



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et de des Sciences de la nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique Energétique et Energies Renouvelables

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
MECIBAH MERYEM

Le : samedi 22 juin 2019

MODELISATION DES LASERS CHIMIQUES AVEC DES ALGORITHMES GENETIQUES

Jury :

B.BOUDOUR	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Président
M.MOHHAMEDI	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
N.MESSAI	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

DÉDICACES

NOUS REMERCIONS DIEU TOUT PUISSANT DE NOUS AVOIR ACCORDÉ

LA FORCE ET

AINSI QUE LES MOYENS AFIN DE POUVOIR ACCOMPLIR CE TRAVAIL.

JE REMERCIE MA FAMILLE QUI MA BEAUCOUP SOUTENU, AIDÉ ET

SUPPORTÉ.

JE REMERCIE LE DOCTEUR "MOHAMMEDIFARHAT" POUR LES

EFFORTS QU'IL A

FAITS POUR M'ENCOURAGER ET DIRIGER DANS MON TRAVAIL

DIRECTEUR DE MÉMOIRE ET ENCADREUR.

AUX MEMBRES DE JURÝ QUI M'ONT HONORÉ EN ACCEPTANT LE

JUGEMENT DE CE

TRAVAIL.

NOUS EXPRIMONS TOUTE NOTRE GRATITUDE À NOS ENSEIGNANTS,

POUR LEURS

EFFORTS PENDANT CES DERNIÈRES ANNÉES D'ÉTUDE.

SOMMAIRE

Introduction Générale :.....	1
Chapitre I : Généralités sur les lasers chimiques.....	4
I-1-Définition :	4
1-2- Types d'émissions.....	4
I-2-1-l'émission stimulée:.....	4
I-2-2-l'absorption:.....	5
I-2-3-l'émission spontanée:	5
I-3-différents types des lasers chimiques :	6
I-3-1- Lasers au fluorure d'hydrogène et au fluorure de deutérium :	7
I-3-1-a- Niveaux d'énergie :	8
I-3-1-b- Processus cinétiques, désactivation et transfert d'énergie :.....	10
I-3-1-c- Performances des lasers HF et DF :	11
I-3-2- Laser chimique à l'oxygène et l'iode (COIL) :.....	13
I-3-2-a- Niveaux d'énergie :	15
I-3-2-b-Réactions de pompage d'énergie:	15
I-3-2-c- Processus de désactivation :.....	17
I-3-2-d- Dissociation de l'iode :.....	17
I-3-2-e- Générateur d'oxygène singulet :.....	18
I-3-2-f- Performance du laser COIL :.....	21
CHAPITRE II :Utilisation d'un algorithme génétique pour élucider les réseaux de réaction chimique.....	24
II-1-Réseau de réaction chimique (CRN) :.....	24
II-2- Stœchiométrie :.....	26
II-3-La cinétique des réactions :.....	27
II-4- Constantes de vitesse cinétique :.....	28
II -5-Système automatisé avec optimisation multi-objectifs pour l'élucidation du réseau de réaction chimique:.....	30

II-5-1-Vue d'ensemble :	30
II-5-2- Définition de base des termes :	31
II-5-2-a- Initialisation :	32
II-5-2-b- Évaluation :	33
II-5-2-c- Sélection :	33
II-5-2-d- Reproduction :	34
II-5-2-e- Résiliation :	35
II-5-2-f-Application aux mécanismes de réaction chimique :	35
II-5-2-g- Conception automatisée du système :	36
II-6-Algorithmme :	39
II-6-1-Paramètres de pré-exécution :	39
II-6-2-Initialisation de la GA personnalisée :	40
II-6-3-Estimation des constantes du taux de réaction :	41
II-6-4-Fonction fitness :	42
II-6-5- Processus de reproduction :	43
II-6-6- Terminer GA :	43
CHAPITRE III :Application des AG pour construire notre CRN.	46
III-1-vue d'ensemble:	46
III-2-Réseau de réaction :	46
III-3-Les paramètres du système automatisés :	52
III-4-Mise en œuvre pratique de la régression linéaire multiple :	53
III-5- Résultats et discussion :	54
Conclusion.	58
REFERENCE .	59

LISTE DES ABRÉVIATIONS :

AG	Algorithmes génétiques.
BHP	Peroxyde d'oxygène basique.
COIL	Laser chimique de l'oxygène et l'iode(chemical Oxygène iodine laser).
CRN	Réseau des réactions chimiques(chemical reaction network).
CW	Une onde continue(continues wave)
FD	Fluorure de Deutérium.
HD	Fluorure d'hydrogène.
SOG	Générateur de singuletOxygène.

LISTE DES FIGURES :

Figure	Nom de la figure	Page
Chapitre I :		
Figure 1-1	Emission Stimulée	5
Figure 1-2	Absorption Et Emission D'un Photon Par Un Atome	5
Figure 1-3	Schéma Du Flux De Gaz Du Module Laser Au Fluorure De Deutérium (DF).	7
Figure 1-4	Exemple De Structure D'un Résonateur Laser DF Haute Puissance Et D'un Trajet De Faisceau. Le Laser A Deux Banques De Buses Empilées Verticalement	8
Figure 1-5	Mouvements De Molécules Diatomiques Qui Déterminent Les Niveaux D'énergie	9
Figure 1-6	Diagramme Des Niveaux D'énergie Pour Les Transitions Laser Représentatives Des Lasers A Fluorure D'hydrogène (HF) Et DF	10
Figure 1-7	Le Laser MIRACLE	11
Figure 1-8	Installation Du Laser Alpha (A Gauche) Et Buse Du Laser Alpha (A Droite)	12
Figure 1-9	Système De Laser Tactique De Haute Energie Et Directeur De Faisceau	13
Figure1-10	Schéma De Principe Du Laser A Oxygène Et A L'iode Chimique (COIL)	14
Figure1-11	Diagramme Des Niveaux D'énergie De L'atome D'iode	15
Figure1-12	Niveaux D'énergie COIL Et Canal De Transfert E-E	16
Figure1-13	Schéma D'un Générateur D'oxygène Singulet	18
Figure1-14	Boeing 747 Airborne Laser (Abl)	22
Chapitre II :		
Figure 2-1	Effet Des Catalyseurs Sur L'énergie D'activation	29
Figure 2-2	Diagramme De Distribution De Maxwell-Boltzmann	30
Figure 2-3	Organigramme Du Système Automatisé D'élucidation Du Réseau De Réactions Chimiques.	31
Figure 2-4	Exemple De Croisement Dans L'ag.	38

Figure 2-5	Exemple De Mutation En GA.	38
Figure 2-6	Organigramme Du Système Automatisé D'élucidation Du Réseau De Réactions Chimiques.	44
Chapitre. III		
Figure 3-1	Montre Les Données De Concentration D'espèce Chimique X1 En Fonction Du Temps Pour Le 2ème Lot	50
Figure 3-2	Montre Les Données De Concentration D'espèce Chimique X2 En Fonction Du Temps Pour Le 1er Lot	50
Figure 3-3	Montre Les Données De Concentration D'espèce Chimique X1 En Fonction Du Temps Pour Le 1er Lot	51
Figure 3-4	Montre Les Données De Concentration D'espèce Chimique X3 En Fonction Du Temps Pour Le 2ème Lot	51
Figure 3-5	Montre Les Données De Concentration D'espèce Chimique X3 En Fonction Du Temps Pour Le 1er Lot	51
Figure 3-6	Montre Les Données De Concentration D'espèce Chimique X2 En Fonction Du Temps Pour Le 2ème Lot	52
Figure 3-7	Données De Concentration Simulées Pour X3 Et Prévues En Fonction Du Temps Pour Les Essais 2-1 Prévu Pour Le Lot 1	55
Figure 3-8	Données De Concentration Simulées Pour X2 Et Prévues En Fonction Du Temps Pour Les Essais 2-1 Prévu Pour Le Lot 1	56
Figure 3-9	Données De Concentration Simulées Pour X1 Et Prévues En Fonction Du Temps Pour Les Essais 2-1 Prévu Pour Le Lot 1	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Nom Du Tableau	Page
Tableau 1-1	Classifications de laser chimique par Pimental .	6
Tableau 1-2	toutes les réactions du COIL.	21
Tableau 3-1	Données de concentration initiales pour le réseau de réaction.	50
Tableau 3-2	Paramètres d'exécution du système automatisé pour la détermination du réseau.	52
Tableau 3-3	représente les résultats des essais pour le lot 2.	54

Introduction Générale :

Le développement de générateurs et d'amplificateurs à émission stimulée pour les bandes visible et infrarouge découle des recherches fondamentales menées par (Basov and Prokhorov, 1954) ainsi que par Townes et ses collègues, qui ont obtenu un rayonnement cohérent dans la bande à micro-ondes sur la base de l'amplification d'ondes électromagnétique[1].

Des méthodes autres que celles utilisant l'énergie optique ou électrique ont été développées pour le pompage de générateurs quantiques. Les plus prometteurs sont le pompage thermique et chimique. Dans le premier cas, l'énergie thermique est convertie en énergie d'émission stimulée cohérente et dans le second cas, l'énergie de pompage est libérée lors de réactions exothermiques dans lesquelles des atomes et des molécules sont produits à l'état excité[2].

Un générateur quantique chimique est un dispositif dans lequel l'inversion de population et la génération de rayonnement sont effectuées soit directement, à la suite d'une réaction chimique, soit après une réaction au cours de laquelle l'énergie est échangée entre des composants d'un milieu, dont au moins un produit de cette réaction[2].

L'inversion de population dans un laser chimique permet de construire un laser à haute efficacité et puissance de sortie élevée. Une puissance particulièrement élevée peut être obtenue à l'aide d'un laser à réaction chimique explosive[3].

Dans un laser chimiquement pompé, l'énergie chimique est directement convertie en rayonnement optique. Parmi les avantages de ces lasers chimiques par rapport aux autres lasers connus, ils génèrent également un large spectre de longueurs d'onde compris entre 2 à 100 μm . Les progrès de la recherche sur les lasers chimiques élargissent cette plage aux régions ultraviolettes et millimétriques du spectre[4].

Les lasers chimiques peuvent être utilisés pour étudier la distribution et le transport de l'énergie dans les réactions chimiques et pour obtenir des informations sur la nature des particules excitées par longueur d'onde. Des méthodes ont été développées pour la mesure des sections efficaces des processus de relaxation et autres processus de cinétique chimique, basées sur l'utilisation du rayonnement chimique au laser et sur les caractéristiques essentielles des caractéristiques spectrales et temporelles[5].

Ce document de mémoire est constitué de trois parties :

Après l'introduction générale, la première partie est un rappel sur la physique quantique qui constitue un attrait important pour la compréhension du laser et on présentera les caractéristiques des lasers chimiques, essentiellement celles des lasers **COIL**. Dans le deuxième chapitre, on éclaircit les algorithmes génétiques, et comment les utiliser pour élucider un réseau de réaction chimique, sans pour autant oublier les équations qui décrivent ce processus. Exemple : l'énergie d'activation selon les équations d'Arrhenius. Et enfin, le troisième chapitre traite le côté numérique de la résolution des équations chimiques du laser COIL sous code Matlab et les algorithmes génétiques, et enfin la clôture du mémoire par la conclusion et les enseignements à tirer concernant un tel laser.

Chapitre I :

Généralités sur les lasers chimiques

Chapitre I : Généralités sur les lasers chimiques**I-1-Définition :**

L'intérêt suscité par les lasers chimiques tient en grande partie à leur utilisation dans les systèmes mobiles à puissance moyenne élevée. Les candidats les plus retenus sont les halogénures d'hydrogène, en particulier le fluorure d'hydrogène (HF) et le fluorure de deutérium (DF), ainsi que les dispositifs chimiques au laser oxygène-iode (COIL). Des concepts de mélange prémélangé et fluide ont été développés. Des dispositifs à onde continue de classe mégawatt basés sur les flux de gaz de cavité laser supersonique ont été démontrés. Il existe également des dispositifs prémélangés qui s'appuient sur des approches d'initiation à commande électrique ou photolytique; Cependant, les initiateurs nécessitent une puissance comparable ou supérieure à celle du laser[6, 7].

Les lasers chimiques à flux de gaz pouvant être utilisés dans les dispositifs à laser à haute énergie (HEL) ont plusieurs raisons[7]:

- ✓ Les réactions chimiques fournissent la source d'énergie.
- ✓ La chaleur est retirée en permanence du milieu de gain par le flux de gaz.
- ✓ La faible densité du flux de gaz supersonique permet de minimiser relativement

facilement les gradients d'indice de réfraction et d'obtenir des caractéristiques de qualité de faisceau acceptables.

Les sections suivantes fournissent un bref aperçu des lasers chimiques, suivies de discussions détaillées sur les deux lasers chimiques les plus courants: HF ou DF et COIL. Le chapitre se termine par une brève discussion d'autres lasers chimiques qui ont été démontrés à ce jour[8].

1-2- Types d'émissions

Il existe trois genres d'échanges d'énergie radiative entre le rayonnement et le milieu matériel, en se basant sur les travaux d'Albert Einstein en énumère donc :

I-2-1-l'émission stimulée:

Sous certaines conditions, la présence de lumière lors de l'excitation d'un atome provoque l'émission d'autres photons qui ont alors les mêmes caractéristiques (longueur d'onde et direction) que celui qui était présent au départ. Pour que l'émission stimulée puisse avoir lieu, il faut qu'il y ait plus d'électrons excités que d'électrons dans le niveau de base. On parle alors d'une " inversion de population ".

Cette condition est obtenue le plus souvent par l'existence d'un « niveau piège » où les électrons excités peuvent s'accumuler [3, 9].

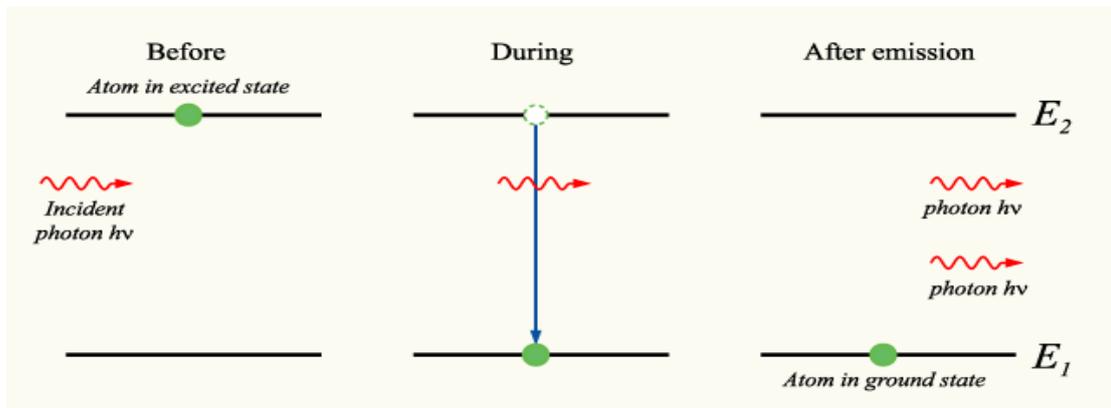


Fig1-1: Emission stimulée[3].

I-2-2-l'absorption:

Un photon est envoyé sur l'électron d'un atome, ce dernier absorbe le photon et emmagasine ainsi son énergie, ce qui lui permet de « sauter » au niveau supérieur. L'électron est alors excité.

I-2-3-l'émission spontanée:

C'est la situation inverse. Un atome excité retombe spontanément à un niveau d'énergie inférieur en émettant de la lumière. L'exemple le plus simple est la lampe à filament où la matière, le fil de tungstène, est excité par le courant électrique et émet la lumière.

Absorption

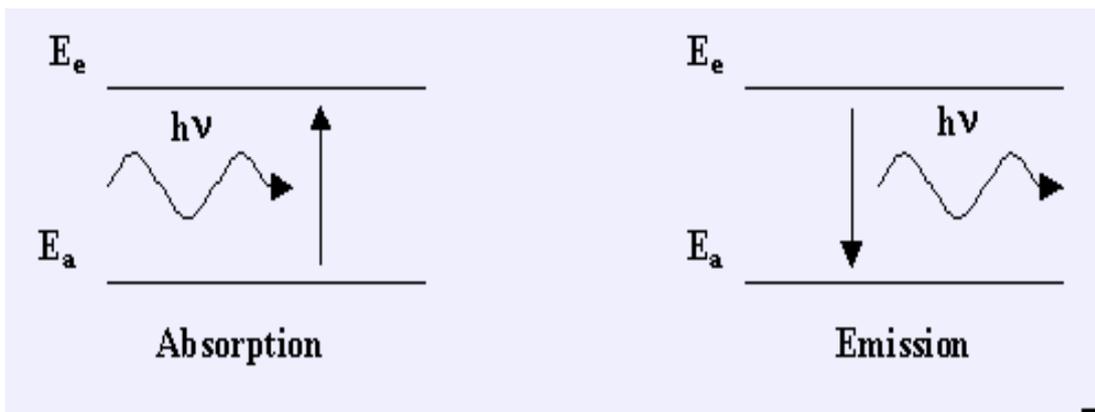


Fig1-2: Absorption et émission d'un photon par un atome[8].

$h\nu$ = photon (quantité de lumière élémentaire).

$h = 6,626\ 069\ 57 \times 10^{-34}$ [J s] constante de Planck,

ν =fréquence de la lumière [s⁻¹]

I-3-différents types des lasers chimiques :

En 1961, Penner et Polanyi¹ ont d'abord suggéré que l'inversion produite chimiquement pourrait être utilisée pour créer un laser infrarouge à partir d'études de flammes H + Cl₂ à basse pression (flammes d'hydrogène atomique à basse pression [H] et de chlore moléculaire [Cl₂]). La première démonstration d'un tel laser chimique, réalisée par Kasper et Pimental à l'Université de Californie à Berkeley en 1965², consistait en une explosion de chlore d'hydrogène initiée de manière photolytique[2].

Les réactions chimiques exothermiques produisent directement les espèces excitées au laser ou les espèces excitées produites par la réaction transfèrent de l'énergie à une autre espèce laser. L'ensemble de ces lasers pourrait être considérablement augmenté si l'on était disposé à élargir la définition des lasers chimiques pour inclure des systèmes qui reposent sur des espèces produites électriquement ou photolytiquement pour initier la chimie de réaction ou qui fournissent en réalité un réactif majeur. G.Pimental, l'un des premiers pionniers du secteur des lasers chimiques, a identifié plusieurs types de réactions de lasers chimiques .

Tableau 1-1. Classifications de laser chimique par G.Pimental[2].

Type	Example
Three-atom exchange	$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$
	$O + CS \rightarrow CO^* + S$
Abstraction	$F + CH_4 \rightarrow HF^* + CH_3$
Photodissociation	$CF_3I + h\nu \rightarrow CF_3 + I(^2P_{1/2})$
Elimination	
Radical combination	$CH_3 + CF_3 \rightarrow HF^* + CH_2CF_2$
Insertion	$O(D) + CH_nF_{4-n} \rightarrow HF^* + OCH_{n-1}F_{3-n}$
Addition	$NF + H_2CCH_2 \rightarrow HF^* + CH_3C-N$
Photoelimination	$H_2C - CHCl + h\nu \rightarrow HCl^* + HCCH$

Il convient de noter que le tableau I-1 indique que la plupart des réactions nécessitent que l'un des réactifs soit un radical libre ou qu'un photon énergétique (ou une décharge électrique) soit disponible pour produire la réaction d'intérêt. En pratique, beaucoup de ces réactions sont des lasers «électriques» augmentés chimiquement. Par exemple, dans le cas du laser photolytique à l'iode, le photon ultraviolet (UV) requis est considérablement plus

énergétique que le photon résultant dérivé d'un atome d'iode. Dans quelques cas, il est possible de produire les radicaux par des moyens purement chimiques, tels que la dissociation thermique du fluor induite par la combustion (F2). Il est aussi parfois pratique de minimiser le nombre de radicaux requis en exploitant les approches de réaction en chaîne chimique[4].

I-3-1- Lasers au fluorure d'hydrogène et au fluorure de deutérium :

Le laser à halogénure d'hydrogène (HF et DF) a été l'un des premiers lasers chimiques à faire l'objet d'une démonstration et l'un des rares lasers de tout type pouvant être mis à l'échelle à des puissances moyennes de classe mégawatt. Ces lasers moléculaires sont basés sur des transitions vibratoires et rotatives. Les réactions dans la chambre de combustion et dans la cavité laser sont en corrélation avec les réactions de la Fig. I-4-1.

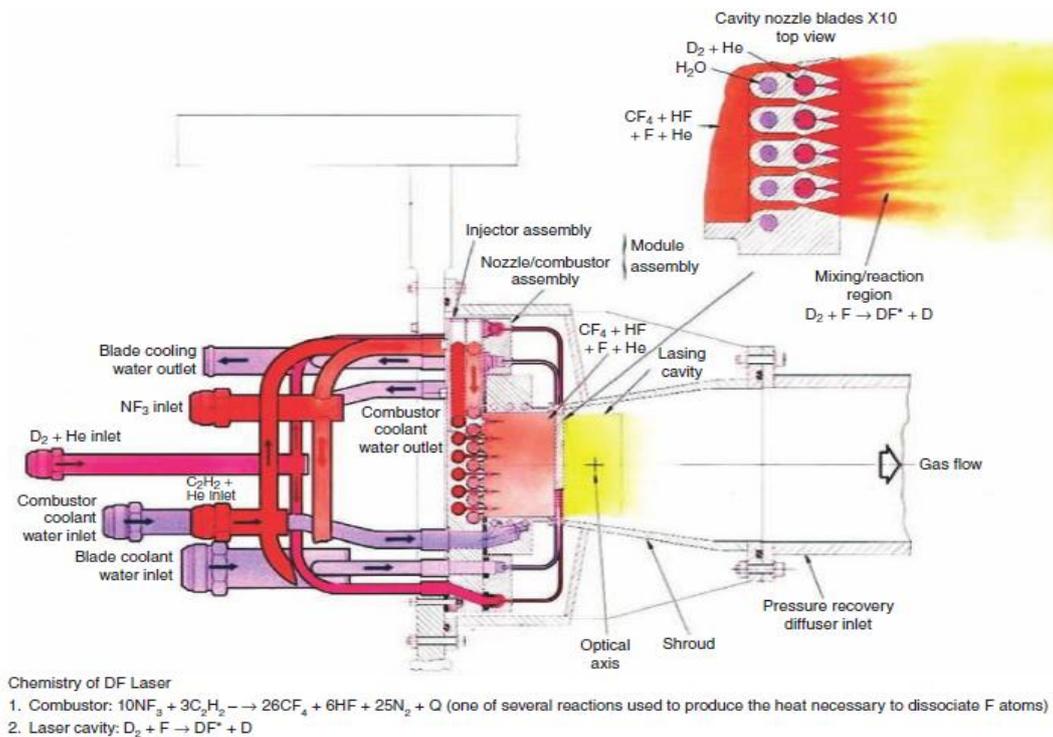


Figure 1-3 : Schéma du flux de gaz du module laser au fluorure de deutérium (DF)[7].

Un résonateur optique produit alors une sortie laser basée sur le gain résultant. La figure (1-3) illustre un système de résonateur à haute puissance typique. Les tailles de faisceau laser sont indiquées en coupe transversale à divers endroits. Un aspect clé des lasers chimiques de forte puissance est l'utilisation d'une aéro fenêtre pour isoler la cavité laser (~ 10 torr) de l'atmosphère[10]. Cette isolation est généralement obtenue en créant un foyer où le faisceau sort de la cavité, comme illustré à la Fig(1-4).

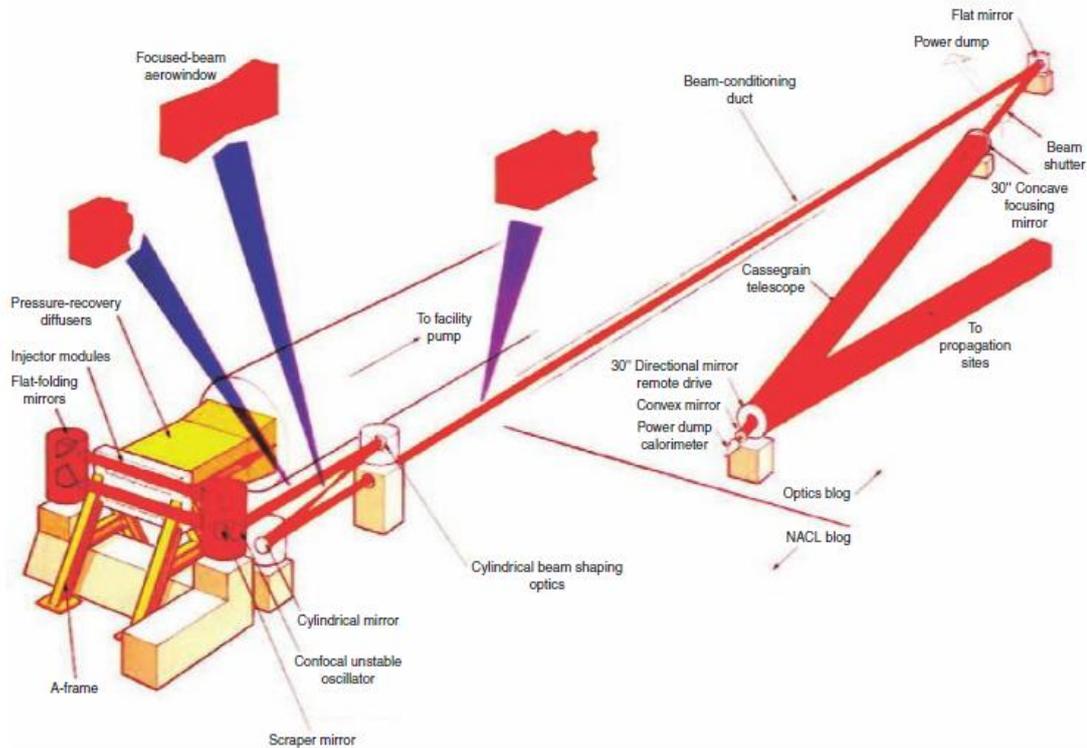


Figure 1-4. Exemple de structure d'un résonateur laser DF haute puissance et d'un trajet de faisceau. Le laser a deux banques de buses empilées verticalement[7].

La discussion suivante commence par un examen de la structure du niveau d'énergie et des équations de gain de signal faible des lasers HF et DF; il se tourne ensuite vers la génération d'inversion de population et les considérations générales associées en mécanique des fluides. Enfin, les caractéristiques de performance associées aux opérations laser HF et DF sont discutées[7].

I-3-1-a- Niveaux d'énergie :

Les espèces lasers dans les systèmes de fluorure d'hydrogène et de fluorure de deutérium sont les molécules diatomiques HF et DF, respectivement. Les molécules sont dans leur état fondamental électronique et les niveaux d'énergie d'intérêt sont les niveaux de vibration et de rotation des molécules. Les mouvements possibles des molécules diatomiques peuvent être divisés en trois composants principaux:

1. Mouvement de translation du centre de masse: Ce mouvement, qui peut être considéré comme classique, est généralement bien caractérisé par une température statique locale. Il peut être ignoré lors de l'examen des énergies de transition laser.

2. Mouvement de rotation autour des différents axes: La quantification est requise et est basée sur un terme d'énergie de rotation du type $(1/2) I\omega^2$, où I est le moment d'inertie et ω est la fréquence angulaire. Le moment d'inertie étant petit pour l'axe passant par les deux atomes, il peut être ignoré. La rotation autour des deux autres axes produit des contributions significatives. En négligeant les termes d'ordre supérieur, les niveaux quantiques associés sont $B_J \times J \times (J + 1)$; où B_J est la constante de rotation de la molécule et J le nombre quantique de rotation

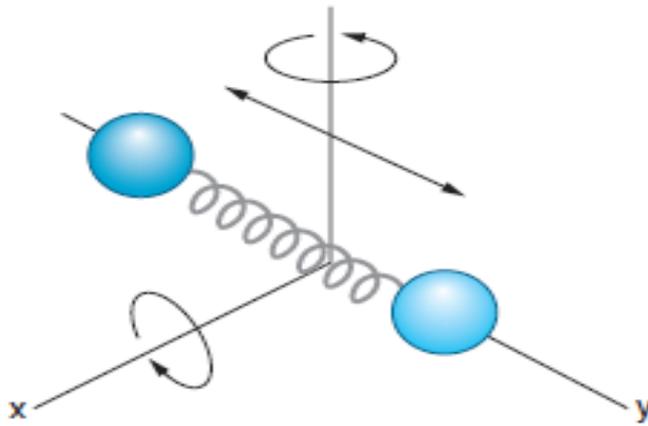


Figure 1.5 : Mouvements de molécules diatomiques qui déterminent les niveaux d'énergie [2].

3-Mouvement vibratoire: Classiquement, le mouvement vibratoire peut être considéré comme un simple mode harmonique de mouvement harmonique. Quantum, il est caractérisé comme un simple oscillateur harmonique qui inclut parfois des termes non harmoniques. Les niveaux d'énergie associés sont simplement: $\omega (v + 1/2)$ où ω est l'énergie quantique vibrationnelle et v le nombre quantique vibrationnel.

Contrairement aux degrés de liberté en translation et en rotation, pratiquement toutes les molécules se trouvent dans l'état fondamental de vibration ($v = 0$) en l'absence de pompage chimique. En cas de pompage ou de laser, l'hypothèse d'un comportement thermique simple corrélé à la température de translation est invalide [11].

Il convient de noter que les molécules diatomiques contenant de l'hydrogène sont atypiques par rapport à la plupart des diatomées à liaison simple. Les premiers présentent des séparations de niveau vibratoire assez importantes, des quantités substantielles d'anharmonicité et de très grandes constantes de rotation.

La figure 1.6. montre des diagrammes de niveaux d'énergie appropriés pour les lasers HF et DF (notez que les niveaux de vibration sont désignés par V par opposition à v).

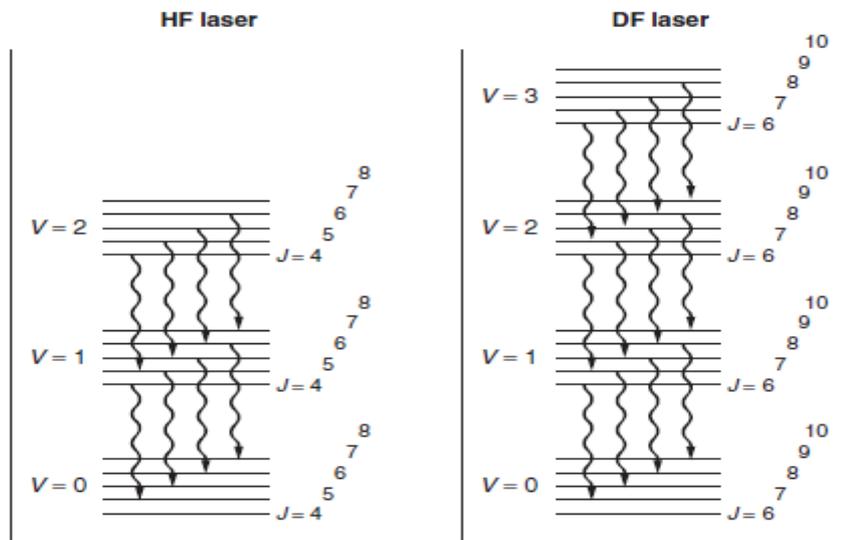
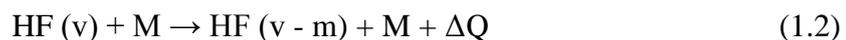


Figure 1.6 Diagramme des niveaux d'énergie pour les transitions laser représentatives des lasers à fluorure d'hydrogène (HF) et DF[10].

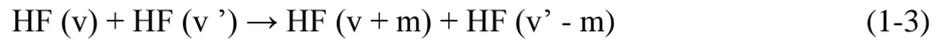
La plage de longueurs d'onde correspondante pour les lasers HF CW est de 2,6 à 3,0 μm, alors que pour les lasers DF, elle est de 3,6 à 4,0 μm. Les appareils à impulsions ont une plage légèrement plus large. La principale motivation pour l'utilisation du DF par opposition au HF est d'éviter l'absorption de la bande d'eau atmosphérique.

I-3-1-b- Processus cinétiques, désactivation et transfert d'énergie :

Outre la chimie de pompage, d'autres processus cinétiques importants doivent être pris en compte lors de l'évaluation des performances du laser chimique. Les processus de désactivation sont particulièrement importants, dans lesquels une molécule excitée par les vibrations (niveau de vibration v) entre en collision avec une autre molécule de gaz (espèce M), ce qui provoque la transition de la molécule excitée à des niveaux de vibration plus bas tout en libérant de la chaleur dans le flux. C'est ce que l'on appelle les processus de vibration en énergie de translation (VT)[10].



Les processus de transfert d'énergie vibratoire à vibration (V-V), dans lesquels deux molécules HF excitées entrent en collision et émergent à des niveaux vibratoires différents de ceux avec lesquels ils avaient commencé, sont également importants pour comprendre le comportement du laser.



Ce processus a une constante de vitesse typique $k = 1 \times 10^{12}$ mole / s-cm³. Même à la température ambiante et à une pression partielle HF de 1 torr, le temps de décroissance est de 18 µsec en l'absence d'autres gaz. À une vitesse de 10^{15} cm / s, la décroissance se produit sur une distance d'écoulement de 1,8 cm seulement. Cet exemple illustre la difficulté de l'échelle de pression et la motivation pour un écoulement à grande vitesse, Il illustre également la nécessité de mélanger et d'extraire rapidement de l'énergie pour être compétitif face aux pertes de désactivation[12].

I-3-1-c- Performances des lasers HF et DF :

Le développement des lasers haute puissance HF et DF a commencé au début des années 1970 et s'est poursuivi au cours des années 1980 et 1990, avec le développement de plusieurs lasers de plusieurs centaines de kilowatts à mégawatts. Il s'agit notamment du laser de démonstration de base (BDL) et du laser chimique (NACL) Navy-ARPA (Agence de projets de recherche avancée), tous deux construits à la fin des années 1970; Laser MIRACL construite au début des années 1980 (figure 1-7);



Fig1.7 : Le laser MIRACL[11].

et le laser Alpha, mis au point par la US Air Force dans les années 1980 et au début des années 1990 dans le cadre de stratégie de défense Initiative (SDI) (Fig. 1.8).



Figure 1.8: Installation du laser Alpha (à gauche) et buse du laser Alpha (à droite)[11].

La principale motivation de ces lasers a toujours été les applications militaires. À la fin des années 1990, le laser à haute énergie tactique de l'armée (THEL) a été introduit. Il s'agit du premier système complet d'arme laser capable de détecter, de suivre et de tirer avec succès de nombreux projectiles militaires, y compris des roquettes, de l'artillerie obus et mortiers. En dépit de ces succès[11], l'intérêt pour les lasers HF et DF a récemment diminué en raison des problèmes logistiques créés par le stockage et le transport des combustibles réactifs (H_2 / D_2 et F_2 / NF_3) et par l'élimination des effluents hautement corrosifs (HF et DF) qu'ils produisent.



Figure 1.9 : Système de laser tactique de haute énergie et directeur de faisceau[13].

Ainsi, l'activité actuelle dans les lasers chimiques HF et DF est limitée aux appareils de laboratoire de faible puissance et aux applications spéciales, qui utilisent généralement une décharge électrique plutôt que la combustion pour dissocier le SF₆ afin de produire des atomes de fluor et dont la puissance varie de dizaines de watts à quelques centaines de watts [13].

I-3-2- Laser chimique à l'oxygène et l'iode (COIL) :

Derwent et Thrush ont suggéré pour la première fois la possibilité de fabriquer un dispositif COIL en 1971. McDermott et son équipe ont présenté pour la première fois une démonstration de son fonctionnement au Air Force WeaponsLab (AFWL) en 1978. Truesdell, Helms et Hageront résumé les efforts de développement au sein du États-Unis jusqu'en 1995[7].

Les dispositifs COIL sont basés sur une chimie très différente des lasers HF et DF. La figure I.10 présente un schéma synoptique simplifié de l'approche opérationnelle. Tout d'abord, le chlore gazeux réagit avec le peroxyde d'hydrogène basique liquide (BHP) dans une réaction gaz-liquide. La réaction produit alors de l'oxygène singulet delta excité électroniquement, dont la durée de vie est très longue par rapport à la plupart des états excités électroniquement. Le réacteur est désigné par un générateur d'oxygène delta

singulet (SOG). Ensuite, l'oxygène excité, avec un diluant approprié, est transporté vers des tuyères à expansion supersoniques, qui mélangent l'oxygène avec de l'iode moléculaire et un gaz vecteur approprié. L'oxygène delta singulet dissocie chimiquement l'iode moléculaire pour produire de l'iode atomique, qui possède des états électroniques qui favorisent le transfert résonant de l'énergie de l'oxygène delta singulet à l'iode. Le gain résultant permet l'émission laser lors d'une transition atomique de l'iode. Typiquement, le rapport entre les atomes d'oxygène et d'iode est relativement grand et de nombreux transferts d'énergie se produisent par atome d'iode jusqu'à épuisement suffisant de la fraction delta singulet. Comme le montre le schéma de principe de la figure I-3-5, un dispositif pratique doit également inclure des dispositions permettant de faire circuler le BHP, d'enlever la chaleur de la réaction et de rétablir la pression dans les conditions ambiantes[7].

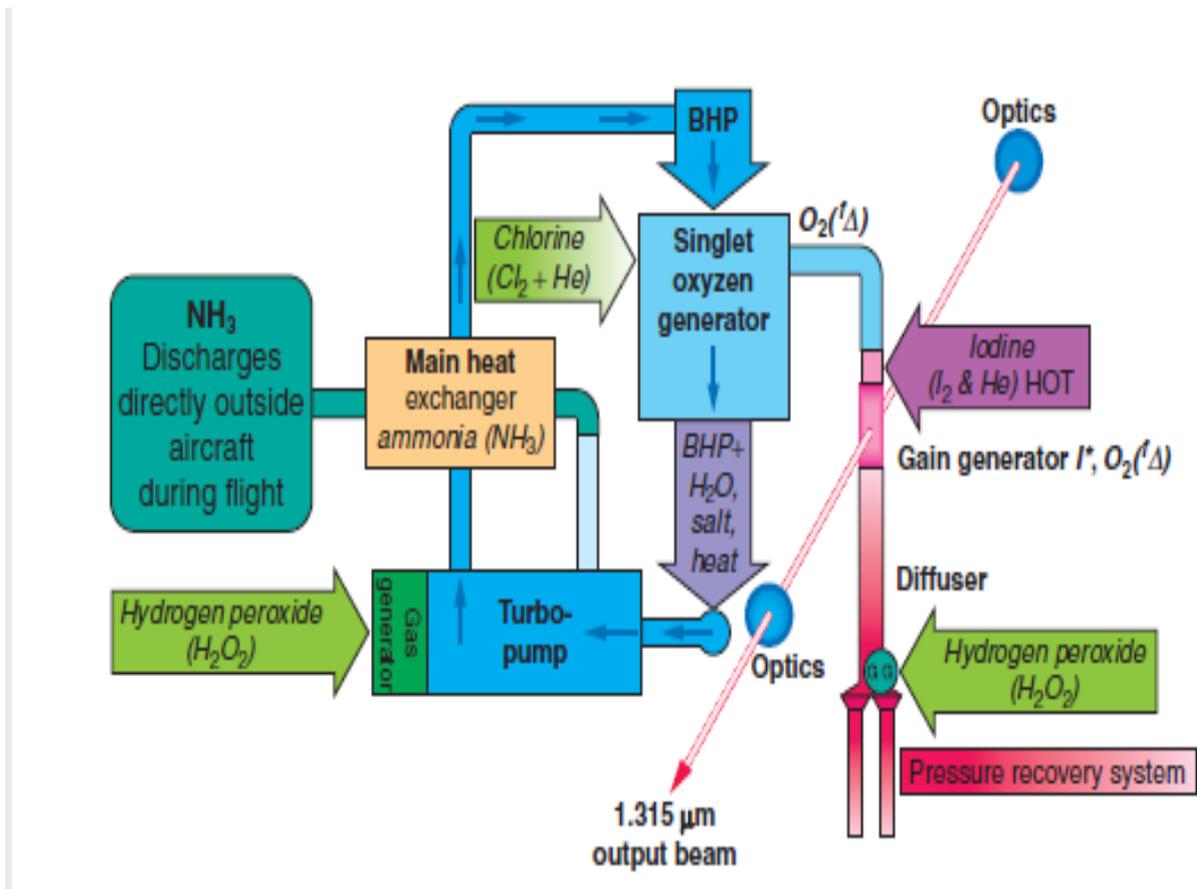


Figure 1.10: Schéma de principe du laser à oxygène et à l'iode chimique (COIL)[9].

I-3-2-a- Niveaux d'énergie :

L'espèce laser dans les dispositifs COIL est l'atome d'iode. Contrairement à la plupart des autres lasers chimiques, les niveaux d'énergie de transition sont électroniques plutôt que moléculaires. La transition laser est une transition dipolaire magnétique entre deux termes d'orbite de spin de l'état fondamental $5^2P_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$.

Cette transition étant interdite, sa durée de vie radiative est d'environ 125 millisecondes (ms). Le niveau supérieur est divisé en deux niveaux hyperfins: nombres quantiques de moment angulaire total, $F = 2$ et 3 . Le niveau inférieur est divisé en quatre niveaux hyperfins, $F = 1, 2, 3$ et 4 . Les dégénérescences associées sont $2F + 1$. Les niveaux d'énergie sont représentés schématiquement sur la figure I.4.2.a, dans laquelle la séparation des niveaux hyperfins a été grandement exagérée pour plus de clarté. La séparation totale réelle en énergies de transition entre les transitions $\Delta F = 0, \pm 1$ est inférieure à 1 partie sur 7000 pour les niveaux. Dans les sections suivantes, les niveaux de structure fine supérieur et inférieur des atomes d'iode seront simplement abrégés en I^* et I .

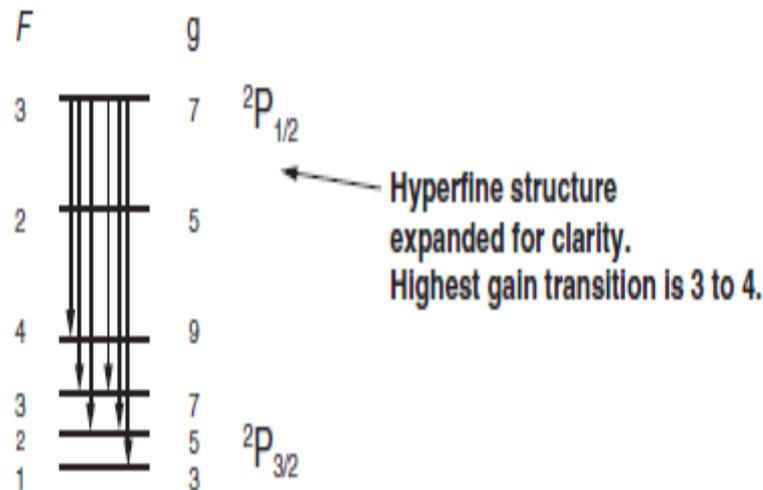


Figure 1.11 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'iode[11].

I-3-2-b-Réactions de pompage d'énergie:

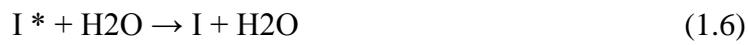
Transfert singulet delta (E-E) La source d'énergie pour les dispositifs COIL est le transfert d'énergie quasi résonant d'oxygène singulet delta électroniquement excité électroniquement [$O_2(1\Delta)$] à des atomes d'iode à l'état fondamental, produisant des atomes $2^1P_{1/2}$ d'iode et

est relativement facile de produire un gain de signal faible. Même à la température ambiante, il suffit que 15% de l'oxygène total soit sous forme d'O₂ (1Δ) et moins de 10% suffisent à des températures réduites. La capacité du transfert E-E à repeupler l'O₂ (3Σ) qui a été réduite par l'émission stimulée lorsque le flux traverse le résonateur aide à déterminer les caractéristiques du résonateur et le débit optimal d'iode.

I-3-2-c- Processus de désactivation :

Les taux de désactivation dans la cavité laser d'un dispositif COIL sont considérablement plus lents que le taux de HF et DF. Cependant, étant donné qu'il est difficile de presser efficacement les générateurs d'oxygène singulet à l'échelle, il est avantageux de fonctionner avec des nombres de Mach relativement faibles. De plus, la température totale des débits délivrés est basse comparée aux valeurs HF et DF; ainsi, même les taux de désactivation réduits sont une préoccupation importante, principalement en raison de la nécessité d'éviter un étouffement thermique et de minimiser les augmentations de température[4].

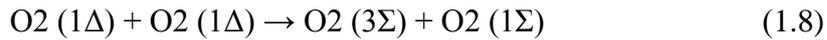
Les processus de désactivation les plus importants dans la cavité laser sont les suivants:



De plus, des pertes considérables peuvent être associées à la cinétique du processus de dissociation de l'iode et éventuellement à une désactivation par I₂.

I-3-2-d- Dissociation de l'iode :

O₂ (1Δ) remplit la double fonction de dissociation des molécules I₂ et d'excitation des atomes I. Il est très fortuit que, lorsque l'iode moléculaire est mélangé à O₂ (1Δ), il se dissocie chimiquement, en particulier parce qu'un seul O₂ (1Δ) manque de l'énergie requise ; Bien que le processus de dissociation ne soit pas bien compris, la suggestion initiale était que la dissociation se déroulait via O₂ (1Σ), qui était produit par les réactions de surfusion d'énergie, plus les processus de transfert E-E dans lesquels une perte d'énergie supérieure au minimum de deux molécules d'O₂ (1Δ) est nécessaire pour dissocier I₂. Cependant, on pense actuellement que la dissociation de l'iode est plus compliquée qu'une simple interaction avec O₂ (1Σ) et implique probablement d'autres états intermédiaires qui sont très probablement de nature vibratoire.



I-3-2-e- Générateur d'oxygène singulet :

Le mécanisme de génération d'O₂(1Δ) consiste en l'absorption de chlore dans le BHP et peut être résumé par les réactions effectives nettes suivantes:

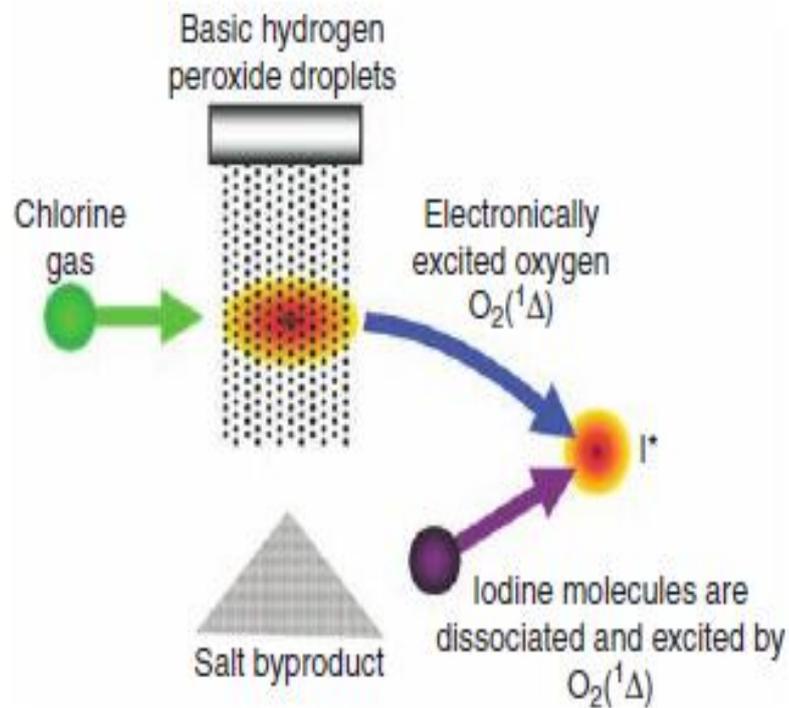
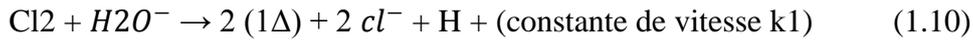


Figure 1-13 : Schéma d'un générateur d'oxygène singulet SOG [14].

Les réactions 1.9 et 1.10 se produisent près de l'interface gaz liquide créée par le gaz Cl₂ traversant un H₂O₂ basique en phase liquide préparé précédemment à l'aide de la réaction 28, comme le montre schématiquement la figure I.13. La disponibilité de SOG efficaces est ce qui a rendu les dispositifs COIL possibles. Les principales quantités d'intérêt pour évaluer la performance du SOG sont [14]:

- ✓ l'utilisation de chlore, ou la fraction de U réagissant au chlore;
- ✓ la fraction delta singulet F_Δ, ou la fraction d'oxygène à l'état O₂(1Δ);
- ✓ la quantité d'impuretés libérées (par exemple, H₂O);
- ✓ la pression et la température du gaz transmis.

La vitesse de réaction du chlore est déterminée par le produit de la concentration en chlore et en hydroperoxy. En supposant que l'absorption du chlore dans le liquide soit le mécanisme principal, la quantité de chlore disponible peut être limitée par plusieurs facteurs:

- ✓ la capacité du chlore à pénétrer dans la couche de surface du BHP,
- ✓ la solubilité du chlore dans le BHP
- ✓ la capacité du chlore à se diffuser de la phase gazeuse à la surface du liquide.

La concentration de H_2O_2 détermine également la vitesse à laquelle la réaction peut se produire. La modélisation par diffusion indique que l' H_2O_2 peut être épuisé de sorte qu'il devienne la principale contrainte de la réaction, sauf en cas d'agitation ou de remplacement de la surface. Il convient également de noter que même si la réaction dans l'équation (14) se produit dans la phase liquide, étant donné que l' O_2 (1Δ) peut être désactivé assez rapidement par l'eau dans la phase liquide, il est essentiel que la réaction se produise très près de la surface, de sorte que O_2 (1Δ) peut revenir dans la phase gazeuse.

Ces exigences ont conduit à la mise au point de divers concepts de réacteurs dotés d'interfaces (liquides / gaz) compactes et de grande surface. Ces interfaces maximisent la fraction delta singulet et permettent un écoulement efficace des surfaces BHP afin de maximiser l'utilisation du chlore sur une large plage de molaires.

Il pense actuellement que les réactions ci-dessus produisent une fraction de O_2 (1Δ) proche de l'unité. La fraction O_2 (1Δ) peut être réduite par plusieurs mécanismes:

- ✓ une désactivation dans le liquide, conduisant au rendement dit de détachement;
- ✓ désactivation par collision de film superficiel en phase gazeuse;
- ✓ désactivation homogène en phase gazeuse.

Dans la plupart des dispositifs pratiques, le mécanisme de perte de fraction delta unique singulet dominant est l'auto-désactivation homogène en phase gazeuse de O_2 (1Δ). Des modèles de performance SOG sophistiqués peuvent être utilisés pour évaluer avec précision ces processus. De nombreux modèles rapportés modélisent simultanément le comportement dans les flux de film gazeux et liquide et prédisent les caractéristiques de performance SOG. Un tel modèle comprend un modèle de transfert de masse de résistance chlore-oxygène efficace; un modèle local de diffusion de BHP HO_2 ; et évaluation du

rendement en détachement de $O_2(1\Delta)$, de la désactivation de surface et de la désactivation en phase gazeuse.

L'utilisation de chlore SOG est également fonction du débit de chlore et de la molarité BHP HO_2 . Étant donné que le BHP est généralement remplacé en permanence par un processus fluide, la concentration de $H_2O_2^-$ en surface est déterminée par l'équilibre entre l'épuisement de la réaction et la diffusion des ions à l'intérieur du liquide pendant le temps de séjour pendant lequel la surface du BHP reste dans la zone de réaction. Pour un SOG typique, l'utilisation du chlore est généralement proche de l'unité à la limite très basse de débit de chlore, mais décroît pour atteindre des valeurs de l'ordre de 0,8 à 0,9 aux débits utiles. Aux niveaux de surface initiaux élevés $H_2O_2^-$, l'utilisation est une fonction faible de $[HO_2^-]$, et à des niveaux réduits, elle finit par baisser vers zéro lorsque $H_2O_2^-$ tend vers zéro. Cependant, étant donné que la plupart des concepts SOG modernes remplacent le BHP en le faisant couler, l'appauvrissement n'est important que lorsque la diffusion des ions est trop lente pour maintenir correctement la surface $H_2O_2^-$. On peut résumer les réactions de COIL dans le tableau ci-dessus :

Tableau 1.2 : toute les réactions du CNR du COIL[6].

<i>k</i>							Rates, cm ³ /molecule-s	
1	O ₂ (¹ Δ)	+	O ₂ (¹ Δ)	→	O ₂ (¹ Σ)	+	O ₂ (³ Σ)	2.5e-17
2	O ₂ (¹ Δ)	+	O ₂ (¹ Δ)	→	O ₂ (³ Σ)	+	O ₂ (³ Σ)	1.8e-17
3	O ₂ (¹ Σ)	+	O ₂ (³ Σ)	→	O ₂ (¹ Δ)	+	O ₂ (³ Σ)	3.9e-17
4	O ₂ (¹ Σ)	+	H ₂ O	→	O ₂ (¹ Δ)	+	H ₂ O	6.0e-12
5	O ₂ (¹ Σ)	+	Cl ₂	→	O ₂ (¹ Δ)	+	Cl ₂	2.0e-15
6	O ₂ (¹ Σ)	+	He	→	O ₂ (¹ Δ)	+	He	1.0e-17
7	O ₂ (¹ Δ)	+	O ₂ (³ Σ)	→	O ₂ (³ Σ)	+	O ₂ (³ Σ)	1.6e-18
8	O ₂ (¹ Δ)	+	H ₂ O	→	O ₂ (³ Σ)	+	H ₂ O	4.0e-18
9	O ₂ (¹ Δ)	+	Cl ₂	→	O ₂ (³ Σ)	+	Cl ₂	6.0e-18
10	O ₂ (¹ Δ)	+	He	→	O ₂ (³ Σ)	+	He	8.0e-21
11	I ₂	+	O ₂ (¹ Σ)	→	2I	+	O ₂ (³ Σ)	4.0e-12
12	I ₂	+	O ₂ (¹ Σ)	→	I ₂	+	O ₂ (³ Σ)	1.6e-11
13	I ₂	+	O ₂ (¹ Δ)	→	I ₂ [*]	+	O ₂ (³ Σ)	7.0e-15
14	I ₂	+	I [*]	→	I	+	I ₂ [*]	3.5e-11
15	I ₂ [*]	+	O ₂ (¹ Δ)	→	2I	+	O ₂ (³ Σ)	3.0e-10
16	I ₂ [*]	+	O ₂ (³ Σ)	→	I ₂	+	O ₂ (³ Σ)	5.0e-11
17	I ₂ [*]	+	H ₂ O	→	I ₂	+	H ₂ O	3.0e-10
18	I ₂ [*]	+	He	→	I ₂	+	He	4.0e-12
19	I	+	O ₂ (¹ Δ)	→	I [*]	+	O ₂ (³ Σ)	7.8e-11
20	I [*]	+	O ₂ (³ Σ)	→	I	+	O ₂ (¹ Δ)	1.0277e-10*exp(-401.4/T)
21	I	+	O ₂ (¹ Δ)	→	I	+	O ₂ (³ Σ)	1.0e-15
22	I [*]	+	O ₂ (³ Σ)	→	I	+	O ₂ (³ Σ)	3.5e-16
23	I [*]	+	O ₂ (¹ Δ)	→	I	+	O ₂ (¹ Σ)	1.0e-13
24	I [*]	+	O ₂ (¹ Δ)	→	I	+	O ₂ (¹ Δ)	1.1e-13
25	I	+	I [*]	→	I	+	I	1.6e-14
26	I [*]	+	H ₂ O	→	I	+	H ₂ O	2.1e-12
27	I [*]	+	He	→	I	+	He	5.0e-18
28	I [*]	+	Cl ₂	→	Cl	+	ICl	5.5e-15
29	I [*]	+	Cl ₂	→	I	+	Cl ₂	8.0e-15
30	I [*]	+	ICl	→	I ₂	+	Cl	1.5e-11
31	I ₂	+	Cl	→	I	+	ICl	2.0e-10
32	Cl	+	ICl	→	I	+	Cl ₂	8.0e-12
33	I ₂	+	2I	→	I ₂	+	I ₂	3.6e-30

I-3-2-f- Performance du laser COIL :

La technologie COIL de laser à haute énergie a été principalement développée par Air Force ResearchLabs (AFRL), qui a conduit à des lasers à haute puissance de l'ordre de mégawatt classe Airborne Laser (ABL). La figure 1.14 montre l'avion Boeing 747, qui abrite l'ABL, équipé d'un directeur de faisceau, dans le nez de l'avion. L'ABL a tiré en vol pour la première fois en août 2009 et a pu engager et détruire un missile balistique en phase de lancement en février 2010, soulignant à nouveau le potentiel des armes à laser[13].

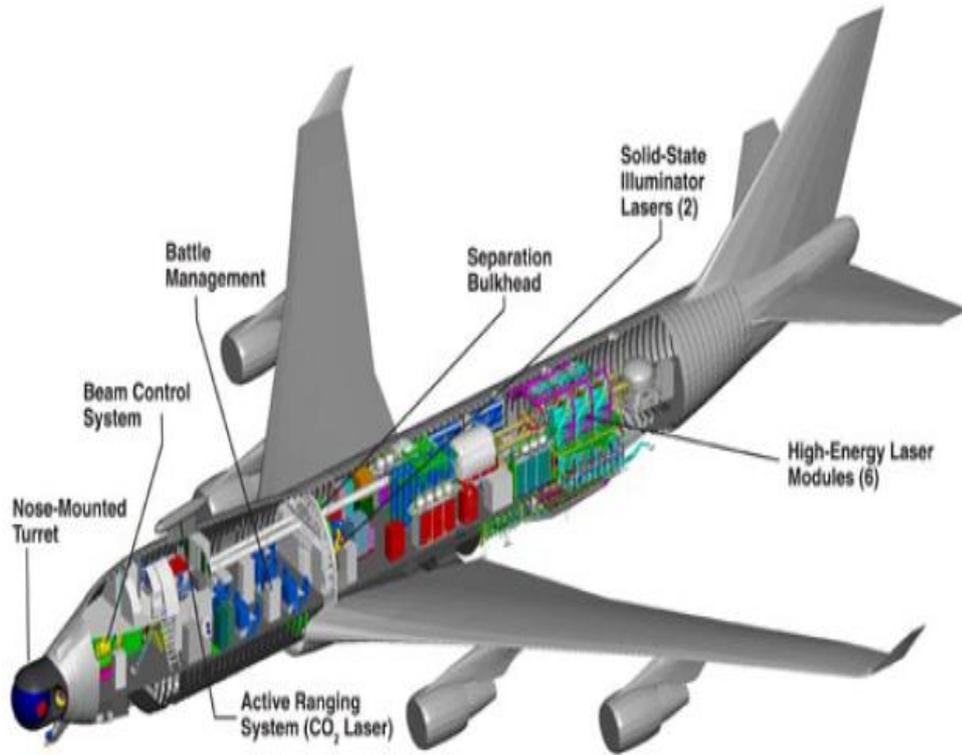


Figure1-14: Plate-forme Boeing 747 Airborne Laser (ABL) (24).

CHAPITRE II :

**Utilisation d'un algorithme génétique pour
élucider les réseaux des réactions
chimiques.**

CHAPITRE II : Utilisation d'un algorithme génétique pour élucider les réseaux de réaction chimique.

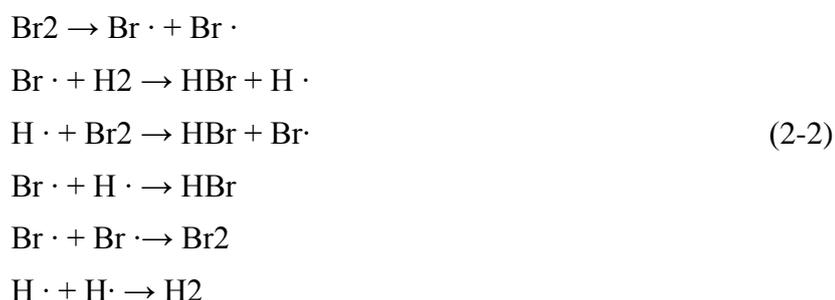
Toutes les réactions chimiques, à un moment donné, atteignent un état d'équilibre chimique, point auquel la réaction directe et la réaction inverse auront la même vitesse de réaction. Le niveau de concentration des réactifs et des produits à ce stade ne changera plus. En pratique, une réaction chimique dans laquelle l'équilibre chimique repose fortement sur les produits et dont les réactifs réagissent jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une quantité infime de ces derniers à la fin de la réaction peut être considérée comme une réaction irréversible. D'autre part, une réaction réversible est une réaction qui permet d'atteindre l'équilibre chimique. Les réactifs et les produits seront tous deux présents dans le système lorsque l'équilibre sera atteint[15].

II-1-Réseau de réaction chimique (CRN) :

La réaction la plus élémentaire que l'on puisse rencontrer est la réaction qui passe du réactif au produit en une seule étape, sans aucun intermédiaire ni étape de transition impliquée). En prenant l'hydrogénation du dibromine à titre d'exemple :

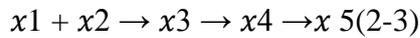


Cette réaction peut être simple mais ne se produit pas en une seule action. Il faut de la lumière ou un photon comme initiateur pour séparer d'abord Br_2 en deux radicaux Br qui remplaceront l'atome d'hydrogène dans la molécule d'hydrogène. L'atome d'hydrogène remplacé sera alors radicalisé et continuera la réaction. La réaction en chaîne s'arrête lorsque deux radicaux se rencontrent et se recombinent[14]. En termes d'équations chimiques, ces réactions sont normalement présentées comme suit:

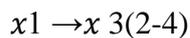
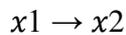


Chacune de ces réactions se produit en une seule étape et peut être considérée comme une réaction élémentaire. Il est clair que même une réaction simple ne peut pas être supposée de se produire en une seule étape, mais en plusieurs étapes avec des intermédiaires de réaction et des relations interdépendantes.

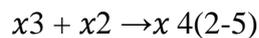
Les réactions dans un CRN peuvent se produire simultanément et peuvent être classées en différents types. les réactifs produiront des intermédiaires de réaction qui seront ensuite utilisés pour produire le produit. Il est également possible d'effectuer plusieurs étapes de transition avant la fabrication du produit[16].



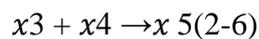
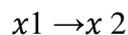
L'exemple ci-dessus montre une réaction en série où x_5 est formé par x_4 , lui-même formé à partir de x_3 , qui est à nouveau formé par les réactifs x_1 et x_2 . Les intermédiaires de réaction sont généralement de courte durée et très réactifs et leur détection peut parfois être difficile car ils sont parfois consommés dès leur production. Un autre type de réaction qui peut être trouvé dans un CRN est la réaction parallèle. Dans ce type de réaction, deux ou plusieurs réactions en concurrence auront au moins un réactif commun.



Ici, x_1 produit x_2 et x_3 simultanément, mais éventuellement à un taux différent. La cinétique de réaction des réactions déterminera laquelle des réactions est la plus favorable. Un schéma plus compliqué impliquant à la fois une réaction en série et une réaction en parallèle est également possible.



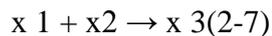
Dans ce cas, x_2 est la cible de la concurrence des deux réactions et x_3 est utilisé comme intermédiaire de réaction dans la réaction en série pour produire x_4 . Le dernier type est la réaction indépendante qui sont simplement des réactions qui ne dépendent pas du réactif ou du produit d'autres réactions.



Les deux réactions peuvent se produire en même temps mais ne participeront pas à la réaction de l'autre[17].

II-2- Stœchiométrie :

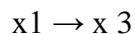
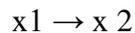
La stœchiométrie est l'équilibrage quantitatif du nombre de molécules participantes de réactifs et de produits dans une réaction par la conservation du nombre d'atomes d'éléments chimiques dans la réaction. Les valeurs obtenues sont généralement appelées coefficients stœchiométriques. Selon la convention, les coefficients stœchiométriques des réactifs sont apposés avec un signe négatif, tandis que les coefficients stœchiométriques des produits sont positifs. Par exemple, la réaction chimique,



aura un coefficient stœchiométrique de -1 pour les espèces chimiques x_1 et x_2 et 1 pour les espèces chimiques x_3 . Cela peut aussi être écrit sous forme de matrice:

$$[-1 \quad -1 \quad 1] \quad (2-8)$$

Où les colonnes de la matrice font référence aux espèces chimiques x_1 , x_2 et x_3 de gauche à droite. Dans le cas d'un CRN, la matrice stœchiométrique de chacune des réactions peut être combinée. Par exemple, le CRN :



aura la matrice stœchiométrique:

$$\begin{matrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 1 \end{matrix} \quad (2-10)$$

Les lignes de cette matrice stœchiométrique se rapportent aux réactions. La première rangée décrit la première réaction, la deuxième rangée la deuxième réaction, etc. Cela donne en général à la matrice stœchiométrique, les dimensions de la matrice de $N_r \times N_c$.

II-3-La cinétique des réactions :

La cinétique de réaction est également connue sous le nom de cinétique chimique c'est l'étude de la vitesse de réaction chimique et de l'influence de facteurs tels que la concentration, la pression et la température sur une réaction chimique. L'un des objectifs de l'étude est de dériver un modèle mathématique pour expliquer le phénomène qui entoure la réaction chimique. La loi de l'action de masse est au cœur de la cinétique de la réaction .La loi stipule que la vitesse de réaction d'une réaction élémentaire est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs et que chaque concentration est augmentée à la puissance de son coefficient stœchiométrique dans la réaction[2]. Voici un exemple pour mieux comprendre la loi:



Pour cette réaction, basée sur la loi de l'action de masse, la vitesse de réaction de cette réaction peut être écrite comme suit:

$$r \propto [x_1]^a [x_2]^B$$

$$r = K [x_1]^a [x_2]^B \tag{2-12}$$

La constante de vitesse cinétique, K déterminera la vitesse à laquelle la réaction se produira. a, β et γ correspondent aux coefficients stœchiométriques de x1,x 2 et x 3. La vitesse de réaction des réactions chimiques basée sur la loi d'action de masse dans un environnement à réactions multiples peut être écrite sous une forme plus concise,

$$r_j = k_j \prod_{i=1}^{N_i} [x_i]^{-v_{i,j}} , \forall v_{i,j} < 0 \tag{2-13}$$

Où :

r_j est la vitesse de réaction de la réaction j^{ème} réaction.

k_j est la constante de vitesse cinétique de la réaction j^{ème} réaction.

N_c est le nombre total d'espèces chimiques

[x_i] est la concentration molaire de la i^{ème} espèce chimique.

v_{i,j} est la matrice stœchiométrique.

Le changement de concentration de chacune des espèces chimiques participantes basé sur la vitesse de réaction des réactions chimiques dans un réacteur discontinu à densité constante homogène isotherme peut alors être écrit comme suit:

$$\frac{d [x_i]}{dt} = \sum_{j=1}^{N_r} N_{r,j} \tag{2-14}$$

Où

Nr est le nombre total de réactions dans le système.

II-4- Constantes de vitesse cinétique :

Un paramètre qui découle de la loi de l'action de masse est la constante de vitesse cinétique. La constante est le coefficient de proportionnalité de la loi et elle quantifie le taux de réaction de la réaction chimique. Bien qu'on l'appelle constante, c'est seulement une constante pour une réaction se produisant dans des conditions isothermes et dépend en fait de la température. S. Arrhenius a proposé l'équation d'Arrhenius [1] qui relie la température aux changements de la constante de vitesse de réaction. L'équation d'Arrhenius est la suivante:

$$k = e^{-E_a/(RT)} \quad (2-15)$$

Où

A est le facteur pré-exponentiel.

E_a est l'énergie d'activation.

R est la constante de gaz universelle .

T est la température absolue.

Le facteur pré-exponentiel, A , est déterminé empiriquement en rapportant la température, T à la constante de vitesse de réaction, k . Il est considéré comme une mesure de la fréquence des collisions réussies (des collisions qui généreront une réaction avec suffisamment d'énergie) entre les réactifs [18].

L'énergie d'activation E_a est l'énergie minimale requise pour que la réaction chimique se produise. La présence d'un bon catalyseur de réaction peut aider à réduire la valeur en fournissant un autre état de transition ou formation d'un intermédiaire de réaction nécessitant une énergie plus faible pour se former. La figure ci-dessous permettra de mieux comprendre l'effet du catalyseur sur l'énergie d'activation,

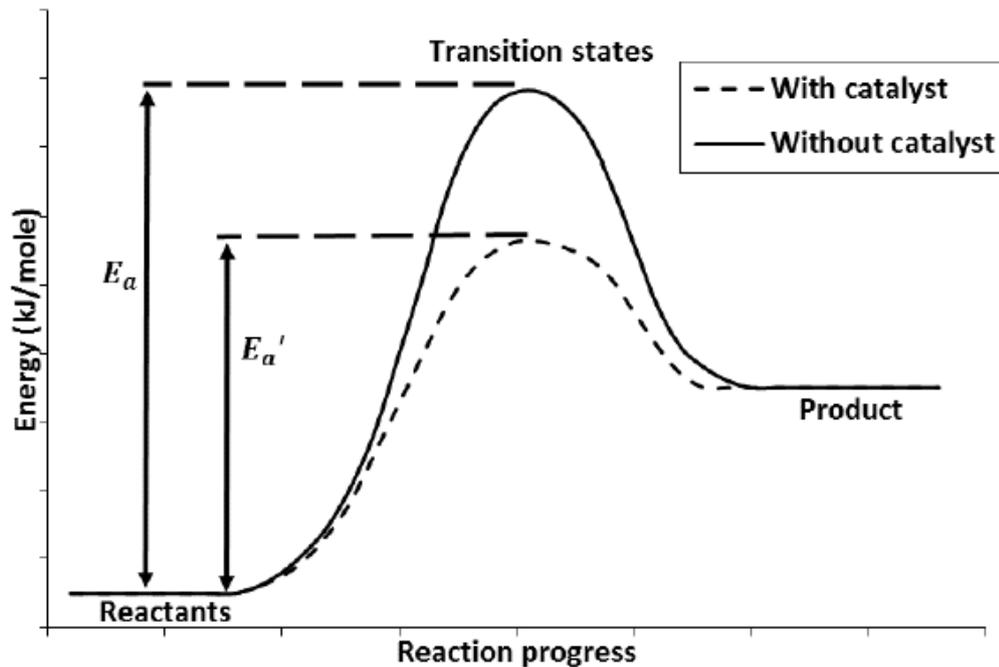


Figure 2.-1 Effet des catalyseurs sur l'énergie d'activation[18].

L'énergie d'activation en présence de catalyseur, E_a' est inférieure à celle de l'énergie d'activation d'origine, E_a . Une énergie d'activation inférieure signifie qu'un plus grand nombre de réactifs peuvent atteindre l'état de transition afin de faire progresser la réaction vers la production du produit. En d'autres termes, une énergie d'activation plus faible augmentera la vitesse de réaction et ceci peut être facilement vu à l'aide de l'équation d'Arrhenius présentée dans l'équation 2-18. La fréquence de collision entre les réactifs est également affectée par la température T . Plus la température est élevée, plus chaque molécule possède d'énergie cinétique, ce qui entraîne plus de collisions dépassant l'énergie d'activation requise E_a pour qu'une réaction chimique se produise. La relation entre la vitesse et la température des molécules peut être visualisée à travers la distribution de Maxwell-Boltzmann[18].

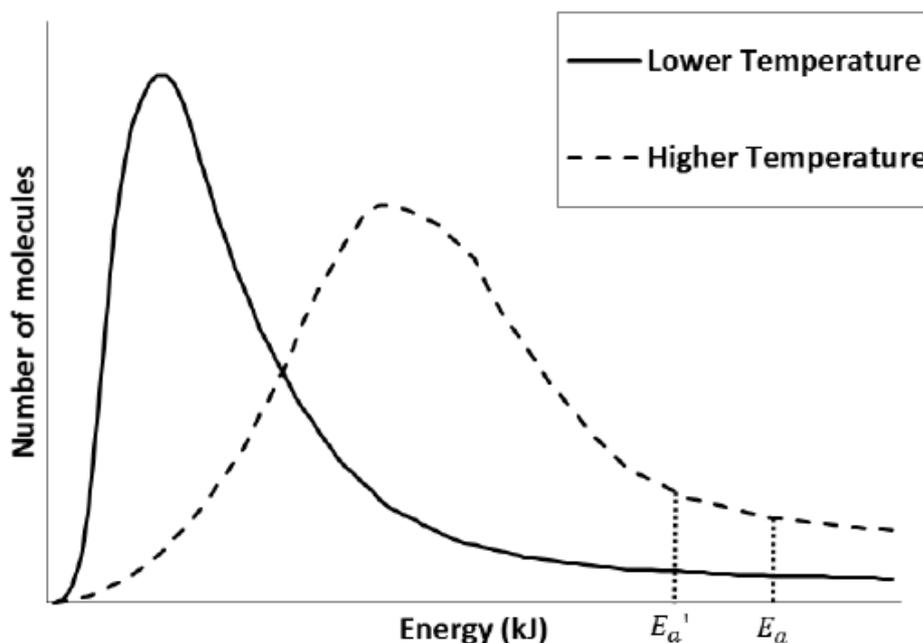


Figure 2-2 Diagramme de distribution selon Maxwell-Boltzmann[18].

Avec une température plus élevée, la distribution de Maxwell-Boltzmann est plus asymétrique, montrant que plus de molécules possèdent une énergie cinétique plus élevée et qu'un plus grand nombre d'entre elles seront capables d'atteindre l'énergie d'activation, comparativement à celles à plus basse température. La réduction de l'énergie d'activation à l'aide d'un catalyseur déplace également l'énergie requise pour la réaction, ' vers la gauche. Cela augmente le nombre de molécules capables d'atteindre l'énergie requise, et cela s'applique aussi bien aux molécules à température élevée qu'à basse température[18].

II -5-Système automatisé avec optimisation multi-objectifs pour

l'élucidation du réseau de réaction chimique:

II-5-1-Vue d'ensemble :

Un algorithme génétique (GA) est une technique d'optimisation globale qui utilise une méthode de recherche stochastique afin de trouver des paramètres optimisés. Holland (1975) l'a introduit pour la première fois en tant qu'algorithme inspiré de la nature. L'algorithme est basé vaguement sur le changement naturel du matériel génétique d'individus dans une population à travers les générations De Jong (1988) a expliqué les éléments de base de l'AG comme suit[19]:

- ✓ Suit la notion darwinienne selon laquelle la «fitness» des individus de la génération actuelle affectera les générations futures. En général, cela signifie que le dur survit et que le faible est éliminé.

- ✓ b. Nécessite un processus de «reproduction» pour créer une nouvelle population dans la nouvelle génération en utilisant les individus actuels.
- ✓ c. Chacun des individus est constitué de «gènes» utilisés pour décrire chaque individu et ce sont les éléments qui sont transmis d'une génération à l'autre.

L'AG n'a pas non plus besoin que le problème soit continu ni différentiable, ce qui le rend très polyvalent et applicable à de nombreux types de problèmes. La figure suivante est un organigramme décrivant le processus de recherche de GA.

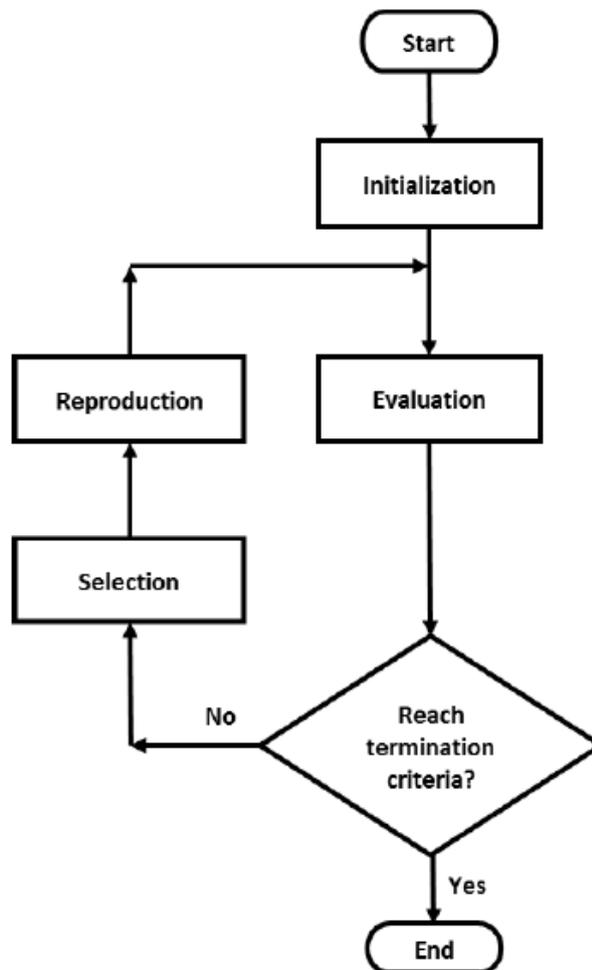


Figure 2-3 Organigramme d'un algorithme génétique de base[15].

II-5-2- Définition de base des termes :

Comme mentionné, l'AG suit de manière approximative le processus de sélection existant dans le monde biologique. Les termes utilisés dans GA sont également basés sur le processus biologique et leur interprétation pour GA sont les suivants[15]:

a. Le gène est la plus petite unité possible de GA qui, lorsqu'elle est combinée dans un chromosome, définit le chromosome. Par exemple, pour un système de codage binaire, cela peut être 0 ou 1.

b. Un individu ou un chromosome contient un certain nombre de gènes et les combinaisons de gènes définiront le paramètre / les paramètres que le chromosome détient.

c. La population fait référence à tous les individus appartenant à une seule génération d'AG. La prochaine génération de population sera formée par le processus de reproduction entre les individus au sein de la même population.

d. Génération est le terme utilisé pour décrire le nombre d'itérations subies par GA. La première génération fait référence à la population initiale qui sera utilisée pour reproduire la deuxième génération et ainsi de suite.

II-5-2-a- Initialisation :

L'AG commence par l'initialisation d'une population initiale dans laquelle chaque individu est codé. La méthode classique utilisée par Holland (1975) consiste à encoder à l'aide de chaînes de code binaires. Des exemples d'individus codés par une chaîne de code binaire simple sont présentés ci-dessous.

Individuel 1: 101010101010

Individuel 2: 010101010101

Individuel 3: 100100100100

Individuel 4: 111000111000

Celles-ci peuvent ensuite être décodées à la demande des variables recherchées par le problème d'optimisation. Par exemple, si la variable recherchée contient 4 possibilités, il ne faut que 2 valeurs binaires pour la définir (00, 01, 10 et 11). Notez que chaque valeur binaire est considérée ici comme un gène. Dans l'exemple ci-dessus, il existe 12 valeurs binaires pour chaque individu et celles-ci peuvent être séparées selon les besoins. Donc, s'il ya 6 variables et que chacune d'elles a 4 résultats possibles, les 12 valeurs binaires suffiront toutes les 2 valeurs pour chaque variable. La longueur de l'individu et le nombre requis de valeurs binaires pour chaque variable peuvent être modifiés en fonction des besoins.

Le codage de ces individus peut affecter de manière significative le résultat de l'AG et le choix dépend du problème d'optimisation. Plusieurs exemples d'autres types d'encodage sont l'encodage non binaire , l'encodage en nombres à virgule flottante , une longueur de chaîne variable et GA codé en poids . Les possibilités sont nombreuses et il appartient à l'utilisateur de décider de ce qui convient le mieux à un problème donné[20].

II-5-2-b- Évaluation :

C'est le processus par lequel chaque contenu de gènes individuels est traduit en paramètres mathématiques utiles, puis évalué par rapport à la «la fonction de fitness» du problème. La fonction de fitness peut être basée sur la fonction objective du problème d'optimisation. Par exemple, les sommes d'erreur quadratique entre les valeurs prédites de GA et les valeurs expérimentales. Le choix de la fonction de remise en forme utilisée est crucial pour déterminer le succès de l'AG car il déterminera si l'AG convergera vers une solution globale, une solution locale ou l'échec de tout résultat. Cette étape est également la plus intensive en calcul de l'AG et une fonction de mise en forme simple à évaluer contribuera énormément à réduire le temps requis pour exécuter l'AG[21].

II-5-2-c- Sélection

Ensuite, les individus subissent le processus de sélection qui choisit les individus qui participeront à l'étape suivante, la reproduction. En général, plus les individus sont «en forme» (fonction de conditionnement physique souhaitable), plus ils ont de chances d'être sélectionnés par le processus de sélection pour être utilisés à l'étape de la reproduction.

La sélection se fait en triant d'abord les individus en fonction de leurs fonctions de fitness. La fonction de fitness accumulé de chaque personne triée est calculée en additionnant les fonctions de fitness de l'individu actuel et de toutes les personnes précédentes (en fonction de l'ordre de tri). Ensuite, additionnez toutes les fonctions de mise en forme des individus et générez un nombre aléatoire compris entre 0 et la valeur des fonctions de mise en forme sommées. L'individu sélectionné sera celui qui possède la fonction de fitness accumulée juste après le nombre aléatoire généré. Le processus est répété jusqu'à ce que suffisamment d'individus soient choisis.

Le système de troncature consiste simplement à conserver un pourcentage supérieur déterminé de la population. Par exemple, s'il choisit de tronquer 50% de la population, seuls les 50% les plus riches de la population seront sélectionnés pour l'étape suivante. Si

plus de personnes sont nécessaires, des doublons seront créés à partir des personnes sélectionnées.

L'élitisme aide à préserver un petit pourcentage des individus les plus performants. Cette méthode de sélection permet de réduire la charge de travail de GA car elle supprime la nécessité de redécouvrir ces individus dans les générations suivantes. Il peut être utilisé conjointement avec les autres méthodes de sélection et les individus sélectionnés contourne l'étape de reproduction[19][21].

II-5-2-d- Reproduction

L'étape de création de la prochaine génération de population s'appelle l'étape de reproduction. Les individus sélectionnés dans le processus de sélection participeront à cette étape en tant qu'individus parents. Ces parents seront utilisés pour produire des enfants qui serviront à peupler la prochaine génération. La reproduction se fait généralement par le biais de deux processus, à savoir le croisement et la mutation[21].

Le croisement se fait en choisissant au hasard un point entre deux individus parents et en leur demandant d'échanger leurs gènes. Par exemple:

Individu parent 1: 1010101010

Individu parent 2: 0101010101



Enfant individuel 1: 101010110101

Enfant individuel 2: 010101001010

Un point est choisi entre les 7ème et 8ème variables binaires pour les individus parents dans l'exemple ci-dessus. Les gènes sont ensuite échangés ou croisés entre les individus parents pour produire deux nouveaux individus enfants[19].

La mutation se fait en sélectionnant de manière aléatoire un point chez un seul parent et en le modifiant ou en le modifiant . Par exemple,

Individu parent 1: 101010101010



Enfant individuel 1: 11010101010

Dans ce cas, la deuxième variable binaire est choisie et est mutée dans une nouvelle valeur. Pour la variable binaire, cela est simple car il s'agit de 0 ou 1, toute mutation aura donc un résultat définitif. C'est également le choix de l'utilisateur d'avoir une ou plusieurs mutations ponctuelles, comme indiqué ci-dessus. Dans d'autres types de codages, tels que le codage en virgule flottante, le résultat de la mutation devra être déterminé de manière aléatoire[19].

II-5-2-e- Résiliation :

Une fois que tous les nouveaux enfants de la nouvelle population auront été créés, l'AG passera à la génération suivante. Tous les enfants seront évalués comme leurs parents et participeront à la création des générations futures. Cette itération se poursuivra jusqu'à ce que le nombre défini de générations maximum soit complété ou que l'AG soit interrompu par une autre forme de critère, les critères d'arrêt reposant sur la variance de l'aptitude de la population et prenant fin si la différence entre le meilleur individu et le pire individu atteint une certaine valeur de confiance. Une fois que l'AG est terminée, le résultat final peut être extrait de la génération finale de l'AG[22][19].

II-5-2-f-Application aux mécanismes de réaction chimique :

L'utilisation d'algorithmes génétiques dans le domaine des mécanismes de réaction chimiques n'est pas nouvelle. Il a été utilisé pour obtenir des valeurs optimisées des constantes cinétiques de réseaux de réactions chimiques connus, telles que les travaux de Harris et al. (2000), Elliott et al. (2004) et Maeder et al. (2004). L'AG a également été utilisée pour réduire les mécanismes de réaction très complexes afin de réduire la quantité de ressources nécessaires pour la simuler (Hernandez et al., 2010 et Perini et al., 2012). Keyvanloo et al. (2012) ont utilisé GA pour optimiser les paramètres d'un craquage thermique de naphta basé sur un modèle polynomial. Cao et al. (1999) ont construit la structure du modèle en utilisant la programmation génétique tandis que Wang et al. (2007) ont utilisé un réseau neuronal flou et ont tous deux optimisé les paramètres en utilisant GA pour déduire des mécanismes chimiques[19].

II-5-2-g- Conception automatisée du système :

GA est avant tout une méthode d'optimisation numérique, mais elle servira d'outil de modélisation dans ce travail. Cela se fait principalement par une nouvelle modification de la méthode de codage utilisée sur un système classique d'AG et d'évaluation qui sera capable de gérer le système de codage afin qu'il soit adapté à l'élucidation de réseaux de réactions chimiques[16].

Pour cette méthode de codage, chaque gène sera utilisé pour représenter une réaction chimique unique. Un nombre défini de gènes peut ensuite être regroupé pour former un réseau de réaction chimique potentiel ou un individu dans l'AG personnalisé. La population de l'AG personnalisée sera peuplée par ces réseaux de réactions chimiques potentiels et sera utilisée pour évoluer au fil des générations de l'AG[16].

Pour ce faire, chacun des gènes sera représenté par un nombre défini d'entiers contrairement au GA classique où il n'est représenté que par un seul entier. Cet ensemble de nombres entiers vient comme un ensemble et doit être matériellement équilibré et ne peut pas être modifié partiellement et devient donc la plus petite unité du système, qui est un gène. Les 3 individus cités ci-dessus montre un exemple de trois individus (réseaux de réactions chimiques potentiels) dans la population, chacun étant composé de cinq gènes (réactions).

Individuel 1	Individuel 2	Individuel 3
Génotype 1 1000-1	Génotype 100000	Genotype 1 -1-1010
Génotype 2 -10100	Génotype 2-20010	Genotype20001-1
Génotype 3 200-10	Génotype 3-10001	Genotype 3 10-110
Génotype420010	Genotype 400000	Genotype 4 10-10
Génotype 5 0-1011	Genotype 5 0-2110	Genotype 5 0100-1

Chaque gène présenté est constitué de 5 nombres entiers et chacun de ces nombres entiers représente le coefficient stœchiométrique d'une espèce chimique dans la réaction chimique. Par exemple, le gène 1 de l'individu 1 est [1000-1] fait référence à la réaction:

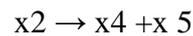
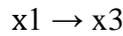
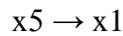


La combinaison de tous les gènes de l'individu 1 formera la matrice stœchiométrique:

1 0 0 0 -1

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & 0 \text{ (2-17)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Qui peut être traduit dans le réseau de réaction chimique:



Il est à noter que le gène [0 0 0 0 0] est utilisé pour représenter l'absence de réactions supplémentaires dans le réseau de réactions chimiques.

Avec ce type d'encodage, les opérations de croisement et de mutation pendant l'étape de reproduction de l'AG personnalisée doivent être modifiées à partir du croisement et de la mutation de l'AG classique. Pour le croisement, plutôt que de choisir un point où se produiront un croisement entre individus parents, l'AG est programmée pour choisir un gène de chaque individu parent à croiser pour créer deux nouveaux individus enfants. Cela permet d'échanger des réactions chimiques entre deux réseaux de réactions chimiques potentiellement efficaces dans l'espoir que les enfants produits par les opérations de croisement soient plus forts et meilleurs que leurs parents. La figure 3.4 en donne une meilleure idée.

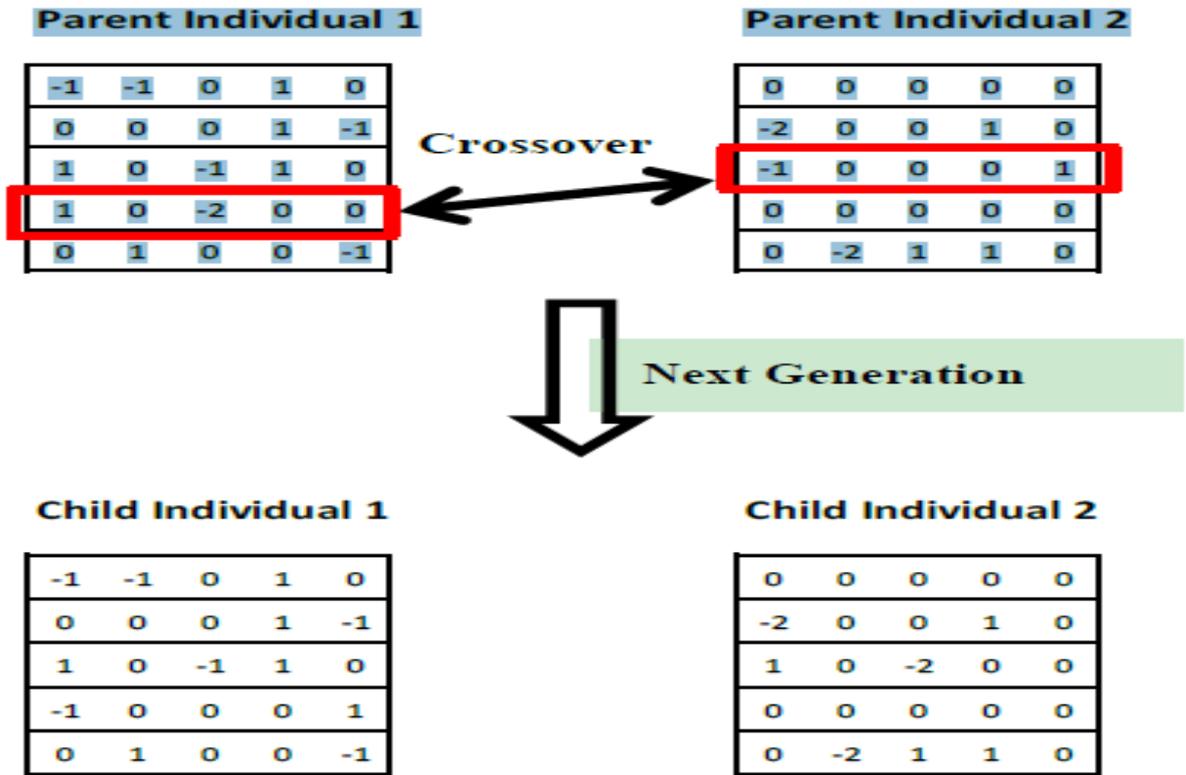


Figure 2-4 : Exemple de croisement dans l'AG[16].

Pour la mutation, l'AG personnalisée choisira un gène au hasard chez l'individu parent à muter, par rapport à l'AG classique, dans lequel un seul entier sera muté. Le processus éliminera la réaction chimique choisie et créera de manière aléatoire une nouvelle réaction chimique chez l'enfant. Ceci est illustré à la figure 2-5

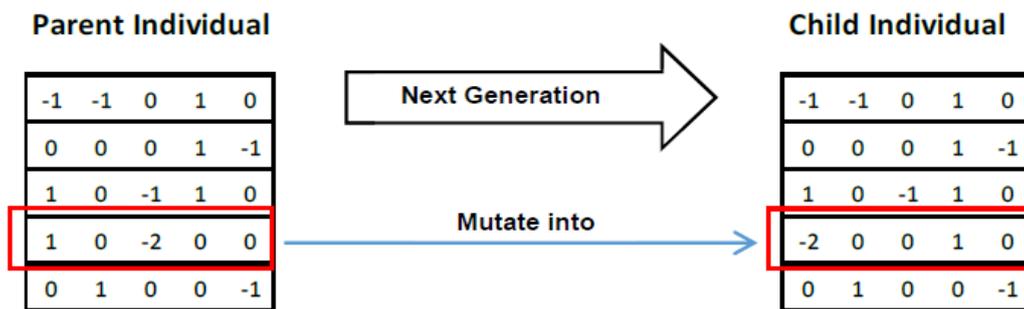


Figure 2-5: Exemple de mutation en GA[16].

Le codage est effectué sous un certain nombre de règles et ces règles sont appliquées non seulement lors de l'initialisation mais aussi lors de la reproduction (croisement et mutation). Les règles sont les suivantes:

- ✓ Il n'existe pas deux réactions identiques dans le même réseau de réactions qu'elles servent à aucune raison sauf de compliquer l'estimation du taux de réaction des constantes.
- ✓ Toutes les réactions chimiques dans le réseau de réactions chimiques doivent être équilibrées en masse.
- ✓ Le degré de réaction le plus élevé est défini sur deux. Ceci est basé sur l'hypothèse que la réaction élémentaire n'implique généralement pas plus de deux molécules de réactifs.
- ✓ Les réactions au sein du réseau réactionnel sont vérifiées les unes par rapport aux autres pour éviter des incohérences telles que deux réactions utilisant exactement les mêmes réactifs produisant des produits différents.

En utilisant ces règles, la probabilité de générer un réseau de réaction chimique infaisable peut être évitée et augmente l'utilisation de la puissance de calcul pour déterminer le réseau de réaction chimique correct.

II-6-Algorithmes :

Le système automatisé suit une trajectoire similaire à celle de l'AG classique, mais lors de l'étape d'évaluation, une étape supplémentaire est nécessaire pour estimer les constantes de vitesse de réaction pour chacune des réactions chimiques au sein des réseaux de réactions chimiques potentiels.

II-6-1-Paramètres de pré-exécution :

Avant que l'algorithme ne puisse commencer, il faudra configurer quelques paramètres de pré-exécution pour l'AG. Vous trouverez ci-dessous les quelques paramètres définis par l'utilisateur qui doivent être entrés dans le système[16]:

- ✓ Nombre d'individus par génération
- ✓ Nombre maximum de génération
- ✓ Nombre maximum de gènes par individu
- ✓ Probabilité de mutation
- ✓ Probabilité de croisement
- ✓ Probabilité d'élitisme

Avoir plus d'individus par génération élargira le pool de gènes disponibles pour une utilisation dans l'étape de reproduction. Cela aide généralement à réduire le nombre de générations nécessaires pour que les résultats convergent. Cependant, un nombre trop

important d'individus par génération enlèvera la puissance de calcul et augmentera le temps d'exécution.

Faire fonctionner l'AG pendant plusieurs générations peut produire de meilleurs résultats car l'objectif de l'AG est de produire des individus de mieux en mieux à chaque génération, mais au risque de générer des générations redondantes, car les résultats ont déjà convergé beaucoup plus tôt ou risquent d'être dépassés. les données expérimentales[15].

Avoir plus de gènes par individu est également un autre bon moyen d'augmenter le pool de gènes disponibles, mais en même temps, cela nécessite également plus de puissance de calcul[15].

Une probabilité de croisement plus élevée aidera à recombinaison les bons parents pour construire de meilleurs enfants, mais peut être limitée au pool de gènes disponible chez les parents. Cela peut conduire à la convergence vers une solution locale[16].

La mutation aide à injecter un nouveau gène ou à réintroduire des gènes qui ont été éliminés dans les générations précédentes dans le pool de gènes et augmente la diversité. Cela conduira à la création d'un plus grand nombre d'individus enfants variés qui peuvent aider à trouver une solution globale, mais parallèlement, cela augmentera la durée d'exécution de l'AG, car de nombreux individus pauvres pourraient être créés[22].

L'élitisme aidera à préserver un petit pourcentage d'individus qui auront les meilleures performances pour la génération suivante mais un élitisme excessif entraînera la convergence vers une solution locale.

Ces paramètres sont définis par l'utilisateur et varient au cas par cas. En général, dans un système comptant plus d'espèces chimiques impliquées, il faudra un plus grand nombre d'individus, de gènes et de générations. Les croisements et les mutations sont principalement basés sur l'expérience de l'utilisateur avec le système. L'élitisme est mieux gardé à un faible pourcentage, par exemple à 5%[16][19].

II-6-2-Initialisation de la GA personnalisée :

À l'étape d'initialisation, la population initiale (première génération) est créée. Chacun des individus aura leurs gènes créés de manière aléatoire.

Chaque gène est créé en déterminant d'abord l'ordre de réaction qui peut être du premier ordre, du deuxième ordre ou pas de réaction. Pour la réaction du premier ordre, un seul

réactif sera attribué au hasard et pour le second ordre, deux réactifs seront attribués. En l'absence de réaction, le gène sera rempli de zéros. Ensuite, le produit de la réaction chimique est également déterminé de manière aléatoire, mais ne doit pas être la même espèce chimique que le réactif.

Ensuite, le bilan massique de la réaction sera vérifié pour s'assurer qu'aucune réaction infaisable n'est créée. Ceci est fait par l'égalité suivante

$$\mathbf{v} \times \mathbf{M} = 0 \quad (2.20)$$

Où :

$\mathbf{v} = [v_{x1} \dots v_{xNc}]$ et $\mathbf{M} = [m_{x1} : m_{xNc}]$ pour un réseau de réaction chimique ne contenant que species espèce chimique.

v_{xi} est le coefficient stœchiométrique de la ième espèce chimique

m_{xi} est la masse moléculaire de la ième espèce chimique

Si le gène créé ne parvient pas à respecter le bilan massique, le gène sera recréé à nouveau.

Le processus est répété jusqu'à ce que tous les gènes de tous les individus de la population soient remplis.

II-6-3-Estimation des constantes du taux de réaction :

Les constantes de la vitesse de réaction pour chacun des individus créés sont estimées en résolvant les équations différentielles ordinaires ci-dessous:

$$\frac{d[x_i]}{dt} = [x_i] = A^T \quad r_j \quad (2-21)$$

Les équations différentielles ne concernent qu'un seul point de données. La forme matricielle peut être utilisée pour décrire l'équation avec plusieurs points de données et plusieurs espèces chimiques[2]:

$$[\dot{\mathbf{X}}] = \mathbf{R}\mathbf{V} \quad (2-22)$$

Où

$$[\mathbf{X}] = \begin{pmatrix} [x1]' & [xNc]' \\ [x1]'t = Nt & [xNc]'t = Nt \end{pmatrix} \mathbf{R} = \begin{pmatrix} r1, t = 0 & rNr, t = 0 \\ r1, t = Nt & rNr, t = Nt \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} v1, ,1 & vNc, 1 \\ v1, Nc & vNc, Nt \end{pmatrix}$$

t : est le point de données

Nt : Est le dernier point de données

Nr : Est le nombre total de réactions

Avec chacune des vitesses de réaction, r_j défini par:

$$r_j = \prod_{i=0}^n [xi]^{-v_{i,j}} \quad \forall v_{i,j} < 0 \quad (2-23)$$

II-6-4-Fonction fitness :

La fonction de fitness choisie pour cette étape est la somme des erreurs quadratiques pondérées en fonction de la variance qui servira à déterminer dans quelle mesure les données de concentration prédites sont étroitement liées aux données de concentration expérimentales pour chacune des espèces chimiques. Le choix repose principalement sur l'expérience acquise en utilisant différents types de fonctions de mise en forme et VMSSE est parvenu à produire un résultat plus cohérent. En effet, VMSSE accorde une priorité égale à toutes les variables qu'elle évalue et ne favorisera donc pas les variables de valeur supérieure et ignore les variables relativement petites. Dans le contexte de l'élucidation du CRN, qui peut être constitué d'espèces chimiques à forte et petite concentration, il ne favorisera pas seulement les espèces chimiques à plus fortes concentrations[15].

Les erreurs d'erreur au carré pondérées en fonction de la variance (VMSSE) peuvent être décrites à l'aide de l'équation 2-24[15].

$$VMSSE = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\sum_{t=0}^{Nt} ([xi]_t - [\hat{x}i]_t)^2}{\sum_{t=0}^{Nt} ([xi]_t - [uxi]_t)^2}, \quad \forall \mu_{xi} = 1 \quad (2-24)$$

$[xi]_t$ représente les données de concentration des espèces chimiques xi au moment

$[xi]'_t$ représente les données de concentration prévues de l'espèce chimique xi au moment

N_c = Nombre total d'espèces chimiques participantes

N_t = l'heure à laquelle le dernier point de données est en cours d'évaluation

ux_i est l'identifiant mesuré / non mesuré pour $[x_i]$. Les espèces chimiques mesurées recevront la valeur 1 et les valeurs non mesurées, la valeur 0.

ux_i est l'écart type de toutes les données de concentration de $[x_i]$ en cours d'évaluation.

Les données de concentration prédites, $[x_i^*]$ peuvent être calculées à l'aide des constantes de vitesse de réaction, K obtenues dans l'équation 3-14 en résolvant la différence différentielle ordinaire.

équations pour chaque point de données correspondant, t. VMSSE pour chacune des espèces chimiques est calculé, puis leurs valeurs sont ajoutées. Comme VMSSE est une mesure des erreurs entre les valeurs prédites et la valeur en entrée, plus celle-ci est basse, plus l'ajusteur est en forme. Plus l'individu est en forme, plus le risque de transmission de ses gènes aux générations suivantes est élevé[16].

II-6-5- Processus de reproduction :

La création d'individus pour la génération suivante ou d'individus enfants se fait à l'étape suivante. Le processus a commencé par déterminer si le nouvel enfant serait créé par mutation ou croisement d'individus parents.

Si la mutation est choisie, on obtiendra un parent unique du processus de sélection et un gène aléatoire au sein de l'individu sera «muté». «La nouvelle réaction est créée de la même manière que les réactions sont créées lors de l'initialisation. Si le croisement est choisi, deux parents seront obtenus grâce au processus de sélection et un gène de chacun des parents sera échangé pour créer deux nouveaux enfants[15].

II-6-6- Terminer GA :

Une fois le nombre maximal de générations atteint, l'AG se termine. L'extraction et l'analyse des résultats sont terminées et si l'AG réussit, le réseau de réactions chimiques réel sera présenté comme le meilleur individu à la génération finale[2]. Le système peut être résumé comme le montre l'organigramme dans la figure ci-dessous :

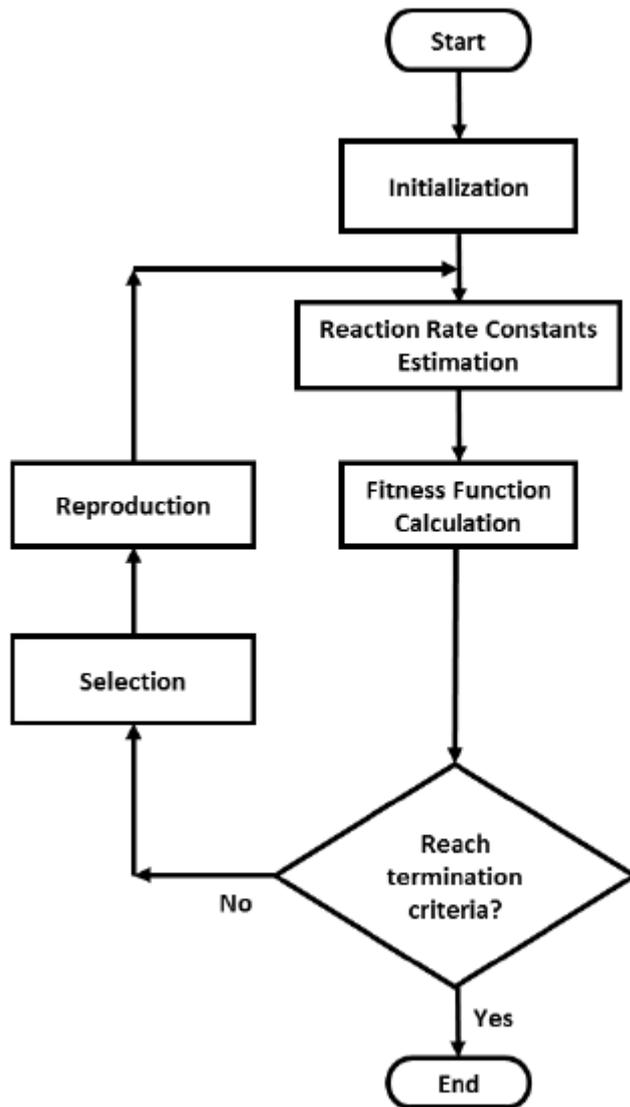


Figure 2-6 : Organigramme du système automatisé d'élucidation du réseau de réactions chimiques[16].

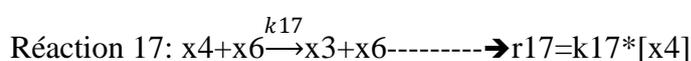
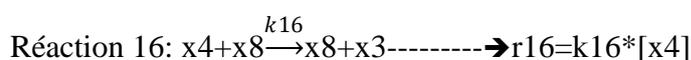
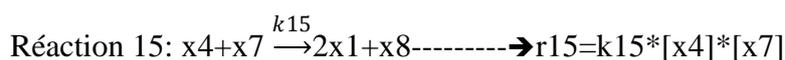
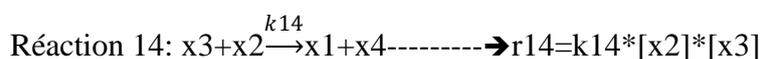
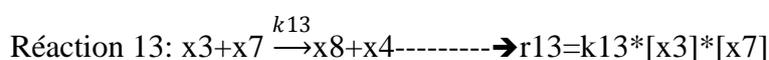
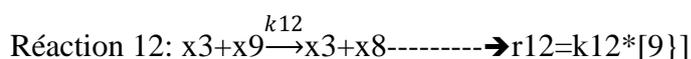
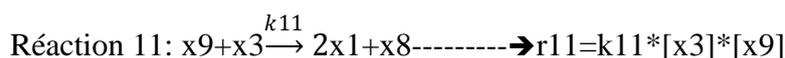
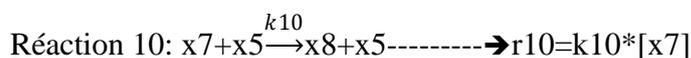
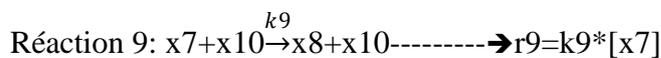
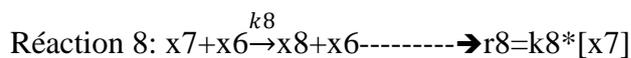
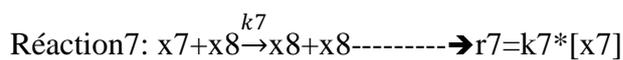
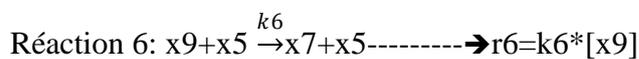
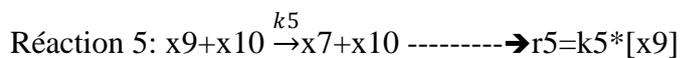
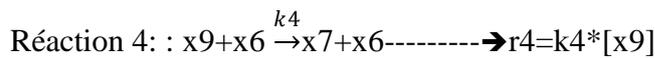
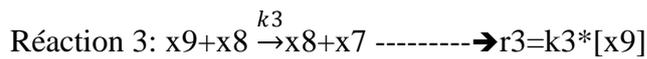
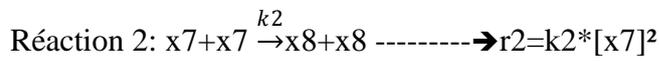
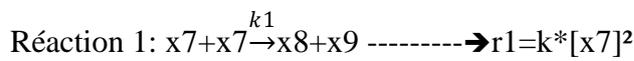
CHAPITRE III : _____

**APPLICATION DE L'ALGORITHME
GENETIQUE POUR CONSTRUIRE**

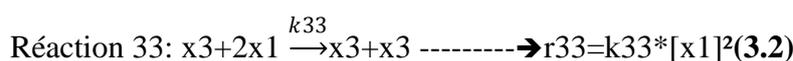
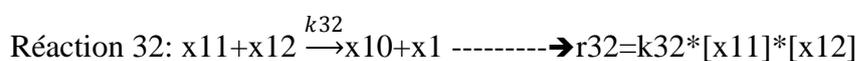
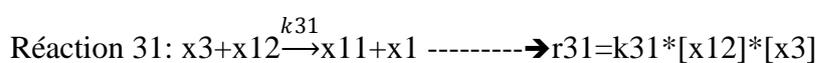
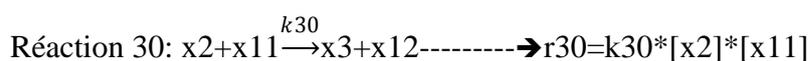
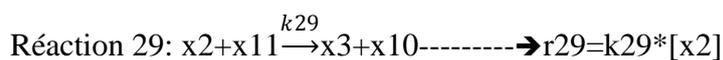
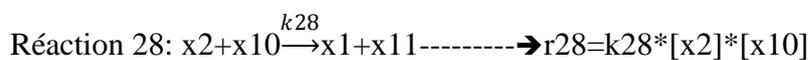
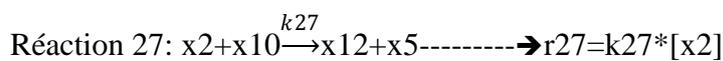
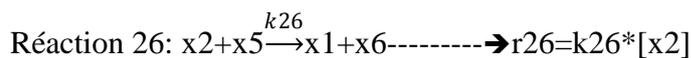
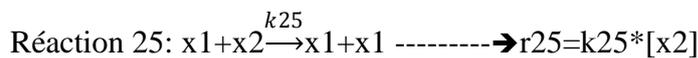
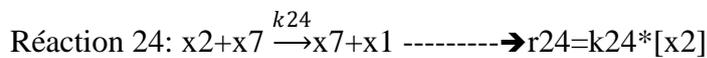
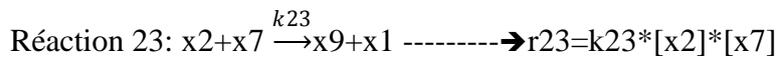
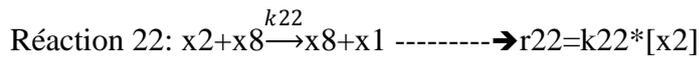
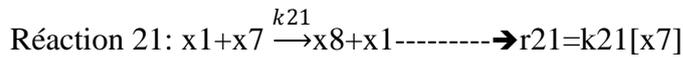
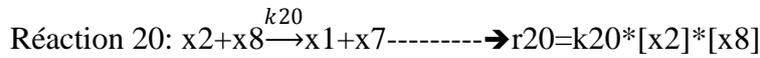
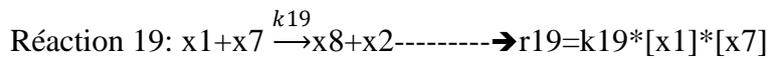
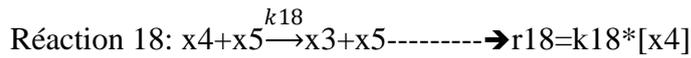
NOTRE CRN

CHAPITRE III Application de l'algorithme génétique...

$x_1=I$; $x_2=I^*$; $x_3=I_2$; $x_4=I_2^*$; $x_5=He$; $x_6=H_2O$; $x_7=O_2(\delta_1)$; $x_8=O_2(\delta_3)$; $x_9=O_2(\delta_1)$;
 $x_{10}=Cl_2$; $x_{11}=ICl$; $x_{12}=Cl$.



CHAPITRE III Application de l'algorithme génétique...



Le taux de changement de concentration (dérivés de concentration) des espèces chimiques peuvent être obtenus en ajustant les données de concentration à un polynôme rationnel, puis en différenciant le polynôme rationnel. Les dérivés de concentration pour le réseau réactionnel basés sur une réaction peuvent être définis comme suit:

$$[x1]' = 2r11 + r14 - r19 + r22 + r23 + r24 + r25 + r26 + r27 + r29 + r31 + r32 - 2r33.$$

$$[x2]' = -r14 + r19 - r20 - r22 - r23 - r24 - r25 - r26 - r27 - r28 - r29 - r30.$$

$$[x3]' = -r11 - r13 - r14 - r16 + r17 + r18 + r30 - r31 + r33.$$

$$[x4]' = r13 + r14 - r15 - r16 - r17 - r18.$$

$$[x5]' = 0.$$

$$[x6]' = 0.$$

$$[x7]' = -2r1 - 2r2 + r3 + r4 + r5 + r6 - r7 - r8 - r9 - r10 - r13 - r15 - r19 + r20 - r21 - r23.$$

$$[x8]' = r1 + 2r2 + r7 + r8 + r9 + r10 + r11 + r12 + r13 + r15 + r19 - r20 + r21.$$

$$[x9]' = r1 - r3 - r4 - r5 - r6 - r11 - r12 + r23.$$

$$[x10]' = -r28 + r32.$$

$$[x11]' = r28 - r30 + r31 - r32.$$

$$[x12]' = r25 + r30 - r31 - r32. \mathbf{(3-3)}$$

Avec les équations (3.2) et (3.3), les constantes de vitesse de réaction, K_i deviennent les seules inconnues. En utilisant un algorithme d'optimisation dans MATLAB, les valeurs des constantes de vitesse de réaction peuvent être obtenues.

En utilisant les constantes de vitesse de réaction obtenues, la concentration prédite des espèces chimiques basée sur le réseau de réaction en (3.1) peut être calculée en résolvant les ODE sous-jacentes. La concentration prévue peut ensuite être comparée à la concentration mesurée en utilisant un coefficient de corrélation ou la somme de l'erreur au carré pour évaluer la précision du modèle.

Ce CRN contient 12 espèces chimiques différentes et 33 réactions en son sein. Toutes les réactions sont des réactions de 2 lots différents de CRN sont simulés ; les conditions et les paramètres initiaux utilisèrent indiqués dans les tableaux ci-dessous.

Durée d'exécution = 0s à 24.0s

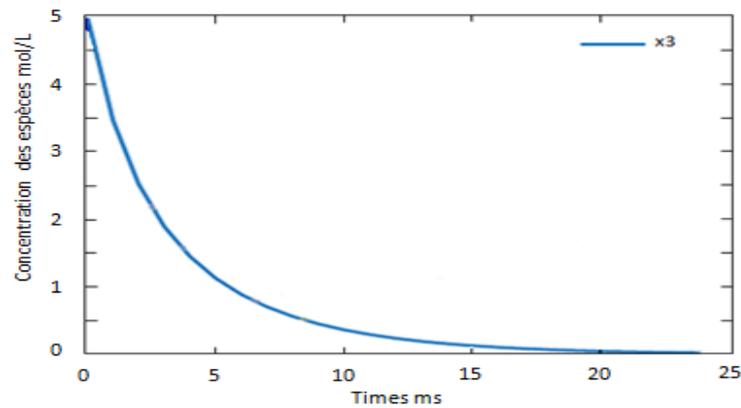
CHAPITRE III Application de l'algorithme génétique...

Tableau 3-1: Données de concentration initiales pour le réseau de réaction.

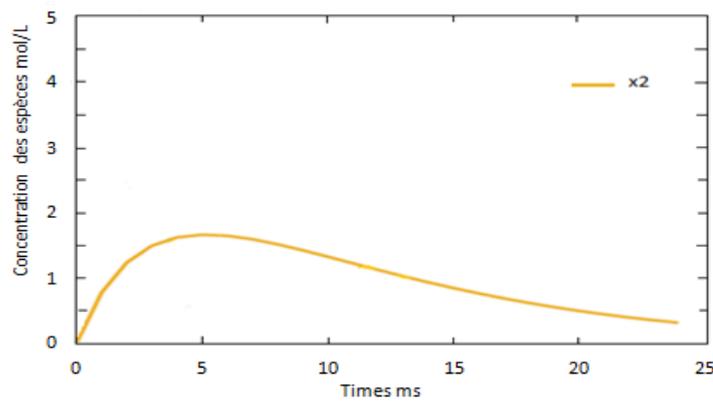
LOT	La concentration initial(*10 ⁶) mol/dm ³		
	[X3]t=0	[X1]t=0	[X2]t=0
1	5	0	0
2	3.7	0	0

La masse molaire des espèces chimiques :

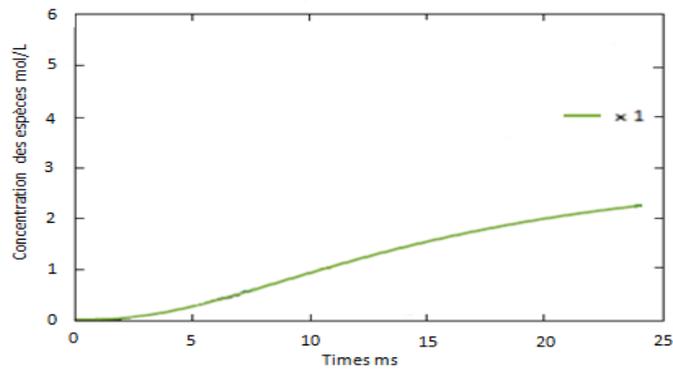
O :15.999U ; Cl :35.4534U ; I :126.904474U ; He :4.002602 U.



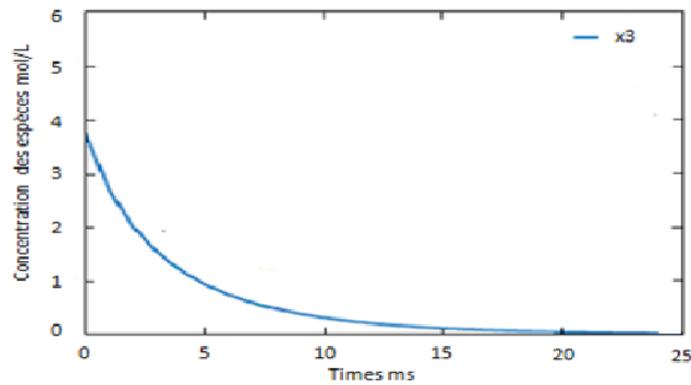
La figure 3.1 : montre les données de concentration d'espèce chimique x3 en fonction du temps pour le 1^{er}lot.



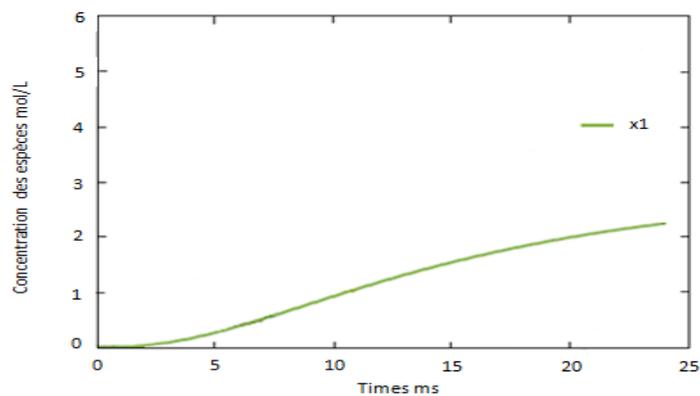
La figure3.2: montre les données de concentration d'espèce chimique x2 en fonction du temps pour le 1^{er} lot.



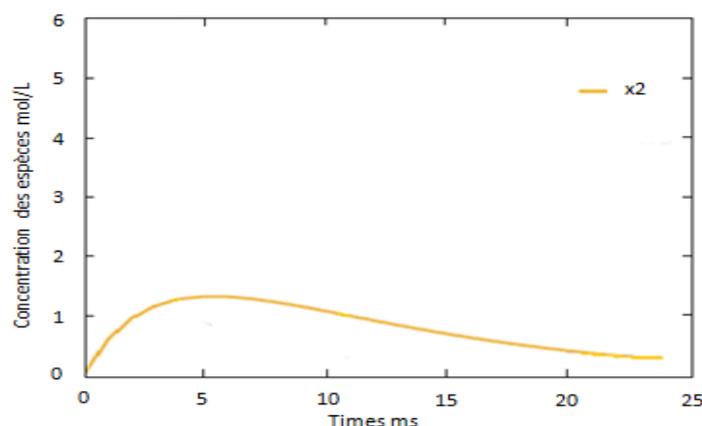
La figure 3.3 : montre les données de concentration d'espèce chimique x1 en fonction du temps pour le 1^{er} lot.



La figure 3.4: montre les données de concentration d'espèce chimique x3 en fonction du temps pour le 2^{ème} lot.



La figure 3-5 : montre les données de concentration d'espèce chimique x1 en fonction du temps pour le 2^{ème} lot.



La figure-3-6 : montre les données de concentration d'espèce chimique x2 en fonction du temps pour le 2^{ème} lot.

III-3-Les paramètres du système automatisés :

Les paramètres standards utilisés pour exécuter le système automatisé d'élucidation du réseau de la réaction chimique pour les données générés ci-dessus sont indiqués dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Paramètres d'exécution du système automatisé pour la détermination du réseau de réaction chimique

Nombres d'individu par génération	100
Nombre maximum de générations	50
Taille du tournoi	10
Probabilité de mutation	80%
Probabilité de croisement	20%
Élitisme	5% du total des individus par génération

La sélection des paramètres est basée sur l'expérience de l'utilisation du système automatisé pour élucider les CRN .l'utilisation d'un niveau élevé de probabilité de croisement inhibait les performances du système automatisé et faisait converger le système avec un nombre plus élevé de générations et parfois même vers un minimum local. Ceci peut être supposé en fonction de la nature du problème qui est hautement non linéaire. La présence et l'absence d'une seule réaction a un impact significatif sur la fonction de remise en forme du CRN. L'effet de la présence de chaque réaction peut également être très

différent. La combinaison de certaines réactions aura également une incidence sur la valeur de remise en forme finale du CRN.

Par exemple, si la 19ème réaction est absente, même en présence d'autre réaction, il sera toujours impossible de prédire la concentration de x_2 . C'est le calcul de la concentration de x_2 qui dépend fortement de la présence de x_1 qui est générée lors de plusieurs réactions.

Cela va entraîner un CRN peu performants, car une très grande variabilité est nécessaire, telle que l'introduction des nouvelles réactions dans un CRN avant que l'impact de ces réactions ne se fasse sentir. Traverser des réseaux CRN peu performants entraînera sans aucun doute des retards dans la convergence et risque même d'omettre une réaction cruciale qui fera finalement converger le système automatisé vers un minimum local.

Par conséquent, pour aider à explorer l'espace de recherche hautement non linéaire du problème, un taux de mutation élevé est utilisé pour aider à produire des réactions qui ne sont peut-être pas utiles en tant qu'indépendantes, mais qui peuvent aider énormément lorsqu'un groupe de réactions correctes. Cependant, le taux de mutation élevé s'accompagne d'un nombre accru de réactions incorrectes générées qui peuvent entraîner des performances inférieures à celles de la génération précédente. Pour contrôler cet effet, une petite quantité d'élitisme de 5% de la population est introduite dans le système afin de retenir les quelques réactions les plus performants à présenter à la génération suivante. Cela donne au système la liberté de choisir un grand nombre de combinaisons uniques de réactions tout en conservant les combinaisons qui avaient montré un potentiel pour la génération suivante.

III-4-Mise en œuvre pratique de la régression linéaire multiple :

Dans la 1ere partie de ce chapitre, dans l'étape de calcul de la constante de vitesse de réaction, l'équation finale permettant d'obtenir la constante de vitesse de réaction est la suivante:

$$k = (A^T A)^{-1} A^T [x] \cdot V^{-1} \quad (3.4)$$

À l'aide de cette équation, le calcul des constantes de vitesse de réaction devient possible pour les matrices stœchiométriques de nature singulière.

La fonction de condition physique (fitness) est également grande, comme le montre le graphique comparant les données de concentration simulées et prédites pour la série 2-1, qui correspond au lot avec la pire condition physique, à savoir 25,7.

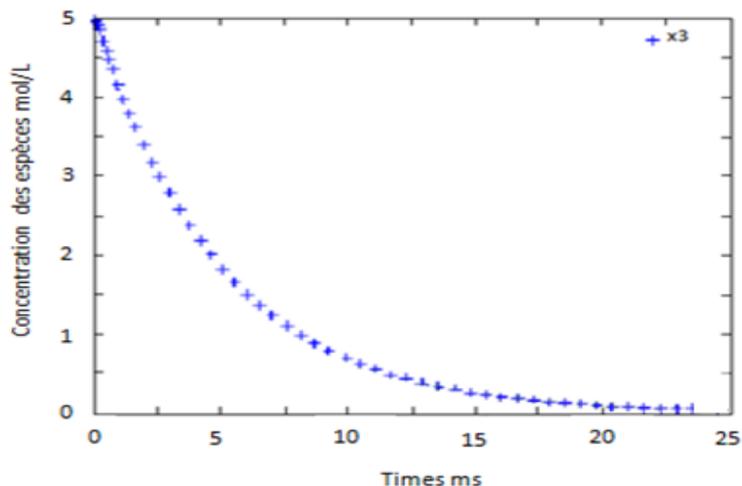


Figure 3.7 Données de concentration simulées pour x3 et prévues en fonction du temps pour les essais 2-1 prévu pour le lot 1.

Le résultat montre facilement que le système automatisé identifie avec succès quelques réactions du CRN pour chacun des lots ; et il ne semble pas être aussi efficace pour l'identification du reste des réactions. Les fonctions de mise en forme sont nettement plus grandes, ce qui signifie qu'elles ont plus d'erreurs lors de la comparaison des données de concentration simulées et prédites.

On peut toutefois constater que la première réaction du CRN est correctement identifiées. Les constantes de vitesse de réaction approchées pour les réactions 13 et 24 sont bonnes, le pire pourcentage d'erreur étant de 17,7% (échantillons 2-1).

Les résultats montrent également le système automatisé produisant des réactions qui ne font pas partie de CRN

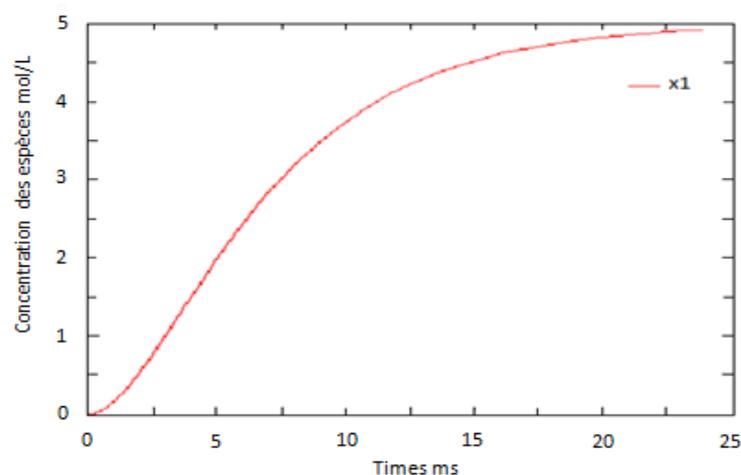


Figure 3-8 : Données de concentrations simulées pour x1 et prévues en fonction du temps pour les essais 2-1 prévu pour le lot 1.

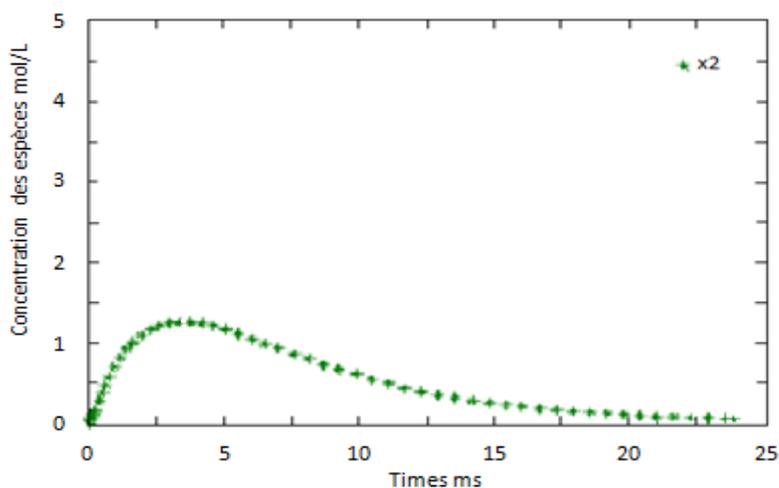


Figure3-9 : Données de concentrations simulées pour x2 et prévues en fonction du temps pour les essais 2-1 prévu pour le lot 1.

les figures montrent qu'la valeur simulées pour x3 est bien ajustée aux données de concentration prédites, mais que le reste des espèces chimiques est moins bien ajusté.

Bien que le système réussisse partiellement à identifier le CRN, ses performances sont médiocres. La source de la faiblesse du système automatisé peut être attribuée à la matrice stœchiométrique.

Même avec de telles faiblesses, le système automatisé est toujours en mesure de produire des données de concentration prédites qui, bien qu'elles ne soient pas tout à fait exactes mais du moins pas très éloignées des données de concentration simulées. Il est également encore capable d'identifier quelques réactions du réseau à une bonne approximation

des constantes de la vitesse de réaction. Cependant, la limitation du système automatisé dans l'évaluation des réactions réversibles le rend peu fiable et ne sera donc pas utilisé pour l'évaluation de l'effet du bruit et son impact sur la robustesse du système.

Conclusion

Le but d'appliquer cet outil d'optimisation de l'algorithme génétique est la mise en valeur des composants de générateurs Laser COIL qui sont l'emplacement des miroirs, leur taille et leur configuration, dimensions et taille des tuyères et des injecteurs. Cette procédure de modélisation utilisable comme une méthode pour guider les expériences et améliorer les performances de laser chimique. Le laser de type chimique oxygène-iode (COIL) utilise une énergie de transfert du delta du singulet excité état d'oxygène $O_2(1\delta)$ directement et indirectement à I_2 pour dissocier la molécule d'iode. Ce processus est suivi par un transfert d'énergie d'autres molécules de $O_2(1\delta)$ aux atomes d'iode libéré, ce qui fournit l'énergie pour la transition de laser d'iode atomique. Ceux-ci nécessitent d'inclure l'outil (GA) qui a été mis en œuvre pour trouver l'ensemble des paramètres inconnus et qui correspondaient le mieux aux prévisions de modélisation avec les données expérimentales; les détails de cette technique GA et la mise en œuvre d'un réseau des réactions chimiques ont été abordés dans notre travail.

REFERENCE

1. Audoly, B., H. Berestycki, and Y. Pomeau, *Réaction diffusion en écoulement stationnaire rapide*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIB-Mechanics-Physics-Astronomy, 2000. **328**(3): p. 255-262.
2. Guldberg, C.M. and P. Waage, *Concerning chemical affinity*. Erdmann's Journal für Practische Chemie, 1879. **127**: p. 69-114.
3. Eichler, H.J., J. Eichler, and O. Lux, *Lasers: Basics, Advances and Applications*. Vol. 220. 2018: Springer.
4. Chichinin, A., *Chemical Properties of Electronically Excited Halogen Atoms X (2 P 1/2)(X= F, Cl, Br, I)*. Journal of physical and chemical reference data, 2006. **35**(2): p. 869-928.
5. Eckbreth, A.C., P.A. Bonczyk, and J.F. Verdick, *Combustion diagnostics by laser Raman and fluorescence techniques*. Progress in Energy and Combustion Science, 1979. **5**(4): p. 253-322.
6. Carroll, D.L., *Chemical laser modeling with genetic algorithms*. AIAA journal, 1996. **34**(2): p. 338-346.
7. Vannes, A.B., *Laser de puissance et traitements des matériaux* 1991: PPUR presses polytechniques.
8. Laggoun, C., *MISE A CONTRIBUTION POUR L'ETUDE ET DIMENSIONNEMENT D'UNE CAVITE CHIMIQUE*, 2017, Université Mohamed Khider-Biskra.
9. Schwob, C. and L. Julien, *Le laser: principe de fonctionnement*. Reflets de la physique, 2010(21): p. 12-16.
10. Schaaf, P., *Laser processing of materials: fundamentals, applications and developments*. Vol. 139. 2010: Springer Science & Business Media.
11. Partovi, A., et al., *High-power laser light source for near-field optics and its application to high-density optical data storage*. Applied Physics Letters, 1999. **75**(11): p. 1515-1517.
12. Allmen, M.v. and A. Blatter, *Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications*. Vol. 2. 2013: Springer Science & Business Media.
13. Wehr, A. and U. Lohr, *Airborne laser scanning—an introduction and overview*. ISPRS Journal of photogrammetry and remote sensing, 1999. **54**(2-3): p. 68-82.
14. Davis, M. and R. Davis, *Effects of Transport Limitations on Rates of Solid-Catalyzed Reactions*. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, 2003. **1**.

REFERENCE

15. Hermawanto, D., *Genetic algorithm for solving simple mathematical equality problem*. arXiv preprint arXiv:1308.4675, 2013.
16. Hii, C.J., A.R. Wright, and M.J. Willis, *Utilizing a genetic algorithm to elucidate chemical reaction networks: An experimental case study*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2014. **5**(6): p. 516.
17. Aytug, H. and G.J. Koehler, *New stopping criterion for genetic algorithms*. European Journal of Operational Research, 2000. **126**(3): p. 662-674.
18. Bonnaud, O., *Physique des Solides, des Semiconducteurs et Dispositifs*. Université de Rennes, 2003. **1**: p. 78.
19. De Jong, K., *Learning with genetic algorithms: An overview*. Machine learning, 1988. **3**(2-3): p. 121-138.
20. Yin, W.-H., et al., *L-arginine improves endothelial function and reduces LDL oxidation in patients with stable coronary artery disease*. Clinical Nutrition, 2005. **24**(6): p. 988-997.
21. Preda, C.-E., *Laser Nd3+: YVO4: dynamique et conduite optimale*, 2007, Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I.
22. Haupt, R.L. and S. Ellen Haupt, *Practical genetic algorithms*. 2004.
23. Alander, J.T., *Indexed bibliography of genetic algorithms in operations research*, 2000, Report 94-1-OR, University of Vaasa, Department of Information Technology
24. الضويان، عبد الله ، تطبيقات الليزر العسكرية، الرياض: دن. 2008

ملخص

في هذا العمل قمنا بالاستعانة بذكاء اصطناعي الذي يعتمد على خوارزمية الوراثة لبناء شبكة تفاعلات كيميائية انطلاقاً من قيم تركيز هذه الأنواع الكيميائية. يتم إظهار قدرة هذا النظام من خلال البيانات التجريبية المتعلقة بتفاعلات الليزر الكيميائي للأكسجين و اليود وقد أظهرت النتائج أن النظام قادر على وضع نموذج لتطوير شبكة التفاعلات الكيميائية هذه، باستعمال المحاكاة (تنبؤات النماذج الموافقة للقياسات التجريبية) مع التقليل من التدخل البشري ، لكن هذه الطريقة لم تسمح باكتشاف جميع التفاعلات في هذه الشبكة نظراً للعدد الكبير من التفاعلات الكيميائية أي ان هذه الطريقة لا تعطينا نموذج جيد بنسبة كبيرة.

Abstract

An artificial intelligence based on a genetic algorithm to build a chemical reaction network (CRN) from the data of the concentration of the chemical species. This is achieved through optimization approach. The capability of this system is demonstrated by experimental data concerning COIL reactions. Results show that the system is capable of developing a CRN which, once simulated, provides a precise model (prediction model corresponding to the experimental measurements) with reduced human intervention, but this method has not helped to detect all reactions in this network given the large number of COIL reactions.

Résumé

Une intelligence artificielle basée sur un algorithme génétique pour construire un réseau de réaction chimique (CRN) à partir des données de concentration en espèces chimiques. Ceci est réalisé grâce à une approche d'optimisation. La capacité de ce système est démontrée par des données expérimentales concernant les réactions du COIL. Les résultats montrent que le système est capable de développer un CRN qui, une fois simulé, fournit un modèle précis (prévisions du modèle correspondant aux mesures expérimentales) avec une intervention humaine réduite, mais cette méthode n'a pas permis de détecter toutes les réactions dans ce réseau vu le grand nombre des réactions COIL.