

# Marquage moléculaire d'acétone et diacétyle à basses pressions

**D. FRATANTONIO, N. LAURIEN, C. BARROT-LATTES, M. ROJAS-CARDENAS, S. COLIN**

Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS, INSA, ISAE-SUPAERO, Mines-Albi, UPS, Toulouse, France

## Résumé :

*Jusqu'à présent, la plupart des études expérimentales publiées dans la littérature et relatives aux écoulements gazeux raréfiés dans des micro-canaux sont basées sur des mesures de quantités globales, typiquement le débit, relié à la pression et la température à l'amont et à l'aval du micro-système, afin d'analyser indirectement les effets macroscopiques engendrés par le glissement et le saut de température à la paroi. Le manque d'information locale nous a poussés à nous intéresser à la vélocimétrie par marquage moléculaire (MTV) dans le but de chercher à obtenir des mesures directes du champ de vitesse à l'intérieur du canal. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude expérimentale qui donne des mesures directes de la vitesse de glissement à la paroi pour un écoulement de gaz confiné en conditions de raréfaction. Afin d'explorer les limites de la MTV en écoulement internes raréfiés, on présente dans ce travail une étude relative à l'émission lumineuse, et notamment à la phosphorescence, de l'acétone ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) et du diacétyle (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) vapeur suite à une excitation par un laser ultra-violet, en fonction de la concentration et de la pression du mélange gazeux étudié.*

**Mots clefs : phosphorescence, marquage moléculaire, gaz raréfié**

## 1 Introduction

Au cours des dernières années, les systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS) ont connu un intérêt croissant pour leurs propriétés spécifiques liées à leur faible encombrement et pour leurs nombreuses applications dans une grande variété de domaines scientifiques. Notamment pour les systèmes micro-fluidique gazeux, beaucoup d'applications intéressantes ont été récemment développées, telles que les micro-buses [1] pour des applications spatiales, les micro-actionneurs [2] pour des applications aéronautiques et des micropompes Knudsen [3]. L'intérêt porté à ces microsystèmes a poussé la communauté scientifique à analyser en détail les transferts de chaleur et de masse aux micro-échelles. La réduction de la taille d'un système caractérisé par des écoulements gazeux amplifie les déséquilibres thermodynamiques, du fait d'un niveau de raréfaction plus élevé. Lorsque le libre parcours moyen  $\lambda$ , à savoir la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions successives, est non négligeable devant la longueur caractéristique du système  $L_c$ , les mécanismes de transferts thermiques et de masse dans le gaz se modifient, suite à une réduction du nombre de

collisions intermoléculaires à l'intérieur du volume de contrôle. Le nombre de Knudsen,  $Kn = \lambda/L_c$ , quantifie alors le niveau de raréfaction du gaz. La majorité des microsystèmes gazeux évolue dans des écoulements en régime de glissement, caractérisé par une valeur de  $Kn$  dans la plage [0.001 – 0.1]. Le nombre de Knudsen peut se trouver dans cette plage lorsque  $L_c$  est suffisamment petit (microcanal) et/ou lorsque  $\lambda$  est suffisamment grand (basse pression). En réalité, à ce niveau de raréfaction, le gaz peut encore être modélisé comme un milieu continu et les équations de Navier-Stokes sont toujours utilisables. Par contre, lorsque des interactions entre le gaz et des surfaces solides sont présentes à l'intérieur du microsystème fluide, la raréfaction produit localement à la paroi un état de déséquilibre thermodynamique. Malgré que l'effet de raréfaction soit limité à l'intérieur de la couche limite de Knudsen, qui a une épaisseur de l'ordre de  $\lambda$  [4], le déséquilibre thermodynamique local produit une modification de l'écoulement à l'échelle macroscopique sous la forme d'une vitesse de glissement et d'un saut de température à paroi. Par conséquent, même si la représentation continue du fluide est encore valable, les conditions aux limites à la paroi doivent être modifiées pour tenir compte de ces sauts causés par la raréfaction. Dans la littérature, différentes formes de conditions aux limites ont été proposées et toutes introduisent des coefficients d'accommodation qui dépendent du matériau qui constitue la surface solide, de sa rugosité et de la nature du fluide. Leur détermination est difficile et doit être obtenue de manière expérimentale. En outre, les données expérimentales actuellement disponibles dans la littérature sont toutes basées sur des mesures globales de l'écoulement gazeux, à savoir le débit massique, les pressions et les températures à l'amont et à l'aval du canal. La mesure du saut des quantités cinématiques et thermiques à la paroi est ainsi obtenue de manière indirecte. À notre connaissance, il n'y a pas à ce jour dans la littérature de mesures directes de la vitesse de glissement à la paroi.

Dans ce contexte, on a développé une technique de vélocimétrie par marquage moléculaire (MTV) avec pour objectif de mesurer le profil de vitesse à l'intérieur d'un canal de section rectangulaire dans des conditions de gaz raréfié. Le but est de mesurer de manière directe la vitesse de glissement aux parois du canal, pour un écoulement généré soit par différence de pression soit à l'aide d'un gradient de température appliqué le long de la paroi, selon le phénomène de transpiration thermique. En particulier, dans ce travail, on présente des résultats préliminaires d'émission phosphorescente du traceur moléculaire à basses pressions.

## 2 Vélocimétrie par marquage moléculaire

La MTV est une technique optique peu intrusive pour la mesure locale du champ de vitesse dans un écoulement gazeux ou liquide, qui exploite un traceur moléculaire capable d'émettre de la lumière à la suite d'une excitation laser UV. L'émission lumineuse permet de suivre visuellement le déplacement des molécules traceuses à l'intérieur d'un gaz porteur. Une première image enregistrée juste après l'excitation laser montre la position initiale des molécules. Ensuite, après un certain délai  $\Delta t$ , une deuxième acquisition est effectuée et elle montre le déplacement des molécules marquées par rapport à la première image. La vitesse de l'écoulement est déduite par un traitement approprié des deux images, en tenant compte des effets de diffusion moléculaire [15] lors du passage d'un champ de déplacements à un champ de vitesses.

### 2.1 Traceurs moléculaires

Dans ce travail, on analyse la possibilité d'utiliser l'acétone ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ) et le diacétyl ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ) vapeur comme traceur moléculaire. En ce qui concerne l'acétone, ce type de traceur peut générer une luminescence intense et de courte durée (de quelques nanosecondes), qui prend le nom de fluorescence, et une luminescence moins intense et avec un temps d'émission plus long (entre une centaine de microsecondes et une milliseconde), qui est appelée phosphorescence. Les définitions de fluorescence et phosphorescence ne sont pas basées sur la durée ou l'intensité de l'émission, mais sur l'état électronique d'où la molécule transite vers son état fondamental lors de la désexcitation. En particulier, la fluorescence est une manifestation d'une transition électronique d'un état excité nommé singlet, alors que la phosphorescence est une manifestation d'une transition électronique d'un état excité

nommé triplet [5]. L'acétone est caractérisée par une pression de vapeur saturante à température ambiante relativement élevée (à peu près 24 kPa à 20 °C) et par une toxicité modérée.

Le diacétylène a une pression de vapeur saturante à température ambiante plus faible, de l'ordre de 5 kPa à 20 °C et présente des caractéristiques photoluminescentes assez différentes de celles de l'acétone. Contrairement à l'acétone, l'émission phosphorescente du diacétylène est beaucoup moins dégradée vis-à-vis de l'émission fluorescente. En outre, le temps de vie de la phosphorescence est clairement plus élevé que pour l'acétone (quelques millisecondes), et la fluorescence ne dure que quelques nanosecondes. Au-delà du fait que l'énergie maximale absorbée par le diacétylène est légèrement plus élevée que dans le cas de l'acétone, la différence en intensité et durée de l'émission phosphorescente entre acétone et diacétylène est due au fait que le rendement quantique, à savoir le pourcentage de molécules excitées qui libèrent des photons en retournant à leur état initial, est de 1.8% et 15%, respectivement [5]. Par contre, le diacétylène est plus toxique que l'acétone et sa manipulation nécessite davantage de précautions.

L'émission fluorescente de l'acétone a été déjà utilisée dans des techniques d'imagerie pour des mesures de température, de pression, de concentration et de vitesse [5, 6, 7, 8, 9]. La possibilité d'exploiter la phosphorescence du diacétylène dans des écoulements gazeux a été aussi analysée, mais la littérature est très limitée sur le sujet [10]. Dans le domaine de la chimie, la photoluminescence de l'acétone et du diacétylène a été analysée en détail pour l'analyse de leurs structures électroniques, car ces deux molécules sont les plus simples dans la famille des cétones [5, 12, 13]. Par contre, les données qu'on trouve dans la littérature sur la dépendance de l'intensité et de la durée de vie de la phosphorescence vis-à-vis de la pression partielle d'acétone ou du diacétylène, de la pression totale du mélange et de la température, sont insuffisantes pour conclure sur l'utilisation de la MTV pour l'étude d'écoulements raréfiés.

## 2.2 Régime de raréfaction à basses pressions

Comme les vitesses de glissement en jeu sont relativement faibles et vu la faible durée de l'émission fluorescente, seule l'émission phosphorescente peut être utilisée pour suivre le déplacement du gaz. Pour atteindre la raréfaction souhaitée dans notre canal, on peut soit réduire sa profondeur, soit baisser la pression. Comme pour des raisons technologiques la taille minimale du diamètre du faisceau laser est limitée à peu près 30  $\mu\text{m}$ , on ne peut pas trop réduire la taille du canal pour conserver une résolution spatiale raisonnable et on est alors obligé de baisser la pression moyenne de l'écoulement pour atteindre le régime de glissement. En utilisant un canal d'1 mm de profondeur, on a besoin de baisser la pression du mélange gazeux à un niveau de l'ordre de 1000 Pa si l'on désire avoir des déplacements des molécules traceuses à la paroi assez élevés pour être mesurables. Malheureusement, cette diminution de pression conduit à une réduction de la densité moléculaire du traceur et à une augmentation de la diffusion ayant pour effet une diminution considérable de l'intensité et de la durée exploitable du signal de phosphorescence. C'est pour cela qu'une analyse plus approfondie de la dépendance de la durée de vie et de l'intensité de la phosphorescence en fonction de la pression est nécessaire afin de trouver les conditions optimales pour appliquer la MTV aux cas d'écoulements gazeux raréfiés dans un canal.

## 2.3 Banc d'essais

Le banc expérimental (Figure 1) utilisé dans ce travail a été initialement développé dans le cadre d'un travail précédent [14]. Il est composé de trois parties : un circuit de gaz, un système de marquage et un système d'acquisition. Le canal initialement utilisé pour analyser des écoulements est ici remplacé par une chambre de visualisation au sein de laquelle il est aisé de contrôler et maintenir la température, la pression et la composition du mélange gazeux.

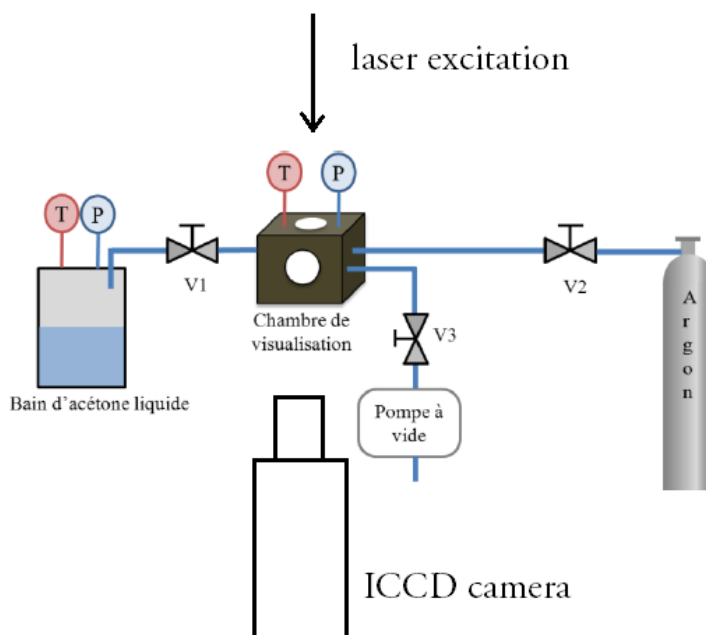


Figure 1 : schéma du banc expérimental utilisé.

Le but de cette première partie du travail est d'analyser le temps de vie de la phosphorescence de l'acétone et du diacétyle en fonction des conditions de pression et de concentration. En fait, la décroissance de l'intensité du signal enregistré est due soit à la désexcitation des molécules traceuses soit à la diffusion des molécules excitées dans le milieu. La faisabilité de la mise en œuvre de la MTV dans le cas d'écoulements raréfiés et confinés dépend donc de l'effet combiné de la désexcitation et de la diffusion moléculaire sur l'intensité lumineuse. Les traceurs moléculaires sont mélangés directement dans la chambre de visualisation, qui est équipée de deux fenêtres optiques ; l'une en Suprasil® permet le passage du faisceau UV à l'intérieur de la chambre et l'autre en borosilicate autorise un accès optique dans le visible pour la caméra. A l'intérieur de la chambre, le mélange gazeux est maintenu au repos.

L'acétone et le diacétyle ont un pic d'absorption de l'énergie pour une longueur d'onde d'excitation de 275 nm et 417 nm, respectivement. Pour l'excitation de l'acétone vapeur, on utilise un laser ND:YAG QuantelTwins (Brilliant®) combiné à un module qui quadruple la fréquence et conduit à une longueur d'onde de 266 nm, proche du pic d'absorption de l'acétone. Les pulses laser, d'une durée de 4 ns, sont générés à une fréquence de 10 Hz. Pour l'excitation du diacétyle, on utilise un laser OPOlette HE355LD, qui peut être accordé sur des longueurs d'onde appartenant aux plages [210-355] et [410-2200] nm. Le principe du laser est basé sur des cristaux ND:YAG qui génèrent une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm. Les pulses laser, d'une durée de 7 ns, sont générés à une fréquence de 20 Hz. On a choisi une longueur d'onde d'excitation pour le diacétyle de 410 nm, car aucune différence en terme d'intensité lumineuse n'a été notée en décalant la longueur d'onde de quelques nanomètres.

Une caméra intensifiée ICCD à 12-bit de type Imager Intense (LaVision®) est utilisée pour l'acquisition du signal lumineux. Le système optique associé à la caméra est composé de deux objectifs Nikkor montés de façon inversée : un 105 mm f : 2,8 et un 28 mm f : 2,8. La résolution de la caméra est de 1376 (horizontal) x 1040 (vertical) pixels. Une opération de binning 4x4 est utilisée pour augmenter le rapport signal sur bruit, ce qui ramène la résolution effective de la caméra à 344 x 260 pixels. En considérant que les deux objectifs permettent un grandissement d'à peu près 1,7 et que le capteur CCD couvre une surface réelle de 8,87 mm x 6,71 mm, le champ de vision résultant est de 5,29 mm x 4,9 mm. Chaque pixel correspond à 3,8  $\mu\text{m}$  sans binning et à 15.2  $\mu\text{m}$  avec un binning de 4 x 4. L'intensificateur (IRO pour Intensified Relay Optics) est équipé d'une photocathode de type S20 et d'une plaque de phosphore P46. Les principaux paramètres qui peuvent être réglés au moment de l'acquisition sont le décalage temporel  $t_{delay}$  entre le pulse laser et le début d'ouverture de l'IRO, la

durée d'ouverture  $t_{gate}$  de l'IRO, le gain  $G$  d'amplification de l'IRO et le temps d'exposition  $t_{CCD}$  de la caméra. Enfin, la conversion digitale des photons collectés par le capteur CCD donne pour chaque pixel des "niveaux de gris" classiquement appelés "counts".

### 3 Résultats expérimentaux

Les figures 2 et 3 montrent l'émission phosphorescente respective de l'acétone et du diacétylène à la pression de 5000 Pa. En particulier, les signaux présentés sur ces images sont relatifs à deux instants différents après l'excitation laser. Le gain et le gate (temps d'ouverture) de l'IRO ont été fixés respectivement à 100% et 100 ns pour toutes les images montrées. Chaque image est le résultat de la moyenne de 10 images, sommant elle-même le signal obtenu par 100 tirs laser. La Figure 2 montre qu'à 5000 Pa, l'acétone vapeur excitée à 266 nm donne un signal déjà faible quelques microsecondes seulement après l'excitation laser. Après environ 20  $\mu$ s, le signal n'est plus détectable. En revanche, le diacétylène émet une luminescence bien plus forte dans les mêmes conditions physiques et avec les mêmes réglages d'acquisition. Le signal reste encore exploitable 100  $\mu$ s après l'excitation laser.

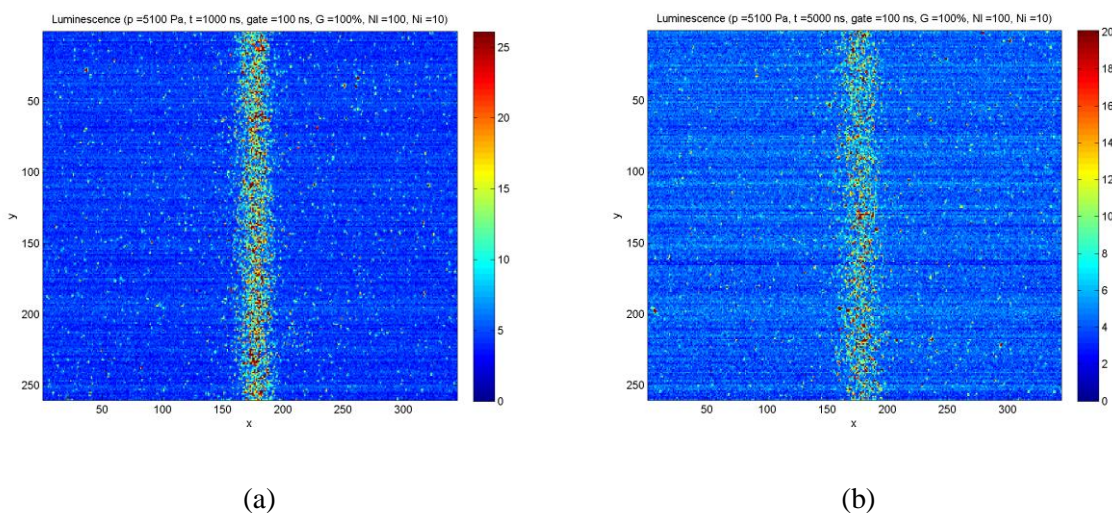


Figure 2 : phosphorescence de l'acétone vapeur à 5100 Pa, (a) 1  $\mu$ s et (b) 5  $\mu$ s après l'excitation laser. Le temps d'intégration est de 100 ns, l'amplification de l'IRO est de 100%, 10 images comportant le signal issu de 100 tirs laser sont moyennées.

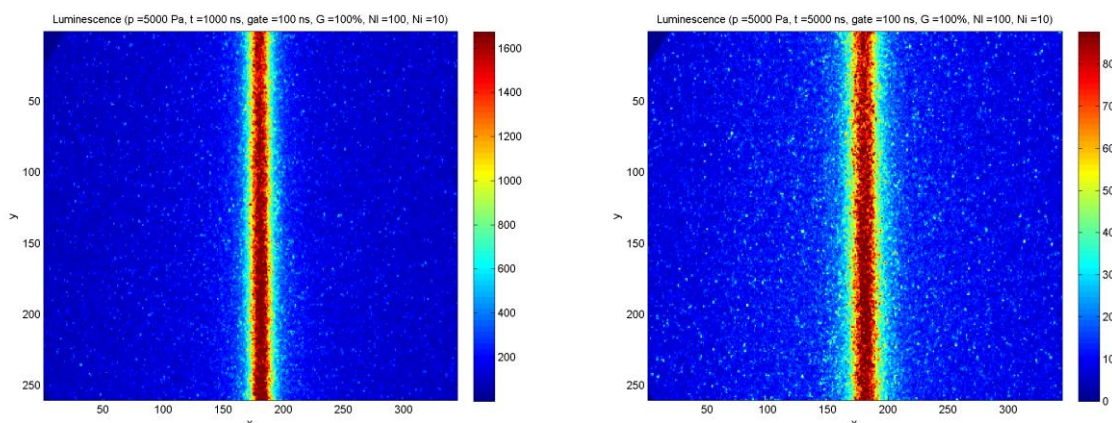


Figure 3 : phosphorescence du diacétylène vapeur à 5000 Pa, (a) 1  $\mu$ s et (b) 5  $\mu$ s après l'excitation laser. Le temps d'intégration est de 100 ns, l'amplification de l'IRO est de 100%, 10 images comportant le signal issu de 100 tirs laser sont moyennées.

Dans un canal de 1 mm de profondeur, un mélange acétone-hélium avec une fraction molaire d'acétone de 5% et une pression moyenne de 1600 Pa est caractérisé par un nombre de Knudsen  $Kn = 0,01$ , ce qui correspond au cœur du régime de glissement. A la lumière des résultats présentés, il apparaît clairement que l'acétone vapeur excitée à 266 nm ne peut pas être utilisée comme traceur moléculaire. L'intensité du signal pourrait être améliorée en augmentant l'énergie du laser délivrée, mais celle-ci a des limitations liées à la résistance thermique du Suprasil. Par contre, le diacétyl est un candidat parfait pour l'application que l'on vise. On a donc analysé la phosphorescence du diacétyl mélangé à l'hélium. La Figure 4 montre l'évolution du signal au cours du temps, jusqu'à 500  $\mu\text{s}$  après l'excitation laser, donné par un mélange diacétyl-hélium à 2000 Pa avec une concentration molaire de diacétyl de 20 %.

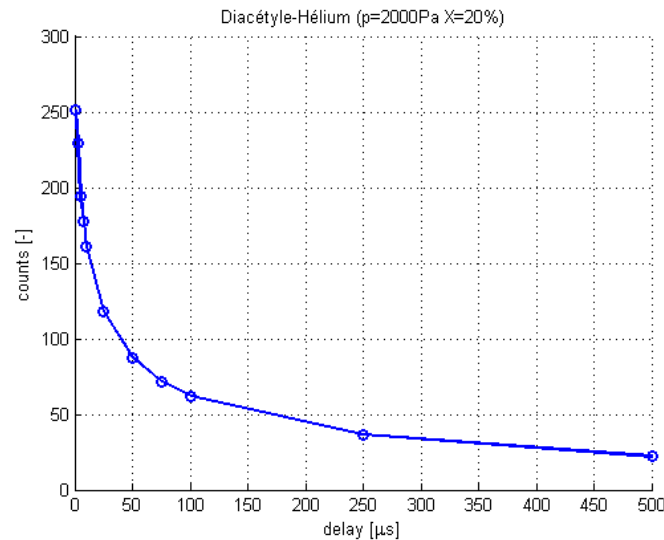


Figure 4 : phosphorescence du diacétyl vapeur au cours du temps dans un mélange diacétyl-hélium à 2000 Pa et avec une concentration molaire du traceur moléculaire du 20 %. Chaque point de la courbe représente la moyenne de 10 images comportant chacune le signal issu de 100 tirs laser, avec un temps d'intégration de 100 ns et une amplification de l'IRO de 100 %.

## 4 Conclusions et perspectives

Ces résultats préliminaires démontrent que le diacétyl peut être utilisé comme traceur moléculaire afin d'appliquer la MTV au cas d'écoulements gazeux raréfiés. Même si le signal est nettement visible à 500  $\mu\text{s}$ , la diffusion augmente sensiblement le diamètre du cylindre marqué par le faisceau laser. Dans nos conditions expérimentales, la diffusion est libre. Par contre, dans une situation confinée comme dans le cas d'un canal de dimensions millimétrique, la diffusion et l'interaction des molécules avec les parois peuvent dénaturer la forme du signal et requérir un traitement approprié qui présente des limites [15-16]. Par conséquent, la plage de temps disponible pour effectuer la mesure du profil de vitesse sera plus réduite et la vitesse de l'écoulement devra être adaptée. Afin de concevoir un banc d'essais adapté à l'application de la MTV à ces conditions spécifiques, des simulations numériques initiales permettront de déterminer les dimensions de la section du canal appropriées en fonction des conditions de pression totale du mélange et de concentration molaire du diacétyl.

## Remerciements

Ce projet a reçu le financement du programme-cadre pour la recherche et l'innovation « Horizon 2020 » (2014-2020) de la Communauté Européenne conformément à l'accord de subvention Marie Skłodowska-Curie No. 643095 ainsi que de la Fédération de Recherche Fermat, FR 3089.

## Références

- [1] J. Gomez, R. Groll. Pressure drop and thrust predictions for transonic micronozzle flows. *Physics of Fluids*, 28 (2016) 022008.
- [2] L. N. Cattafesta, M. Sheplak. Actuators for active flow control. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 43 (2011) 247-272.
- [3] S. An, N. K. Gupta, Y. B. Gianchandani. A Si-micromachined 162-stage two part Knudsen pump for on-chip vacuum. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 26 (2014) 406-416.
- [4] S. Colin. Rarefaction and compressibility effects on steady and transient gas flows in microchannels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 1 (2005) 268-279.
- [5] R. A. Copeland, D. R. Crosley. Radiative, collisional and dissociative processes in triplet acetone. *Chemical Physics Letters*, 115(4-5) (1985) 362-368.
- [6] A. Lozano, B Yip, RK Hanson. Acetone: a tracer for concentration measurements in gaseous flows by planar laser-induced fluorescence. *Experiments in Fluids*, 13(6) (1992) 369-376.
- [7] M. C. Thurber, R. K. Hanson. Pressure and composition dependences of acetone laser-induced fluorescence with excitation at 248, 266, and 308 nm. *Applied Physics B*, 69(3) (1999) 229-240.
- [8] M. C. Thurber, F. Girsch, B. K. Kirby, M. Votsmeier, R. K. Hanson. Measurements and modelling of acetone laser-induced fluorescence with implications for temperature-imaging diagnostics. *Applied Optics*, 37(21) (1998) 4963-4978.
- [9] R. Basu, A. M. Naguib, M. M. Koochesfahani. Feasibility of whole-field pressure measurements in gas flows: molecular tagging manometry. *Experiments in Fluids*, 49(1) (2010) 67-75.
- [10] W. R. Lempert, N. Jiang, S. Sethuram, M. Samimy. Molecular tagging velocimetry measurements in supersonic microjets. *AIAA Journal*, 40(6) (2002) 1065-1070.
- [11] B. Hiller, R. A. Booman, C. Hassa, R. K. Hanson. Velocity visualization in gas flows using laser-induced phosphorescence of biacetyl. *Review of Scientific Instruments*, 55(12) (1984) 1964-1967.
- [12] G. M. Almy, S. Anderson. Lifetime of fluorescence in diacetyl and acetone. *The Journal of Chemical Physics*, 8(10) (1940) 805-814.
- [13] W. E. Kaskan, A. B. F. Duncan. Mean lifetime of the fluorescence of acetone and biacetyl vapors. *The Journal of Chemical Physics*, 18(4) (1950) 427-431.
- [14] F. Samouda, S. Colin, C. Barrot, L. Baldas, J. J. Brandner. Micro molecular tagging velocimetry for analysis of gas flows in mini and micro systems. *Microsystem Technologies*, 21(3) (2015) 527-237.
- [15] A. Frezzotti, H. Si Hadj Mohand, C. Barrot, S. Colin. Role of diffusion on molecular tagging velocimetry technique for rarefied gas flow analysis, *Microfluidics and Nanofluidics*, 19(6) (2015) 1335-1348.
- [16] H. Si Hadj Mohand, A. Frezzotti, J.J. Brandner, C. Barrot, S. Colin. Molecular tagging velocimetry by direct phosphorescence in gas microflows: Correction of Taylor dispersion, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 83 (2017) 177-190.