particules poly-dispersées, alors la turbidité est donnée par la relation :

$$\tau = \pi \int_a^b n(r)r^2 Q_{ext} dr \quad (\text{Eq.II.22}).$$

Où

$n(r) dr$: est la concentration en nombre des particules de rayon compris entre r et $r + dr$.

Nous en déduisons alors l'extinction du milieu :

$$E(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (\text{Eq.II.23}).$$

$$E(\lambda) = \exp(-L\pi \int_a^b n(r)r^2 Q_{ext} dr) \quad (\text{Eq.II.24}).$$

De cela, nous pouvons déduire la distribution en tailles des particules $n(r)$ par la mesure du spectre d'extinction $E(\lambda)$ [33].

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] : David Delhaye, (2007), « Détermination expérimentale des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par des turboréacteurs d'avion » Physics. Université de la méditerranée - Aix-Marseille II, France.
- [2] : Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication DETEC. (2006), « Poussières fines PM10 ».
- [3] : HAMADI A. (1993), « environmental implications of combustion processes » Puri I. KEds. Rress.Boca Raton.
- [4] : R. BORGHI, M. DESTRIAU, (1995), « la combustion et les flammes », 2 édition technique, Paris.
- [5] : A. Violi, T. N. Truong, A. D'Anna, A. D'Alessio, A. F. Sarofim , « Quantum mechanic study of high molecular mass compounds in combustion condition », Italy.
- [6] : Hamins A, (1993), «Environmmental implications of combustion porcesses », PURI I. K. Eds CRC Rress. Boca Raton, FL, pp.71-95.
- [7] : Caroline MARCHAL, (2008) «Modélisation de la formation et de l'oxydation des suies dans un moteur automobile», thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [8]: BITTNER J. D., HOWARD J. B, (1977), « Composition Profiles and Reaction Mechanisms in a Near Sooting Premixed Benzene/Oxygen/Argon Flame», 18th Symposium (International) on Combustion.
- [9] : BOURAYOU. R, (2002), « Etude spectrométrique du Rayonnement Infrarouge des suies dans les Flammes de Diffusion laminaires ». Thèse de doctorat, L'institut National des sciences appliquées de Lyon.
- [10] : Daido S., Kodama Y., Inohara T., Ohya N., Sugiyama T. (2000), « Analysis of Soot Accumulation inside Diesel Engines, JSAE Rev.(Soc. Automot. Eng. Jpn. », vol. 21, no 3, p. 303-308.
- [11] : Stéphane Barbusse - Gabriel Plassat, (2005), « Les particules de combustion automobiles et leur dispositif d'élimination », ADEME 2^e édition, Données et Références.
- [12]: H. Richter, J.B. Howard, (2000), « Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways», Progress in Energy and Combustion Science 26 565–608.
- [13]: Edward K. Y. Yapp, Markus Kraft, (2013). « Modelling Soot Formation: Model of Particle Formation», université de Cambridge.

- [14] : P. Van-Hulle. (2002), « Caractérisation des aérosols émis par la combustion des hydrocarbures : application à la mesure de l'indice de réfraction des suies ». Thèse D'HAP, Université de Rouen.
- [15] : Michael Redol. (2007), « Etude de l'Oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques à pression atmosphérique: application à la problématique du démarrage à froid ». Other. Université Paris-Nord – Paris XIII, France.
- [16]: H.Wang, M.Frencklach. (1993), « Enthalpie of formation of benzenoid aromatic molecules and radicales ». J.phys-chem. 97, 3867.
- [17]: M.Sc. Iliyana Ivanova Naydenova, (2007), « Soot Formation Modeling during Hydrocarbon Pyrolysis and Oxidation behind Shock Waves», thèse de doctorat, université de Heidelberg, Germany.
- [18] : H.Wang , M.Frencklach. (1997), « A detaled kinetic madeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flams. Combustion flame.110,173.
- [19] : C. Schoemaeker-Moreau. (2002), « Diagnostics laser dans une flamme de diffusion : imagerie quantitative de nanoparticules de suies et d'espèces majoritaires et minoritaires » Thèse D'HAP., Université de Lille.
- [20] : Caroline MARCHAL, (2008), « Modalisation de la formation et de l'oxydation des suies dans un moteur automobile », thèse de doctorat, université d'Orléans.
- [21] : Mathieu MAUGENDRE, (2009), « Etude des particules de suie dans les flammes de Kérosène et de diester », thèse de doctorat, Institut National des Science Appliquées de Rouen.
- [22] : Frédéric BUDA, (2006), « Mécanisme cinétique pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures », Ecole doctorale RP2E E.N.I.C, Nancy.
- [23] :Naceur AYACHI, (1991), « Contribution à l'étude de la formation de la suie dans les milieux en combustion par les méthodes optiques basées sur la diffusion de la lumière», thèse de doctorat, L'école Centrale de Lyon.
- [24] : Aurélie ROUVIERE, (2006), « Impacte des combustion du bois de chauffage sur les atmosphères extérieures et intérieures étude de la dégradation d'un traceur spécifique en enciente de simulation.Univercité Joseph Fourier, Grenoble I.
- [25] : M. Wartel. (2011), « Développement de la méthode Fluorescence Induite par Laser en jet froid pour la quanti-cation d'espèces aromatiques impliquées dans la formation des particules de suie dans les flammes ». Réactive fluide environnement. Université des Sciences et Technologie de Lille – Lille I. France.

- [26]: B. R. Stanmore, J. F. Brillhac, P. Gilot. (2001), « The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models Carbon».
- [27]: Ashwin Raman, Raghu Sivaramakrishnan and Kenneth Brezinsky. (2005), « Role of diacetylene in soot formation ».Departments of Chemical, Mechanical and Industrial engineering, University of Illinois at Chicago Chicago, IL- 60607.
- [28]: K.G. Neoh, J.B. Howard, A.F. Sarofim, (1985). « Effect of oxidation on the physical structure of soot» 20th Symposium (International) on Combustion,
- [29]: L. GASNOT, (2000), « Modélisation de la cinétique de combustion».
- [30]: C. P. Leusden, N. Peters (2000), « Experimental and numerical analysis of the influence of oxygen on soot formation in laminar counterflow flames of acetylene», Institute Combustion.
- [31]: Eric Quirico, « Spectrométrie Raman de matériaux carbonés Désordonnés d'intérêt astrophysique. Matière organique et processus astéroïdaux », thèse d'HDR.
- [32]: H. Richter, S. Granata, W. H. Green, J. B. (2005), « Howard Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame», Institute Combustion.
- [33]: Xiaoshu Cai, (1999), « The technology of measuring particules sizes by the xay of extinction in The yechniques of optical measurement of partical size», Atomic Energy press(NainingWang).
- [34]: Pascal Van-hulle, marc-emmanuel well, martine talbaut and coppalle, (2002), « Comparison of numerical studies characterizing optical propreties of soot aggregates for improved EXASCA Measurements», part part, syst, charact, 1-11.
- [35]: T.L.Farias,M.G.Carvalho, and U.O.Koylu, (1996). « Range of validity of the RDG theory for optics of fractal aggregates», Optical Sosiety of America, Vol.N. 33.20.
- [36]: M.Min,J.W.Hovenier, C, DominiK , A, de Koter, M,A, Yurkin, (2005), « Absorption and scat-tering properties of arbitrarily shped particles in the Reyliegh domain», Elsevier Science.
- [37]: M. FRANCIS,in , (2011), « Contribution à la caractérisation des propriétés optiques des sables et des suies atmosphériques avec les instruments PROGRA2 », Thèse de Doctorat, université d'Orléans .
- [38]: Odel Hofmann, (2003). « Comparing aerosol optcal depths for sphere vs. Cluster traitement».

CHAPITRE III :
PROTOCOLES
EXPERIMENTAUX ET
MODELISATION

Dans ce chapitre, on présente les conditions et les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des particules de suie issues de la combustion de bougies, de propane dans des atmosphères contenant des quantités d'air différentes. En utilisant la technique Raman pour remonter à la structure des suies et donc à leurs propriétés optiques. Ainsi, la description de la méthodologie de modélisation.

Ce troisième chapitre, est basé sur trois grands axes, on commence par exposer les méthodes de dépôt des suies issues d'une bougie, de moteurs de diesel, d'essence et de pneu, et celles venant de la combustion de propane déposées par CAST.

Dans le but d'avoir une idée sur la taille des suies et de leurs structures, divers techniques d'analyses ont été utilisées, à savoir la diffraction des rayons x (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Raman.

Nous aborderons, ensuite, la description de la méthodologie de modélisation qui est basée sur un système mathématique, en utilisant les méthodes d'analyse statistique et le logiciel MATLAB.

III.2. Méthode de dépôt des suies :

III.2.1. 1^{er} méthode : Suies issues de bougies et de moteurs de diesel :

La caractérisation de ces suies (bougie, diesel, essence et pneu) se fait par spectroscopie infrarouge, la DRX et MEB.

a) Dépôt des particules de suie de bougie :

En dessus de la flamme de bougie et à une distance bien connue (moins de 1 cm), on a fixé une lame de verre, durant une durée suffisante pour obtenir une quantité nécessaire de suie pour nos analyses. On laisse cette lame noircir par la suie. Ensuite, on gratte la lame avec une spatule pour récupérer ces particules, Voir figure III.1.

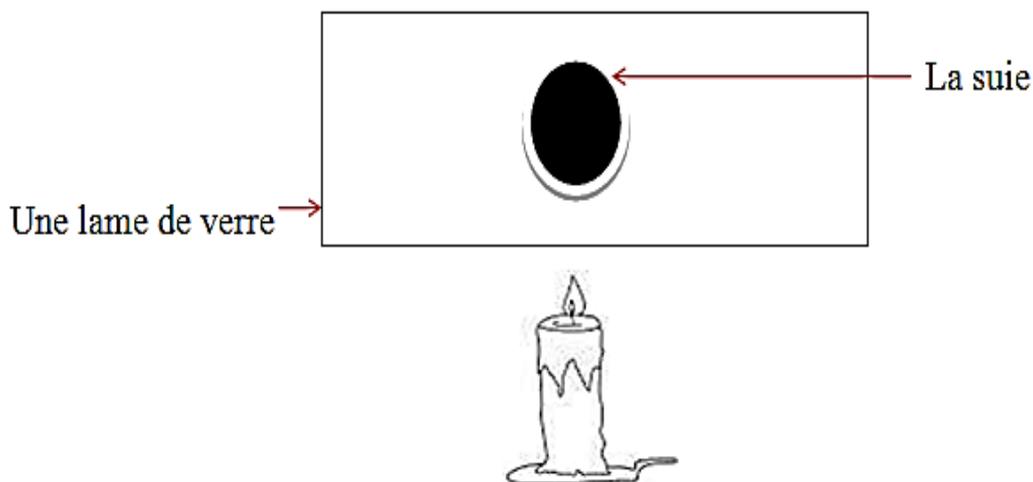


Fig.III.1 : Dispositif expérimental de dépôt des particules de suie de bougie.

b) Dépôt des particules de suie diesel et de suie d'essence :

Pour avoir de suie diesel, nous avons récupéré ces particules à l'aide d'une spatule à l'intérieur du tuyau d'échappement d'un véhicule (marque: Amarok, année: 2013 pour la suie de diesel et de marque:206 1.4, année: 2006 pour la suie d'essence).

c) Dépôt des particules de suie de pneu :

Pour avoir la suie de pneu, nous avons brûlé un morceau de pneu et à une distance bien connue, on a fixé une lame de verre au-dessus de cette flamme, et pendant une durée suffisante pour obtenir une quantité nécessaire de suie pour nos analyses, on laisse cette lame noircir par la suie. Ensuite on gratte la lame avec une spatule pour récupérer ces particules.

III.2.2. 2^{ème} méthode : Suies déposées par CAST

a) Dépôt des suies CAST

Pour pouvoir mettre en évidence l'évolution structurale des suies en fonction du degré d'oxydation, nous avons analysé des échantillons élaborés au CEA (Centre d'études Atomiques) à Orsay-France par le CAST à l'aide de la spectrométrie Raman.

Par ailleurs, et pour mettre en évidence le phénomène de vieillissement de ces suies. Nous avons analysé nos échantillons à deux ans d'intervalle.

III.2.3. Conditions de fonctionnement du CAST

Acronyme de Combustion Aérosols Standard ou bien CAST, Gt instrument est un générateur des suies issues de la combustion de propane. De ce fait, les particules émises ont des caractéristiques similaires à celles qui dérivent des moteurs diesels. Le principe de fonctionnement de CAST est illustré dans la figure III.2 [1].

Pour obtenir des particules de différentes tailles, on collecte la suie à des hauteurs de flamme différentes, ensuite on contrôle la hauteur de la flamme par l'injection de l'azote pour faire varier leur temps de séjour. Par contre, on utilise un grand flux d'azote pour arrêter la combustion (interrompre la flamme de diffusion).

Le tableau suivant montre les résultats de mesure in situ (la richesse de CAST, diamètre en nm, CE/CO) pour chaque échantillon (condition d'utilisation).

Tableau III.1 : Les conditions expérimentales du fonctionnement du CAST [1].

(propane/azote/air) (ml.nm ⁻¹ /ml.nm ⁻¹ / l.nm ⁻¹)	Réf de l'échantillon	Richesse de la flamme	Diamètre des suies (nm)	Rapport CE/CO
60/0/1.5	CAST (1.5)	0,95	120	96
60/0/1	CAST (1.0)	1,43	63	13
60/0/0.8	CAST (0.8)	1,79	26	4

Ou : CE est le carbone élémentaire, CO est le carbone organique

En effet, le CO est constitué d'une assemblée de composés organiques différents, à savoir les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Il contient également une fraction plus ou moins importante de matière organique (CO) adsorbée lors du refroidissement des produits de combustion.

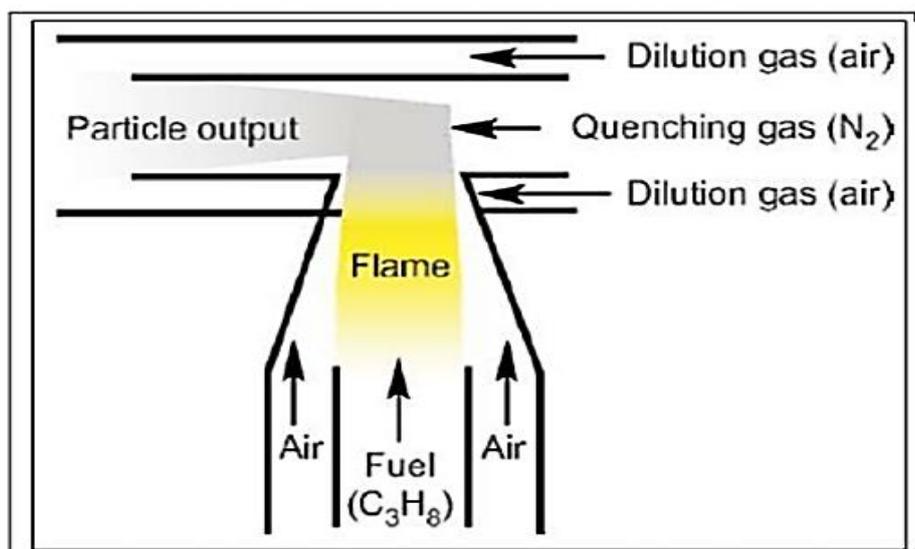


Fig.III.2 : Système de combustion dans la CAST [1].

III.3. Technique de caractérisation des particules de suie :

Plusieurs techniques expérimentales ont été proposées pour caractériser et étudier la structure, la morphologie, la taille, le réarrangement des atomes et la composition chimique de ces particules de suie, ainsi que la nature des groupes fonctionnels présents à leur surface. Parmi ces techniques nous citons, la microscopie électronique à balayage (MEB) et Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie Raman (SR).

III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des méthodes la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisés pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or. [2-4]

III.3.2. Analyseur de fluorescence X en dispersion d'énergie

La microscopie électronique à balayage est généralement couplée à un système de microanalyse aux rayons X, souvent appelé EDAX ou EDX (analyse de dispersion d'énergie des rayons X ou Energie dispersive X-Ray analysis). C'est une technique utilisée dans de nombreuses recherches, elle donne accès à une information sur la composition élémentaire de l'échantillon analysé [4-6].

Les analyses sont effectuées sur des échantillons de toute dimension à conditions qu'ils puissent entrer dans l'enceinte du MEB. Ils peuvent être massifs ou minces qui supportent le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique. Cette analyse a l'avantage d'être quasiment ponctuelle par l'étude d'un volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$.

III.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode physico-chimique qui consiste à identifier la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon à analyser.

Cette technique permet de déterminer les distances inter-atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de

la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué d'un tube émetteur de rayons X qui irradie l'échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur. Cette technique permet principalement d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon à analyser. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre) [7.8].

Le principe de la diffraction des rayons x est donné par la relation de Bragg suivante :

$$n\lambda = 2d \quad (\text{Eq III.1}).$$

Où

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

d : la distance entre les plans articulaires.

Θ : l'angle du faisceau incident.

n : l'ordre de diffraction (nombre entier).

Cette relation nous permet de calculer les paramètres de mailles à partir de la distance interarticulaire d . Il existe une autre relation utile, pour le calcul de la taille moyenne des particules nommée $D(hkl)$, c'est la relation de Scherrer, elle est donnée par :

$$D(hkl) = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\Theta)} \quad (\text{Eq III.2}).$$

Où

k : constante de Scherrer, égale à 0,9 lorsque la largeur est mesurée à mi-hauteur du pic de diffraction.

β : Elargissement à mi-hauteur des raies de diffraction.

Θ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type "Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical θ - θ ". Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatterSlit) et une plateforme Spiner. La tension utilisée est de 45 kV, le courant est de 30 mA et la raie utilisée est $K\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de $2\theta = 1^\circ$ à 120° , avec un pas de $0,01^\circ$ [7.8].

III.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier et de quantifier la composition chimique d'un échantillon. Elle est basée sur l'étude de l'absorption ou de la transmission par les molécules des radiations électromagnétiques comprises entre $10\,000\text{ cm}^{-1}$ et 10 cm^{-1} . Cette large bande spectrale est divisée en région usuellement désignées comme l'infrarouge proche (de $10\,000\text{ cm}^{-1}$ à $4\,000\text{ cm}^{-1}$), l'infrarouge moyen ($4\,000\text{ cm}^{-1}$ à 400 cm^{-1}) et infrarouge lointain. La région spectrale la plus riche en informations et la plus utilisée d'un point de vue expérimental est l'infrarouge moyen. Les absorptions dans ce domaine constituent une « empreinte digitale » qualitative des composés permettant de les identifier et d'en déduire des informations sur leur structure moléculaire. Il est ainsi possible d'identifier les groupements chimiques pouvant se trouver à la surface d'un échantillon.

Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IRTF) de modèle « Shimadzu FTIR 8001 » avec une résolution de 2 cm^{-1} et 40 cm^{-1} accumulations. Les échantillons déposer sur le porte-échantillon et mis à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Le spectrophotomètre est relié à un micro-ordinateur qui effectue les transformations mathématiques nécessaires et enregistre les spectres entre 4000 et 400 cm^{-1} .

La technique des pastilles KBr a été utilisée avec un rapport massique (1mg de l'échantillon dans 300mg de KBr) [9,10].

III.3.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse totalement non destructive, basée sur la diffusion inélastique de la lumière, permettant d'obtenir des informations vibrationnelles et des signatures spectrales caractéristiques des molécules sondées. Ce puissant outil analytique est largement utilisé dans de nombreux domaines scientifiques tels que la recherche fondamentale en physique, chimie, biologie, géologie, ou encore dans des domaines analytiques plus appliqués (cosmétologie, atmosphérique, œuvres d'art). Dans ce qui suit, on exposera cette technique plus en détail.

III.4. Caractérisation par spectroscopie Raman :

III.4.1. Approche classique

III.4.1.1. Effet Raman

L'effet Raman est dû aux déformations de la polarisabilité des molécules, ou les atomes lorsque ces derniers subissent des vibrations (ou des radiations), ce qui peut modifier l'attraction réciproque des électrons de l'un d'entre eux sur le noyau de l'autre, ce qui modifie le moment électrique (permanent) induit, et de même que la polarisabilité.

❖ Polarisation

La Polarisation d'un atome isolé en absence de tout champ électrique extérieur, est tel que les électrons se répartissent uniformément autour du noyau, avec une densité qui représente une symétrie sphérique, implique un moment dipolaire permanent nul et la charge positive, dans ce cas, se trouve au centre de la sphère. Cependant, lorsque l'atome est placé d'un champ électrique E , les électrons tendent à se déplacer dans le sens opposé et les noyaux sont attirés dans le sens du champ (chargé positivement), ce qui produit une dissymétrie de l'atome en résulte donc un moment électrique induit. Si le champ électrique est oscillant, les électrons sont plus mobiles du fait de leur faible inertie, donc ils se déplacent, tandis que le noyau reste immobile. Il y'a production d'un moment électrique qui est identique au champ électrique de la radiation lumineuses dont la périodicité. L'existence de ce moment électrique entraîne la possibilité de l'absorption de l'énergie par l'atome. Ce qui nous permet de conclure que la polarisation est la formation d'un moment électrique dipolaire induit en présence d'un champ électrique extérieur. La formule de la polarisation (α) est donnée par :

$$\alpha = \frac{M}{E} \quad (\text{Eq III.3}).$$

La polarisation d'une molécule, est sous l'influence d'un champ électrique ou il y'a apparition d'un moment dipolaire induit (comme dans le cas d'un atome isolé). Si le champ électrique est oscillant, les vibrations d'atome provoquent un champ électrique induit, dans le cas des molécules, il existe déjà une attraction mutuelle entre les électrons d'un atome et le noyau d'un atome voisin, malgré l'absence de tout champ électrique extérieur, il résulte, de ce fait que le moment électrique M , n'est plus nécessairement parallèle au champ électrique initial provenant de la vibration lumineuse.

III.4.2. Approche quantique

III.4.2.1. Diffusion Raman

La diffusion Raman est un phénomène quantique physique, mis en évidence expérimentalement en 1928 par le physicien indien Chandrasekhar Venkata Raman lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides. Bien que la découverte expérimentale revienne à C.V. Raman, récompensé par un prix Nobel en 1930, le phénomène avait été envisagé théoriquement dès 1922 par le physicien français Léon Brillouin qui a mis en évidence la diffusion inélastique de la lumière. Puis, en 1923, l'Autrichien Adolf Smekala a confirmé ces résultats. En 1925, Kramers-Heseinberg a décrit les phénomènes optiques du deuxième ordre et il les a inclus dans sa théorie [11,12].

III.4.2.2. Principe de la diffusion Raman

L'interaction de la lumière avec la matière se fait par deux manières, soit élastique (diffusion Rayleigh), soit inélastique. La diffusion Raman correspond à la diffusion inélastique, elle fait intervenir dans son processus des phonons et des électrons. En excitant optiquement un échantillon et en comparant les photons diffusés aux photons incidents, on remonte aux excitations vibrationnelles (phonons, vibrons, ...), électroniques (excitons, plasmons, ...) et à leur couplage (polarons, ...).

III.4.3. Origine de la diffusion

L'effet Raman peut être traité de façon simplifiée par la mécanique classique. Les molécules d'un échantillon sont excitées à l'aide d'un rayonnement électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 dont le champ électrique varie selon :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{Eq III.4}).$$

Sous l'effet des variations de ce champ électrique, il apparaît un moment dipolaire \vec{P} relié au champ électrique par l'intermédiaire de la polarisabilité:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E} \quad (\text{Eq III.5}).$$

Où α est le tenseur de polarisabilité moléculaire et décrit la capacité du nuage électronique d'une molécule à se déformer. Le tenseur de polarisabilité dépend de la géométrie de la molécule et de ses modes normaux, i.e. des modes de vibration caractéristiques de la molécule. Ainsi, les modes de vibration d'une molécule diatomique peuvent se modéliser sous la forme d'une oscillation de fréquence propre ν , dont le mode normal q s'écrit :

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{Eq III.6}).$$

Ainsi, l'interaction d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_0 avec un échantillon moléculaire donne lieu à trois types d'émission. Le premier correspond à un rayonnement diffusé à la fréquence incidente ν_0 , ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement de fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. Les deux autres types d'émissions correspondent à des diffusions avec changement de fréquence et sont « symétriques » de part et d'autre de la fréquence incidente. L'une est appelée diffusion Raman Stokes ($\nu_0 - \nu$) et le second diffusion Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu$). Ce phénomène de diffusion inélastique n'aura lieu que si la dérivée $\left[\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q}\right]_{q=0}$ est non nulle (uniquement pour des mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule).

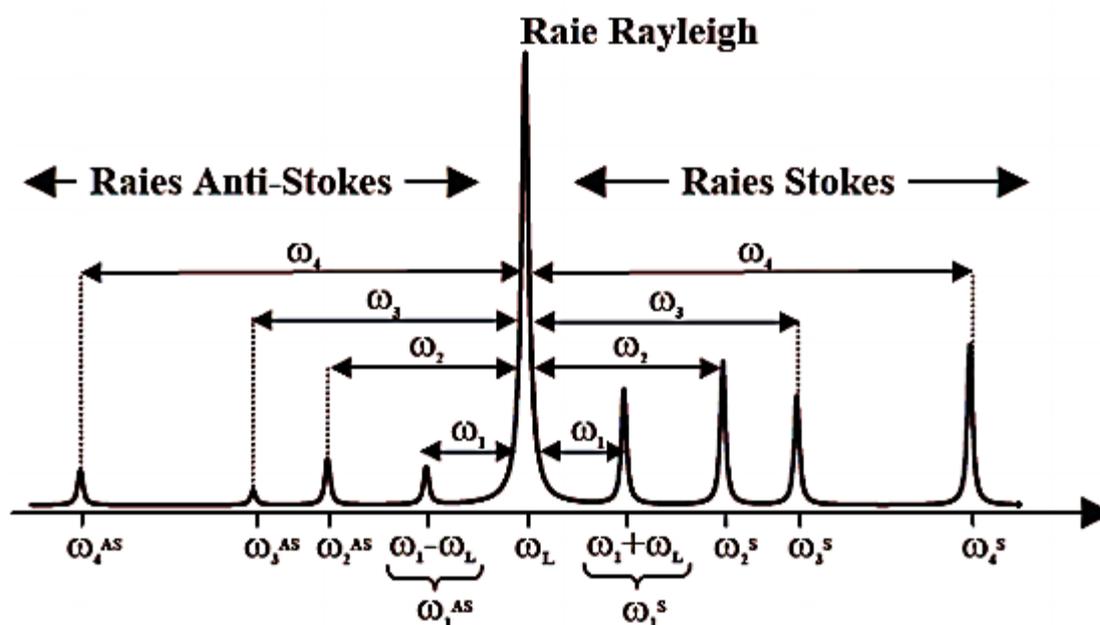


Fig.III.3 : Représentation schématique d'un spectre Raman en solution composé de la raie Rayleigh de fréquence ω_L que nous appelons dans le texte ν_0 , et de deux autres raies plus faibles, les raies Raman Stokes (de fréquence ω^S) et anti-Stokes (de fréquence ω^{AS}). L'espèce en solution présente quatre modes propres de vibration actifs de fréquence ω_1 , ω_2 , ω_3 et ω_4 [15].

Le traitement classique de la diffusion Raman reproduit bien l'expérience en ce qui concerne l'existence ou non des raies de part et d'autre du pic de diffusion élastique (à la même fréquence que le rayonnement incident) dont l'écart avec ce pic central est égal aux fréquences de vibration de la molécule comme le montre la figure III.3. Cependant, ce modèle ne reproduit pas les intensités relatives des raies Stokes et anti-Stokes que seul le traitement quantique permet de l'obtenir. Ainsi, nous allons considérer l'effet Raman à

l'aide d'un diagramme énergétique issu de la théorie quantique qui fait appel à un niveau « virtuel » et qui définit le phénomène de diffusion comme le résultat d'une interaction photon-molécule. La diffusion est accompagnée d'une variation $\Delta\nu$ du quantum de vibration de la molécule qui est nul dans le cas de la diffusion Rayleigh : après le processus de diffusion, la molécule revient sur le même niveau vibrationnel que celui sur lequel elle se trouvait au départ. La diffusion inélastique Raman correspond à un $\Delta\nu = \pm 1$. Dans le cas du processus Stokes ($\Delta\nu = +1$), le processus de diffusion conduit la molécule, initialement sur un état vibrationnel $\nu=0$, sur un état vibrationnel supérieur $\nu+1$. On dit qu'il y a création d'un mode de vibration. Par analogie, la diffusion Anti-Stokes correspond à l'annihilation d'un mode de vibration. L'interaction de la molécule avec un photon laser conduit, donc, dans ce cas à une perte d'énergie du système moléculaire ($\Delta\nu = -1$).

D'une manière plus générale, lors de l'excitation par un photon d'énergie $h\nu_0$, la molécule transite par un état virtuel et redescend sur un niveau réel. La relaxation se fait alors selon trois processus comme le montre la Figure III.4 :

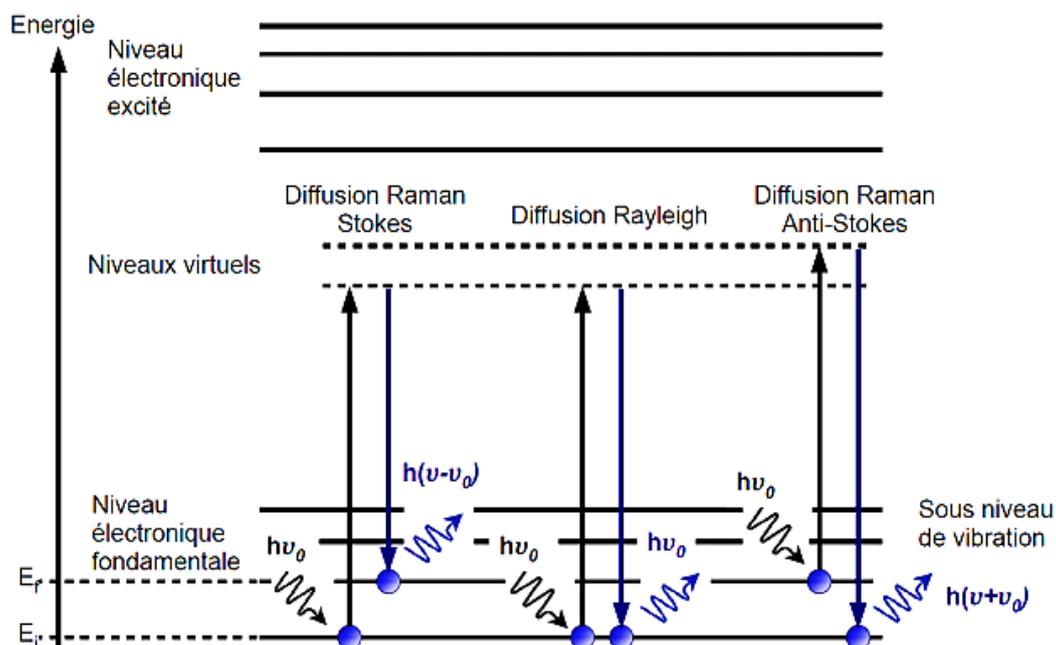


Fig.III.4 : Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique en diffusion Raman et Rayleigh [15].

- Retour à un niveau d'énergie supérieur au niveau initial par diffusion d'un photon d'énergie $h\nu < h\nu_0$ tel que $E_f - E_i = h\nu_0 - h\nu > 0$, correspondant à la diffusion Raman Stokes.

- Retour au niveau initial par diffusion d'un photon d'énergie $h\nu_0$, correspondant à la diffusion sans changement de fréquence ou diffusion Rayleigh.
- Retour à un niveau d'énergie inférieur au niveau initial avec diffusion d'un photon d'énergie $h\nu > h\nu_0$ tel que $E_f - E_i = h\nu_0 - h\nu < 0$, correspondant à la diffusion Raman anti-Stokes.

III.4.2.4. Effet Raman de résonance

La diffusion Raman de résonance est un cas particulier de l'effet Raman et intervient lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée (Figure III.5). Elle se caractérise principalement par une exaltation importante des intensités des raies jusqu'au facteur 10^6 . Ce phénomène peut être expliqué en considérant l'état virtuel dans le processus Raman comme une combinaison linéaire de tous les états électroniques de la molécule. Chaque état électronique est représenté par un terme pondéré par un facteur d'autant plus grand que l'énergie de cet état est proche de l'énergie excitatrice. En Raman conventionnel, tous les facteurs de pondération sont faibles et de grandeur comparable. Le calcul de l'intensité des raies de diffusion résulte, donc, d'une sommation de tous les états électroniques excités. Les spectres ne renseignent que sur les propriétés de l'état électronique fondamentales. En revanche, lorsque la radiation excitatrice est proche (en pré-résonance) ou en résonance avec une ou plusieurs transitions électroniques spécifiques, le terme de pondération correspondant devient très important et les autres termes de la sommation seront négligeables. L'état intermédiaire dans le processus Raman peut être assimilé à l'état excité résonant et les spectres fournissent alors des renseignements précis, non seulement sur les propriétés de l'état fondamental mais aussi sur celles de l'état excité mis en jeu [11,14].

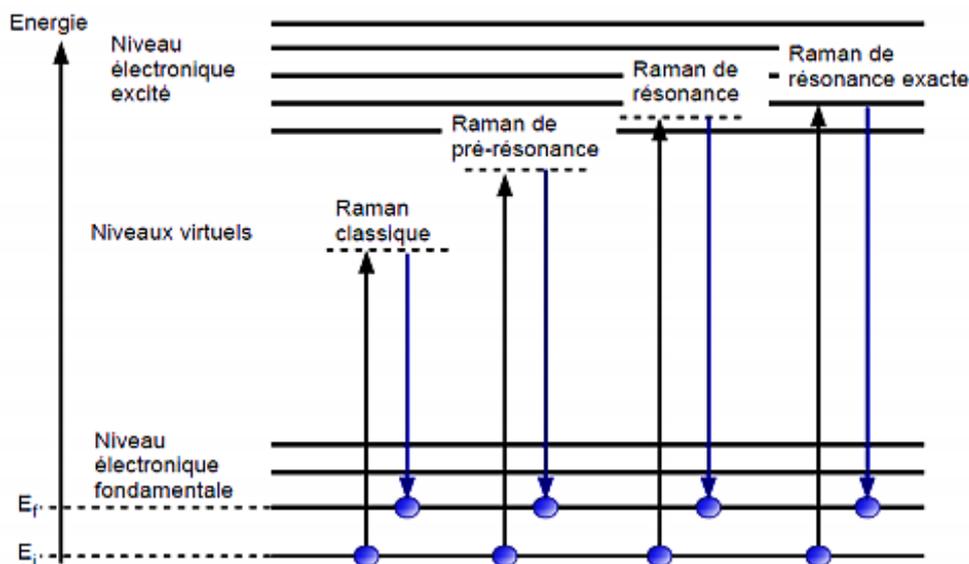


Fig.III.5 : Diagramme énergétique des différentes transitions intervenant dans l'effet Raman de résonance [15].

Grâce à l'exaltation importante du signal recueilli, qui s'observe en particulier sur certaines bandes correspondantes aux vibrations du chromophore (partie de la molécule qui est impliquée dans la transition électronique), cette méthode d'une grande sensibilité est donc tout à fait appropriée à l'étude vibrationnelle de solution très diluée. De plus, elle permet d'obtenir des spectres relativement simples et spécifiques du chromophore, notamment dans le cas de molécules biologiques [15-17].

III.4.2.5. Effet Raman exalté de surface

L'effet Raman exalté de surface (SERS en anglais) permet d'observer une amplification du signal Raman de molécules qui sont adsorbées sur des surfaces métalliques rendues rugueuses par diverses méthodes (traitements électrochimiques, évaporation de métal sur un support...). Cet effet s'observe notamment pour des métaux ayant leur fréquence de résonance électromagnétique dans le visible, tels que l'argent, le cuivre et l'or. Le phénomène d'amplification a également été observé pour certains autres métaux (Ni, Pt, Pd...) et même pour des semi-conducteurs. L'interprétation de l'exaltation du signal Raman met en jeu l'existence simultanée de phénomènes électromagnétique et chimique.

III.4.2.6. Origine de la diffusion Raman exaltée de surface (SERS)

Des nombreuses publications traitant du SERS permettent désormais de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu dans l'effet SERS et la nature des

substrats employés, ce qui implique une meilleure compréhension des effets que l'on mesure expérimentalement. Cependant, il semble essentiel d'introduire la notion de plasmon, dont l'excitation est à l'origine des propriétés optiques de certains métaux.

D'après la théorie classique de la diffusion Raman, la section efficace est déterminée par le moment dipolaire \vec{P} induit par l'interaction du champ électromagnétique \vec{E} du laser incident et de la polarisabilité moléculaire $\vec{\alpha}$ selon la relation : $\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E}$. Soient ω_0 la fréquence du laser incident et ω_k la fréquence de vibration moléculaire, nous avons ainsi :

$$\vec{P}_{\omega_k} = \vec{\alpha}\vec{E}_{\omega_0}(\vec{r}, t) \quad (\text{Eq III.7}).$$

Où :

\vec{P}_{ω_k} : est le moment dipolaire induit et \vec{E}_{ω_0} le champ électromagnétique local.

L'amplification de la section efficace de la diffusion Raman des molécules adsorbées sur des surfaces métalliques rugueuses résulte d'effets électromagnétiques et chimiques entre la molécule et la surface. En effet, les premiers peuvent provenir de l'augmentation du champ local \vec{E}_{ω} , les seconds de l'amplification de la polarisabilité moléculaire $\vec{\alpha}$. Deux mécanismes ont donc été proposés sur l'origine de l'effet SERS [18, 19]:

- ✓ un mécanisme d'origine électromagnétique
- ✓ un mécanisme d'origine chimique.

III.5. Méthodologie de modélisation

Toute prévision de l'état futur d'un système (chimique, biologique) est basé sur une relation mathématique exprimant l'évolution du système étudié en fonction du temps. Cette approche est appelée modélisation, la démarche consiste alors à chercher des relations mathématiques ajustées aux données expérimentales, ensuite les extrapoler pour prévoir le comportement à long terme [20].

III.5.1. Approche mathématique et statistiques

La meilleure approche pour la modélisation des phénomènes physiques et chimiques est l'utilisation du modèle linéaire général. Etant donné une fonction réelle

$Y = F(X)$ définie sur $X \in [a, b]$ de \mathbb{R} et connue en un ensemble de point X_i , nous voulons approximer $F(X)$ par une fonction simple [20-22]. Le type du modèle le plus usuel dérive de la classe de fonction de la forme générale suivante:

$$\hat{Y} = \sum_{j=1}^m C_j \cdot f_j(X) \quad (\text{Eq III.8}).$$

$$\hat{Y} = C_1 \cdot f_1(X) + C_2 \cdot f_2(X) + \dots + C_m \cdot f_m(X) \quad (\text{Eq III.9}).$$

Avec :

Y : Variable dépendante ;

X : Variable indépendante ;

C_j : Coefficient du modèle ($j=1, \dots, m$) ;

\hat{Y} : Approximation de Y par le modèle ;

M : Nombre des coefficients du modèle ;

$f_j(X)$: Fonction régulière qui peut être de la forme :

- Monomiale:

$$f_j(X) = X^{j-1} \quad (\text{EqIII.10}).$$

- Exponentielle:

$$f_j(X) = \alpha_j \cdot \exp(\beta_j \cdot X) \quad (\text{EqIII.11}).$$

- Trigonométrique:

$$f_j(X) = \alpha_j \cdot \sin(\beta_j \cdot X) + \gamma_j \cdot \cos(\delta_j \cdot X) \quad (\text{EqIII.12}).$$

- Logarithmique:

$$f_j(X) = k_j \cdot \log(v_j \cdot X) \quad (\text{EqIII.13}).$$

III.5.2. Validité des modèles de régression

Pour le choix du modèle, quatre critères statistiques sont utilisés :

- La variance résiduelle ;
- Le coefficient de détermination (r^2) ;
- Le test de Student ;
- Le test de Fisher-Snedecor ;

III.5.3. Variance résiduelle et le coefficient de détermination

On peut apprécier la qualité de l'ajustement réalisé en observant les valeurs résiduelles. Pour cela, on utilise la droite de régression obtenue par application des moindres carrés. La qualité de l'ajustement peut être mesurée par la variance des résidus appelée variance résiduelle ou MSE (Mean Square Error). Elle mesure la dispersion des résidus de la régression. C'est la partie de la variance de Y qui n'est pas expliquée par la régression linéaire en fonction de X.

Soit la différence :

$$Y_i - \bar{Y} = (Y_i - \hat{Y}_i) + (\hat{Y}_i - \bar{Y}) \quad (\text{EqIII.14}).$$

\bar{Y} : Moyenne arithmétique des Y_i

Par conséquent :

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 + 2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i) \times (\hat{Y}_i - \bar{Y}) \quad (\text{EqIII.15}).$$

Ou bien :

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i) \times (\hat{Y}_i - \bar{Y}) = 0 \quad (\text{EqIII.16}).$$

Donc :

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{EqIII.17}).$$

La variance se décompose en deux termes : la partie de la variance expliquée par la régression linéaire et la partie résiduelle inexpliquée par la régression linéaire.

On appelle : R coefficient de corrélation entre la série Y_1, Y_2, \dots, Y_n et la série $\hat{Y}_1, \hat{Y}_2, \dots, \hat{Y}_n$.

Son carré R^2 s'interprète en termes de variance expliquée. Il est appelé coefficient de détermination.

$$R^2 = \frac{\text{Variance expliquée par la régression}}{\text{Variance totale}} \quad (\text{EqIII.18}).$$

D'où:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (\text{EqIII.19}).$$

R^2 est la proportion de la variance Y expliquée par la régression linéaire de Y en fonction de X. Il est mesuré la qualité de l'ajustement de Y par \hat{Y} [20.21.22].

III.5.4. Test de Student

La loi approximativement normale des coefficients de la régression permet de réaliser aisément le test de l'hypothèse H_0 , qu'un coefficient de la régression est nul, c'est-à-dire que la variable indépendante n'explique pas du tout la variable dépendante.

On teste alors : $H_0 \ll C_j = 0 \gg$ contre $H_1 \ll C_j \neq 0 \gg$.

Ce test est basé sur la statistique : $T = |C_j| / \sigma(C_j)$ (EqIII.20).

Avec :

$\sigma(C_j)$: Élément de la diagonale de la matrice variance covariance (écart type des coefficients) qui est le rapport de l'estimateur son erreur type.

On spécifie un niveau α par exemple 5% qui représentent la probabilité de rejeter l'hypothèse H_0 .

Cette statistique T suit la loi de Student à $(n-m)$ degrés de liberté noté t $(n-m)$.

Si $T > t(n-m, \alpha/2)$, on rejette l'hypothèse H_0 , le paramètre C_j est différent de 0.

Si $T < t(n-m, \alpha/2)$, on accepte l'hypothèse H_0 , le paramètre C_j est nul [20-22].

III.5.5. Test de Fisher-Snedecor

Il est fréquent de s'interroger sur la validité globale du modèle. Le modèle est-il globalement explicatif ? Cela revient à tester l'hypothèse que tous les coefficients de la régression sont simultanément nuls.

Le test de la validité de la régression est basé sur la variation de :

$$\frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{EqIII.21}).$$

σ^2 est la variance commune des écarts e_i [$e_i = (Y_i - \hat{Y}_i)$] dont la moyenne est nulle [12].

Comme σ^2 est inconnue, on le remplace par son estimateur sous biais S^2 .

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{(n-m)/(m-1)} \quad (\text{EqIII.22}).$$

On obtient la statistique :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 / (m-1)}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / (n-m)} \quad (\text{EqIII.23}).$$

Qui suit une loi de Fisher à $(m-1)$ et $(n-m)$ degrés de liberté noté $f(m-1, n-m; \alpha)$.

Si : $F > f(m-1, n-m; \alpha)$, on rejette H_0 , le modèle est alors accepté.

Si : $F < f(m-1, n-m; \alpha)$, on accepte H_0 , le modèle est alors rejeté.

Avec : $f(m-1, n-m; \alpha)$ est une valeur lue sur la table de Fisher [20-22].

L'élaboration des modèles est effectuée en utilisant les méthodes d'analyses statistiques et le logiciel MATLAB R2009b.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] : M. Francis in, (2011), « Contribution à la caractérisation des propriétés optiques des sables et des suies atmosphériques avec les instruments PROGRA2 » Thèse de Doctorat, université d'Orléans.
- [2]: A. Bogner et al, (2007), «A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging», Science Direct, Micron, 38: 390–401.
- [3] : Christian Colliex, (1998), « La microscopie électronique », 1^{ère} édition, Paris.
- [4] : J. Faerber, (2004), « Microscopie électronique à balayage-Microanalyse X par sonde électronique », Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.
- [5] : J .Ghanbaja, « microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses », service commun des microscopies électroniques et microanalyses X, université de Nancy.
- [6]: Isabelle Masselin et al, (2001) « Membrane characterization using microscopic image analysis», Journal of Membrane Science vol 186: 85–96.
- [7] : Julien Haines (ICG) Rozem Le Parc & Claire Levelut (LCVN), (2007), « Etude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice, EMMANUEL ANGOT. DSM ENS, Lyon.
- [8]: A.DIB. (2001) « Cinétique de cémentation de cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe. Corrélation de transfert de matière ».Mémoire de Magister, université de Bejaïa.
- [9] : Maria CALAF, (2008), « Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en Plasma Micro-onde Multipolaire excité à la Résonance Cyclotronique Electronique Répartie. Etude des nanocomposites carbone-carbone et leurs applications », thèse de doctorat, université de Toulouse.
- [10] : David Delhaye. (2007), « Détermination expérimentale des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par des turboréacteurs d'avion » Physics. Université de la méditerranée - Aix-Marseille II, France.
- [11]: C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, (2005), « Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons », Physical Review B72, 085401.
- [12]: Ewen Smih, Geoffrey Dent, (2005), « Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach ».
- [13] : Victor Le Nader, (2010), « approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée résonance des plasmons de surface et effet de pointe », thèse de doctorat, université de Nantes.
- [14] : Gilles Montagnac, (2012), « Spectroscopie Raman de résonance UV in situ à haute température ou à haute pression », thèse de doctorat, université de Lyon.

- [15] : Herve portales, (2001), « Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe », thèse de doctorat, université de Lyon I.
- [16] C. G. Blastchford, J. R. Campbell, and J. A. Creighton, (1982), *Surface Science*, vol. 120, pp.430-435.
- [17]: M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, *J. Mol. Struct.*, (2005), vol. 75, pp. 735-736.
- [18] J. A. Creighton, C. G. Blatchford, and M. J. Albrecht, (1979), «Plasma resonance enhancement of Raman scattering by Pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength » *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, vol.2, pp. 790-798.
- [19] : H. Wetzel and H. Gerischer, «Surface enhanced raman scattering from pyridine and halide ions adsorbed on silver and gold sol particles » *Chemical Physics Letters*, vol. 76, (1980), pp. 460-464.
- [20] : J.Verdu,(1984),in « Vieillissement des Plastique », Ed.Afnor Technique, Paris.
- [21] : Y.Monsef,(1996), in « Modélisation et Simulation des Systèmes », Ed. Tec et Doc, Paris.
- [22] : G.Coutrot, F.Droesbeke, (1984), in « Les Méthodes de Prévision », Presses université de France,Paris.

CHAPITRE IV
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

Ce quatrième chapitre exposera les différents résultats obtenus après le traitement par divers logiciels tels que *Panorama*, *Igor*, *origine...*, ou par la programmation qui a été basé sur des méthodes d'analyses statistiques et le logiciel *MATLAB* ainsi que leurs interprétations.

IV.1. Méthodes de traitement des spectres

Il existe plusieurs types de spectromètres Raman avec différentes caractéristiques. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre Raman avec un laser de longueur de 532nm et de 50mW de puissance. Le faisceau laser est conduit par une fibre optique de la source laser vers la sonde qui focalise, alors la lumière avec un objectif de 7,5 mm de distance focale sur l'échantillon à analyser. Les rayons diffusés par l'échantillon sont collectés par la même sonde et sont transportés par une autre fibre optique vers un détecteur à base de semi-conducteur et refroidi par effet peltier. Ce dernier transforme les rayons lumineux en des signaux électriques, les signaux obtenus sont ensuite envoyés à l'ordinateur pour un traitement informatique. Finalement, on visualise les spectres avec un logiciel spécial *AvaSoft 7.5*. Ce dernier donne des spectres d'intensité de photons diffusés en fonction du décalage Raman en cm^{-1} .

Après l'enregistrement des spectres, nous avons utilisé un logiciel plus performant pour le traitement, à savoir *Panorama* de la société *LabCognition*. Ce logiciel nous permet, entre autre, la correction de la ligne de base. Cette opération est nécessaire pour obtenir des bandes spectrales correctes et de pouvoir les approximer ou de les de-convoluer. Nous avons aussi procédé à la normalisation des conditions d'acquisition afin d'avoir des spectres comparables et pouvoir comparer les surfaces de différentes bandes.

Ensuite, nous avons utilisé le logiciel *Igor* de la société *Wavemetrics* qui nous permet de faire apparaître des pics cachés (de convolution et approximation), puis de visualiser et simuler les bandes par des gaussiennes même si elles sont partiellement masquées par le bruit. Ce dernier nous donne comme résultats un graphe et un tableau où figurent toutes les informations concernant les spectres (position des différentes bandes spectrales, amplitudes, surfaces ...).

IV.2. Etude des Suies issues des bougies, de pneus et de moteurs diesel et essence

IV.2.1. Par spectroscopie infrarouge

IV.2.1.1. Résultats

Les différents spectres des suies de bougies, et de pneus que nous avons obtenus sont traités avec les logiciels : IRESolution, irAnalyze-RAMalyze 3.1 et Origine 6

Ces spectres sont représentés sur les figures suivantes :

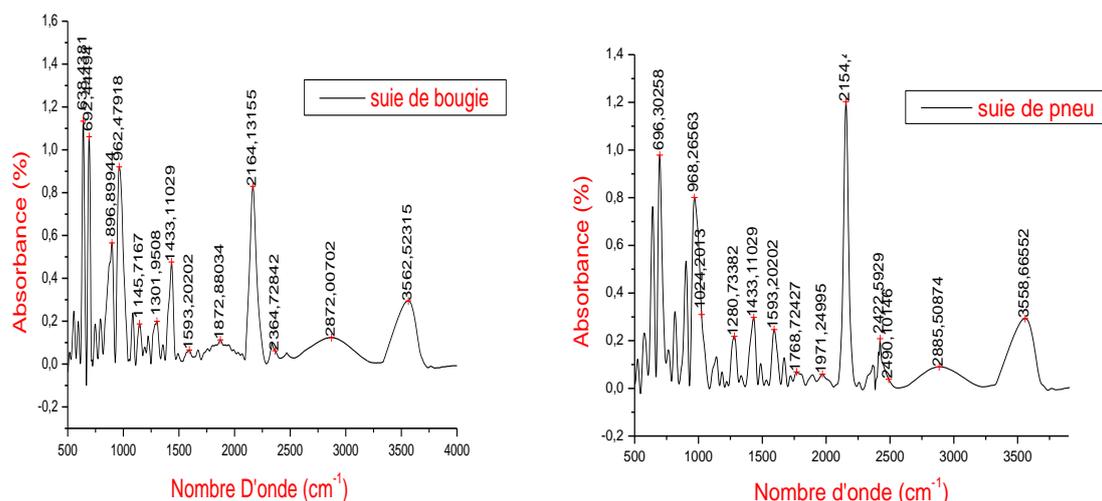
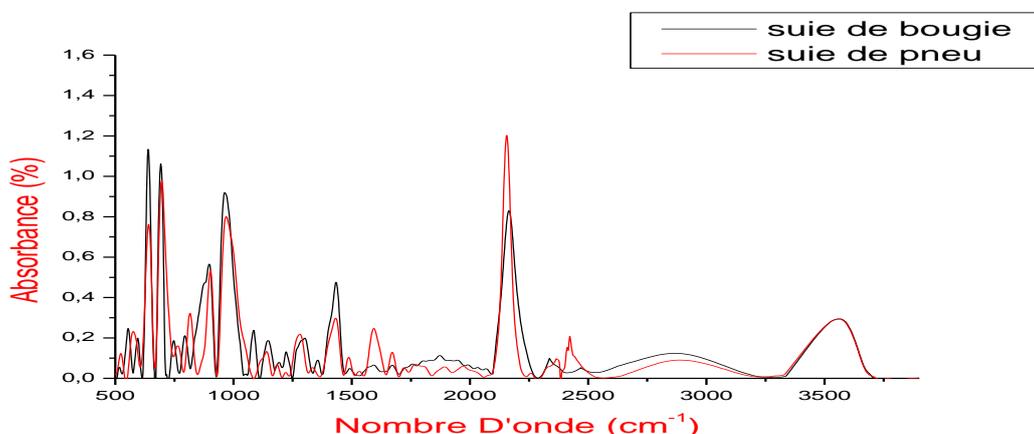


Fig IV.1 : Spectre IR de la suie de bougie **Figure IV.2 :** Spectre IR de la suie de pneu



FigIV.3 : Comparaison entre les spectres issus de la combustion de pneus et de bougie (pneu et bougie).

IV.2.1.2. Discussions

Nous avons consulté plusieurs références mentionnant les vibrations moléculaires contenant les atomes qui nous intéressent (C, O, H, N, S et Cl), pour une identification des bandes d'absorption observées. Le tableau IV.1 regroupe toutes les bandes qui nous intéressent par ordre décroissant.

Tableau IV.1 : Bandes IR dans la plage spectrale analysée.

Pic cm^{-1}	Identification	Aromatique / Aliphatique	Référence utilisée
3700- 3800	OH élongation		[1]
3500-3560	OH élongation/ OH a faible concentration		[2.3]
3500-3700	OH libre		[2]
3400	OH élongation		[1]
3339	N-H élongation	Aromatique	[3]
3300	C-H élongation (acétyle)	Aromatique	[4.5.6.7]
3270	-NH	Aliphatique	[3]
3050	C-H élongation	Aliphatique	[1.5.6.8.9.10.11]
3030	C-H élongation	Aliphatique	[7]
2960	CH ₃ alcane asymétrique		[1.4.5.6.7.8.9.10]
2920	CH ₂ alcane asymétrique		[1.4.7.10.12.13]
2860	CH ₃ alcane asymétrique		[1.4.7.10.12.13]
2820	CH ₂ alcane asymétrique		[1.12]
2266	N=C=O		[3]
2250	C≡N		[14]
2172	C=N, N=N		[14]
1750-1820	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations		[2.4.7]
1720	d'élongation)		[4.5.6.7.10]
1711	Carbonyle C=O	Aromatique	[1.11]
1600	C=O élongation	Aromatique	[1.5.10]
1595	C=C		[4.7.11]
1575	Alcène C=C élongation	Aromatique	[11]
1595-1630	C=C élongation		[1]
1550-1475	C=C élongation		[14]
1482	N-O		[11]
1452	-C-H déformation		[11]
1460	-C=C élongation		[4.5.6.7.10]
1440	-C-H déformation		[1.11]

1426	C-H insaturé (=CH ₂	Aliphatique	[1.11]
1380	-C-H déformation		[1.4.5.6.7.11]
	-C-H déformation	Aliphatique	
1260	-C-H déformation dans le		[5.6.10]
1100	plan (CH ₂)	Aliphatique	[5.6.10]
	C-O-C éther		
1300-1000	C-O d'un éther, ester, alcool et phénol		[4.7]
	C-C et C-H déformation dans le plan de groupement		
1210-1320	aromatique et éther C-O-C élongation.	Aromatique	[4.7]
	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)		[2] [10]
1020-1150	C-O élongation		[5.6]
1050	C-C-O hydroxyle insaturé	Aromatique	[15]
1040	C-C, C-H	Aromatique	[4.5.6.7.10.11]
1020	C-C-O hydroxyle insaturé	Aromatique	[10.11]
930	C-H substitution aromatique	Aromatique	[2.4.5.6.7.10.11]
880			
840			
820			
805			
600-700	C-H de déformation (Alcènes vibration de déformation)		[2.4.7.14.16]
675- 730			

Sur le spectre IR de la suie de bougie et celui de la suie de pneu, nous remarquons la présence des bandes de nombre d'onde : 638- 692- 896- 962-1433 et 640- 696- 815-

968- 1433 cm^{-1} , qui correspondent à la déformation de liaison C-H. Ces bandes caractérisent les groupements en substitution sur les noyaux aromatiques.

Des bandes de très faibles intensités sont observées à : (1145- 1139) cm^{-1} , (1301- 1280) cm^{-1} , (1593) cm^{-1} et (1872-1768- 1971) cm^{-1} , correspondent, respectivement, à l'élongation d'étheroxyde (C-O-C), déformation de la liaison O-H, élongation aromatique des liaisons C=O et C=C et C-O. Ce qui implique la présence des groupements aldéhyde, cétone, ester et acide carboxylique [1-7, 10, 11].

Une autre bande très intense est observée à 2154 cm^{-1} dans le spectre IR de la suie de bougie et à 2164 cm^{-1} pour le spectre IR de la suie de pneu est attribuée à l'élongation de la liaison C=C [1-4, 7, 10.12-14].

Le spectre 1, est caractérisé par l'apparition d'une large bande de faible intensité à 3564 cm^{-1} , attribuée à l'élongation de la liaison O-H associée par des liaisons hydrogènes du groupement hydroxyle. Une seconde bande est remarquée à 2872 cm^{-1} , correspond à l'élongation de CH_2 du groupement alcane asymétrique [1-3].

De même, dans le spectre 2, une bande large de faible intensité est observée à 3558 cm^{-1} , correspond aussi à l'élongation de la liaison O-H associée par des liaisons hydrogènes du groupement hydroxyle. Une autre bande est observée à 2885 cm^{-1} , correspondant à l'élongation de CH_2 du groupement alcane asymétrique [1-3].

Le tableau VI.2 regroupe les différents groupements attribués dans les deux cas.

Tableau IV.2 : Bandes IR dans la plage spectrale de notre analyse.

	Suie de bougie	Suie de pneu
Groupement correspondons	Nombre d'onde (cm^{-1})	Nombre d'onde (cm^{-1})
OH élongation	3564	3558
CH_2 alcane asymétrique	2872	2885
C-C élongation	2335	2364
C=C élongation	2164	2154
C=O élongation (Carbonyle)	1872	1971
C=C élongation	1672	1768
C=C élongation (aromatique)	1593	1593
C-H déformation	1433	1433
O-H déformation	1301	1280
C-O-C (étheroxyde)	1145	1139
élongation/		

C-C élongations		
Ctri-H de -CH=CH-	962	968
déformation	896	815
Déformation dans le plan	692	696
d'une liaison C-H (GA)	638	640
m-disubstitué		

Les résultats d'IRTF ont révélé la présence d'un réseau des noyaux aromatiques substitués, ainsi que des bandes principales attribuées aux vibrations des groupements conjugués d'un système aromatique à savoir les liaisons C=C, C=O, C-O-C et O-H. Ces groupements proviennent de fonctions ester, éther, cétones et acide carboxylique.

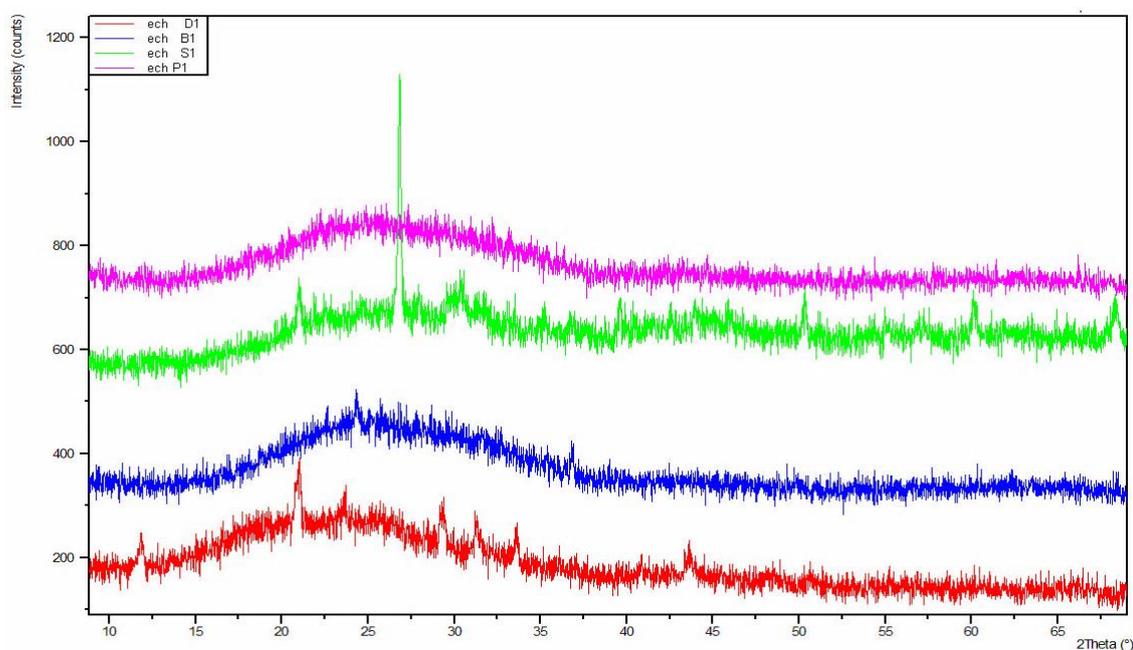
On constate également la présence des groupements CH₂ qui, probablement, correspondent à la structure imparfaite des suies et des molécules adsorbées aux surfaces des suies imbrulées.

IV.2.2. Etude par la Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus à partir de la suie de bougie, pneu, essence et diesel sont représenté sur les figures IV.4 et IV.5.

IV.2.2.1. Résultats

La figure suivante montre les quatre spectres obtenus pour chaque échantillon, à savoir, suie de diesel en rouge, suie bougie en bleu, suie de pneu en rose et enfin suie de la combustion d'essence en vert.



FigIV.4 : Comparaison entre les quatre spectres: pneu (rose), bougie (bleu), essence (vert) et diesel (rouge). Les figures suivantes montrent les quatre spectres traités par le logiciel Origine.

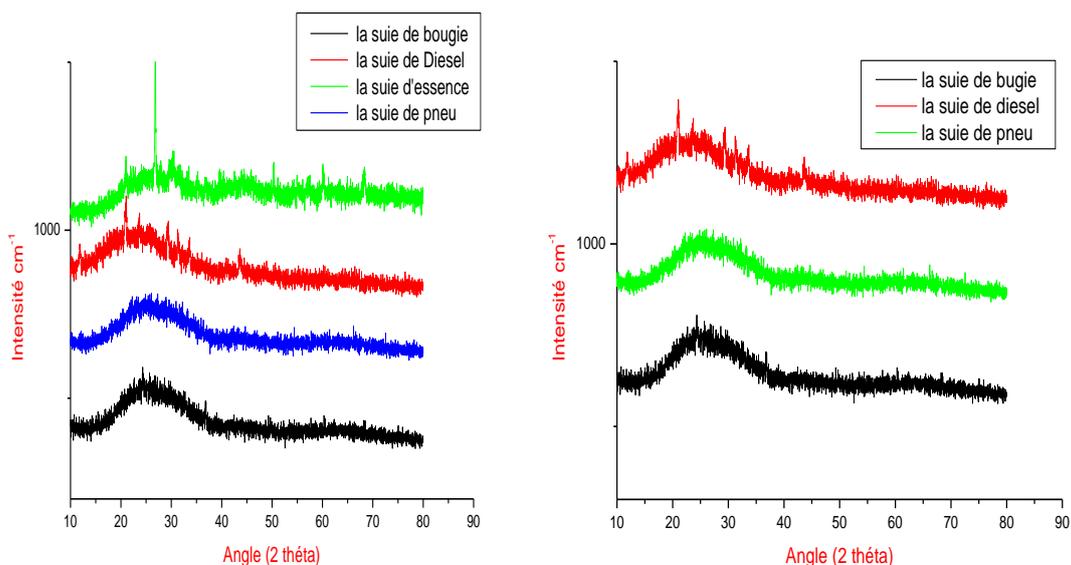
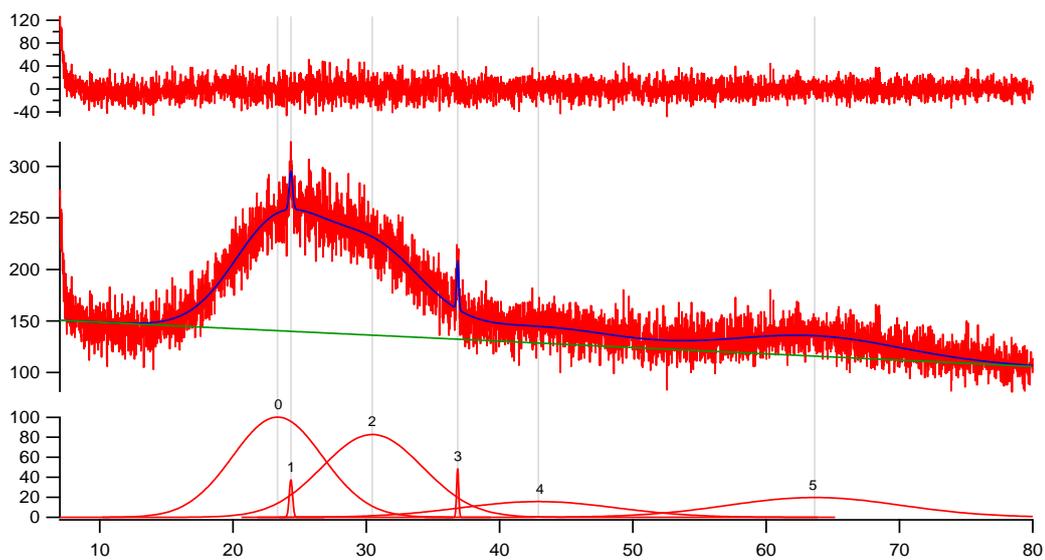


Fig IV.5 : Comparaison avec Origine des quatre spectres.

✓ **La suie de bougie**

Nous avons déconvolué le spectre DRX de la suie de bougie par les deux logiciels Igor et Origin comme représente le spectre suivant.



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area		FWHM
Peak 0	Gauss	23.344	+/- 0.31447	100.14	+/- 7.8811	850.04	+/- 100.67	7.974
Peak 1	Gauss	24.346	+/- 0.019302	37.46	+/- 4.3967	11.668	+/- 1.3694	0.29261
Peak 2	Gauss	30.458	+/- 0.44881	82.773	+/- 5.3326	784.21	+/- 104.78	8.9005
Peak 3	Gauss	36.857	+/- 0.011634	48.951	+/- 6.4303	9.4675	+/- 1.3018	0.18169
Peak 4	Gauss	42.906	+/- 0.66746	15.728	+/- 1.2245	228.54	+/- 17.793	13.651
Peak 5	Gauss	63.626	+/- 0.32991	19.793	+/- 1.2498	321.66	+/- 41.838	15.268

Fig IV.6 : Spectre DRX de la suie de bougie traité par Igor.

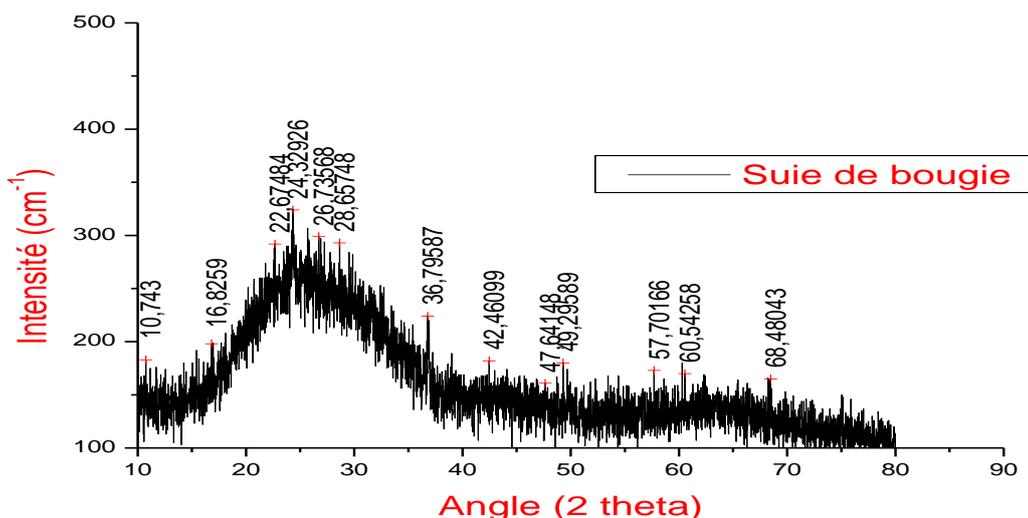
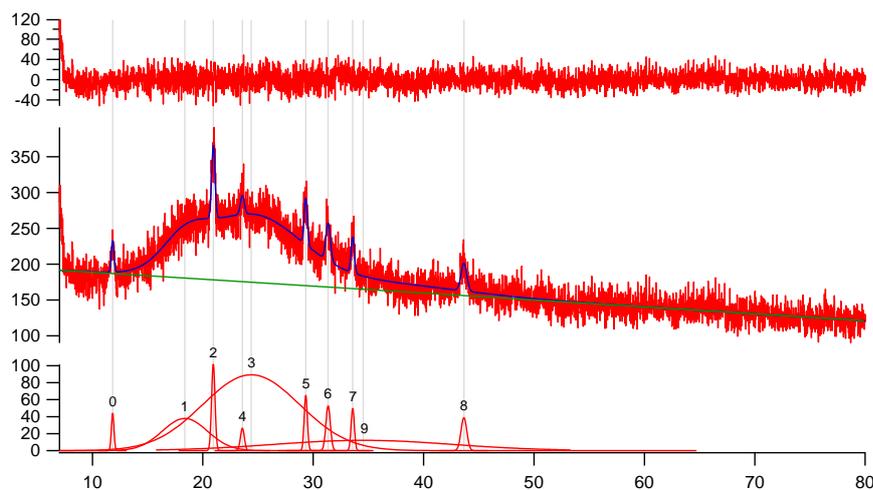


Fig IV.7 : Spectre DRX de la suie de bougie traité par Origin.

✓ **La suie de moteur de diesel**

Nous avons déconvolué le spectre DRX de la suie de moteur de diesel par les deux logiciels Igor et Origin comme représenté sur les figures IV.8 et IV.9:



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	11.833	+/- 0.016761	44.071	+/- 5.4862	12.957
Peak 1	Gauss	18.375	+/- 0.15548	37.855	+/- 8.2218	194.07
Peak 2	Gauss	20.952	+/- 0.0083406	101.93	+/- 4.891	39.52
Peak 3	Gauss	24.382	+/- 0.29199	89.239	+/- 11.289	983.91
Peak 4	Gauss	23.585	+/- 0.034403	26.335	+/- 4.5806	11.613
Peak 5	Gauss	29.327	+/- 0.012527	64.999	+/- 5.0219	23.203
Peak 6	Gauss	31.354	+/- 0.018452	52.654	+/- 4.2396	26.726
Peak 7	Gauss	33.577	+/- 0.016602	49.737	+/- 4.9339	18.262
Peak 8	Gauss	43.652	+/- 0.028508	38.65	+/- 3.7033	25.263
Peak 9	Gauss	34.524	+/- 6.5476	12.118	+/- 4.4845	245.47

Figure IV.8 : Spectre DRX de la suie de diesel traité par Igor.

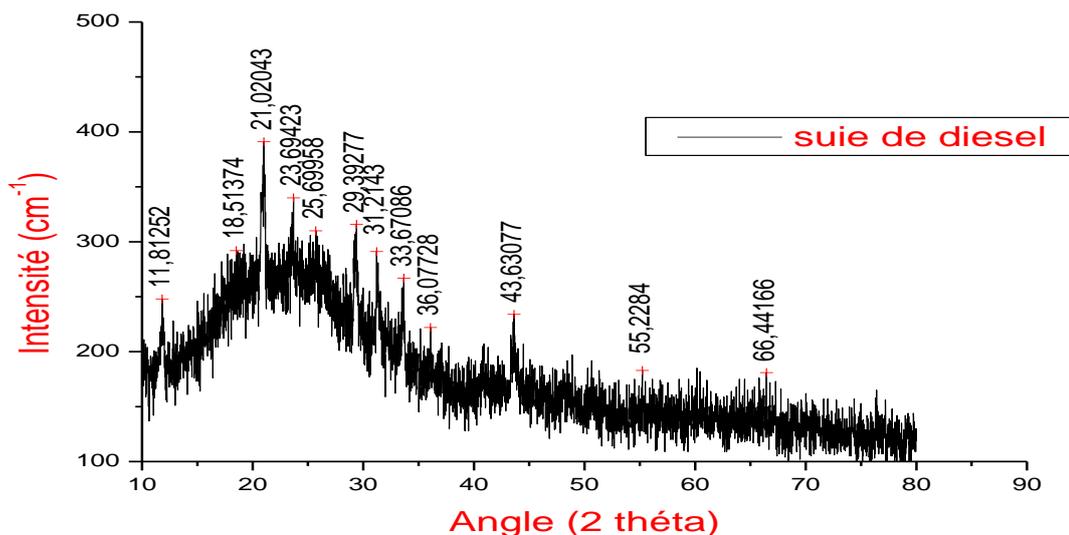
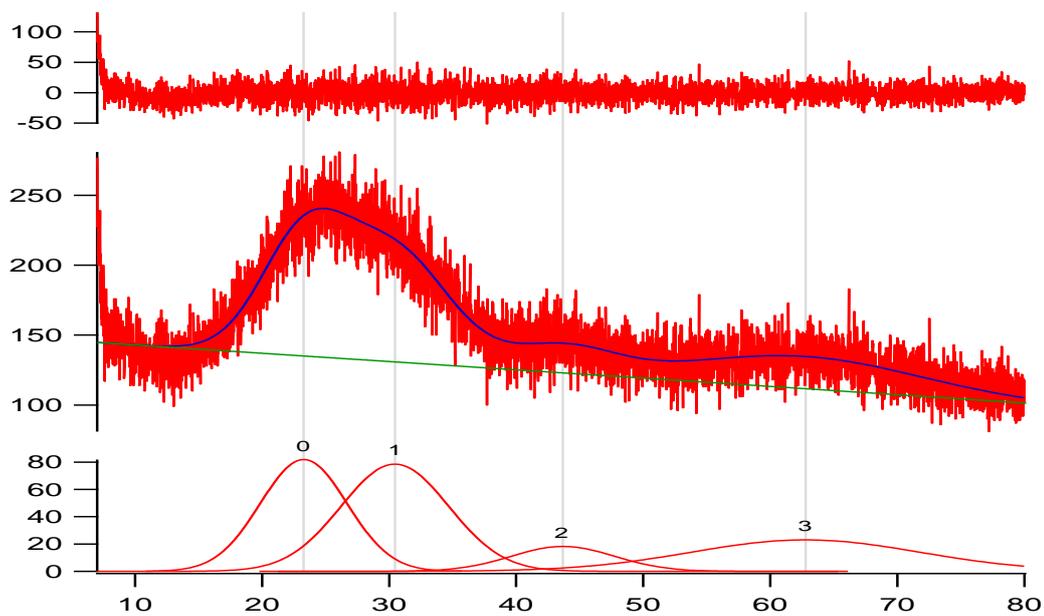


Fig IV.9 : Spectre DRX de la suie de diesel traité par Origin.

✓ La suie de pneu

Nous avons déconvolué aussi le spectre DRX de la suie de pneu par les deux logiciels Igor et Origin comme le représente les figures IV.10 et IV.11 ci-dessous.



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	23.277	+/- 0.36386	81.887	+/- 10.192	702.34
Peak 1	Gauss	30.454	+/- 0.59557	78.535	+/- 5.2213	834.45
Peak 2	Gauss	43.682	+/- 0.43808	18.209	+/- 1.1797	185.53
Peak 3	Gauss	62.778	+/- 0.4476	23.014	+/- 2.2475	520.83

Fig IV.10 : Spectre DRX de la suie de pneu traité par Igor.

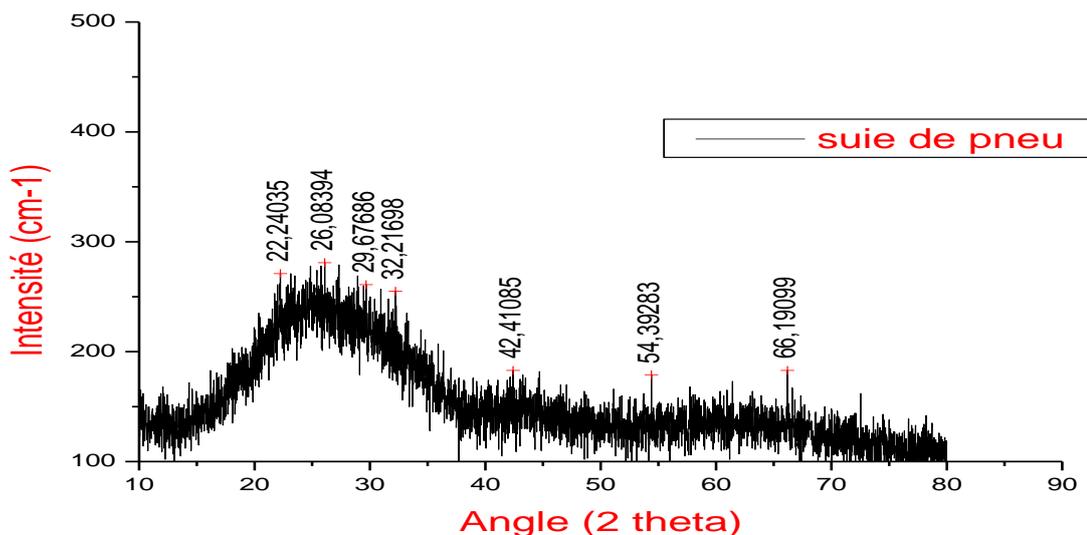


Fig IV.11 : Spectre DRX de la suie de pneu traité par Origin6.

✓ La suie d'essence

De même, nous avons aussi déconvolué le spectre DRX de la suie de bougie par les deux logiciels Igor et Origin. Les résultats sont représentés sur les figures IV.12 et IV.13.

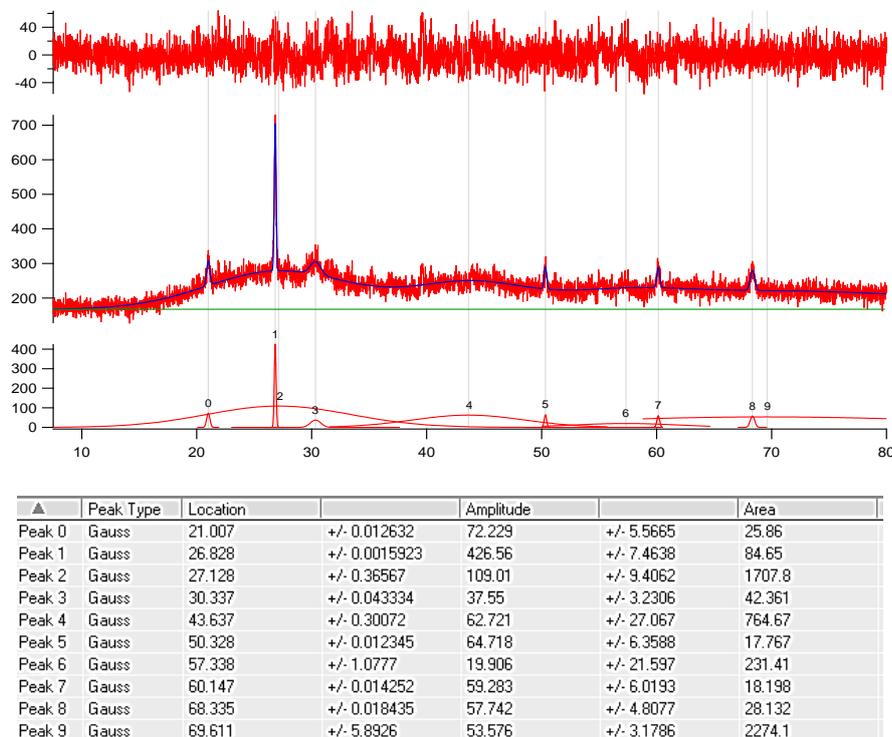


Figure IV.12 : Spectre DRX de la suie de la suie d'essence traité par Igor.

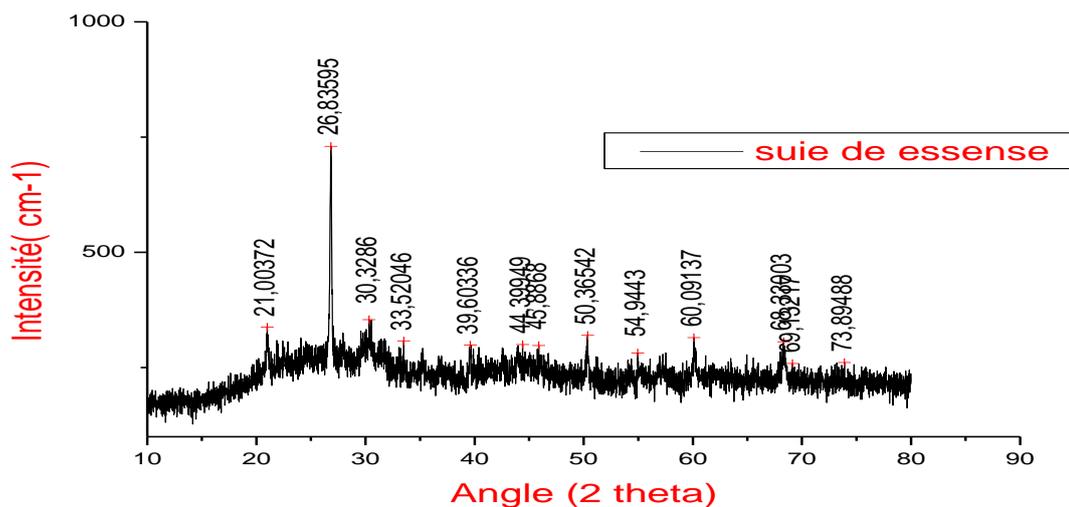


Fig IV.13 : Spectre DRX de la suie de d'essence traité par Origin6.

IV.2.2. Discussions

Après la dé-convolution des spectres DRX de la suie de bougie par les deux logiciel Igor et Origin, nous avons remarqué la présence de deux pics de diffraction situées aux angles 2Θ égale 23° et 43° . Ces deux pics sont larges et aplatis rappelant une structure amorphe correspond, respectivement, aux plans [002], [101]. Ce qui nous donne une structure turbostatique, on observe aussi la présence d'un pic caractéristique à l'angle 2Θ égal à 23° [18-23].

Le diffractogramme DRX de la suie de moteur de diesel est représenté sur la figure IV.8 on observe la présence de deux pics de diffraction situées aux angles 2Θ égaux à 24° et 43° . Ces deux pics sont aussi larges et aplatis rappelant une structure amorphe correspond respectivement aux plans [002], [101] selon la structure turbostatique [18-23 ,25]. Nous remarquons aussi la présence d'une bande de diffraction située à l'angle 2Θ égale 20° caractéristique de l'oxyde de graphite [24].

Le diffractogramme DRX de la suie de moteur d'essence est représenté sur la figure VI.12 On remarque la présence de trois bandes de diffractions situées aux angles 2Θ de 27° , 43° correspondent respectivement aux plans [002], [101]. Ce qui nous donne une structure turbostatique [18-23 ,25]. La bande observée à $2\Theta = 27^\circ$ est vraiment large et aplatie, ce qui permet de conclure que le produit est non organisé, nous observons également la présence d'un pic très intense et fin à $2\Theta = 26^\circ$ et une bande de diffraction située à l'angle 2Θ égale 20° caractéristique de l'oxyde de graphite [24].

Le diffractogramme DRX de la suie de pneu est représenté dans la figure IV. 10 On observe la présence de deux bandes de diffractions situées aux angles $2\Theta = 23^\circ$ et 43° . Ces

deux bandes sont larges et aplaties rappelant une structure amorphe et correspond, respectivement aux plan [002], [101], selon la structure turbostatique [18-23 ,25].

➤ Détermination de la taille des cristallites

Nous avons utilisé la relation de **Debye-Scherrer** pour calculer la taille moyenne des cristallites présentes dans la suie à partir du spectre de diffraction des rayons X [26-28].

$$\langle D \rangle = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

Où $\lambda = 1,54 \text{ \AA} = 0,154\text{nm}$.

B : FWHM la largeur à mi-hauteur du pic (deg).

B (radians) = B (deg) * $2\pi/360$.

θ : angle de diffraction de Bragg (deg).

Pour l'identification de la distance entre les plans réticulaire nous avons utilisé la relation de **Bragg** [29].

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} \quad \text{Ou} \quad n=1.$$

✓ **La suie de bougie**

$$2\theta = 23,34^\circ \quad \Rightarrow \quad \theta = 11,67^\circ$$

$$B(\text{rad}) = 6*3,14 / 180 = 0,104$$

$$\langle D_{002} \rangle = 0,154*0,9 / 0,104 (\cos 11,67) = 1,36 \text{ nm.}$$

$$d_{002} = 0,154 / 2 \sin 11,67 = 0,385\text{nm}$$

La valeur obtenue est 0,385 nm. Elle est plus élevée que celle du graphite pur qui est d'environ 0,3359. Ce décalage peut être expliqué par la cohésion dans le plan de graphène de la suie qui est moins forte par rapport au graphite [25].

✓ **La suie de moteur de diesel**

$$2\theta = 24,38^\circ \quad \Rightarrow \quad \theta = 12,19^\circ$$

$$\langle D_{002} \rangle = 0,154*0,9 / 0,15 (\cos 12,19) = 0,95 \text{ nm.}$$

$$d_{002} = 0,154 / 2 \sin 12,19 = 0,366 \text{ nm.}$$

La valeur obtenue est 0,366 nm, est proche de celle du graphite pur qui est d'environ 0,3359.

✓ **La suie de pneu**

$$2\theta = 23,27^\circ \quad \Rightarrow \quad \theta = 11,64^\circ$$

$$B(\text{rad}) = 6,25*3,14 / 180 = 0,11$$

$$\langle D_{002} \rangle = 0,154*0,9 / 0,11 (\cos 11,64) = 1,29 \text{ nm}$$

$$d_{002} = 0,154 / 2 \sin 11,64 = 0,385 \text{ nm}$$

La valeur obtenue est 0,38nm, plus élevée que celle du graphite pur qui est environ 0,3359. On peut expliquer ce décalage par la cohésion dans le plan de graphène de la suie qui est moins forte par rapport au graphite [25].

✓ **La suie de moteur d'essence**

$$2\Theta = 27,128^\circ \quad \Rightarrow \quad \Theta = 13,564^\circ$$

$$B(\text{rad}) = 10,90 \times 3,14 / 180 = 0,19$$

$$\langle D_{002} \rangle = 0,154 \times 0,9 / 0,19 (\cos 13,564) = 0,76 \text{ nm}$$

$$d_{002} = 0,154 / 2 \sin 13,564 = 0,3348 \text{ nm}$$

La valeur obtenue est 0,3348 nm, est proche de celle du graphite pur qui est d'environ 0,3359.

Tableau IV.3. Comparaison entre les distances et les diamètres de suie de bougie, pneu, moteurs diesel et essence

	Bougie	Pneu	Diesel	Essence
$\langle D \rangle$	1,36	1,29	0,95	0,76
d_{002}	0,385	0,385	0,366	0,338

D'après ces résultats on remarque une diminution de la distance et la taille de cristallite, de 0.38 nm pour la suie bougie et de pneu à 0.36 nm pour le moteur de diesel puis à 0,33 pour la suie d'essence. Cependant, ce décalage peut s'expliquer par : dans le cas de suie de bougie et pneu la réaction se fait à l'air libre où la combustion est incomplète comparée à celle de moteurs de diesel et essence. Ainsi que la combustion dans un moteurs essence est plus efficace que dans un moteur diesel, ceci est confirmé par nos mesure de la distance interplanique où nous trouvons qu'elle est plus petite et se rapproche plus de graphite dans le cas du diesel, donc, combustion plus efficace. Ce qui concerne la diminution de la taille (diamètre). Ceci s'explique par la formation de CO₂.

IV.3. Etude de l'effet d'oxydation

IV.3.1. Analyse des particules par spectroscopie Raman

IV.3.1.1. Traitement par panorama

Nous avons utilisé le logiciel Panorama pour obtenir la moyenne d'un grand nombre de spectre dans chaque cas.

L'échantillon CAST 0,8 La suie de l'échantillon CAST 0,8 est issue de la combustion du propane en présence de 0,8 L d'air dans les conditions mentionnées dans le tableau III.1. Ce spectre présenté est une moyenne de 109 spectres individuels.

L'échantillon CAST (1,0) a été obtenu dans les conditions représentées sur le tableau III.1, en présence de 1L d'air lors de la réaction de combustion. Ce spectre est une moyenne de 84 spectres individuels.

L'échantillon CAST (2,1) a été obtenu dans les conditions représentées sur le tableau III.1, en présence de 2,1 L d'air lors de la réaction de combustion. Ce spectre est une moyenne de 80 spectres individuels. Grâce au logiciel panorama, nous avons découpé la partie du spectre qui nous intéresse et nous avons corrigé la ligne de base du spectre moyen obtenu pour chaque échantillon.

a) Les échantillons de 2012

✓ L'échantillon CAST 0.8- 1.0- 2.1

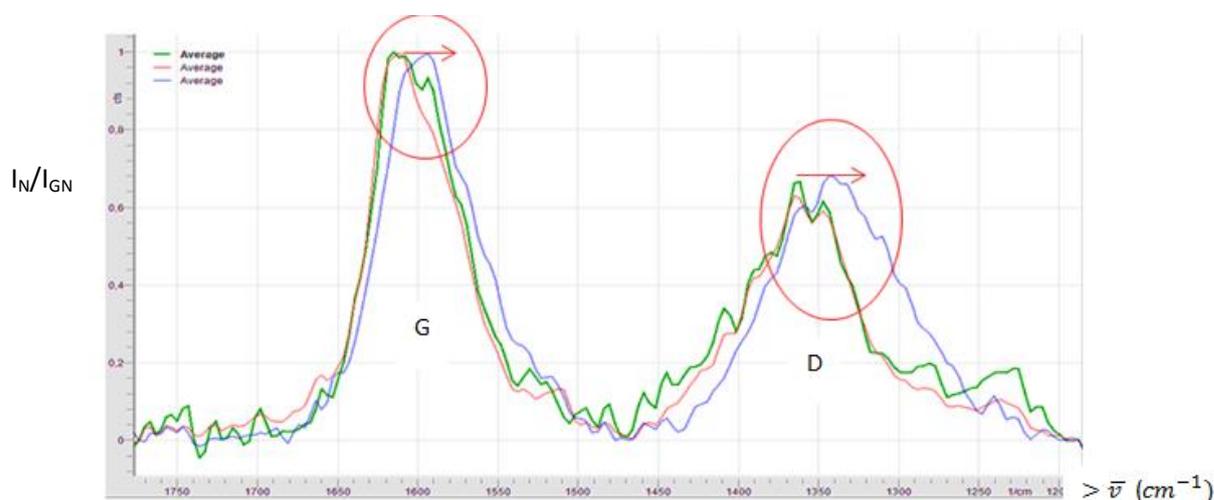


Fig IV.14 : Echantillons CAST 0,8 (rouge)- CAST 1,0 (vert) et CAST 2,1 (bleu) traités par panorama en 2012.

La figure IV.14 représente une comparaison des spectres obtenus en 2012 des différents échantillons de CAST, on remarque que la position de la bande D se déplace vers 1350 cm^{-1} , alors que la bande G se déplace vers une position de 1580 cm^{-1}

b) Les échantillons de 2014

✓ L'échantillon CAST 0.8- 1.0- 2.1

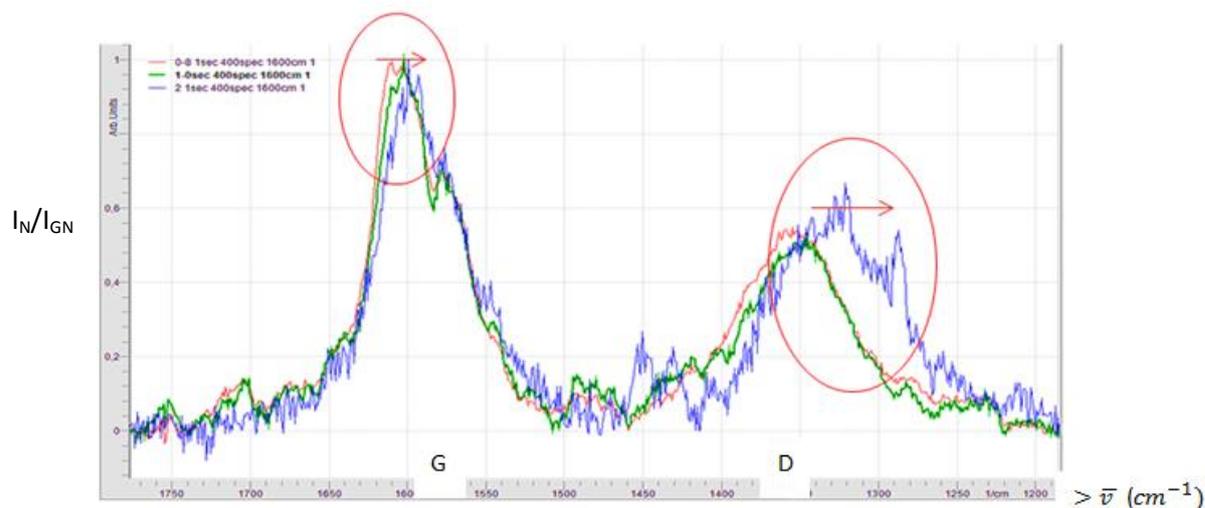


Fig IV.15: Spectres des échantillons CAST 0,8 (rouge)- CAST 1,0 (vert) et CAST 2,1 (bleu) faite en 2014.

La figure IV.15 présente comparaison entre les spectres des différents échantillons CAST analysés. Nous remarquons un décalage de position de la bande D vers 1350cm^{-1} , mais aussi de la bande G vers 1580cm^{-1} .

Pour une meilleure analyse, nous avons traité ces spectres avec le logiciel Igor.

IV.3.1.2. Traitement par Igor

Chaque spectre moyen obtenu est traité avec le logiciel Igor de la société *Wavemetrics*. Le spectre obtenu est une figure décomposée en trois parties : le spectre principal est au milieu et représenté en bleu, le spectre en-dessous représente les différentes bandes obtenues après la dé-convolution. Les deux bandes D et G spectrales sont de type Gaussien ou Voigt, par contre le spectre en-dessus représente l'erreur (la différence entre le spectre Raman expérimentale en rouge et le spectre simulé en bleu).

Les tableaux qui suivent les spectres donnent tous les paramètres et leurs erreurs associées à ces spectres.

Les tableaux présentent :

Peak type : type de la bande, dans notre cas se sont des Gaussiennes ou des Voigts.

Location : la position de pic, elle est donnée en cm^{-1} .

Amplitude : la hauteur de la bande.

Area : la surface ou l'intensité de la bande.

FWHM : la largeur à mi-hauteur de la bande.

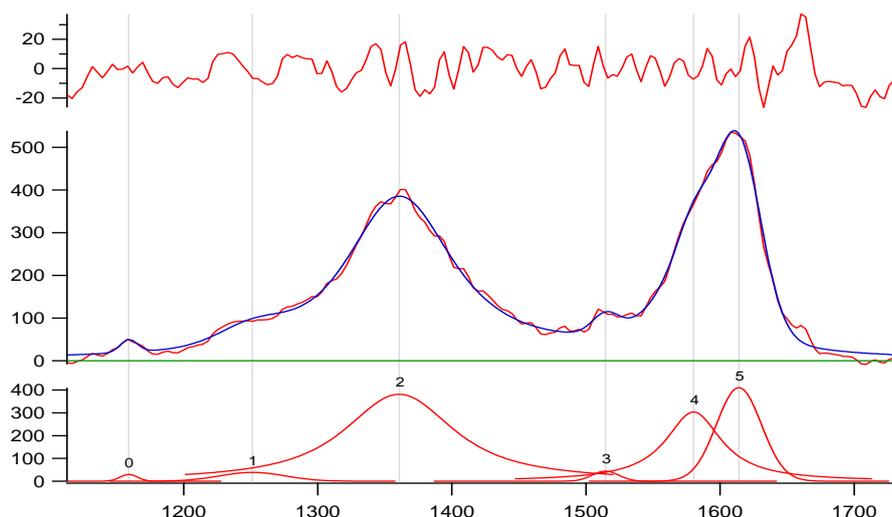
Nous avons utilisé le logiciel Igor pour approximer les spectres (bandes) expérimentaux par des gaussiennes ou des Voigt adéquates.

a) Les analyses de 2012

Les figures IV.16 présentent les spectres Raman obtenus en 2012 à partir des échantillons CAST 0.8-1.0-2.1 respectivement, et traités avec Igor.

✓ L'échantillon CAST (0,8)

Nous avons traité le spectre Raman obtenu sur CAST 0,8 en 2012, avec le logiciel Igor. Ce logiciel nous a permis de dé-convoluer les deux structures principales et leurs 5 bandes constitutives (figure IV.16).



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	1159.1	+/- 2.0815	29.493	+/- 8.232	480.54
Peak 1	Gauss	1251.2	+/- 3.239	38.692	+/- 4.9449	2353.4
Peak 2	Voigt	1360.7	+/- 0.52177	381.48	+/- -226.01	56554
Peak 3	Gauss	1514.5	+/- 1.7136	44.042	+/- 6.6677	1087.7
Peak 4	Voigt	1580.2	+/- 1.6802	NaN	[Not Available]	24153
Peak 5	Gauss	1614	+/- 0.70459	410.53	+/- 15.841	17295

Fig IV.16 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu 2012 à partir de CAST 0,8.

D'après le spectre Raman obtenu en 2012 à partir de CAST 0,8, nous remarquons la présence des bandes principales [30-34], décomposées en :

G à la position $1580,2 \text{ cm}^{-1}$.

D₁(ou D) à la position $1360,7 \text{ cm}^{-1}$.

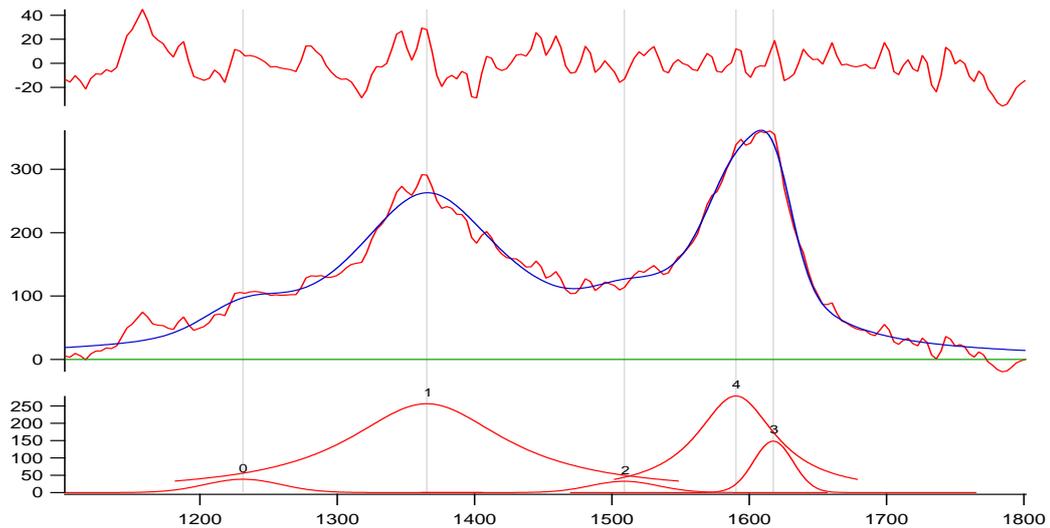
D₂ à la position 1614 cm^{-1} .

D₃ à la position $1514,5 \text{ cm}^{-1}$.

D₄ à la position $1251,2 \text{ cm}^{-1}$.

✓ L'échantillon CAST (1,0)

Nous avons traité le spectre Raman obtenu sur CAST 1,0 obtenu en 2012 avec le logiciel Igor. Ce logiciel nous a permis de dé-convoluer les deux structures principales et leurs 5 bandes constitutives [30-34] (figure IV.17).



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	1231.4	+/- 4.0649	38.428	+/- 5.0176	2657.8
Peak 1	Voigt	1365.2	+/- 1.1814	NaN	(Not Available)	56989
Peak 2	Gauss	1509	+/- 5.8663	32.54	+/- 9.4487	2018.7
Peak 3	Gauss	1617.5	+/- 2.231	148.33	+/- 47.194	5332.2
Peak 4	Voigt	1590.2	+/- 5.0679	NaN	(Not Available)	30887

Fig IV.17 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu 2012 à partir de CAST 1,0.

Le spectre Raman obtenu en 2012 à partir de CAST 1,0 indique la présence des bandes principales [30-34], décomposées en :

G à la position $1590,2 \text{ cm}^{-1}$.

D₁(ou D) à la position $1365,2 \text{ cm}^{-1}$.

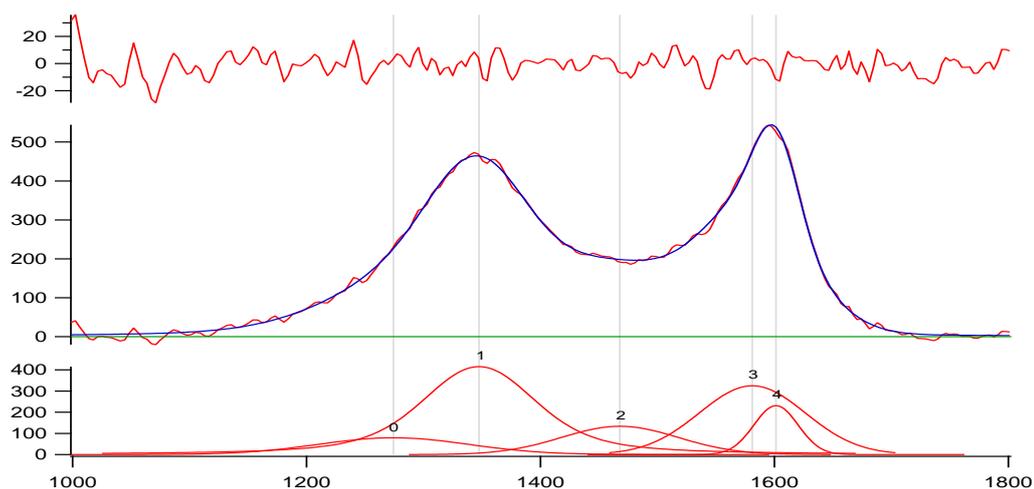
D₂ à la position $1617,5 \text{ cm}^{-1}$.

D₃ à la position 1509 cm^{-1} .

D₄ à la position $1231,4 \text{ cm}^{-1}$.

✓ **L'échantillon CAST (2,1)**

Nous avons traité le spectre Raman obtenu à partir de CAST 2,0 obtenu en 2012 avec le logiciel Igor. Ce logiciel nous a permis de dé-convoluer les deux structures principales à leurs 5 bandes constitutives (figure IV.18).



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	1274.3	+/- 46.055	79.348	+/- 44.775	12790
Peak 1	Voigt	1347.5	+/- 2.2669	415.45	+/- 5444.8	62741
Peak 2	Gauss	1467.9	+/- 4.9665	133.57	+/- 7.2335	16700
Peak 3	Voigt	1581.1	+/- 1.4693	325.64	+/- 1112.2	36872
Peak 4	Gauss	1601.4	+/- 0.49316	231.13	+/- 9.3299	10913

Fig IV.18 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu 2012 à partir de CAST 2,1.

D'après ce spectre Raman obtenu en 2012 à partir de CAST 2,1, nous remarquons la présence des bandes principales [30-34], décomposées en :

G à la position $1581,1 \text{ cm}^{-1}$.

D₁(ou D) à la position $1347,9 \text{ cm}^{-1}$.

D₂ à la position $1601,4 \text{ cm}^{-1}$.

D₃ à la position $1581,1 \text{ cm}^{-1}$.

D₄ à la position $1274,3 \text{ cm}^{-1}$.

Les résultats précédents montrent que les spectres obtenus ont des profils similaires, Ils montrent également la présence de 5 bandes D, G et les bandes D et G dans les tableaux précédents correspondent aux bandes : 2-4, 1-4, 1-3 dans les échantillons CAST 0,8, CAST 1,0 et CAST 2,1, respectivement.

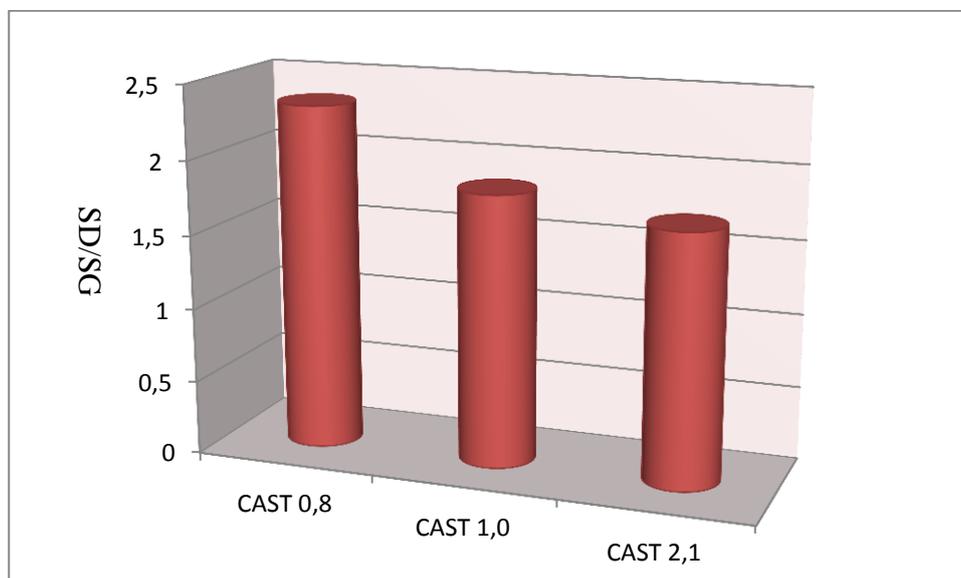
Dans le but d'étudier l'évolution structurale des échantillons précédents en fonction des différents flux d'air (oxydation), nous avons établi le tableau suivant. Ce tableau donne la surface, la position, le rapport des surfaces des bandes D et G pour les différents échantillons.

Tableau IV.4 : Positions et surfaces des bandes D et G à partir des analyse 2012.

Echantillon (2012)	Position du pic D (cm ⁻¹)	Position du pic G (cm ⁻¹)	Surface du pic D (U.A)	Surface de pic G (U.A)	Rapport D/G
CAST 0,8	1360,7	1580,2	56554	24153	2,34
CAST 1,0	1365,2	1590,2	56989	30887	1,84
CAST 2,1	1347,5	1581,1	62741	36872	1,70

Le tableau IV.4 montre un décalage de la position des deux bandes (la bande D vers 1340cm⁻¹ et la bande G vers 1381cm⁻¹). Ainsi qu'une diminution de rapport des surfaces SD/SG en fonction du degré d'oxydation (voir figure IV.9). Sachant que la surface de la bande est proportionnelle à l'intensité, ceci implique que le taux de graphitisation des suies peut être évalué avec ce rapport. Ceci confirme que la formation des cristallites est proportionnelle à l'oxygène introduit lors de la combustion.

En effet, la variation de la position D et la diminution de son intensité en fonction de flux de l'air « oxydation » peut s'expliquer par la conversion de double liaison aromatique C=C à une liaison simple C-C et la rupture de la liaison C-H.

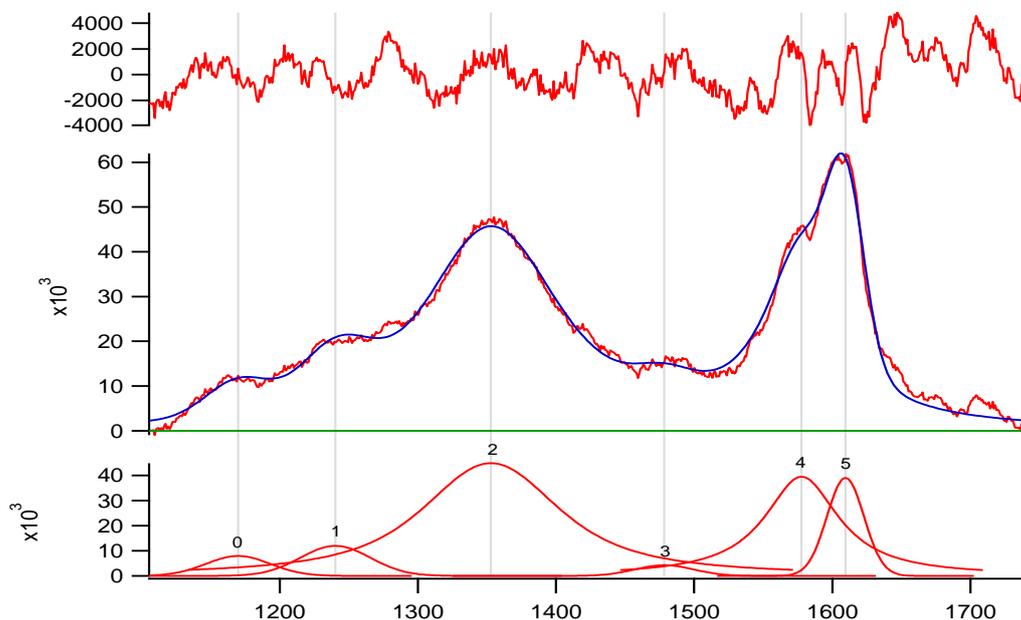
**Fig IV.19.** Variation des surfaces SD/DG pour différents échantillons CAST obtenue en 2012.

b) Les échantillons de 2014

Les figures IV.20, IV.21, IV.22 présentent, respectivement les nouveaux échantillons de CAST 0,8-1,0-2,1 traités par Igor.

✓ L'échantillon CAST (0,8)

Nous avons traité le spectre Raman obtenu sur CAST 0,8 analysé en 2014 avec le logiciel Igor. Ce logiciel nous a permis de dé-convoluer les deux structures principales à leurs 5 bandes constitutives [30- 34] (figure IV.19).



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	1169.9	+/- 1.3513	7925	+/- 329.35	4.6309e+05
Peak 1	Gauss	1240.2	+/- 1.1791	11956	+/- 352.31	7.5864e+05
Peak 2	Voigt	1352.9	+/- 0.35629	2.9512e+06	+/- 5.9622e+10	7.7804e+06
Peak 3	Gauss	1478.4	+/- 2.0501	4267.8	+/- 331.35	2.2694e+05
Peak 4	Voigt	1577.7	+/- 0	NaN	(Not Available)	4.0466e+06
Peak 5	Gauss	1609.5	+/- 0.19388	39025	+/- 470.08	1.3126e+06

Fig IV.20 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu en 2014 à partir de CAST 0,8.

D'après ce spectre Raman obtenu en 2014 à partir de CAST 0,8, nous remarquons la présence des bandes principales [30-39], décomposées en :

G à la position $1577,7 \text{ cm}^{-1}$.

D₁(ou D) à la position $1352,9 \text{ cm}^{-1}$.

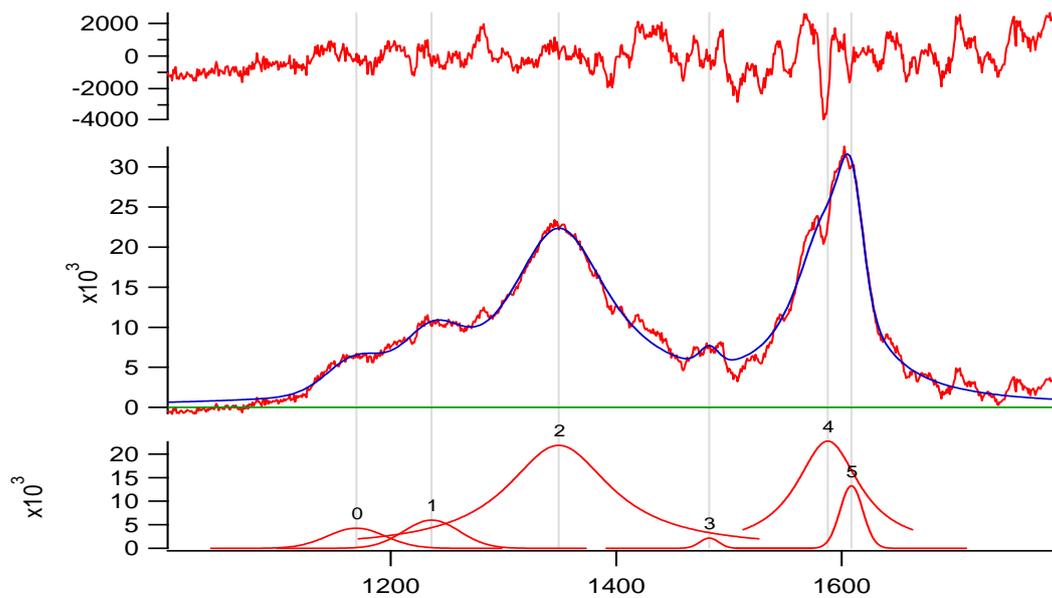
D₂ à la position $1609,5 \text{ cm}^{-1}$.

D₃ à la position $1478,4 \text{ cm}^{-1}$.

D₄ à la position $1240,2 \text{ cm}^{-1}$.

✓ L'échantillon CAST (1,0)

Nous avons traité le spectre Raman obtenu sur CAST 1,0 analysé en 2014 avec le logiciel Igor. Ce logiciel nous a permis de dé-convoluer les deux structures principales à leurs 5 bandes des constitutives (figure IV.20).



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	1169.5	+/- 1.8909	4267.8	+/- 190.2	2.7473e+05
Peak 1	Gauss	1236.2	+/- 1.5688	5979.1	+/- 233.09	3.7092e+05
Peak 2	Voigt	1349	+/- 0.43148	NaN	(Not Available)	3.8803e+06
Peak 3	Gauss	1482.5	+/- 1.4137	2161.9	+/- 317.34	45467
Peak 4	Voigt	1587.7	+/- 0.62687	NaN	(Not Available)	2.4599e+06
Peak 5	Gauss	1608.7	+/- 0.33044	13285	+/- 514.14	3.37e+05

Fig IV.21 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu en 2014 à partir de CAST 1,0.

D'après ce spectre Raman obtenu en 2014 à partir de CAST 1,0 nous remarquons la présence des bandes principales [30-39] décomposées en :

G à la position $1587,7 \text{ cm}^{-1}$.

D₁(ou D) à la position 1349 cm^{-1} .

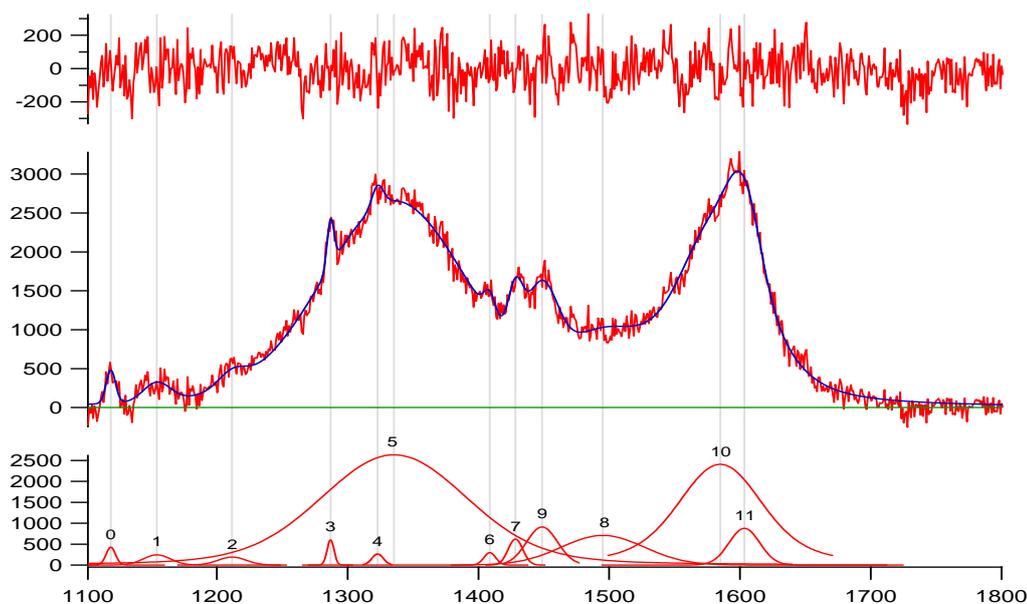
D₂ à la position $1608,7 \text{ cm}^{-1}$.

D₃ à la position $1482,4 \text{ cm}^{-1}$.

D₄ à la position $1236,2 \text{ cm}^{-1}$.

✓ **L'échantillon CAST (2,1)**

Nous avons traité le spectre Raman obtenu sur CAST 2,1 analysé en 2014 avec le logiciel Igor. Ce logiciel nous a permis de dé-convoluer les deux structures principales à leurs 5 bandes (figure IV.19).



▲	Peak Type	Location		Amplitude		Area
Peak 0	Gauss	1118.8	+/- 0.57714	414.61	+/- 60.183	3574.8
Peak 1	Gauss	1154.5	+/- 2.3486	198.15	+/- 26.454	6364.5
Peak 2	Gauss	1214.5	+/- 2.4421	190.3	+/- 0	6141.2
Peak 3	Gauss	1286.9	+/- 0.34215	612.08	+/- 68.262	4140.5
Peak 4	Gauss	1322.4	+/- 1.0057	248.11	+/- 58.002	2388.3
Peak 5	Voigt	1335	+/- 0.5181	2642.3	+/- 1278.7	4.0076e+05
Peak 6	Gauss	1408	+/- 1.3524	262.57	+/- 45.882	4073
Peak 7	Gauss	1427.8	+/- 0.82247	482.51	+/- 42.086	8260.6
Peak 8	Gauss	1494.3	+/- 1.0435	630.97	+/- 26.351	30308
Peak 9	Gauss	1448.7	+/- 0	1071.5	+/- 34.855	36445
Peak 10	Voigt	1580.5	+/- 0.56067	2361.8	+/- 1220.9	2.6314e+05
Peak 11	Gauss	1604	+/- 0.45115	1128	+/- 51.906	32048

Fig IV.22 : Traitement avec Igor de spectre Raman obtenu en 2014 à partir de CAST 2,1.

D'après ce spectre Raman obtenu en 2014 à partir de CAST 2,1, nous remarquons la présence des bandes principales [30-39] décomposées en :

G à la position $1580,5 \text{ cm}^{-1}$.

D_1 (ou D) à la position 1335 cm^{-1} .

D_2 à la position 1604 cm^{-1} .

D_3 à la position $1494,3 \text{ cm}^{-1}$.

D_4 à la position $1214,2 \text{ cm}^{-1}$.

Les résultats précédents montrent que les spectres obtenus ont des profils similaires. Ils montrent aussi la présence des bandes D et G. Les bandes D et G dans les tableaux précédents correspondent aux bandes : 2-4, 2-4, 5-10 observées dans les spectres Raman de CAST 0,8, CAST 1,0 et CAST 2,1, respectivement.

Dans le but d'étudier l'évolution structurale des échantillons précédents en fonction des différents flux d'air (oxydation), nous avons établi le tableau IV.4 suivant à partir des

résultats obtenus. Ce tableau donne la surface, la position, le rapport des surfaces entre les bandes D et G en fonction des différents échantillons.

Tableau IV.5 : Positions et surfaces des bandes D et G à partir des analyse 2014.

Echantillon (2014)	Position du pic D (cm^{-1})	Position du pic G (cm^{-1})	Surface du pic D (U.A)	surface du pic G (U.A)	Rapport D/G
CAST 0,8	1352,9	1577,7	7.7804e+06	4.04466e+06	1,92
CAST 1,0	1349	1587,7	3.8803e+06	2.4599e+06	1,57
CAST 2,1	1335	1580,5	4.0076e+05	2.6314e+05	1,52

Le tableau IV.5 montre qu'il y'a un décalage de la position des deux bandes (la bande D vers 1330 cm^{-1} et la bande G vers 1580 cm^{-1}), Ainsi qu'une diminution de rapport des surfaces SD/SG en fonction du degré d'oxydation (voir figure IV .23). Tandis que la surface de la bande est proportionnelle à l'intensité, ce qui implique que le taux de graphitisation des suies est évalué avec ce rapport. Ceci confirme que la formation des cristallites est proportionnelle à l'oxygène introduit lors de la combustion.

En effet, la décroissance de la position D et la diminution de ce dernier en fonction de flux d'air « oxydation » peut s'expliquer par la conversion de la double liaison aromatique C=C à une liaison simple C-C et la rupture de la liaison C-H.

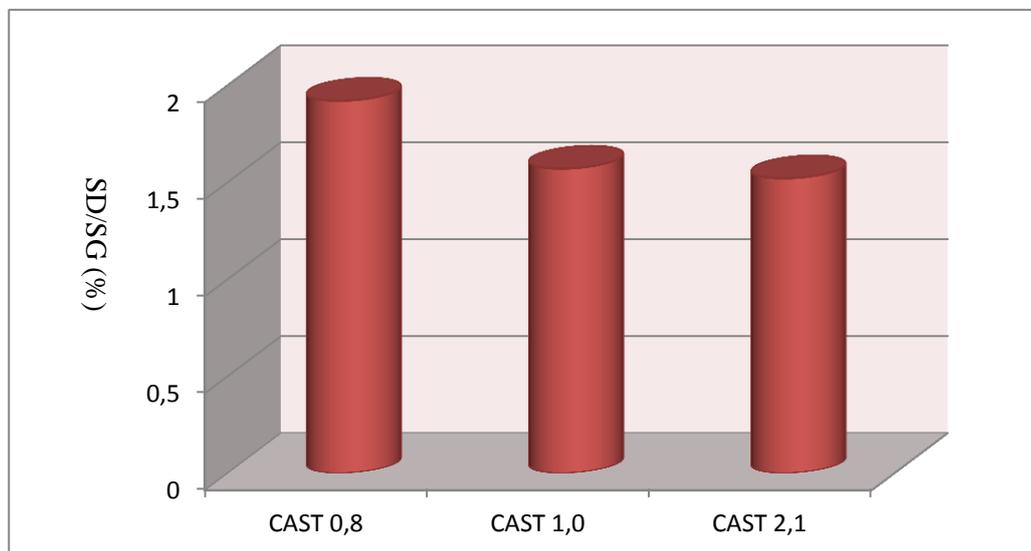


Fig IV.23. Variation des surfaces SD/DG pour différents échantillons de CAST obtenue en 2012.

IV.4. Etude de l'effet de vieillissement

a) Comparaison entre les échantillons de 2012 et 2014

Dans le but d'étudier l'effet du vieillissement de nos échantillons, nous avons comparé les spectres Raman de chaque échantillon effectué en 2012 à celui obtenu en 2014, comme indiquent la figure IV.24, IV.25 et IV.26.

✓ L'échantillon CAST 0.8

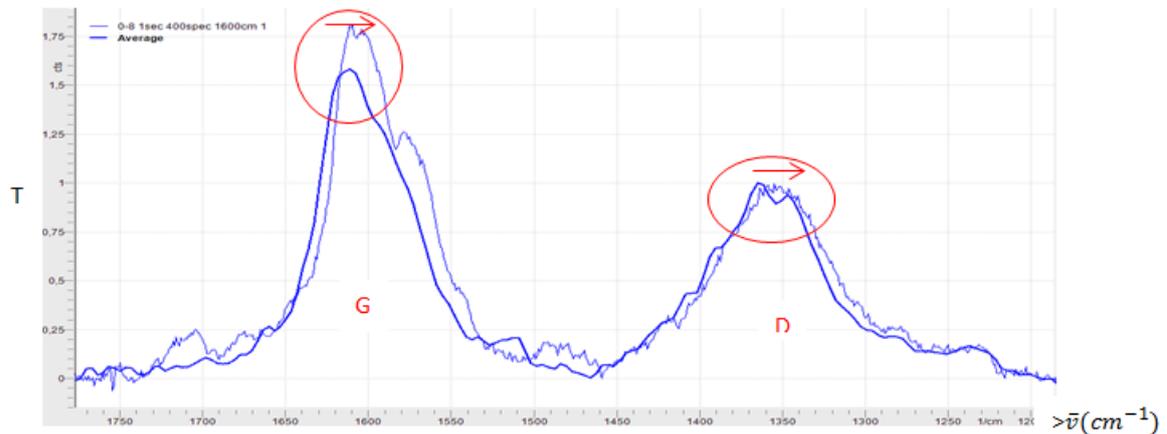


Fig IV. 24 : Comparaison des spectres Raman obtenu en 2012 et 2014 de l'échantillon CAST 0,8

D'après cette figure, nous remarquons le déplacement des bandes G et D vers 1580 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} , respectivement.

✓ L'échantillon CAST 1,0

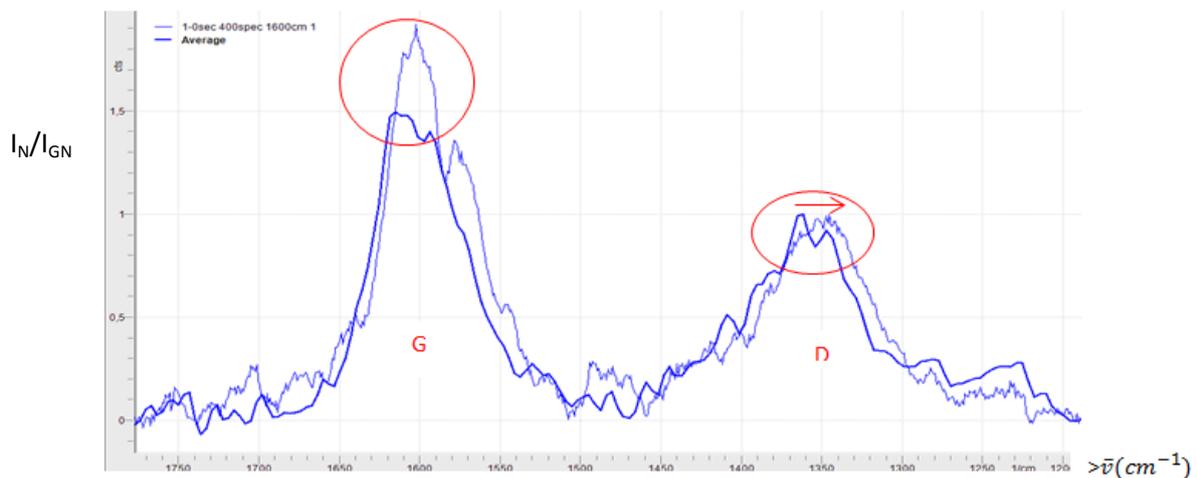


Fig IV. 25 : Comparaison des spectres Raman obtenu en 2012 et 2014 de l'échantillon CAST 1,0

Ces deux spectres sont aussi traités par le logiciel panorama, de même nous remarquons le déplacement des bandes G et D vers 1580 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} , respectivement.

✓ L'échantillon CAST 2.1

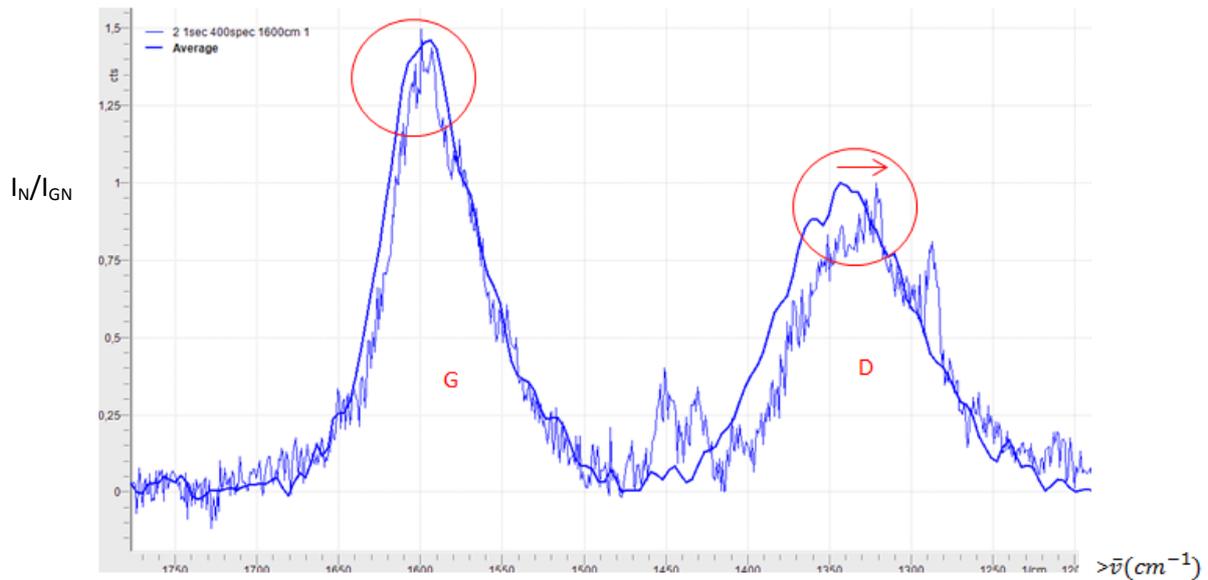


Fig IV. 26 : Comparaison des spectres Raman obtenu en 2012 et 2014 de l'échantillon CAST 2,1.

D'après ces deux spectres, nous remarquons que la position de la bande G reste presque la même, tandis que la position de la bande D se déplace vers 1300 cm^{-1} .

Pour plus de détail, nous avons examiné la position des bandes D et G, et nous avons aussi calculé le rapport D/G (voir la Figure IV.27), la taille des suies ainsi que l'énergie de gap dans les deux cas, comme le montrent les tableaux IV.6 et IV.7.

Tableau IV.6 : Tableau comparatif de différentes caractéristiques des spectres Raman des échantillons CAST 2012 et CAST 2014.

Echantillons	2012			2014		
	Position du D (cm^{-1})	Position du G (cm^{-1})	Rapport D/G	Position du D (cm^{-1})	Position du G (cm^{-1})	Rapport D/G
CAST 0,8	1360,7	1580,2	2,34	1352,9	1577,7	1,92
CAST 1,0	1365,2	1590,2	1,84	1349	1587,7	1,58
CAST 2,1	1347,5	1581,1	1,70	1335	1580,5	1,52

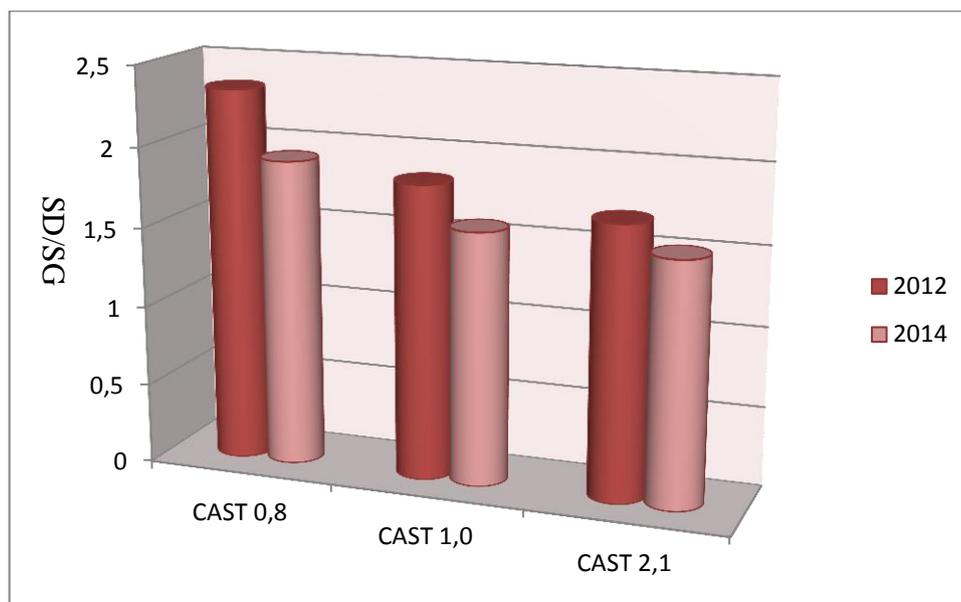


Fig IV.27. Comparaison entre les surfaces SD/DG en fonction de différents échantillons de CAST obtenu en 2012 et 2014.

Tableau IV.7 : Représentation de la variation de la taille des cristallites et l'énergie de gap pour les différentes suies d'échantillons de CAST entre 2012 et 2014.

Echantillons	2012		2014	
	La (nm)	Eg (eV)	La (nm)	Eg (eV)
CAST 0,8	1,88	0,78	2,29	0,64
CAST 1,0	2,39	0,62	2,78	0,53
CAST 2,1	2,59	0,57	2,89	0,51

IV.4.2. Discussions

Nous avons mentionné dans la partie précédente que les spectres Raman des carbones graphitiques désordonnés sont caractérisés par l'apparition de deux bandes caractéristiques, la bande D correspond aux vibrations résultants de la taille limitée des cristallites de graphite « désordre » à une position 1350 cm^{-1} et la bande G qui correspondent aux vibrations des atomes dans le plan de graphite [30-40].

D'après le tableau précédent, nous remarquons une décroissance remarquable de la position des deux bandes D et G en fonction de temps, Cette décroissance de la position de la bande G de (1580 vers 1577 cm^{-1} pour CAST 0,8, de 1590 vers 1587 cm^{-1} et de 1581 vers 1580 cm^{-1} pour CAST 1,0 et CAST 2,1, respectivement), nous informe que

l'augmentation du degré d'oxydation pendant un temps bien déterminé favorise la formation du graphite dans la position de la bande G 1580 cm^{-1} d'un côté .

D'un autre côté, le décalage de la position de la bande D vers les faibles valeurs (de 1360 vers 1352 cm^{-1} , de 1365 vers 1349 cm^{-1} et de 1347 vers 1335 cm^{-1}) nous confirme que le vieillissement a un effet remarquable sur la croissance des cristallites.

Par ailleurs, trois autres paramètres intéressants à suivre dans cette étude, à savoir le rapport des surfaces des bandes D et G, la taille des suies et enfin l'énergie du gap.

Nous avons remarqué une diminution des rapports des surfaces SD/SG. Ceci peut être traduit par la diminution de la surface de la bande D, relativement, à l'augmentation de celle de la bande G. Sachant que la surface d'une bande est proportionnelle à l'intensité, nous en déduisons alors que le taux de graphitisation des suies a évolué lui aussi avec ce rapport. Ceci nous permet de conclure que la présence d'un flux continu d'air favorise la formation de carbone élémentaire, et donc le graphite cristallite [31, 38, 4, 42].

En effet, pour étudier les propriétés optiques des échantillons, nous avons calculé la taille des cristallites de carbone L_a et l'énergie de gaps. Les résultats révèlent une augmentation de la taille moyenne des cristallites d'un côté, et une diminution de l'énergie de gaps de l'autre. De ce fait, le gap optique (la bande interdite) est inversement proportionnel à la taille des amas et le degré d'oxydation, les amas ayant des structures complexes résultantes de l'introduction des impuretés par substitution ou insertion dans les cristallites (déformation de la maille de graphite).

Le gap diminue avec l'augmentation de la taille des amas ce qui implique une augmentation des cycles aromatique. De cela, on conclut que la section efficace d'excitation des liaisons sp^2 dans un amas est très élevée même s'il existe des liaisons sp^3 . Ce qui confirme ce que nous avons mentionné déjà sur l'évolution structurale et le degré de désordre [31-39].

D'un point de vue chimique les trois caractéristiques intéressantes sont l'énergie de liaison, la réactivité, la stabilité et l'électronégativité des molécules.

En général, une double liaison ou triple est une liaison simple σ à laquelle on rajoute une ou deux liaison(s) π additionnelle(s), une liaison double ou triple est donc nécessairement plus forte qu'une liaison simple (elles sont d'ailleurs plus courtes qu'une liaison simple, signe d'une plus forte interaction entre les deux atomes qui sont reliés).

Cependant, les liaisons π sont moins fortes que la liaison σ initiale tels que l'énergie d'un double ou d'une triple liaison ne vaut pas le double ou le triple d'une liaison

simple. En plus, pour rompre une liaison simple C-C, il faut fournir une énergie de l'ordre de 350 kJ/mol (qui varie d'une molécule à l'autre). Par contre, pour rompre une liaison double C=C, il faut fournir une énergie de l'ordre de 610 kJ/mol. C'est donc plus de 350, mais moins du double. Si on la considère seule, la 2^{ème} liaison est plus facile à briser que la première. Il suffit de 260 kJ/mol, et pour rompre une liaison triple C≡C, il faut fournir environ 835 kJ/mol. La 3^{ème} liaison est encore plus facile à rompre, puisqu'il suffit de 225 kJ/mol [43, 44].

Cependant, il ne faut pas confondre entre la stabilité d'une molécule (qui est un critère thermodynamique) et la réactivité d'une molécule (qui est un critère cinétique). Une molécule peut être plus stable qu'une autre molécule, mais plus réactive quand même. Dans le cas des alcènes et des alcanes, la double liaison est plus stable qu'une liaison simple, mais la présence d'électrons π plus polarisable apporte de la réactivité supplémentaire. De toute manière, en chimie organique, les molécules possédant des liaisons doubles C=C sont très réactives que les molécules ne possédant que des liaisons simples C-C [43-45].

Passons maintenant à l'électronégativité d'une molécule, qui est apparemment renforcée dans le cas où un atome est hybridé sp^3 . Cependant, l'atome d'oxygène a un caractère électro-négatif, donc il va attirer les atomes électro-positifs résultants de la réaction comme l'hydrogène. Donc l'augmentation de nombre d'atomes d'oxygène réduit le nombre des atomes d'hydrogènes plus que ceux du carbone, ce qui favorise l'apparition de carbone élémentaire ou les liaisons sp^2 qui forment les cristallites. En-suite se sont les atomes moins électro-positifs comme le carbone sp est plus électro-négatif que le carbone sp^3 .

De cela, on peut conclure que l'ajout de l'oxygène favorise deux types de réaction :

- Les réactions rapides à savoir l'oxydation des alcènes (C=C).
- Les réactions lentes : dans ce cas il s'agit de l'effet de vieillissement qui conduit aux changements dans la structure de la suie à savoir les réactions radicalaires. Ces changements qui sont probablement dus aux réarrangements des atomes à la surface et aux bords où on trouve plus de ramifications est donc plus de défauts, ou peut être à l'intérieur des cycles aromatiques ce qui résulte une ouverture de cycle mais dans ce cas il aura un déminution de la taille mais elle rest une possibilité comme. [43-45].

IV.5. Etude des spectres utilisons la programmation

Dans notre étude, nous avons considéré l'intensité du signal comme étant une fonction dont la variable est le nombre d'onde (décalage Raman).

Le modèle utilisé dans notre travail est exprimé par l'équation Gaussienne suivante : $y = k * e^{c_2 x^2}$

En effet, nous avons transformé cette équation au modèle non linéaire qui est l'approche la plus utilisée pour la modélisation des phénomènes physico-chimiques [46,47].

$$y = k * e^{c_2 x^2} \Rightarrow \ln(y) = \ln(k) + c_2 x^2$$

On pose $\ln(y) = Y$ et $\ln(k) = C_1$, alors le modèle devient $Y = C_1 + C_2 * x^2$

Le modèle résultant est exprimé par la formule générale suivante :

$$Y = f(X) = C_1 \cdot f_1(X) + C_2 \cdot f_2(X) \dots + C_m \cdot f_m(X) = \sum_{j=1}^m C_j \cdot f_j(X).$$

IV.5.1. Etude des spectres de 2012

- **CAST 0,8**

Les équations des deux bandes sont données par les formules suivantes :

La première bande : $Y = 6,20 - 2,92 * 10^{-5} x^2$

La deuxième bande : $Y = 7,23 - 1,81 * 10^{-4} x^2$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistiques présentés dans le tableau suivant.

Tableau IV.8: Critères statistiques choisi de modèle obtenu pour CAST 0,8

La surface de la bande D	La surface de la bande G	Le rapport SD/SG
4,87 10 ⁺⁴	2,359 10 ⁺⁴	2,06

Variance résiduelle		Coefficient de corrélation (%)		Les tests student Valeur tabulée T (n-m, $\alpha/2$) = 1,96				Test de Fisher Valeur calculé		Test de Fisher Valeur tabulé	
VR	VR2	R ²	R ² 2	T(C ₁)	T(C ₂)	T2(C ₁)	T2(C ₂)	F	F2	FT	FT2
0,06	0,15	87,3	89,41	104,8	23,8	80,66	21,36	188,	152,	3,0	3,07
		5		5				81	06	7	

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau IV .8, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 6% à 15%.
- ❖ La valeur du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2 = 87,35\%$, $r_2^2 = 89,41\%$).
- ❖ Les valeurs de test de Student indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que celle de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

- **CAST 1,0**

Les équations des deux bandes sont données par les formules suivantes :

La première bande : $Y = 10,26 - 3,62 * 10^{-5}x^2$

La deuxième bande : $Y = 10,60 - 1,95 * 10^{-4}x^2$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau suivant.

Tableau IV.9: Critères statistiques choisi de modèle obtenu pour CAST 1,0

La surface de la bande D	La surface de la bande G	Le rapport SD/SG
4,66 10^{+4}	2,55 10^{+4}	1,827

Variance résiduelle		Coefficient de corrélation (%)		Les tests student Valeur tabulée T (n-m, $\alpha/2$) = 1,96				Test de Fisher Valeur calculé		Test de Fisher Valeur tabulé	
VR	VR2	R ²	R ₂ ²	T(C ₁)	T(C ₂)	T2(C ₁)	T2(C ₂)	F	F2	FT	FT2
0,16	0,32	89,9	86,7	114,3	31,64	104,04	20,02	333,88	133,66	3,07	3,07
		4		2						7	

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 16% à 32%.

- ❖ La valeur du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2= 89,94\%$, $r_2^2= 86,7\%$).
- ❖ Les valeurs de test de Student indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que celle de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

- **CAST 2,1**

Les équations des deux bandes sont données par les formules suivantes :

La première bande : $Y = 10,40 - 4,91 * 10^{-5}x^2$

La deuxième bande : $Y = 10,61 - 2,17 * 10^{-4}x^2$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau suivant.

Tableau IV.10 : Critères statistiques choisi de modèle obtenu pour CAST 2,1

La surface de la bande D	La surface de la bande D	Le rapport SD/SG
$8,09 \cdot 10^{+4}$	$5,04 \cdot 10^{+4}$	1,61

Variance résiduelle		Coefficient de corrélation (%)		Les tests student Valeur tabulée T (n-m, $\alpha/2$) = 1,96				Test de Fisher Valeur calculé		Test de Fisher Valeur tabulé	
VR	VR2	R ²	R ² 2	T(C ₁)	T(C ₂)	T2(C ₁)	T2(C ₂)	F	F2	FT	FT2
0,04	0,08	86,7	95,09	602,1	28,75	119,50	32,94	275,68	361,61	3,07	3,07
		6		3						7	

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau IV.10, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 4% à 8%.
- ❖ La valeur du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2= 86,76\%$, $r_2^2= 95,09\%$).
- ❖ Les valeurs de test de Student indiquent que tous les Coefficients du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée

❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que celle de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

✚ Validité du modèle général sélectionné

L'exécution des programmes de modélisation a été réalisée afin de valider le nouveau modèle précédemment sélectionné à base de critères statistiques ($Y = C_1 + C_2 X^2$). Les résultats sont illustrés dans les tableaux IV.8, IV.9 et IV.10:

- La valeur du test de Fisher est beaucoup plus grande que celle de la valeur du test de Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle en entier
- Le coefficient de corrélation est proche de l'unité, ce qui nous confirme un meilleur ajustement des données expérimentales ;
- La variance résiduelle tend vers zéro, ce qui signifie qu'il ne reste pas d'autres informations à apporter sur le phénomène étudié ;
- Les valeurs de test de Student indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.

IV.5.2. Etude des spectres de 2014

Les nouvelles valeurs déterminées dans le second modèle sont de grandeurs importantes par rapport au modèle initial ; ce qui renforce, sur le plan validité.

- **CAST 0,8**

Les équations des deux bandes sont données par les formules suivantes :

La première bande : $Y = 5.58 - 8.62 * 10^{-5} x^2$

La deuxième bande : $Y = 6,11 - 5,82 * 10^{-4} x^2$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau suivant.

Tableau IV 11 : Critères statistiques choisi de modèle obtenu pour CAST 0,8

La surface de la bande D	La surface de la bande G	Le rapport SD/SG
8,22*10 ⁺⁶	4,48* 10 ⁺⁶	1,83

Variance résiduelle		Coefficient de corrélation (%)		Les tests student Valeur tabulée T (n-m, α/2) = 1,96				Test de Fisher Valeur calculé		Test de Fisher Tabulé	
VR	VR2	R ²	R ² 2	T(C ₁)	T(C ₂)	T2(C ₁)	T2(C ₂)	F	F2	FT	FT2
0,05	0,09	84,6	86,24	626,6	47,06	350,39	35,41	738,	417,	3,0	3,07

		3		2				17	9	7	
--	--	---	--	---	--	--	--	----	---	---	--

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau IV.11, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 5% à 9%.
- ❖ La valeur du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=84,36\%$, $r_2^2=86,24\%$).
- La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que celle de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier. De plus, la nouvelle valeur de Fisher de ce modèle est plus grande que celle trouvée pour le modèle initial. On conclut que la deuxième exécution, sans prendre en compte les faibles interactions, a donné de meilleurs résultats.
- ❖ Les valeurs de test de Student indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.

• CAST 1,0

Les équations des deux bandes sont données par les formules suivantes :

La première bande : $Y = 9,69 - 4,11 * 10^{-5}x^2$

La deuxième bande : $Y = 9,99 - 2,96 * 10^{-4}x^2$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistiques présentés dans le tableau suivant.

Tableau IV.12 : Critères statistiques choisis de modèle obtenu pour 1.0

La surface de la bande D	La surface de la bande G	Le rapport SD/SG
$2,27 10^{+6}$	$4,01 10^{+6}$	1,77

Variance résiduelle		Coefficient de corrélation (%)		Les tests student Valeur tabulée $T(n-m, \alpha/2) = 1,96$				Test de Fisher Valeur calculé		Test de Fisher Valeur tabulé	
VR	VR 2	R^2	R^2	T(C ₁)	T(C ₂)	T2(C ₁))	T2(C ₂))	F	F2	FT	FT2
0,08	0,06	86,2	88,2	490,4	51,39	377,3	37	877,	456,	3,07	3,07
		6	6	6		9		46	25		

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau IV.12.

On note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 8% à 6%.
- ❖ La valeur du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=86,26\%$, $r_2^2=88,26\%$).
- ❖ Les valeurs de test de Student indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que celle de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier. De plus, la nouvelle valeur de Fisher de ce modèle est plus grande que celle trouvée pour le modèle initial. On conclut que la deuxième exécution, sans prendre en compte les faibles interactions, a donné de meilleurs résultats.

• **CAST 2,1**

Les équations des deux bandes sont données par les formules suivantes :

La première bande : $Y = 7,82 - 1,08 * 10^{-4}x^2$

La deuxième bande : $Y = 7.86 - 3,25 * 10^{-4}x^2$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistiques présentés dans le tableau suivant.

Tableau IV.13 : Critères statistiques choisi du première modèle obtenu pour 2,1.

La surface de la bande D	La surface de la bande D	Le rapport SD/SG
3,34092 10 ⁺⁵	2,12203 10 ⁺⁵	1,57

Variance résiduelle		Coefficient de corrélation (%)		Les tests student Valeur tabulée T (n-m, α/2) = 1,96				Test de Fisher Valeur calculé		Test de Fisher Valeur tabulé	
VR	VR2	R ²	R ² 2	T(C ₁)	T(C ₂)	T2(C ₁)	T2(C ₂)	F	F2	FT	FT2
0,02	0,05	95,1	93,16	561,6	65,04	304,46	44,16	141,03	649,25	3,07	3,07
		8		3						7	

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau IV.13. On note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 2% à 5%.
- ❖ La valeur du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=95\%$, $r_2^2=93\%$).
- ❖ Les valeurs de test de Student indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que celle de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier. De plus, la nouvelle valeur de Fisher de ce modèle est plus grande que celle trouvée pour le modèle initial. On conclut que la deuxième exécution, sans prendre en compte les faibles interactions, a donné de meilleurs résultats.

✚ Validité du modèle général sélectionné

L'exécution des programmes de modélisation a été réalisée afin de valider le nouveau modèle précédemment sélectionné à base de critères statistiques ($Y = C_1 + C_2 X^2$). Il ressort des résultats illustrés dans le tableau IV.11, IV.12 et IV.13.

- La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que la valeur du test de Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle en entier
- Le coefficient de corrélation est proche de l'unité, ce qui nous confirme un meilleur ajustement des données expérimentales ;
- La variance résiduelle tend vers zéro, ce qui signifie qu'il ne reste pas d'autres informations à apporter sur le phénomène étudié.
- Les valeurs de test de Student indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.

Les résultats obtenus par la programmation sont presque identiques (tableau IV.14) à ceux trouvés précédemment avec les logiciels utilisés. Ces résultats confirment ainsi ce qui nous avons mentionné précédemment sur l'effet de vieillissement, l'évolution structurale et le degré de désordre obtenus.

Tableau IV.14. Comparaison des rapports SD/SG obtenue par le logiciel Igor et celle de la programmation.

	Le rapport SD/SG obtenue par le logiciel Igor		Le rapport SD/SG obtenue par programmation	
	2012	2014	2012	2014
CAST 0,8	2,34	1,92	2,06	1,83
CAST 1,0	1,84	1,58	1,82	1,77
CAST 2,1	1,70	1,52	1,61	1,57

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES
CHAPITRE IV

Références bibliographiques

- [1] : Chih-Hsin Cheng ^a, Johannes L hmann ^a, Janice E. Thies ^a, Sarah D. Burton ^b, Mark HEnglhard ^b, (2006), «oxidation of blockcarbon by biotic and abiotic processes», Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA99352, USA.
- [2]: C.M. Keary, (2001), «Caracterisation of methocel cellulose by aqueuse SEC with multiple detectors», Carbohydrate Polymer , 45, 293-303.
- [3]: Adeline DANNOUX, (2007), «Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de degradation radiolytique: application à un polyurethane », l'université paris XI, Ecole doctorale : rayonnements et environnement.
- [4]: Alfé, M. Stanziane, F, Carella, E, Ghiazza, M, Tomatis, M, Fenoglio., Ciajolo, (2010), «Role of nanostructure and adsorbed organic compounds on radical aditivity of flame formed soot», Italy.
- [5]: J.T. McKinnon, E. Meyer, J.B. Howard, (1996), «Combust. Flame», 105 161-166.
- [6]: A. Santaman'a, F. Mondrago' n, A. Molina, N.D. Marsh, E.G. Eddings, A.F. Sarofim, (2006), «Combust. Flame», 146 52-62.
- [7]: Alexander Santamaria ^a, Fanor Mondragón^a, Alejandro Molina^b, Nathan D. Marsh^c, Eric G. Eddings^c, Adel F. Sarofim^c, (2006), «FT-IR ánd H NMR characterization of the products of an ethylene inverse diffusion flame», a Institute of Chemistry, University of Antioquia, USA.
- [8]: A. Ciajolo, B. Apicella, R. Barbella, A. Tregrossi, (2000), «Combust. Sci. Technol». 153 1.9-32.
- [9] : A. Ciajolo, R. Barbella, A. Tregrossi, L. Bonfanti, (1998) Proc. Combust. Inst. 27 1481-1487.
- [10]: Jeremy P. Cain, Paul L. Gassman, (2010), «Hai Wang and Alexander Laskin, Micro-FTIR study of soot chemical composition—evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfacesw».
- [11]: H. Mutschke, Th. Henning, W. Poppitz, I. Voicu, (2006), «Identification and spectral properties- of polycyclkt aromatic hydrocarbons in carbonaceous soot produced by laser pyrolysis», laser department, national institute for lasers, plasma and radiation physics, P.O. Box MG-36, r-76900 bucharest, romania.
- [12]: Jeremy P. Cain, Joaquin Camacho, Denis J. Phares Hai Wang. (2010), «Evidence of aliphatics in nascent soot particles in premixed ethylene flames, J.P. Cain et al., Proc. Combust. Inst.

- [13]: S. Roy, K. Pal, G. Thakur and B. Prabhakar, (2010), « Synthesis of Novel Hydroxypropyl Methyl Cellulose Acrylate— A Novel » Superdisintegrating Agent for Pharmaceutical Applications, *Materials and Manufacturing Processes*, 25(12), 1477 - 1481
- [14]: Philadelphia, (2010), Sadtler Research Laboratories, c1980. *Vibrational Spectra*.
- [15] : Najia AGGADI, (2006), « Etude de la réactivité de suies modèles de n-Hexane sous décharge couronne pulsées à pression atmosphérique ». Université Paris XIII.
- [16] : David DELHAYE, (2007), « Détermination expérimentale des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par des turboréacteurs d'avion ». Université de la Méditerranée AIX-Marseille II.
- [17]: A. Arrais E E. Diana JE E. Boccaleri, (2006), « A study on the carbon soot derived from the wood combustion and on the relative alkali-extractable fraction », université Torino, Italy.
- [18]: Pengwan Chen, Fengei Huang, Shourong Yun, (2003), « Characterization of the condensed carbon in detonation soot ». *National Key Lab of Explosion and Safety Sciences, School of Mechatronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*.
- [19]: Aleksandra s. Ivanova*, Galina s. Litvak, Vladimir V. Mokrinskii, Lyudmila M. Plyasova, Vladimir I. Zaikovskii, Vasilii V. Kaichev, Aleksandr s. Noskov, (2009), « The influence of the active component and support nature, mixture composition on physicochemical and catalytic properties of catalysts for soot oxidation », *JBpreskov Institute of Catalysis, Russia*.
- [20]: I. Morjan , I. Voicu , F. Dumitrache ,I. Sandu, I. Soare, R. Alexandrescu, E. Vasile , I. Pasuk, R.M.D. Brydson , H. Daniels , B. Rand. (2003), « Carbon nanopowders from the continuous- wave CO₂ laser- induced pyrolysis of ethylene », *National Institute for Lasers, , Romania*.
- [21]: Eduard Emil Iojoiu ^a, Badr Bassou ^a, Nolven Guillaume ^a, David Farrusseng ^a, Arnold Desmartin-Chomel ^a, Karine Lombaert ^b, Daniel Bianchi Claude Mirodatos ^a, (2008), « High- throughput approach to the catalytic combustion of diesel soot », Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON, UMR5256 CNRS Université' Lyon 1, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, France.
- [22]: Guilei Sun , Xiaojie Li, Yandong Qu, Xiaohong Wang. H'onghao Yan, Yueju Zhang, (2007), « Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique », Dalian University of Technology, China.
- [23]: Yi Zheng Jin, Chao Gao, Wen Kuang Hsu, Yanqiu Zhu, Andrzej Huczko, Michal Bystrzejewski, Martin Roe, Chi Young Lee, Steve Acquah, Kjrto, David R.M. Walton, (2005), « Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct

pyrolysis of hydrocarbons». Department of Chemistry and Biochemistry, The Florida State University, Tallahassee, Florida 32306-4390, United States.

[24]: H K Jeong, M H Jin, K P So, S C Lim and Y H Lee, (2009), «Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times», Department of Physics and Department of Energy Sciences, Center for Nanotubes and Nanostructured Composites, Sungkyunkwan Advanced Institutes of Nanotechnology, Suwon 440-746, Korea.

[25]: R. Schlögl, (1997), «Handbook of Heterogeneous Catalysis», (edited by G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag GmbH), 138-191.

[26]: B. D. Hall, D. Zanchet and D. Ugarte, (2000), «Estimating size from diffraction measurements», Journal of Applied Crystallography, Volume 33, Part 6.

[27]: S. S. Nath, D. Chakdar, (2007), «Synthesis of CdS and ZnS quantum dots and their applications in electronics», Nanotrends- A journal of nanotechnology and its application, 02(03).

[28]: S.C.Dinda, D.P. Pattanayak, U.L. Narayan, (2011), «Design and evaluation of a fixed dose combination formulation of valsartan and metformin hcl for biphasic drug release: a novel approach to increase therapeutic efficacy», Int.J.Pharm.Sci.Technol., 6(1), 44-63

[29]: Julien Haines (ICG) Rozem Le Parc & Claire Levelut (LCVN), (2007), «Etude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice, EMMANUEL ANGOT. DSM ENS, Lyon.

[30]: M.Bozlar, Y.Chalopin. Advanced Carbon Nanotube MicroArchitectures for Enhanced Thermal Conduction at Ultra-Low Mass Fraction in Polymer Composites. *Advanced Materials* 2009, Doi: 10.1002/adma.200901955.

[31]: Markus Knauer; Matteo Carrara; Dieter Rothe; Reinhard Niessner; Natalia p. Ivleva, «Changes in Structure and Reactivity of Soot during Oxidation and Gasification by Oxygen, Studied by Micro-Raman Spectroscopy and Temperature Oxidation, 01 January 2009.

[32]: B. Popovicheva and N. M. Persiantseva, B. V. Kuznetsov, T. A. Rakhmanova, and N. K. Shonija, J. Suzanne and D. Ferry. Microstructure and Water Adsorbability of Aircraft Combustor Soots and Kerosene Flame Soots: Toward an Aircraft-Generated Soot Laboratory Surrogate, Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia. September 9, 2003.

[33]: A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, Thess. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. *Nature* 1997, 388 (6639), 257-259.

- [34]: A. C. Ferrari and J. Robertson, (2001), Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon), *phys rev B*, volume 64, 075414.
- [35]: A. C. Ferrari and J. Robertson, (2000), (Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon), *phys rev B* 15, volume 61 number 20.
- [36]: A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertsonferrari, (2003). (Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides), *PHYSICAL REVIEW B*67, 155306.
- [37]: Victor Le Nader, (2010), « approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée résonance des plasmons de surface et effet de pointe », thèse de doctorat, université de Nantes.
- [38]: C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, (2005). (Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons), *PHYSICAL REVIEW B*72, 085401.
- [39] : K. Sato, R. Saito, Y. Oyama, J. Jiang, L.G. Cancado, M.A. Pimenta, A. Jorio , Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, (2006), D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size), *Chem Phy Letters* 427 117–121.
- [40]: L. G. Cançado, A. Jorio, and M. A Pimenta, (2007), (Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size), *physical review B*76, 064304.
- [41]: Ramsteiner M. et Wagner J. (1987) “Resonant Raman Scattering of Hydrogenated Amorphous Carbon: Evidence for Bonded Carbon Clusters.” *Appl. Phys. Lett.* **51** (17) pp. 1355-1357.
- [42]: Mel'anitis N. et Galiotis C, (1990), «Compressional Behavior of Carbon Fibres». Part 1: a Raman Spectroscopy Study.” *J. Mater. Sci.* **25** (12) pp. 5081-5090.
- [43]: S. J. Blanksby*and G. Barney Ellison, (2002), «Bond Dissociation Energies of Organic Molecules», University of Wollongong, University of Colorado, Boulder, Colorado 80309-0215.
- [44] : René MILCENT, (2003), « chimie organique stéréochimie, entités réactives réactions », collection enseignement sup chimie, EDP sciences, france.
- [45]: Jacques Le COARER, (2003), « chimie Le minimum à savoir », Autoformation Nouvelle édition, Paris (France).
- [46]: Y. MONSEF, (1996), «Modélisation et simulation des systèmes», Edition Tec et Doc, Paris.
- [47]: M. SCOPONI, S. SIMMINO, M. KACI, (2000), «Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications», *Polymer*, 30, 7969.

**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'étude des propriétés optiques qui nécessite la caractérisation de la structure des nanoparticules des suies. Ainsi que l'étude du phénomène de vieillissement des suies de carbone issues de la combustion de propane dans l'atmosphère avec des quantités d'air différentes.

Pour suivre l'évolution de la fraction amorphe par rapport à la fraction cristalline du carbone graphitisé de nos échantillons, trois techniques de caractérisation ont été employées pour collecter le maximum d'information et cerner la problématique, dont la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX) et Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).

L'analyse par spectrométrie infrarouge a confirmé la présence de bandes attribuées aux vibrations des groupements C-H, C-O, C-O-C, C=C, C=O et OH.

L'analyse des spectres DRX indique la présence d'une structure cristalline de graphite et d'oxyde de graphite dans les particules de suie, mais cette structure est associée à des nanoparticules d'où le grand élargissement des pics.

Par ailleurs, les observations effectuées par la spectroscopie Raman. Ont confirmé aussi la présence d'une structure cristalline de graphite. Nos spectres montrent la présence des deux bandes G (graphite) et D (désordonné) caractéristique du carbone. Grâce à elles nous avons pu suivre l'évolution de la structure des cristallites en fonction de l'oxydation et en fonction du temps.

De plus, l'évolution structurale de ces suies en fonction des conditions de formation est considérable. Bien évidemment, les conditions de formation dans notre cas est le degré d'oxydation et l'effet du vieillissement (les suies provenant du CAST). Et donc la présence de l'oxygène avec une portion élevée dans une période bien déterminée (vieillissement) favorise la structure graphitique.

PERSPECTIVES

A l'issu de ce travail, nous avons montré l'effet de l'efficacité de la combustion sur la structure microscopique des suies, et puis nous avons étudié l'effet du vieillissement sur cette même structure.

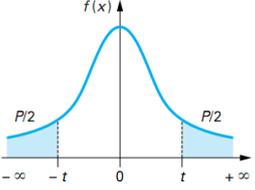
Mais, une bonne partie du travail reste à continuer et à approfondir. La suite naturelle de ce travail peut être résumée dans les points suivants :

- Faire un montage du vieillissement accéléré et artificiel des suies issues grâce à des lampes UV
- Ce vieillissement sera suivi en fonction de la teneur des différents gaz (N₂, O₂ ...)
- Aussi, nous essayerons de chercher les moyens de nettoyer et de récupérer des suies de forme sphériques et de dimension standard à partir de la simple combustion de combustibles

ANNEXE

Annexe I

Table de Student



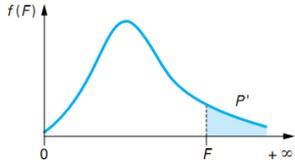
v	P										
	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,01
1	0,158 4	0,324 9	0,509 5	0,726 5	1,000 0	1,376 4	1,962 6	3,077 7	6,313 7	12,706 2	63,655 9
2	0,142 1	0,288 7	0,444 7	0,617 2	0,816 5	1,060 7	1,386 2	1,885 6	2,920 0	4,302 7	9,925 0
3	0,136 6	0,276 7	0,424 2	0,584 4	0,764 9	0,978 5	1,249 8	1,637 7	2,353 4	3,182 4	5,840 8
4	0,133 8	0,270 7	0,414 2	0,568 6	0,740 7	0,941 0	1,189 6	1,533 2	2,131 8	2,776 5	4,604 1
5	0,132 2	0,267 2	0,408 2	0,559 4	0,726 7	0,919 5	1,155 8	1,475 9	2,015 0	2,570 6	4,032 1
6	0,131 1	0,264 8	0,404 3	0,553 4	0,717 6	0,905 7	1,134 2	1,439 8	1,943 2	2,446 9	3,707 4
7	0,130 3	0,263 2	0,401 5	0,549 1	0,711 1	0,896 0	1,119 2	1,414 9	1,894 6	2,364 6	3,499 5
8	0,129 7	0,261 9	0,399 5	0,545 9	0,706 4	0,888 9	1,108 1	1,396 8	1,859 5	2,306 0	3,355 4
9	0,129 3	0,261 0	0,397 9	0,543 5	0,702 7	0,883 4	1,099 7	1,383 0	1,833 1	2,262 2	3,249 8
10	0,128 9	0,260 2	0,396 6	0,541 5	0,699 8	0,879 1	1,093 1	1,372 2	1,812 5	2,228 1	3,169 3
11	0,128 6	0,259 6	0,395 6	0,539 9	0,697 4	0,875 5	1,087 7	1,363 4	1,795 9	2,201 0	3,105 8
12	0,128 3	0,259 0	0,394 7	0,538 6	0,695 5	0,872 6	1,083 2	1,356 2	1,782 3	2,178 8	3,054 5
13	0,128 1	0,258 6	0,394 0	0,537 5	0,693 8	0,870 2	1,079 5	1,350 2	1,770 9	2,160 4	3,012 3
14	0,128 0	0,258 2	0,393 3	0,536 6	0,692 4	0,868 1	1,076 3	1,345 0	1,761 3	2,144 8	2,976 8
15	0,127 8	0,257 9	0,392 8	0,535 7	0,691 2	0,866 2	1,073 5	1,340 6	1,753 1	2,131 5	2,946 7
16	0,127 7	0,257 6	0,392 3	0,535 0	0,690 1	0,864 7	1,071 1	1,336 8	1,745 9	2,119 9	2,920 8
17	0,127 6	0,257 3	0,391 9	0,534 4	0,689 2	0,863 3	1,069 0	1,333 4	1,739 6	2,109 8	2,898 2
18	0,127 4	0,257 1	0,391 5	0,533 8	0,688 4	0,862 0	1,067 2	1,330 4	1,734 1	2,100 9	2,878 4
19	0,127 4	0,256 9	0,391 2	0,533 3	0,687 6	0,861 0	1,065 5	1,327 7	1,729 1	2,093 0	2,860 9
20	0,127 3	0,256 7	0,390 9	0,532 9	0,687 0	0,860 0	1,064 0	1,325 3	1,724 7	2,086 0	2,845 3
21	0,127 2	0,256 6	0,390 6	0,532 5	0,686 4	0,859 1	1,062 7	1,323 2	1,720 7	2,079 6	2,831 4
22	0,127 1	0,256 4	0,390 4	0,532 1	0,685 8	0,858 3	1,061 4	1,321 2	1,717 1	2,073 9	2,818 8
23	0,127 1	0,256 3	0,390 2	0,531 7	0,685 3	0,857 5	1,060 3	1,319 5	1,713 9	2,068 7	2,807 3
24	0,127 0	0,256 2	0,390 0	0,531 4	0,684 8	0,856 9	1,059 3	1,317 8	1,710 9	2,063 9	2,797 0
25	0,126 9	0,256 1	0,389 8	0,531 2	0,684 4	0,856 2	1,058 4	1,316 3	1,708 1	2,059 5	2,787 4
26	0,126 9	0,256 0	0,389 6	0,530 9	0,684 0	0,855 7	1,057 5	1,315 0	1,705 6	2,055 5	2,778 7
27	0,126 8	0,255 9	0,389 4	0,530 6	0,683 7	0,855 1	1,056 7	1,313 7	1,703 3	2,051 8	2,770 7
28	0,126 8	0,255 8	0,389 3	0,530 4	0,683 4	0,854 6	1,056 0	1,312 5	1,701 1	2,048 4	2,763 3
29	0,126 8	0,255 7	0,389 2	0,530 2	0,683 0	0,854 2	1,055 3	1,311 4	1,699 1	2,045 2	2,756 4
30	0,126 7	0,255 6	0,389 0	0,530 0	0,682 8	0,853 8	1,054 7	1,310 4	1,697 3	2,042 3	2,750 0
40	0,126 5	0,255 0	0,388 1	0,528 6	0,680 7	0,850 7	1,050 0	1,303 1	1,683 9	2,021 1	2,704 5
50	0,126 3	0,254 7	0,387 5	0,527 8	0,679 4	0,848 9	1,047 3	1,298 7	1,675 9	2,008 6	2,677 8
60	0,126 2	0,254 5	0,387 2	0,527 2	0,678 6	0,847 7	1,045 5	1,295 8	1,670 6	2,000 3	2,660 3
80	0,126 1	0,254 2	0,386 7	0,526 5	0,677 6	0,846 1	1,043 2	1,292 2	1,664 1	1,990 1	2,638 7
100	0,126 0	0,254 0	0,386 4	0,526 1	0,677 0	0,845 2	1,041 8	1,290 1	1,660 2	1,984 0	2,625 9
120	0,125 9	0,253 9	0,386 2	0,525 8	0,676 5	0,844 6	1,040 9	1,288 6	1,657 6	1,979 9	2,617 4
200	0,125 8	0,253 7	0,385 9	0,525 2	0,675 7	0,843 4	1,039 1	1,285 8	1,652 5	1,971 9	2,600 6
∞	0,125 7	0,253 3	0,385 3	0,524 4	0,674 5	0,841 6	1,036 4	1,281 6	1,644 9	1,960 0	2,575 8

Annexe II

Table de Fisher

v1 : degré de liberté au numérateur

v2 : degré de liberté au dénominateur



v ₂	v ₁														
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	18	24	30	50	60	120
1	161,446	199,499	215,707	224,583	230,160	233,988	238,884	241,882	243,905	247,324	249,052	250,096	251,774	252,196	253,254
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,329	19,371	19,396	19,412	19,440	19,454	19,463	19,476	19,479	19,487
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,845	8,785	8,745	8,675	8,638	8,617	8,581	8,572	8,549
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,041	5,964	5,912	5,821	5,774	5,746	5,699	5,688	5,658
5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,818	4,735	4,678	4,579	4,527	4,496	4,444	4,431	4,398
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,147	4,060	4,000	3,896	3,841	3,808	3,754	3,740	3,705
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,726	3,637	3,575	3,467	3,410	3,376	3,319	3,304	3,267
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,438	3,347	3,284	3,173	3,115	3,079	3,020	3,005	2,967
9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,230	3,137	3,073	2,960	2,900	2,864	2,803	2,787	2,748
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,072	2,978	2,913	2,798	2,737	2,700	2,637	2,621	2,580
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	2,948	2,854	2,788	2,671	2,609	2,570	2,507	2,490	2,448
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,849	2,753	2,687	2,568	2,505	2,466	2,401	2,384	2,341
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,767	2,671	2,604	2,484	2,420	2,380	2,314	2,297	2,252
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,699	2,602	2,534	2,413	2,349	2,308	2,241	2,223	2,178
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,641	2,544	2,475	2,353	2,288	2,247	2,178	2,160	2,114
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,591	2,494	2,425	2,302	2,235	2,194	2,124	2,106	2,059
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,548	2,450	2,381	2,257	2,190	2,148	2,077	2,058	2,011
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,510	2,412	2,342	2,217	2,150	2,107	2,035	2,017	1,968
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,477	2,378	2,308	2,182	2,114	2,071	1,999	1,980	1,930
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,447	2,348	2,278	2,151	2,082	2,039	1,966	1,946	1,896
21	4,325	3,467	3,072	2,840	2,685	2,573	2,420	2,321	2,250	2,123	2,054	2,010	1,936	1,916	1,866
22	4,301	3,443	3,049	2,817	2,661	2,549	2,397	2,297	2,226	2,098	2,028	1,984	1,909	1,889	1,838
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528	2,375	2,275	2,204	2,075	2,005	1,961	1,885	1,865	1,813
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,621	2,508	2,355	2,255	2,183	2,054	1,984	1,939	1,863	1,842	1,790
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490	2,337	2,236	2,165	2,035	1,964	1,919	1,842	1,822	1,768
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474	2,321	2,220	2,148	2,018	1,946	1,901	1,823	1,803	1,749
27	4,210	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459	2,305	2,204	2,132	2,002	1,930	1,884	1,806	1,785	1,731
28	4,196	3,340	2,947	2,714	2,558	2,445	2,291	2,190	2,118	1,987	1,915	1,869	1,790	1,769	1,714
29	4,183	3,328	2,934	2,701	2,545	2,432	2,278	2,177	2,104	1,973	1,901	1,854	1,775	1,754	1,698
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,266	2,165	2,092	1,960	1,887	1,841	1,761	1,740	1,683
31	4,160	3,305	2,911	2,679	2,523	2,409	2,255	2,153	2,080	1,948	1,875	1,828	1,748	1,726	1,670
32	4,149	3,295	2,901	2,668	2,512	2,399	2,244	2,142	2,070	1,937	1,864	1,817	1,736	1,714	1,657
33	4,139	3,285	2,892	2,659	2,503	2,389	2,235	2,133	2,060	1,926	1,853	1,806	1,724	1,702	1,645
34	4,130	3,276	2,883	2,650	2,494	2,380	2,225	2,123	2,050	1,917	1,843	1,795	1,713	1,691	1,633
35	4,121	3,267	2,874	2,641	2,485	2,372	2,217	2,114	2,041	1,907	1,833	1,786	1,703	1,681	1,623
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,449	2,336	2,180	2,077	2,003	1,868	1,793	1,744	1,660	1,637	1,577
50	4,034	3,183	2,790	2,557	2,400	2,286	2,130	2,026	1,952	1,814	1,737	1,687	1,599	1,576	1,511
80	3,960	3,111	2,719	2,486	2,329	2,214	2,056	1,951	1,875	1,734	1,654	1,602	1,508	1,482	1,411
100	3,936	3,087	2,696	2,463	2,305	2,191	2,032	1,927	1,850	1,708	1,627	1,573	1,477	1,450	1,376
120	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,175	2,016	1,910	1,834	1,690	1,608	1,554	1,457	1,429	1,352

Résumé : La présente étude porte sur l'effet du vieillissement et l'oxydation sur la structure et les propriétés optiques des nanoparticules de carbone. Les suies sont issues de la combustion contrôlée de propane, d'essence et de benzène dans des moteurs aussi que celle d'une bougie et de pneu à l'air libre. La technique spectroscopie Raman, sur des suies issues de CAST, permet de suivre l'évolution structurelle de la fraction amorphe par rapport à la fraction cristalline du carbone, en fonction du phénomène de vieillissement de nos échantillons. Par contre, les techniques IRTF, DRX sur des suies de bougie, pneu, moteurs de diesel et essence permettent de remonter à la structure des suies. Nous avons aussi mis en évidence un résultat très important montrant que les dimensions de suies diminuent avec l'efficacité de la combustion. De plus, l'effet du vieillissement se traduit par une augmentation du diamètre des cristallites et donc diminution du gap optique. Donc la présence de l'oxygène avec une portion élevée en fonction de vieillissement favorise la structure graphitique.

Mots clés : spectroscopie Raman, suies, graphite, amorphe, cristalline, impuretés, nanoparticules.

Abstract: This study focuses on aging and oxidation effects on structure and optical properties of soot carbon nanoparticles. Soot is derived from the controlled combustion of propane, gasoline and benzene in motors and that of a candle and tire combustion outdoors. Raman spectroscopy technique on the soot from CAST tracks the structural changes of the amorphous fraction relative to the crystalline one of carbon, depending on the phenomenon of aging in our samples. In the other side, the application of FTIR and XRD techniques on candle soot (candle, tires, diesel and gasoline) gives us more information on its structure. We have also demonstrated a very important result showing that the soot dimensions decrease with combustion efficiency. In addition, the effect of aging is reflected by an increase in the crystallite diameter and thus decreases the optical gap. So the presence of oxygen with a raised portion depending on aging promotes the graphite structure.

Keywords: Raman spectroscopy, soot, graphite, amorphous, crystalline, impurity, nanoparticles.

المخلص : هذه الدراسة تركز على تأثير ظاهرة الشيخوخة و الاكسدة في تكوين و في الخصائص البصرية النانوية الكربونية. حيث ان السخام ناتج من احتراق مراقب للبر و بان, للبنزين ولمحركات الديزل وكذلك من احتراق شمعة و الاطارات في الهواء الطلق.

تقنية الرامان الطيفي على السخام الناتج من كاست, تضمن لنا مراقبة التغير الهيكلي للجزء الغير متبلور الى جزء البلورة من الكربون وهذا يتوقف على ظاهرة الشيخوخة في العينات التي لدينا. أما تقنيات حيود اشعة اكس و الاشعة تحت الحمراء المطبقة على سخام الشمعة و الاطارات و محركات الديزل و البنزين تسمح لنا معرفة هيكل السخام.

لقد اثبتنا نتيجة مهمة جدا تبين ان ابعاد السخام تتناقص مع كفاءة الاحتراق. بالضافة الى ذلك لقد اثبتنا ايضا ان تأثير الشيخوخة ينعكس في زيادة قطر الكريستال و بتالي التقليل في الفجوة البصرية, لذلك فان وجود الاكسجين بقدر كافي يعزز من بنية الغرافيت اعتمادا على ظاهرة الشيخوخة..

كلمات البحث : رامان الطيفي, السخام, الغرافيت, غير متبلور, متبلور, الشوائب, النانوية.