HAL
open science

Diffusion raman spontanée pour la combustion turbulente et les plasmas

Amath Lo

To cite this version:

Amath Lo. Diffusion raman spontanée pour la combustion turbulente et les plasmas. Milieux fluides et réactifs. Université de Rouen, 2012. Français. NNT : . tel-01059053

HAL Id: tel-01059053

https://theses.hal.science/tel-01059053v1

Submitted on 29 Aug 2014

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

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

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Discipline : Physique
Spécialité : Énergétique
Ecole Doctorale : SPMII

par

Amath LO

DIFFUSION RAMAN SPONTANÉE POUR LA COMBUSTION TURBULENTE ET LES PLASMAS

Soutenue le 03 Juillet 2012 devant le jury composé de:

Rapporteurs :

Mme Pascale DESGROUX	Directrice de Recherche CNRS, PC2A, Lille
M. Stéphane PASQUIERS	Directeur de Recherche CNRS, L.P.G.P, Paris Sud

Directeurs de Thèse :

Mme Armelle CESSOU	Chargée de Recherche CNRS, CORIA, Rouen
M. Pierre VERVISCH	Directeur de Recherche CNRS, CORIA, Rouen

Examinateurs :

M. Santolo De BENEDICTIS	Directeur de Recherche CNR, IMIP, Bari, Italie
M. Khaled HASSOUNI	Professeurs des Université, LSPM, Paris 13
Mme Laure PILLIER	Chargée de Recherche CNRS, ICARE, Orléans

A ma mère.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse **Madame Armelle CESSOU** pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse. Par son soutien au quotidien, sa disponibilité, ses précieux conseils, elle m'a permis de réaliser ce travail avec une grande liberté. Enfin, je tiens à la remercier pour ses qualités humaines d'écoute et sa gentillesse. Je tiens à remercier spécialement **Monsieur Pierre VERVISCH** qui a été pour moi un co-directeur de thèse pour m'avoir soutenu et d'avoir beaucoup contribué à la réussite de ce travail grâce notamment à ses précieux conseils. Je remercie également les membres du jury de thèse de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, en particulier **Madame Pascale DESGROUX** et **Monsieur Stéphane PASQUIERS** d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. Je remercie très chaleureusement **Monsieur Khaled HASSOUNI** d'avoir accepté d'être le président du jury**.** Je remercie également **Monsieur Santolo De BENEDICTIS** et **Madame Laure PILLIER** pour leur lecture, leur attention et leurs remarques mais aussi et surtout pour l'honneur qu'ils m'ont fait en siégeant à ce jury.

Ce travail n'aurait pas abouti sans la précieuse contribution des membres du laboratoire. Mes remerciements vont ainsi à **Monsieur Mourad BOUKHALFA** directeur du CORIA ainsi qu'à tous les membres de la direction, sans oublier tous les permanents et non-permanents du laboratoire. Je remercie **Bertrand LECORDIER**, **Pascal BOUBERT**, **Guillaume CLÉON**, **Corine LACOUR**, **Eric DOMINGUES** et **Florian FRAT** pour leur contribution à ce travail. Je remercie également mes collègues **Edouard**, **Sarah** et **Céline** pour leur soutien au quotidien et leur bonne humeur. Je remercie aussi mes anciens professeurs devenus maintenant des collègues : **Françoise BAILLOT, Arnauld BULTEL, Bruno CHÉRON, Luminita DANAÏLA, David HONORÉ, Béatrice PATTE-ROULAND, Claude ROZÉ et Luc VERVISCH** pour m'avoir bien formé tout au long de mon cursus universitaire à l'Université de Rouen. Je n'oublie pas les membres de l'atelier à leur tête **Benjamin**, **Ludo**, **Jacky**, **Thierry**, **Yves**, **Philippe**, **Bruno** sans oublier **Corentin**, **Gilles**, **Cédric** et **Guillaume** pour leur apport technique et leur disponibilité.

Je ne saurai terminer sans remercier les membres de ma famille, ma compagne, ma fille, mon père, ma belle-famille, mes frères et sœurs et surtout mes amis pour leur affection et leur soutien sans faille tout au long de cette thèse.

Table des Matières

Remerciements ..... **i**

Table des Matières ..... **iii**

Nomenclature ..... **vii**

Introduction Générale **1**

Chapitre 1 Modélisation de la Diffusion Raman Spontanée **5**

1.1 Théorie de la diffusion Raman 8

1.1.1 Approche classique 9

1.1.2 Approche semi-quantique 10

1.2 Position des raies 16

1.3 Intensité des raies Raman 17

1.3.1 Section efficace 17

1.3.2 Tenseur de polarisabilité 19

1.4 Fonctions de distribution de Population 25

Chapitre 2 Spectres de Diffusion Raman Spontanée et Estimation des Incertitudes de mesures **31**

2.1 Profils de raie 32

2.1.1 Profil Lorentzien 32

2.1.2 Profil de Doppler 32

2.1.3 Profil de Voigt 33

2.2 Fonction d'appareil 35

2.3 Minimisation par la méthode des moindres carrées 41
2.4 Incertitudes de mesures 43
2.4.1 La méthode Bootsrap 43
2.4.2 La méthode des RMSE (Root Mean Square Errors) 48
Chapitre 3 Dispositif Expérimental 51
3.1 Système d'excitation 53
3.1.1 Lasers 54
3.1.2 Système de focalisation 59
3.2 Système de collection et d'acquisition 60
3.2.1 Lentilles de collection 60
3.2.2 Spectrographes imageurs 61
3.2.3 Caméras 61
Chapitre 4 La Diffusion Raman Spontanée pour l'Analyse des Décharges Nanosecondes dans l'Air 65
4.1 Dispositif expérimental plasma 67
4.2 Emission spontanée de la décharge 69
4.2.1 Système de collection 70
4.2.2 Evolution spatiotemporelle de l'émission spontanée 73
4.3 Analyse de la post-décharge par diffusion Raman spontanée 84
4.3.1 Dispositif Raman 85
4.3.2 Description des spectres Raman en fonction du temps 89
4.3.3 Evolution temporelle des températures sur l'axe 97
4.3.4 Evolution temporelle des profils radiaux 103
4.3.5 Mesures de pression 106
4.3.6 Energie déposée 111
4.3.7 Synthèse 118
Chapitre 5 La Diffusion Raman Spontanée pour l'Analyse des Décharges Nanosecondes de Propane-Air 121
5.1 Emission spontanée de la décharge 122
5.1.1 Système de collection 122
5.1.2 Evolution spatiotemporelle de l'émission spontanée 122
5.2 Analyse de la post-décharge par diffusion Raman spontanée 126

5.2.1 Dispositif Raman 126
5.2.2 Evolution temporelle des températures sur l'axe 126
5.2.3 Evolution temporelle des profils radiaux 129
5.2.4 Allumage d'un mélange stœchiométrique propane-air par décharge nanoseconde 134
5.2.5 Synthèse et perspectives 137
Chapitre 6 Mesures par Diffusion Raman Spontanée pour les Flammes 139
6.1 Dispositif expérimental 140
6.2 Mesures moyennes de température sur des flammes laminaires 144
6.3 Mesures instantanées de température 147
6.3.1 Mesure de température dans les gaz brûlés 147
6.3.2 Profils radiaux de températures instantanées dans les flammes 151
6.3.3 Nivellement spatial (averaging effect) 153
Conclusion Générale 163
Bibliographie 167
Annexe A 177
Evolution spatio-temporelle des températures de $N_2(X)$ durant la post-décharge d'air 177
Annexe B 183
Evolution spatio-temporelle des températures de $O_2(X)$ durant la post-décharge d'air 183
Annexe C 189
Evolution spatio-temporelle de la température durant la post-décharge d'air 189
Annexe D 195
Evolution spatio-temporelle des différents modes de stockages d'énergie en joule par molécule de N_2 195
Table des Figures 199
Liste des Tableaux 205
Résumé 206

Nomenclature

Constantes

c	Célérité de lumière dans le vide	$2{,}9979.10^{8} m.s^{-1}$
h	Constante de Planck	$6{,}626.10^{-34} J.s$
k	Constante de Boltzmann	$1{,}38065.10^{-23} J.K^{-1}$
ε_0	Permittivité du vide	$8.854.10^{-12} F.m^{-1}$

Lettres latines

a	Tenseur de polarisabilité isotrope	
a'	Valeur moyenne du tenseur de polarisabilité dérivé	$Å^3$
$A_{vv+1}^{a,\gamma}, B_{vv+1}^{a,\gamma}$ …	Facteurs de correction d'Herman Wallis	
$b_{J,J+\Delta J}$	Coefficients de Placzek-Teller	
B_e	Constante rotationnelle	cm^{-1}
B_v	Constante rotationnelle du niveau vibrationnel v	cm^{-1}
$c_0^{a,\gamma}, c_1^{a,\gamma}$	Facteurs de correction du tenseur de polarisabilité purement vibrationnel	$Å^3$
d	Diamètre	mm
D_e	Constante rotationnelle	cm^{-1}

D_v	Constante de correction du couplage rotation-vibration	cm^{-1}
e_{Tot}	Densité d'énergie totale	$J.cm^{-3}$
$e_{T_{vib}}$	Densité d'énergie stockée sur la vibration	$J.cm^{-3}$
$e_{T_{Cin}}$	Densité d'énergie cinétique	$J.cm^{-3}$
e_{Tot}^{diss}	Densité d'énergie totale de dissociation	$J.cm^{-3}$
$\vec{E}$	Champs électrique	$V.m$
E_{vib}	Energie vibrationnelle	cm^{-1}
E_{rot}	Energie rotationnelle	cm^{-1}
$E_{T_{vib}}$	Energie stockée sur la vibration	J
$E_{T_{Cin}}$	Energie cinétique	J
$E_{T_{Cin}}$	Energie cinétique	J
E_{Tot}	Energie totale	J
E_{Tot}^{diss}	Energie totale de dissociation	J
$F_{vv'}^{a,\gamma}$	Facteurs d'Herman Wallis	
f	Distance focale	mm
$f(v,J)$	Fonction de distribution ro-vibrationnelle	
g_J	Dégénérescence du spin nucléaire	
I	Moment d'inertie	$kg.m^2$
I_0	Irradiance du rayonnement incident	$W.m^{-2}$
$I_{v,J\rightarrow v',J'}$	Intensité de la raie Raman	$W.sr^{-1}$
J	Nombre quantique de rotation	
V	Volume de mesure	cm^3
m	Masse	kg
N	Densité de molécules par unité de volume	cm^{-3}
O	Branche O	

P	Pression	$Pa\ ou\ atm$
Q	Coordonnée normale	m
Q	Branche Q	
Q_{vib}	Fonction de partition vibrationnelle	
Q_{rot}	Fonction de partition rotationnelle	
r	rayon	mm
r_e	Distance à l'équilibre entre les noyaux d'une molécule diatomique	m
$RMSE$	Ecart-type	
S_{SRS}	Signal de diffusion Raman spontanée	W
t	Temps	s
T	Température	K
T^*	Température de rotation de l'état $N_2(C)$	K
T_{1T}	Température pour une distribution de population avec une seule température	K
T_{2T}	Température pour une distribution de population avec 2 températures	K
T_v	Température de vibration	K
$T_{v_{01}}$	Température de vibration déduite entre les niveaux vibrationnelles $v = 0$ et $v = 1$	K
$T_{v_{1v}}$	Température de vibration pour les niveaux $v > 0$	K
v	Nombre quantique de vibration	
x	Distance par rapport à la pointe	mm
z	Distance au-dessus des lèvres du brûleur	mm

Lettres grecques

α	Polarisabilité	cm^3
$\alpha_e, \beta_e, \gamma_e, \ldots$	Constantes d'interaction vibration-rotation	cm^{-1}
γ	Tenseur de polarisabilité anisotrope	
γ'	Invariant anisotrope	$Å^3$
λ	Longueur d'onde	nm
μ	Masse réduite	kg
Γ	Rapport de densité	
ν	Fréquence	Hz
ζ	Déplacement relatif	
ξ_{TOT}	Energie totale par molécule	$J.molécule^{-1}$
$\xi_{T_{vib}}$	Energie de vibration par molécule	$J.molécule^{-1}$
$\xi_{T_{Cin}}$	Energie cinétique par molécule	$J.molécule^{-1}$
ξ_{diss}	Energie de dissociation par molécule	$J.molécule^{-1}$
ρ	Taux de dépolarisation	
σ_0	Nombre d'onde du rayonnement incident	cm^{-1}
$\Delta\sigma$	Décalage Raman	cm^{-1}
$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}$	Section efficace différentielle de diffusion Raman	$m^2.sr^{-1}$
φ	Richesse du mélange combustible	
χ	Susceptibilité électronique de la molécule	
χ^2	Somme des écarts au carrée pondérée	
ψ	Fonction d'onde totale	
ω_e	Energie d'oscillateur harmonique	cm^{-1}
$\omega_e x_e, \omega_e y_e, \ldots$	Corrections d'anharmonicité	cm^{-1}
Λ	Efficacité du système optique de collection	

Ω	Angle solide de collection	sr

Introduction Générale

L'optimisation de la combustion pour une meilleure efficacité énergétique constitue l'un des enjeux majeurs pour atteindre les objectifs de baisse de la consommation d'énergies fossiles et de réductions des émissions polluantes. Compte-tenu des coûts de développement de systèmes de combustion, l'amélioration et l'optimisation des processus de combustion impliqués passent maintenant par le développement de codes de calcul numérique, permettant de développer de nouvelles installations plus économiques et moins polluantes à moindre coût. L'objectif des recherches en combustion est donc d'une part de mieux décrire les processus physico-chimiques et d'autre part de développer des modèles physiques pour les intégrer dans les codes numériques. Pour atteindre ces objectifs, une meilleure caractérisation des écoulements réactifs, en particulier en milieu pauvre est primordiale pour la validation de ces modèles de simulation numérique.

La combustion en régime pauvre est de plus en plus envisagée pour réduire non seulement la consommation en combustible, mais aussi les émissions polluantes (NOx, particules, …). Cependant, ce mode de combustion conduit à des difficultés à allumer ou stabiliser la flamme. Il motive ainsi aujourd'hui un large champ des recherches sur de nouveaux procédés de combustion (injection en mode stratifié pour l'injection directe essence, moteur Lean Partial Premixed pour l'aéronautique, …), s'appuyant généralement sur la combustion en régime stratifié [1-3]. Il conduit aussi à envisager d'assister la combustion (plasmas, micro-onde, …) [4-8] ou à envisager de nouveaux procédés d'allumage pour allumer des mélanges de plus en plus pauvres et aussi permettre une plus grande souplesse dans les conditions d'allumage.

L'optimisation est le développement de ces nouvelles voies passent par une caractérisation fine des phénomènes pour fournir les éléments de compréhension et permettre leur modélisation. Depuis maintenant une vingtaine d'année, les diagnostics lasers se sont imposés comme moyen de caractérisation des écoulements réactifs, que ce soit pour des mesures de vitesse, concentration ou température [2, 9]. En plus d'être non-intrusifs, les diagnostics lasers offrent, dans la plupart des cas, des mesures avec de très bonnes résolutions spatiale et temporelle nécessaires pour caractériser les milieux réactifs en général, et les flammes turbulentes en particulier. Assez paradoxalement peu de techniques lasers permettent la caractérisation des espèces majoritaires dans les flammes, alors qu'elles sont essentielles pour la description fine des mécanismes de combustion. Cette difficulté résulte de l'absence de spectres d'absorption dans le visible et le proche ultraviolet pour ces molécules. La diffusion Raman spontanée est actuellement une des seules méthodes envisageables avec l'intérêt de pouvoir sonder plusieurs espèces simultanément. La diffusion Raman spontanée peut être envisagée pour fournir des mesures de la température absolue (sans calibrage) ou des concentrations des espèces majoritaires simultanément [9].

La diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière incidente par les molécules du milieu sondé. L'intérêt de cette diffusion réside dans son décalage en longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde d'excitation. Ce décalage est directement lié aux propriétés spectroscopiques de la molécule sondée. Ainsi, avec un dispositif expérimental adapté, il est possible de sonder simultanément toutes les espèces majoritaires présentes. La proportionnalité directe du signal Raman avec la densité d'espèces moléculaires offre la possibilité d'accéder à des mesures de concentration et à partir de la forme du spectre, à des mesures de températures. Ainsi la diffusion Raman spontanée offre un potentiel tout à fait intéressant pour l'analyse des milieux réactifs par des mesures non-intrusives de températures [9-12] et de densités d'espèces majoritaires [2, 9, 13-17].

Cependant par rapport à d'autres méthodes de diagnostics lasers, elle se caractérise par sa faible efficacité. Ainsi la mesure de diffusion Raman dans les gaz est délicate, et ceci d'autant plus dans les flammes turbulentes où la mesure instantanée est indispensable. Pour une mesure quantitative des concentrations, elle doit aussi être associée à une mesure de température simultanée. Cette mesure de température simultanée est généralement réalisée par diffusion Rayleigh. Ainsi, la diffusion Raman spontanée reste peu utilisée en milieu gazeux, en particulier réactif, du fait de la faible efficacité du processus et donc de la nécessité de disposer de lasers à haute énergie et des moyens de détection très sensibles pour accéder à des mesures de qualité et de manière instantanée (mono-coup).

Les mécanismes mis en jeu dans les nouveaux procédés d'allumage, comme les décharges nanosecondes, demandent encore à être mieux compris pour permettre leur meilleure intégration dans les procédés de production d'énergie. En particulier, dans ces

décharges fortement hors-équilibre, les mécanismes mis en jeu dans le dépôt d'énergie et leurs échelles de temps caractéristiques demandent encore à être caractérisés. La diffusion Raman permettant l'analyse des états énergétiques vibrationnels et rotationnels offre un fort potentiel pour caractériser un milieu fortement hors-équilibre. Grâce aux lasers impulsionnels, une analyse en phase permet d'étudier le milieu dès les premiers instants de la post-décharge jusqu'au retour à l'équilibre. Pour l'analyse du dépôt d'énergie suite à une décharge nanoseconde, la diffusion Raman spontanée semble donc offrir un fort potentiel. La diffusion Raman a déjà montré son potentiel dans la caractérisation de la diffusion turbulente par la mesure simultanée des concentrations des espèces majoritaires, potentiel accru par le couplage avec d'autres diagnostics laser (diffusion Rayleigh, Fluorescence induite par laser) [2, 14]. Suite aux travaux sur la décharge nanoseconde, il est intéressant de revisiter la diffusion Raman spontanée pour une mesure de température instantanée dans les flammes turbulentes. Ainsi la possibilité de réaliser la mesure de température par modélisation de spectres Raman ro-vibrationnels sera exploitée, ce qui pourrait élargir le champ d'application de la mesure de température (présence de particules, de réflexions laser parasite, …).

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la modélisation de la diffusion Raman où nous allons nous pencher sur les différents termes qui interviennent dans le calcul de l'intensité des transitions de diffusion Raman des molécules diatomiques de l'air. La modélisation sera axée sur les spécificités des spectres Raman pour un milieu plasma hors-équilibre où son application reste très rare. S'agissant, par exemple pour les molécules de N_2, du fort peuplement des niveaux vibrationnels peuplés dans les milieux plasmas hors-équilibres qui vont imposer la prise en compte, sur le calcul des spectres, des effets d'anharmonicité et du couplage rotation-vibration ainsi de la forme de la distribution ro-vibrationnelle d'énergie.

Pour automatiser tous les traitements, une procédure de minimisation par la méthode des moindres carrées est utilisée pour comparer les spectres expérimentaux avec les spectres théoriques après convolution des profils de raies avec de la fonction d'appareil du système de collection. Cette procédure est présentée au chapitre 2. L'influence de la fonction d'appareil sur la qualité de la mesure sera discutée et une procédure d'extraction in-situ de la fonction d'appareil sera proposée. Une évaluation des incertitudes sur les mesures de températures déduites sera effectuée à la fin de ce chapitre.

Une caractérisation du dispositif expérimental est présentée au chapitre 3. Ce sera l'occasion d'introduire les difficultés liées à l'application de la diffusion Raman pour l'étude des milieux réactifs généralement hostiles. Il s'agit notamment des processus susceptibles de concurrencer l'effet Raman comme la fluorescence induit par le laser qui vont motiver le choix de la longueur d'onde du laser qui va être utiliser pour induire l'effet Raman.
La faiblesse du signal Raman impose à la fois de disposer de moyens de détection très sensibles et d'utiliser des impulsions lasers à haute énergie pour améliorer le rapport signal

sur bruit. La durée de l'impulsion doit être supérieure à celle des lasers classiques (~10 ns) pour éviter l'apparition de phénomènes non-linéaires comme le claquage optique et l'effet Raman stimulé quand on envoie un rayonnement très énergétique à courte durée sur un milieu gazeux. Ainsi, un compromis est donc à trouver entre l'énergie du laser et la durée de l'impulsion qui doit être suffisamment longue pour éviter les effets non-linéaires mais aussi suffisamment courte pour garantir une bonne résolution temporelle.

Les chapitres 4 et 5 sont consacrés à l'étude du dépôt d'énergie d'une décharge nanoseconde dans l'air et dans un mélange de propane-air en étudiant la phase de décharge par spectroscopie d'émission et la phase de post-décharge par diffusion Raman spontanée. L'intérêt des décharges plasmas nanosecondes pour allumer et assister la combustion n'est plus à démontrer. Cependant, le rôle respectif des radicaux et de la voie thermique sur l'amélioration de la combustion par décharge nanoseconde n'est pas bien compris. Il sera donc question durant ces chapitres de caractériser les processus de transferts énergétiques qui ont lieu durant et après la décharge pour comprendre les mécanismes de formation des radicaux et l'augmentation de la température du milieu. Les positions d'une flamme allumée, en chambre de combustion, avec la décharge utilisée seront qualitativement comparées aux mesures de températures par diffusion Raman spontanée. Ces deux chapitres vont permettre de montrer les potentiels de la diffusion Raman pour l'étude pour une meilleure compréhension de l'allumage et de l'amélioration de la combustion par décharge nanoseconde et sa complémentarité avec la diffusion Raman anti-stokes cohérente usuellement utilisée dans ce domaine. Ainsi l'énergie déposée dans le milieu et sa relaxation tout au long de la post-décharge seront quantifiée, la concentration d'oxygène atomique produite sera estimée et les effets hydrodynamiques de l'onde de pression seront observés.

Enfin, le sixième chapitre porte sur la faisabilité des mesures de diffusion Raman en mono-coup pour la combustion turbulente. Des mesures moyennes de températures sur des flammes laminaires de références seront effectuées. La possibilité de réaliser la mesure de température instantanée par modélisation de spectres Raman ro-vibrationnels sera explorée et les incertitudes sur les mesures seront discutées.

Chapitre 1 Modélisation de la Diffusion Raman Spontanée

Dans ce premier chapitre, on se propose de développer la modélisation de la diffusion Raman spontanée pour l'étude des milieux réactifs d'une manière générale. Cela suppose de disposer de moyens techniques permettant de décrire tout type de spectres de diffusion Raman spontanée susceptibles d'être rencontrés dans ces milieux. Ainsi, pour caractériser la distribution d'énergie ro-vibrationnelle des espèces majoritaires dans un milieu réactif, les spectres Raman expérimentaux sont collectés et comparés aux spectres Raman théoriques développés au laboratoire. En combustion, la modélisation des spectres Raman théoriques ou synthétiques a fait l'objet de nombreux travaux [9, 11, 18]. Dans ce contexte, nous avons poursuivi le développement d'un code de calcul de spectres Raman synthétiques débuté par G. Cléon [10]. Ce code avait été initié lors des mesures sur le banc MASCOTTE pour l'étude des flammes cryotechniques. Son développement a été poursuivi en particulier pour étendre son application aux spectres rencontrés dans les milieux plasmas hors-équilibres. Il permet pour l'instant la modélisation de molécules diatomiques.

En combustion, un spectre de diffusion Raman spontanée est décrit par une seule température du fait de l'équilibre thermodynamique. Les valeurs de températures atteintes se situent dans la gamme de 300 K à 2200 K. La Figure 1-1 présente un exemple de spectre Raman expérimental d'azote dans son état électronique fondamental ($N_2(X)$), obtenu dans les gaz brûlés d'une flamme stœchiométrique de bec bunsen. Dans ces conditions, où la température est voisine de 2100 K, seuls les premiers niveaux vibrationnels sont peuplés, comme le montre les 3 à 4 pics observés sur la Figure 1-1, et la modélisation de ces spectres ne présente pas de particularité notable.

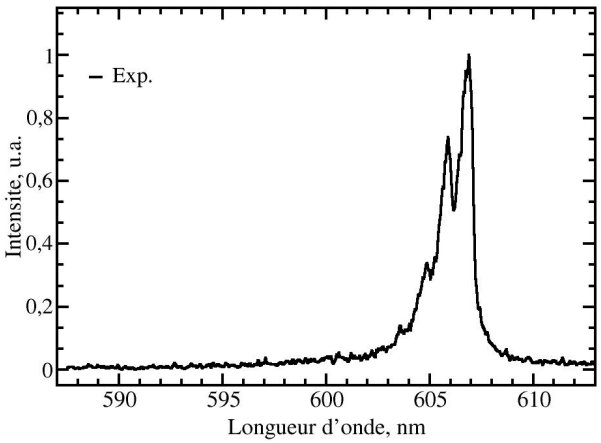


Figure 1-1 : Spectre Raman moyen de $N_2(X)$ acquis dans les gaz brûlés d'une flamme de bec Bunsen à $\varphi = 1$.

Si pour la combustion, la modélisation de la diffusion Raman spontanée est bien connue, peu de travaux sont consacrés à son application aux milieux hors-équilibres comme la décharge nanoseconde [19]. Dans ce cadre, la modélisation doit prendre en compte des effets pouvant influer sur le spectre Raman dans ce genre de milieu, comme le hors-équilibre de la distribution ro-vibrationnelle mais aussi le fort peuplement des niveaux vibrationnels [19-21]. En effet, les plasmas hors-équilibres sont caractérisés pour un fort peuplement des niveaux vibrationnels élevés en particulier pour l'azote dans son état électronique fondamental comme illustré par la Figure 1-2. Des niveaux allant jusqu'à $v = 16$ peuvent être peuplés illustrant la différence entre les spectres de diffusion Raman spontanée rencontrés dans un milieu hors-équilibre et en combustion. Cet exemple montre aussi l'intérêt de la diffusion Raman spontanée et son éventuelle complémentarité avec les mesures DRASC (Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente) usuellement utilisées pour l'étude des décharges plasmas hors-équilibres [20, 22, 23].

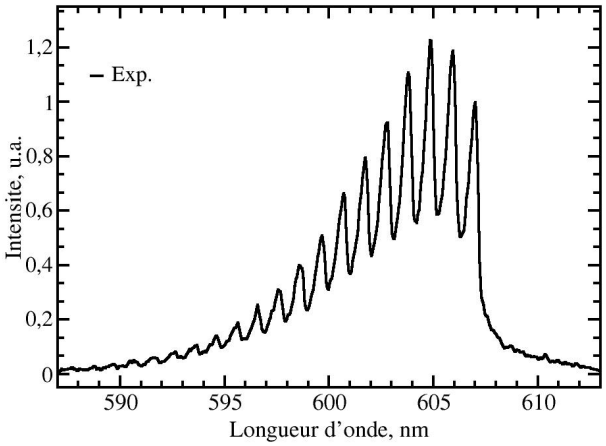


Figure 1-2 : Spectre Raman moyen de $N_2(X)$ obtenue durant une post-décharge nanoseconde [21].

En effet, à partir du spectre de diffusion Raman spontanée, la distribution ro-vibrationnelle complète des molécules peut être extraite tandis que les mesures DRASC n'ont permis, généralement, au mieux que la description pour des niveaux v < 6 [22-24]. L'excitation des niveaux vibrationnels élevés dans les milieux hors-équilibres conduit à l'introduction des effets d'anharmonicité et de couplage rotation-vibration (§ 1.3.2) qui deviennent non négligeables pour les niveaux vibrationnels élevés [20]. Le fait de décrire entièrement la distribution vibrationnelle va nous renseigner sur les différents types de processus de transferts d'énergie qui ont lieu dans le milieu. Il s'agit principalement des transferts d'énergie de la vibration vers la translation, V-T, de ceux des électrons vers la vibration, e-V et des échanges vibrationnels, V-V [25, 26]. La description de la distribution vibrationnelle permet d'évaluer le fort déséquilibre de la vibration qui peut être observé dans les premiers instants suivant une décharge nanoseconde.

La Figure 1-3 présente une comparaison entre un spectre expérimental de $N_2(X)$ obtenu dans les premiers instants d'une post-décharge d'air avec le meilleur ajustement du spectre synthétique obtenu avec une distribution de Boltzmann pour les populations de rotation et de vibration. Cette figure montre clairement que, dans la première étape de la post-décharge, la distribution d'énergie ro-vibrationnelle n'est pas Boltzmannienne avec un fort hors-équilibre entre la rotation et la vibration d'une part et une distribution vibrationnelle non-Boltzmannienne d'autre part. Pour modéliser ce genre de spectre, il faut réussir à modéliser la fonction de distribution de population de la molécule sondée quelles que soient les propriétés du milieu étudié.

Nous aborderons dans la section 1.4, différents types de distributions ro-vibrationnelles qui peuvent être rencontrés dans les milieux réactifs ainsi que leur formulation pour une meilleure description des spectres de diffusion Raman spontanée.

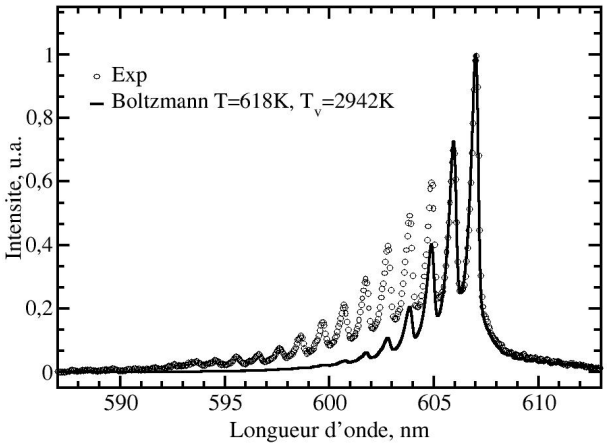


Figure 1-3 : Illustration du fort hors-équilibre de la répartition ro-vibrationnelle de $N_2(X)$ dans la post-décharge d'un streamer par la comparaison du spectre expérimental avec un spectre théorique calculé avec une fonction de distribution de Boltzmann pour les populations de rotation et de vibration.

Tous ces paramètres, à savoir le fort hors-équilibre ro-vibrationnel ainsi que les effets d'anharmonicité et de couplages vibration-rotation, ont donc été pris en compte dans la modélisation des spectres de diffusion Raman spontanée pour les milieux réactifs. Cette modélisation est décrite dans la suite de ce chapitre après une brève présentation de la théorie de la diffusion Raman spontanée.

1.1 Théorie de la diffusion Raman

La diffusion Raman spontanée est un processus de diffusion inélastique de la lumière par les molécules. Elle résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique incidente avec les molécules du milieu sondé. Durant l'interaction, le nuage électronique des molécules est perturbé périodiquement à la même fréquence que celle du champ électrique de l'onde incidente. La perturbation du mouvement du nuage électronique conduit à une séparation des charges induisant l'apparition d'un moment dipolaire. L'oscillation de ce moment dipolaire est source de radiation d'ondes électromagnétiques, donc de lumière (Figure 1-4). Cette lumière est majoritairement émise, via un processus de diffusion élastique, à la même fréquence que l'onde incidente, c'est la diffusion Rayleigh. Cependant, une partie est diffusée à d'autres fréquences de manière inélastique, c'est la diffusion Raman spontanée. Elle a été décrite pour la première fois par le scientifique indien C. V. Raman (1888-1970) [27], ce qui lui a valu le prix Nobel de Physique en 1930.

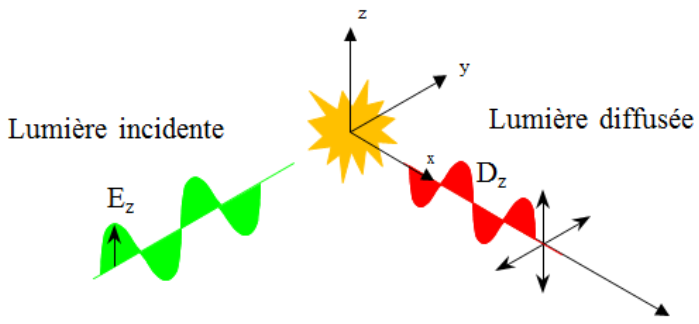


Figure 1-4 : Processus de diffusion de la lumière par les molécules.

Pour expliquer le processus de diffusion Raman, il est d'usage d'utiliser deux approches : une approche classique basée sur la mécanique classique et une autre basée sur la mécanique quantique.

1.1.1 Approche classique

Le moment dipolaire induit lors de l'interaction lumière-matière s'écrit :

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E} \tag{1-1}$$

où $\vec{E} = \overrightarrow{E_0}\cos(2\pi\nu_0 t)$ est le champ électrique incident de fréquence ν_0, ε_0 la permittivité du vide, et α la polarisabilité du milieu provenant de la modification du nuage électronique par le champ électrique appliquée. Cette dernière est fonction de la position relative des atomes constitutifs de la molécule modifiée par la vibration. Le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre sur un mode de vibration s'écrit :

$$dQ = Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t) \tag{1-2}$$

avec ν_{vib} la fréquence du mode de vibration et Q_0 le déplacement maximum autour de la position d'équilibre. Pour des petits déplacements comme ceux rencontrés pour les molécules diatomiques, la polarisabilité peut s'approximer à une série de Taylor :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q \tag{1-3}$$

où α_0 est la polarisabilité de la molécule à la position d'équilibre. L'expression du moment dipolaire devient alors:

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \varepsilon_0 \alpha_0 \overrightarrow{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \varepsilon_0 Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t) \times \overrightarrow{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \varepsilon_0 \alpha_0 \overrightarrow{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \frac{\varepsilon_0 Q_0 \overrightarrow{E_0}}{2} \{\cos[2\pi t(\nu_0 - \nu_{vib})] + \cos[2\pi t(\nu_0 + \nu_{vib})]\} \end{aligned} \tag{1-4}$$

Cette expression montre que des moments dipolaires sont induits à 3 fréquences différentes : ν_0, $\nu_0 - \nu_{vib}$ et $\nu_0 + \nu_{vib}$, conduisant à des rayonnements à ces mêmes fréquences. Le premier rayonnement de fréquence ν_0 correspondant à la fréquence de l'onde incidente, est une diffusion élastique (Rayleigh), le second, décalé en fréquence de $-\nu_{vib}$ par rapport à ν_0, est la diffusion Raman vibrationnelle Stokes et le dernier, décalé en fréquence de $+\nu_{vib}$, est la diffusion Raman vibrationnelle Anti-Stokes. Notons que l'effet Raman n'apparaît que si le terme $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \neq 0$.

De la même manière, si on considère que la molécule tourne avec une fréquence de rotation ν_{rot}, la polarisabilité devient, si elle est anisotrope, une fonction du temps. Les rayonnements seront donc diffusés de manière élastique à la même fréquence que l'onde

incidente et inélastiquement aux fréquences décalées $-\nu_{rot}$ (Raman rotationnel pur Stokes) et $+\nu_{rot}$ (Raman rotationnel pur Anti-Stokes).

1.1.2 Approche semi-quantique

D'un point de vu quantique, il est plus commode de décrire la diffusion Raman en termes de niveaux d'énergie discrets de vibration et de rotation. Ces niveaux d'énergie sont décrits par la spectroscopie moléculaire.

1.1.2.1 Spectroscopie moléculaire.

Pour une molécule diatomique, le modèle d'oscillateur harmonique et de rotateur rigide (Figure 1-5) donnent en première approximation l'expression de l'énergie de vibration et de rotation respectivement :

$$E_{vib}(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) \tag{1-5}$$

$$E_{rot}(J) = B_e J(J+1) \tag{1-6}$$

où ω_e est le nombre d'onde à l'équilibre de la molécule et v le nombre quantique de vibration. L'énergie de rotation est quantifiée selon J, nombre quantique de rotation, avec une constante spectroscopique de rotation $B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI}$; où $I = \mu r_e^2$ est le moment d'inertie de la molécule, μ la masse réduite, r_e la distance à l'équilibre entre les deux noyaux d'atomes constitutifs de la molécule diatomique, h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

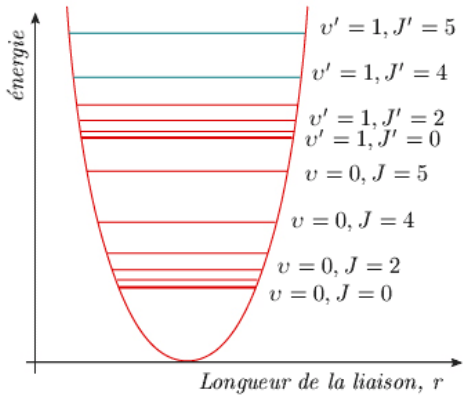


Figure 1-5 : Niveaux d'énergie de vibration et de rotation pour le modèle d'oscillateur harmonique tournant.

L'expression de l'énergie de vibration quantifiée est donnée par le modèle d'oscillateur harmonique (équation (1-5)). Mais le modèle d'oscillateur harmonique fournit une

expression de l'énergie de vibration approchée car reposant sur une approximation parabolique de la courbe d'énergie potentielle de la molécule. Elle reste donc valable pour les v petits et peut être utilisée à basse température. A haute température où des niveaux élevés sont peuplés, une meilleure formule de l'énergie de vibration de la molécule diatomique est donnée par le modèle d'oscillateur anharmonique :

$$E_{vib}(v) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + \cdots \qquad (1\text{-}7)$$

avec $x_e \gg y_e$ l'anharmonicité et $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ des constantes anharmoniques.

La description de la spectroscopie Raman proposée concernant la diffusion Raman classique (loin de la résonnance), il est important de vérifier que nous serons toujours restreints à cette condition quelles que soient les conditions de peuplement des niveaux vibrationnels rencontrés dans les plasmas. En effet, comme nous le verrons par la suite, nous observons une très forte excitation vibrationnelle de N_2(X) dans les premiers instants suivant une décharge nanoseconde (Chapitre 4). Cette excitation conduit à observer le peuplement de niveaux vibrationnels élevés, pouvant aller jusqu'à $v = 16$. Au-delà de $v = 14$ (~3.9 eV), l'énergie du niveau virtuel (6.2 eV) atteint grâce au photon incident dépasse l'énergie des premiers niveaux du niveau électronique N_2(A) (Figure 1-6). Nous n'avons pas observé d'incidence notable de cette proximité sur la forme des spectres aux fortes valeurs de v du fait de la différence de multiplicité des 2 états électroniques impliquant des transitions résonnantes interdites et de la faible population des niveaux $v > 14$. Malgré de tels niveaux, le développement à l'ordre 3 proposé dans l'équation (1-7) est suffisant, le dernier terme reste, à 2 ordres de grandeur, inférieur au terme d'ordre 2, pour les niveaux d'énergie vibrationnels observés.

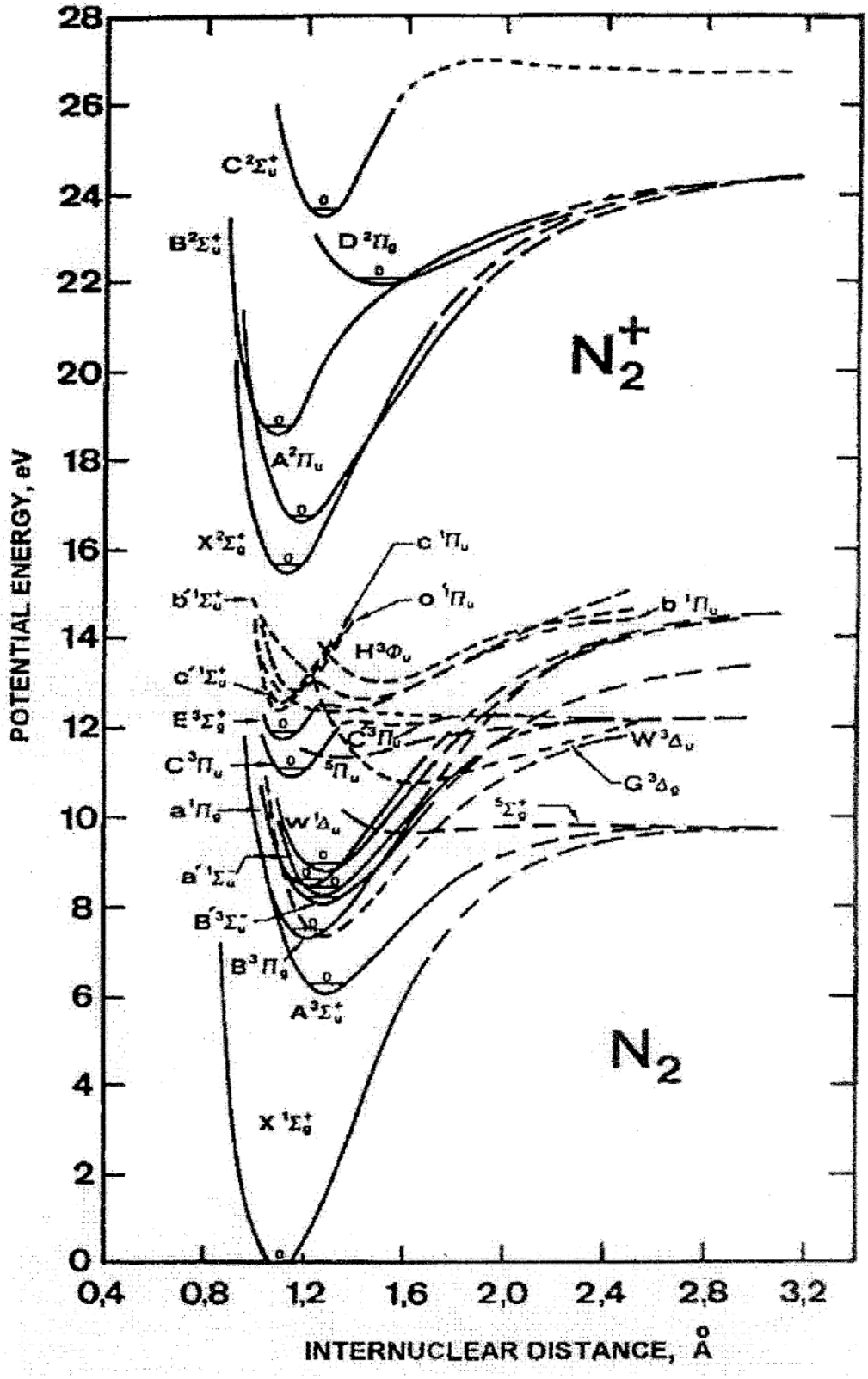


Figure 1-6: Courbes d'énergies potentielles de N_2 et N_2^+

L'expression la plus simple de l'énergie de la rotation est fournie par la théorie du rotateur rigide (équation (1-6)). De la même manière que pour le modèle d'oscillateur harmonique, la molécule s'écarte du modèle de rotateur rigide pour des mouvements de rotation très rapides correspondant à des niveaux de rotation J élevés mais aussi du fait de la perturbation liée au mouvement de vibration de la molécule. Pour prendre en compte cet effet de distorsion centrifuge de la molécule mais aussi le fait que la rotation et la vibration sont en réalité couplées, la formule de l'énergie de rotation devient :

$$E_{rot}(v,J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \cdots \tag{1-8}$$

où :

$$B_v = B_e - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 \tag{1-9}$$

$$D_v = D_e + \beta_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + \delta_e(v + \frac{1}{2})^2 \tag{1-10}$$

avec a_e, γ_e, D_e, $\beta_e$et δ_e des constantes spectroscopiques et $B_e \gg \alpha_e \gg \gamma_e$ et $D_e \gg \beta_e \gg \delta_e$.

Le tableau ci-dessous présente les constantes spectroscopiques de molécules utilisées dans le code de calcul des spectres de diffusion Raman spontanée.

Tableau 1-1 : Constantes spectroscopiques des molécules exprimées en (cm^{-1}) [28].

Molécules	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	D_e
$H_2(X^1\Sigma_g^+)$	4401.213	121.336	0.29	60.8530	3.0622	47100×10^{-6}
$N_2(X^1\Sigma_g^+)$	2359.61	14.456	0.00751	2.010	0.0187	5.83×10^{-6}
$O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1580.193	11.981	0.04747	1.4376766	0.01593	4.839×10^{-6}
$CO(X^1\Sigma_g^+)$	2169.81	13.28831	0.0308	1.93128087	0.01750441	6.121471×10^{-6}

Il faut noter que la molécule de O_2, dont le niveau électronique fondamental $X^3\Sigma_g^-$ présente des états rotationnels triplés [29], est traitée ici en négligeant la dégénérescence nucléaire. En effet, à cause de l'écart énergétique extrêmement faible [29] entre les trois états triplés, la contribution des raies satellites Raman de O_2 ne sont pas bien discernables avec une résolution spectrale modérée. Ainsi, le spectre ro-vibrationnel Raman de O_2 est traité en supposant que la contribution de ces trois raies triplées était équivalente à celle d'une raie unique d'un état singulet.

1.1.2.2 Théorie Raman quantique

Lors de l'interaction avec la molécule, le champ électrique incident induit une oscillation du moment dipolaire, conduisant à un passage du système moléculaire d'un niveau d'énergie (v,J) à un niveau d'énergie virtuel (Figure 1-7). Le retour du système moléculaire vers un état ro-vibrationnel stable (v',J'), s'accompagne d'un rayonnement (diffusion Raman spontanée) dont le décalage en fréquence, encore appelé décalage Raman, est égal à la différence d'énergie entre le niveau d'arrivée (v',J') et le niveau de départ (v,J).

L'expression du moment de transition Raman est donnée par :

$$\vec{P} =< v,J|\vec{p}|v',J' > \tag{1-11}$$

En remplaçant $\vec{p} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\alpha}\vec{E}$ dans l'expression du moment de transition, on obtient :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 < v,J|\boldsymbol{\alpha}|v',J' > \vec{E} \tag{1-12}$$

$< v,J|\boldsymbol{\alpha}|v',J' >$ représente le tenseur de polarisabilité de transition fonction des positions des particules du noyau. Ainsi, comme pour l'approche classique (équation (1-3)), la polarisabilité est modifiée par la vibration de la molécule :

$$< v,J|\boldsymbol{\alpha}|v',J' >= (\alpha_{xy})_0 < v,J|Q_R|v',J' > + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_R}\right) < v,J|Q_R|v',J' > \tag{1-13}$$

où le premier terme est associé à la diffusion Rayleigh et le second à la diffusion Raman ro-vibrationnelle.

Les composantes du moment de transition peuvent s'écrire en fonction des composantes du tenseur de polarisabilité $< v,J|\alpha_{ij}|v',J' >$ et du champ électromagnétique incident E_{i0} :

$$\begin{aligned} P_{0x} &= \sum_{i=x,y,z} \varepsilon_0 < v,J|\alpha_{xi}|v',J' > E_{i0} \\ P_{0y} &= \sum_{i=x,y,z} \varepsilon_0 < v,J|\alpha_{yi}|v',J' > E_{i0} \\ P_{0z} &= \sum_{i=x,y,z} \varepsilon_0 < v,J|\alpha_{zi}|v',J' > E_{i0} \end{aligned} \tag{1-14}$$

Dans le cas où l'onde d'excitation est polarisée suivant l'axe $\vec{z}$, les composantes du moment de transition se réduisent aux relations :

$$\begin{aligned} P_{0y} &= \varepsilon_0 < v,J|\alpha_{yz}|v',J' > E_{z0} \\ P_{0z} &= \varepsilon_0 < v,J|\alpha_{zz}|v',J' > E_{z0} \end{aligned} \tag{1-15}$$

L'intensité du rayonnement d'une transition Raman d'une molécule de l'état (v,J) à l'état (v',J'). est directement proportionnelle au carré de ce moment de transition [9]:

$$I^{\Omega}_{v,J\to v',J'}(\theta) = \frac{\pi^2 c}{2\varepsilon_0}(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\to v',J'})^4 \overrightarrow{|P|}^2 sin^2\theta \qquad (1\text{-}16)$$

avec c la célérité de la lumière dans le vide et θ l'angle de la direction d'observation avec la direction de propagation de l'onde incidente dans le plan de diffusion. Dans toute la suite, on considère $\theta = \frac{\pi}{2}$ comme dans les configurations les plus usuellement utilisées pour les écoulements réactifs. $(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\to v',J'})$ exprimée en cm^{-1}, est la différence entre le nombre d'onde σ_0 du rayonnement incident et le décalage Raman $\Delta\sigma_{v,J\to v',J'}$. Ce dernier traduit la différence d'énergie entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée. Notons que $\Delta\sigma_{v,J\to v',J'}$ peut être positif ou négatif en fonction de la différence d'énergie entre les états (v,J) et (v',J').

Considérant l'orientation aléatoire des molécules dans les gaz, le carré du tenseur de polarisabilité du gaz moyenné sur toutes les orientations des molécules peut être exprimé suivant deux invariants correspondant, l'un, a, à la part isotrope de la polarisabilité, l'autre, γ, à sa part anisotrope, permettant d'exprimer l'intensité diffusée indépendamment de l'orientation des molécules.

Les transitions ro-vibrationnelles les plus probables donnent un moment de transition non nul et obéissent à des règles de sélection : $\Delta v = 0, \pm 1$ et $\Delta J = 0, \pm 2$ (Figure 1-7). Les transitions $\Delta v = 0$ avec $\Delta J \neq 0$ correspondent aux raies Raman rotationnelles pures, $\Delta v = \pm 1$ aux raies ro-vibrationnelles Stokes $(\Delta v = +1)$ et anti-Stokes $(\Delta v = -1)$ avec $\Delta J = 0$ pour la branche Q la plus intense, $\Delta J = +2$ à la branche S et $\Delta J = -2$ à la branche O.

Tout au long de ce manuscrit, on ne s'intéressera qu'à la diffusion Raman spontanée ro-vibrationnelle Stokes. Plus de détails sur la diffusion Raman ro-vibrationnelle Anti-Stokes et rotationnelle pure sont disponibles dans la littérature [9, 11, 30] . Nous donnerons donc, dans les parties qui vont suivre, les clés de la modélisation des spectres de diffusion Raman ro-vibrationnelle Stokes pour l'étude des milieux réactifs.

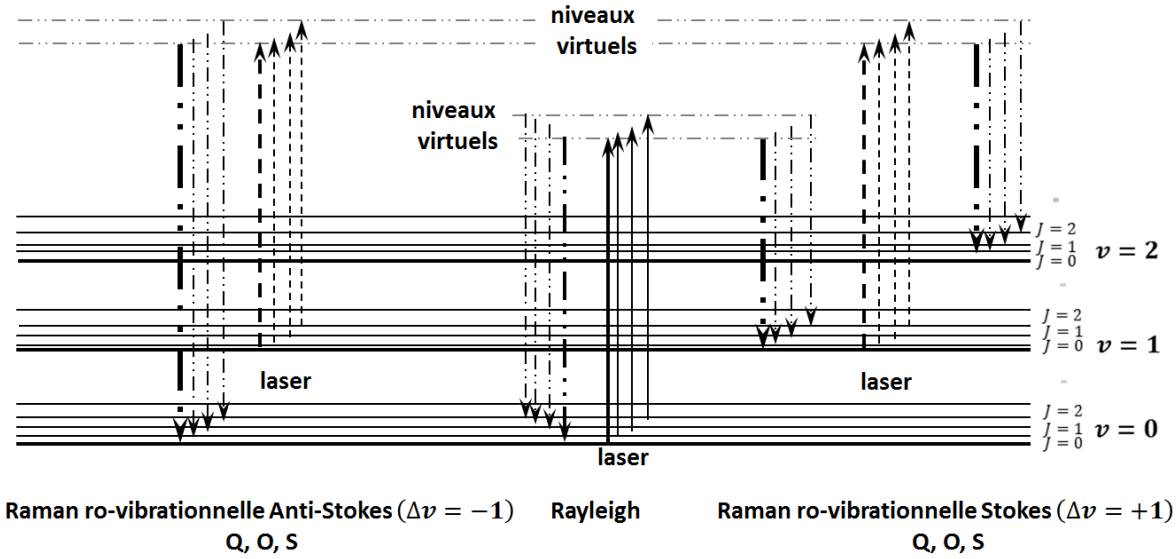


Figure 1-7 : schéma de principe de la diffusion Raman ro-vibrationnelle.

1.2 Position des raies

La modélisation des spectres de diffusion Raman commence par le calcul de la position de la raie traduisant la transition du niveau ro-vibrationnel (v, J) vers le niveau (v', J') . La longueur d'onde de la raie Raman s'exprime en nanomètre :

$$\lambda_{v,J} = 10^7 \times (\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\to v',J'})^{-1} \tag{1-17}$$

avec

$$\Delta\sigma_{v,J\to v',J} = [E_{vib}(v') + E_{rot}(v',J')] - [E_{vib}(v) + E_{rot}(v,J)] \tag{1-18}$$

Le décalage Raman pour la branche ro-vibrationnelle Stokes Q $(\Delta v = +1, \Delta J = 0)$ est alors :

$$\begin{aligned}\Delta\sigma_Q &= [E_{vib}(v+1) + E_{rot}(v+1,J)] - [E_{vib}(v) + E_{rot}(v,J)] \\ &= \omega_e - 2(v+1)\omega_e x_e + (B_{v+1} - B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2\end{aligned} \tag{1-19}$$

Les décalages Raman pour les branches ro-vibrationnelles Stokes $(\Delta v = +1)$, S $(\Delta J = +2)$ et O $(\Delta J = -2)$ s'expriment respectivement :

$$\Delta\sigma_S = \omega_e - 2(v+1)\omega_e x_e + 6B_{v+1} - (5B_{v+1} - B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2 \tag{1-20}$$

$$\Delta\sigma_O = \omega_e - 2(v+1)\omega_e x_e + 2B_{v+1} - (3B_{v+1} + B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2 \tag{1-21}$$

Puisque, les propriétés spectroscopiques ne sont pas identiques d'une molécule à une autre, les décalages Raman sont spécifiques à l'espèce sondée. Ainsi, avec un dispositif expérimental adapté, il est possible de sonder plusieurs espèces simultanément ce qui confère à la diffusion Raman spontanée son caractère de diagnostic multi-espèces.

1.3 Intensité des raies Raman

L'intensité d'une transition de diffusion Raman induit par un rayonnement incident polarisé parallèlement et interagissant avec un ensemble de molécules peut s'écrire d'une manière générale :

$$I^{\Omega}_{v,J\to v',J'} = \Lambda V \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J\to v',J'} N_{v,J} I_0 \qquad (1\text{-}22)$$

Où Λ est l'efficacité du système optique de collection, généralement calibrée et fonction de la réponse spectrale intégrée de tous les dispositifs optiques impliqués. V est le volume de mesure (cm^3), $N_{v,J}$ est la densité de molécules par unité de volume (cm^{-3}) sur le niveau (v,J). $I_0 = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c E_0^2$ représente l'irradiance du rayonnement incident. $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J\to v',J'}$ est la section efficace différentielle de diffusion Raman pour la transition $v,J \to v',J'$.

Dans cette étude, nous allons modéliser entièrement les spectres de diffusion Raman spontanée pour mesurer la température. Ceci nécessite la modélisation de chaque bande de vibration sur une large gamme de niveaux v excités rencontrés dans les plasmas hors-équilibres. Nous pouvons préciser que, dans le cas de mesures multi-espèces, compte tenu de la faible résolution spectrale, il est usuel d'utiliser une section efficace différentielle moyenne qui est définie pour chaque molécule, à partir de l'intégration de l'intensité de toutes les transitions Raman. Cette section efficace différentielle moyenne, souvent obtenue expérimentalement [9, 31, 32], est une fonction de la température et permet ainsi d'obtenir une mesure de la densité totale N de la molécule considérée.

1.3.1 Section efficace

La section efficace différentielle de diffusion Raman spontanée pour une collection à $\theta = \frac{\pi}{2}$ s'écrit en combinant les équations (1-16) et (1-22) [9, 33, 34] :

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J\to v',J'} = \pi^2\left(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\to v',J'}\right)^4 \langle v,J|\boldsymbol{\alpha}|v',J'\rangle^2 \qquad (1\text{-}23)$$

où ε_0 représente la permittivité du vide, σ_0 est le nombre d'onde du laser. Cette section efficace peut être exprimée en fonction de $\langle v,J|a,\gamma|v',J'\rangle$, les éléments de matrice du tenseur de polarisabilité isotrope a et anisotrope γ de la molécule. Les sections efficaces différentielles des raies Raman Stokes des branches Q, S et O polarisées parallèlement à la polarisation du rayonnement incident sont données par [9, 33, 34]:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_\parallel}^{Q} = \pi^2\left(\sigma_0 - \Delta\sigma_Q\right)^4\left(\langle v,J|a|(v+1),J\rangle^2 + \frac{4}{45}b_{J,J}\langle v,J|\gamma|(v+1),J\rangle^2\right) \tag{1-24}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_\parallel}^{S} = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_S)^4\left(\frac{4}{45}b_{J,J+2}\langle v,J|\gamma|(v+1),J+2\rangle^2\right) \tag{1-25}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_\parallel}^{O} = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_O)^4\left(\frac{4}{45}b_{J,J-2}\langle v,J|\gamma|(v+1),J-2\rangle^2\right) \tag{1-26}$$

$\Delta\sigma_Q$, $\Delta\sigma_S$ et $\Delta\sigma_O$ sont les décalages Raman pour les branches Q, S et O respectivement, les termes $b_{J,J'}$ représentent les coefficients de Placzek-Teller [9] :

$$b_{J,J} = \frac{J(J+1)}{(2\mathrm{J}-1)(2\mathrm{J}+3)} \tag{1-27}$$

$$b_{J,J+2} = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2\mathrm{J}+1)(2\mathrm{J}+3)} \tag{1-28}$$

$$b_{J,J-2} = \frac{3J(J-1)}{2(2\mathrm{J}+1)(2\mathrm{J}-1)} \tag{1-29}$$

$\langle v,J|a|v',J'\rangle$ et $\langle v,J|\gamma|v',J'\rangle$ sont les parts isotrope et anisotrope respectivement de l'élément de matrice du tenseur de polarisabilité de la molécule. Les expressions de la section efficace en configuration perpendiculaire par rapport à la polarisation du rayonnement incident sont :

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{v,J_\perp}^{Q} = \pi^2\left(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\to v',J'}\right)^4\left(\frac{1}{15}b_{J,J}\langle v,J|\gamma|(v+1),J\rangle^2\right) \tag{1-30}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^{S}_{v,J_\perp} = \pi^2\left(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\to v',J'}\right)^4\left(\frac{1}{15}b_{J,J+2}\langle v,J|\gamma|(v+1),J+2\rangle^2\right) \quad (1\text{-}31)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^{O}_{v,J_\perp} = \pi^2\left(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\to v',J'}\right)^4\left(\frac{1}{15}b_{J,J-2}\langle v,J|\gamma|(v+1),J-2\rangle^2\right) \quad (1\text{-}32)$$

L'intensité du signal Raman collecté est donc une somme des parts parallèle et perpendiculaire. On se place souvent en configuration parallèle pour ne collecter que la part parallèle du signal Raman à l'aide d'un polariseur. Cependant, du fait de la diminution du signal que l'introduction d'un polariseur induit, il est possible de travailler sans polariseur en tenant compte de la part perpendiculaire du rayonnement pour bien modéliser les spectres de diffusion Raman spontanée.

On définit la dépolarisation ρ comme le rapport entre le l'intensité du rayonnement parallèle $I_\parallel$ sur celle perpendiculaire $I_\perp$:

$$\rho = \frac{I_\parallel}{I_\perp} \quad (1\text{-}33)$$

L'étude de cette dépolarisation permet d'obtenir des données expérimentales sur les coefficients du tenseur de polarisabilité mais aussi sur la structure de la molécule (isotropie, anisotropie).

1.3.2 Tenseur de polarisabilité

La polarisabilité d'une molécule traduit sa capacité à distordre son nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Elle varie en fonction de l'orientation du champ appliquée par rapport à l'axe de la molécule et est donc un tenseur d'ordre 3. On va s'intéresser ici aux parts isotrope et anisotrope de ce tenseur qui vont influer sur l'intensité des raies Raman.

L'élément de matrice des parts isotrope et anisotrope du tenseur de polarisabilité s'écrit de manière condensée [33]:

$$\langle v,J|a,\gamma|v',J'\rangle^2 = F^{a,\gamma}_{vv'}(J,J')\langle v|a,\gamma|v'\rangle^2 \quad (1\text{-}34)$$

où $\langle v|a|v'\rangle$ et $\langle v|\gamma|v'\rangle$ sont les éléments isotropes et anisotropes de la matrice du tenseur de polarisabilité purement vibrationnelle, $F^{a}_{vv'}(J,J')$ et $F^{\gamma}_{vv'}(J,J')$ sont les parts isotrope et anisotrope des facteurs de Herman-Wallis [35-37] dépendant des nombres quantiques de rotation J et J'.

1.3.2.1 Facteurs d'Herman-Wallis

Les facteurs d'Herman-Wallis traduisent les effets des interactions rotation-vibration sur le tenseur de polarisabilité. Cette influence de la force centrifuge sur l'intensité des raies Raman peut être importante à haute température [38, 39] et pour les molécules légères comme H_2 [39]. Ainsi, ils sont plus importants en thermométrie DRASC où l'effet est quadratique [34, 40, 41]. Contrairement à ce que l'on voit couramment dans la littérature les facteurs d'Herman-Wallis ont une part isotrope $F^{a}_{vv'}(J,J')$, provenant de la polarisabilité isotrope a et une part anisotrope $F^{\gamma}_{vv'}(J,J')$ [34]. Les facteurs d'Herman-Wallis $F^{a,\gamma}_{vv'}(J,J')$, ne sont généralement disponibles que pour les bandes de transitions $v = 0 \rightarrow v = 1$ [11, 38, 42]. L'expression des facteurs d'Herman-Wallis la plus usuelle en diffusion Raman spontanée est donnée par James et al.[42] :

$$\begin{aligned} F^{a}_{01}(J,J') &\approx F^{\gamma}_{01}(J,J') \\ &= 1 - 4\chi^{-1}\left(\frac{B_e}{\omega_e}\right)\left(J'(J'+1) - \big(J(J+1)\big)\right) \\ &\quad - 4\left(\frac{B_e}{\omega_e}\right)^2\left(\frac{3}{2}\big(J(J+1)\big) - \chi^{-2}(J'(J'+1) - \big(J(J+1)\big)\right) \end{aligned} \tag{1-35}$$

avec χ la susceptibilité électronique de la molécule, souvent obtenue expérimentalement en mesurant les intensités relatives des branches ro-vibrationnelles Stokes des spectres Raman des molécules gazeuses à température ambiante [43]. Les valeurs de χ^{-1} sont égales à 2.5, 2.38 et 2.5 pour N_2, O_2 et H_2 respectivement [44] et 3.7037 pour CO [43].

Rappelons que les facteurs d'Herman-Wallis proposés, à partir des transitions $v = 0 \rightarrow v = 1$, par James et al. [42] sont souvent utilisés en diffusion Raman spontanée à haute température pour toute transition $v \rightarrow v'$ en l'absence d'expression adaptée [30, 44, 45]. Aussi, considérant les forts niveaux de vibration pouvant être rencontrés dans des milieux réactifs comme les décharges plasmas, il est pertinent d'utiliser les facteurs d'Herman-Wallis, dépendant, en plus du nombre quantique de rotation, du nombre quantique de vibration v, comme proposés pour N_2 et O_2 par Buldakov et al. [46]:

$$F^{a,\gamma}_{vv+1}(m) = 1 + A^{a,\gamma}_{vv+1} + B^{a,\gamma}_{vv+1}m + C^{a,\gamma}_{vv+1}m^2 \tag{1-36}$$

où $m = 2J + 3$ pour la branche S, $m = 2J + 1$ pour la branche O et $m = J(J+1)$ pour la branche Q.

Les paramètres des facteurs d'Herman-Wallis pour N_2 et O_2 sont décrits dans le Tableau 1-2 pour les branches S et O et dans le Tableau 1-3 pour les branches Q.

Tableau 1-2 Facteurs de corrections d'Herman Wallis pour les branches S et O [46].

Paramètre	N_2	O_2
A^{γ}_{vv+1}	$1.04(76) \times 10^{-5} - 0.09(17)v \times 10^{-6}$	$1.95(40) \times 10^{-5} - 0.34(18)v \times 10^{-6}$
B^{γ}_{vv+1}	$-2.20(22) \times 10^{-3} - 0.37(18)v \times 10^{-4}$	$-2.51(22) \times 10^{-3} - 0.32(14)v \times 10^{-4}$
C^{γ}_{vv+1}	$0.47(25) \times 10^{-5} + 0.11(77)v \times 10^{-7}$	$0.81(14) \times 10^{-5} - 0.75(77)v \times 10^{-7}$

Tableau 1-3 Facteurs de corrections d'Herman Wallis pour les branches Q, $A^{a,\gamma}_{vv+1}$ et $C^{a,\gamma}_{vv+1}$ sont égales à zéro.[46].

Paramètre	N_2	O_2
B^{a}_{vv+1}	$1.10(15) \times 10^{-5} - 0.61(28)v \times 10^{-7}$	$2.28(16) \times 10^{-5} - 0.24(15)v \times 10^{-6}$
B^{γ}_{vv+1}	$0.14(10) \times 10^{-4} + 0.12(23)v \times 10^{-6}$	$2.60(54) \times 10^{-5} - 0.46(25)v \times 10^{-6}$

La prise en compte des facteurs d'Herman-Wallis dans la simulation des spectres Raman expérimentaux de N_2 et O_2 contribue à la qualité de la modélisation des ailes des raies et donc de la forme du spectre, qui nous le verrons par la suite, contribue à la précision de la mesure de température. Cependant, notons que dans le présent travail, la prise en compte des facteurs d'Herman-Wallis affecte faiblement les intensités des raies, du fait de la résolution spectrale modérée de notre dispositif expérimental qui ne permet pas une résolution parfaite des raies rotationnelles.

1.3.2.2 Eléments de la matrice purement vibrationnelle

Pour calculer les éléments de matrice $\langle v|a,\gamma|v'\rangle$, les polarisabilités a et γ sont représentées sous la forme de séries de Taylor [46, 47] :

$$a(\zeta) = a_e + a'\,\zeta + \frac{1}{2}a''\,\zeta^2 + \frac{1}{6}a'''\,\zeta^3 + \cdots \tag{1-37}$$

$$\gamma(\zeta) = \gamma_e + \gamma'\,\zeta + \frac{1}{2}\gamma''\,\zeta^2 + \frac{1}{6}\gamma'''\,\zeta^3 + \cdots \tag{1-38}$$

où $\zeta = (r - r_e)/r_e$ le déplacement relatif par rapport à la position d'équilibre r_e entre les deux noyaux de la molécule, a_e et γ_e sont la valeur moyenne du tenseur de polarisabilité et

l'invariant anisotrope respectivement. a' et γ' sont les valeurs du tenseur de polarisabilité dérivé isotrope et anisotrope respectivement.

En combustion, où l'excitation vibrationnelle reste modérée, il est fréquent de faire l'hypothèse d'un oscillateur harmonique pour la fonction d'onde dans l'expression des éléments de la matrice purement vibrationnelle $\langle v|a,\gamma|v'\rangle$ du tenseur de polarisabilité. Ces éléments sont alors exprimés pour les transitions Raman Stokes $\Delta v = +1$ [30, 34]:

$$\langle v|a|v+1\rangle_0 = \sqrt{(v+1)\left(\frac{B_e}{\omega_e}\right)}\,a' \qquad (1\text{-}39)$$

$$\langle v|\gamma|v+1\rangle_0 = \sqrt{(v+1)\left(\frac{B_e}{\omega_e}\right)}\,\gamma' \qquad (1\text{-}40)$$

Les valeurs de a' et γ' de différentes molécules les plus utilisées sont fournis dans le tableau suivant :

Tableau 1-4 Les valeurs de a' et γ' usuellement utilisées pour la diffusion Raman spontanée. Les valeurs en gras sont les plus usuelles.

Molécules	$a'(\text{Å}^3)$	$\gamma'(\text{Å}^3)$
H_2	$\mathbf{6.10}$ [30]	$\mathbf{4.75}$ [30]
N_2	$\mathbf{1.89}$ [48], 1.74 [49], 1.88 [50], 1.86 [51]	$\mathbf{2.07}$ [48], 0.68 [49], 2.07 [50], 2.23 [51]
O_2	$\mathbf{1.76}$ [51]	$\mathbf{3.19}$ [51]
CO	$\mathbf{6.39}$ [43]	$\mathbf{1.72}$ [43]

Du Tableau 1-4 et des équations (1-30), (1-31) et (1-32) de la section efficace différentielle associées aux équations (1-39) (1-40), on observe que pour la plupart des molécules diatomiques, la valeur moyenne du tenseur de polarisabilité dérivé a' est souvent supérieure à l'invariant anisotrope γ' pondéré par le facteur $\frac{4}{45}$ rendant ainsi la dépolarisation faible dans de telles molécules. Ainsi, les intensités des transitions relatives à la branche Q sont souvent importantes par rapport aux branches O et S. C'est pour cette raison que les branches S et O sont souvent négligées devant la branche Q [9], approximation justifiée en configuration parallèle. Nous nous sommes intéressés à l'impact de cette hypothèse sur la qualité de la modélisation de nos spectres expérimentaux acquis sans polariseur devant le système de collection.

Les Figure 1-8 et Figure 1-9 présentent une comparaison entre des spectres expérimentaux de N_2 (gauche) et O_2 (droite) avec des spectres synthétiques calculés à 300 K avec seulement la branche Q (trait noir) et avec les branches Q, S et O (trait rouge). On observe que la non prise en compte des branches S et O conduit à une sous-estimation des ailes de la bande de transitions $v = 0 \rightarrow v = 1$. Ceci est beaucoup plus visible sur O_2 que sur N_2. La différence de comportement entre N_2 et O_2 s'explique aisément par la différence notable des valeurs de a' et γ' pour ces deux molécules. Compte-tenu de la collection de la part parallèle et perpendiculaire du signal Raman, la contribution anisotrope est un peu plus forte, redressant les bandes O et S d'un facteur 1.75. A la vue de cette comparaison, nous avons choisi de toujours prendre en compte les raies O et S dans nos modélisations.

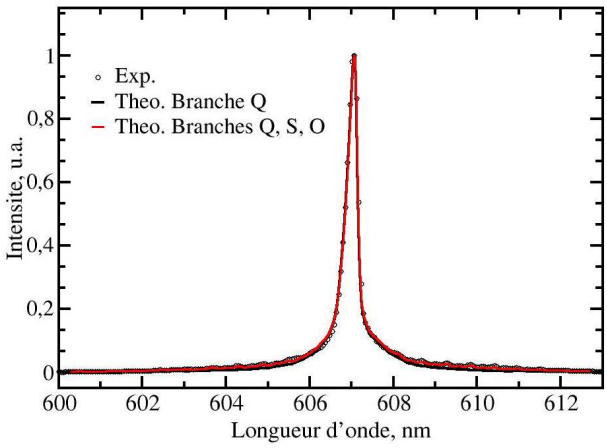


Figure 1-8 : Comparaison entre un spectre expérimental de N_2 froid excité à 532 nm (en cercle) avec des spectres synthétiques calculés à 300 K avec la branche Q seule (trait noir) et avec les branches Q, S et O (trait rouge). Les spectres synthétiques sont calculés avec les valeurs de a' et γ' usuels (valeurs en gras sur le Tableau 1-4).

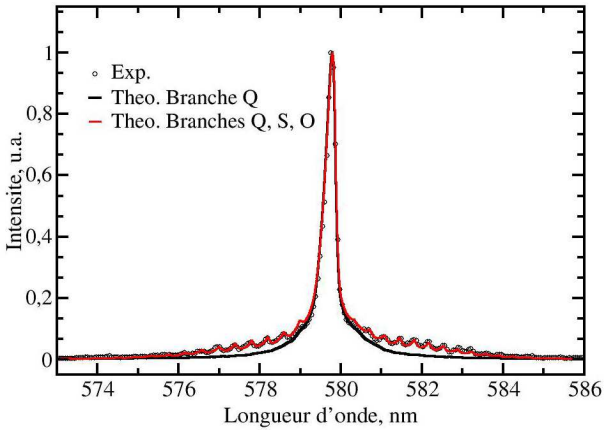


Figure 1-9 : Comparaison entre un spectre expérimental de O_2 froid excité à 532 nm (en cercle) avec des spectres synthétiques calculés à 300K avec la branche Q seule (trait noir) et avec les branches Q, S et O (trait rouge). Les spectres synthétiques sont calculés avec les valeurs de a' et γ' usuels (valeurs en gras sur le Tableau 1-4).

Pour aborder la modélisation de spectres Raman dans des plasmas fortement hors-équilibres, il faut pouvoir tenir compte de la forte excitation vibrationnelle que l'on peut y rencontrer. Or comme nous l'avons mentionné, les équations (1-39) et (1-40) usuellement utilisées en combustion sont obtenues à partir de la fonction d'onde du modèle d'oscillateur harmonique. Du fait de l'écart au modèle d'oscillateur harmonique pour des niveaux vibrationnels élevés rencontrés dans les décharges plasmas, une autre approche s'avère nécessaire pour bien décrire les intensités des raies Raman de ces niveaux. Dans ce contexte, Massabiaux et al. [20] proposent des corrections d'anharmonicité en utilisant une fonction de Morse pour décrire la courbe de potentiel de N_2. D'une manière beaucoup plus générale, Gallas et al. [52] ont développé une méthode pour calculer les éléments de matrice du tenseur de polarisabilité à partir du potentiel de Morse. Cette méthode a déjà été utilisée pour la modélisation des spectres de diffusion Raman de la molécule de CO [53]. Dans cette étude, nous avons utilisé des termes plus récents de Buldakov et al. [46] proposés pour N_2 et O_2 (Tableau 1-5) :

$$\langle v|a,\gamma|v+1\rangle = \sqrt{(v+1)\left(\frac{B_e}{\omega_e}\right)}\left(c_0^{a,\gamma} + c_1^{a,\gamma} v\right) \quad (1\text{-}41)$$

Tableau 1-5 : Paramètres des termes de la matrice de polarisabilité purement vibrationnelle [28, 46].

Paramètre	N_2	O_2
B_e (cm^{-1})	1.998241 [28]	1.44563 [28]
ω_e (cm^{-1})	2358.57 [28]	1580.193 [28]
c_0^a (Å^3)	1.871(50)	1.779(71)
c_1^a (Å^3)	0.0105(35)	0.019(12)
c_0^γ (Å^3)	2.25(21)	3.25(26)
c_1^γ (Å^3)	0.019(23)	0.057(19)

On peut remarquer que les valeurs des coefficients $c_0^{a,\gamma}$ proposés par Buldakov et al [46] ne sont pas en accord avec les valeurs du Tableau 1-4. Dans la littérature, une forte disparité sur ces valeurs est notée sur N_2 [43, 48-51] ce qui a conduit Kojima et al. [30] à déterminer empiriquement le rapport $\left(\frac{a\prime}{\gamma\prime}\right)^2$ pour modéliser correctement les spectres expérimentaux de N_2 et H_2 à température ambiante.

Pour estimer l'erreur que la non-prise en compte des effets d'anharmonicité peut induire sur l'intensité des raies Raman des niveaux vibrationnels élevés, nous avons calculé l'écart à l'oscillateur harmonique (équation (1-41) pour v=0) du tenseur de polarisabilité purement vibrationnel de Buldakov et al [46, 51] en fonction du nombre quantique v pour les molécules de N_2 et O_2 (Figure 1-10). Les résultats montrent que globalement que les écarts à l'anharmonicité sont plus importants sur O_2 que sur N_2. Pour ces molécules l'écart augmente avec le nombre quantique v et l'erreur sur la part anisotrope est beaucoup plus importante. Ainsi, pour la molécule de N_2, l'écart relatif sur la part anisotrope dépasse facilement 5 % dès $v = 6$ alors que celui sur la part isotrope n'excède pas 3 %. Ces écarts relatifs deviennent 10 et 15 % pour la part isotrope et anisotrope respectivement à $v = 16$. Pour la molécule de O_2, les écarts à l'anharmonique de la part isotrope et anisotrope atteignent 5 et 10 % dès $v = 6$ et dépassent 15 et 25 % à partir du niveau $v = 16$.

Pour les transitions des niveaux v élevés, comme nous l'avons vu (Figure 1-10), la non-prise en compte des effets d'anharmonicités sur le calcul des éléments de matrice du tenseur de polarisabilité va forcément affecter la qualité des mesures de températures par diffusion Raman spontanée. Nous avons donc adopté la nouvelle formulation des éléments de matrice du tenseur de polarisabilité proposée par Buldakov et al. [46] qui présente l'intérêt de permettre une description plus fine des spectres de diffusion Raman aussi bien à température ambiante que pour les molécules fortement excitées sur la vibration (Chapitre 4).

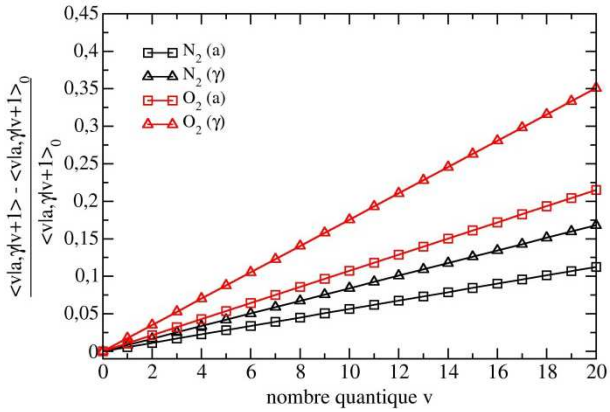


Figure 1-10 : Ecarts à l'oscillateur harmonique du tenseur de polarisabilité purement vibrationnel de Buldakov et al. [46] en fonction du nombre quantique v pour les molécules de N_2 (en noir) et O_2.(rouge). Les symboles en forme de carrée et triangle représente l'écart de la part isotrope et anisotrope respectivement.

1.4 Fonctions de distribution de Population

En raison des forts transferts d'énergies dans les milieux réactifs, différents types de distribution d'énergie peuvent être rencontrés. Notre modèle comprend quatre types de distributions d'énergie ro-vibrationnelles, qui, lors de la modélisation des spectres expérimentaux sont choisis en fonction de l'équilibre ou du hors-équilibre vibrationnel observé.

Dans le cas d'un milieu à l'équilibre thermodynamique, à la température T, la densité de molécules par unité de volume dans l'état ro-vibrationnel (v,J) est exprimée par la distribution de Boltzmann:

$$N_{v,J} = N\frac{(2J+1)g_J\exp(-\frac{hcE_{vib}(v)}{kT}-\frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT})}{Q_{vib}(T)Q_{rot}(v,T)} \qquad (1\text{-}42)$$

N est la densité totale de molécule par unité de volume, k est la constante de Boltzmann, g_J est la dégénérescence du spin nucléaire, $(2J+1)$ est la dégénérescence de rotation, $E_{vib}(v)$ et $E_{rot}(v,J)$) sont l'énergie de vibration et de rotation respectivement, enfin $Q_{vib}(T)$ et $Q_{rot}(v,T)$ sont les fonctions de partition de vibration et de rotation:

$$Q_{vib}(T) = \sum_{v} \exp(-\frac{hcE_{vib}(v)}{kT}) \tag{1-43}$$

$$Q_{rot}(v,T) = \sum_{J} (2\mathrm{J}+1)\mathrm{g_J}\exp(-\frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT}) \tag{1-44}$$

Cette distribution est rencontrée dans les milieux où l'équilibre thermodynamique est réalisé, comme c'est le cas en combustion.

Dans un milieu plasma hors-équilibre, la forme de la distribution d'énergie ro-vibrationnelle des molécules diatomiques dépend du taux relatif des différents processus d'échange d'énergie et de l'histoire de l'écoulement du gaz [25]. Tout d'abord, lorsque les taux des transferts V-T sont du même ordre de grandeur ou plus forts que ceux des V-V et que l'excitation vibrationnelle par les électrons (e-V) est plus faible que les V-T et les V-V, la distribution de vibration et de rotation reste Boltzmannienne mais avec des valeurs de températures de vibration (T_v) et la rotation (T_{rot}) différentes. L'expression de $N_{v,J}$ devient:

$$N_{v,J} = N\frac{(2J+1)g_J\exp(-\frac{hcE_{vib}(v)}{kT_v} - \frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT_{rot}})}{Q_{vib}(T_v)Q_{rot}(v,T_{rot})} \tag{1-45}$$

avec

$$Q_{vib}(T_v) = \sum_{v} \exp(-\frac{hcE_{vib}(v)}{kT_v}) \tag{1-46}$$

$$Q_{rot}(v,T_{rot}) = \sum_{J} (2\mathrm{J}+1)\mathrm{g_J}\exp(-\frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT_{rot}}) \tag{1-47}$$

Pour des états d'énergie de vibration élevée, lorsque la population dans les niveaux supérieurs de vibration est importante, une direction préférentielle de l'échange de vibration (V-V) se produit en raison de l'anharmonicité conduisant préférentiellement au pompage des niveaux v vers des niveaux v' supérieurs [25]. Ce comportement conduit à la fonction de répartition de la population de Treanor [25], exprimée à partir de la température de translation $T = T_{rot}$ et d'une température de vibration $T_{v_{01}}$ déduite de la population relative entre les niveaux $v = 0$ et $v = 1$.

$$N_{v,J} = N\frac{(2J+1)g_J\exp(-\frac{hcvE_{vib}(v=1)}{kT_{v_{01}}}+\frac{hc(vE_{vib}(v=1)-E_{vib}(v))}{kT}-\frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT})}{Q_{vib}(T_{v_{01}},T)Q_{rot}(v,T)} \quad (1\text{-}48)$$

$$Q_{vib}(T_{v_{01}},T) = 1+\sum_{v>0}\exp(-\frac{hcvE_{vib}(v=1)}{kT_{v_{01}}}+\frac{hc(vE_{vib}(v=1)-E_{vib}(v))}{kT}) \quad (1\text{-}49)$$

$$Q_{rot}(v,T) = \sum_{J}(2\mathrm{J}+1)\mathrm{g_J}\exp(-\frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT}) \quad (1\text{-}50)$$

La fonction de distribution de Treanor se caractérise par une surabondance de la population des niveaux v supérieurs par rapport à celle de Boltzmann (Figure 1-11). Ces distributions vibrationnelles sont rencontrées lorsque les processus V-V dominent les transferts e-V et V-T [25], comme dans le cas dans les décharges DC.

L'obtention ou non de la distribution de Treanor, pour des conditions de hors-équilibre entre la vibration et la translation comme dans les plasmas froids, peut être simplement expliqué en fonction de la différence entre $T_{v_{01}}$ et T. En effet, lorsque $T_{v_{01}}$ est différente de T, une direction préférentielle des transferts de vibration se produit selon que $T_{v_{01}}$ est peu ou très supérieure à T. Dans le premier cas, lorsque $T_{v_{01}}$ est peu supérieure à T, la domination des processus V-V sur les V-T pour le peu de niveaux vibrationnels peuplés fait que la distribution reste de type Treanor. Dans le deuxième cas, lorsque $T_{v_{01}}$ est très supérieure à T, les probabilités des transferts V-T peuvent être identiques aux probabilités des V-V pour les niveaux v supérieurs, conduisant ainsi à un peuplement des niveaux v élevés inférieur à celui d'une distribution de Treanor [25].

Dans le cas d'une forte excitation vibrationnelle par impact électronique ou par désexcitation des états électroniques métastables, la forme de la distribution va dépendre du taux relatif de cette excitation vibrationnelle par rapport aux transferts V-V et à d'autres paramètres du gaz comme la densité et la température [25, 54]. Ainsi, l'obtention de la forme précise de la distribution de vibration devient de plus en plus compliquée puisqu'elle nécessite de résoudre la cinétique des espèces de la décharge, et plus particulièrement d'avoir la fonction de densité d'énergie des électrons [54]. En raison de la difficulté à accéder à la fois à cette fonction et à la cinétique complète de toutes les espèces de la décharge, la forme de la distribution de vibration pour une décharge plasma est souvent obtenue expérimentalement [22, 24]. Ainsi, pour une décharge nanoseconde, Verechagin et Filimonov et al [22, 24] ont montré que la distribution vibrationnelle, obtenue dans les premiers instants après l'application de la haute tension, s'apparente à une distribution de Boltzmann à deux températures de vibration $T_{v_{01}}$ et $T_{v_{1v}}$. Ainsi, pour les niveaux $v = 0$ et $v = 1$, la distribution peut être décrite avec une température de vibration associée

$T_{v_{01}} \neq T_{rot}$, déduite de la population relative des niveaux de vibration $v = 0$ et $v = 1$ et pour les autres niveaux v supérieurs par la température $T_{v_{1v}}$:

$$N_{v=1,J} = N_{v=0,J} \frac{(2J+1)g_J \exp(-\frac{hc\left(E_{vib}(v=1) - E_{vib}(v=0)\right)}{kT_{v_{01}}} - \frac{hcE_{rot}(1,J)}{kT_{rot}})}{Q_{vib}(T_{v_{01}})Q_{rot}(0,T_{rot})} \quad (1\text{-}51)$$

Les expressions globales de la population des niveaux $v = 0$ et $v > 0$ deviennent après développement :

$$N_{v=0,J} = N \frac{(2J+1)g_J \exp(-\frac{hc\left(E_{vib}(v=1) - E_{vib}(v=0)\right)}{kT_{v_{01}}} - \frac{hc(E_{vib}(v=1)}{kT_{v_{1v}}} - \frac{hcE_{rot}(0,J)}{kT_{rot}})}{Q_{vib}(T_{v_{01}}, T_{v_{1v}})Q_{rot}(0,T_{rot})} \quad (1\text{-}52)$$

$$N_{v>0,J} = N \frac{(2J+1)g_J \exp(-\frac{hc(E_{vib}(v)}{kT_{v_{1v}}} - \frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT_{rot}})}{Q_{vib}(T_{v_{01}}, T_{v_{1v}})Q_{rot}(v,T_{rot})} \quad (1\text{-}53)$$

Avec les fonctions de partitions :

$$Q_{vib}\left(T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}\right) = \exp\left(\frac{hc(E_{vib}(v=1) - (E_{vib}(v=0))}{kT_{v_{01}}} - \frac{hcE_{vib}(v=1)}{kT_{v_{1v}}}\right) + \sum_{v>0} \exp(-\frac{hcE_{vib}(v)}{kT_{v_{1v}}}) \quad (1\text{-}54)$$

$$Q_{rot}(v,T_{rot}) = \sum_J (2\mathrm{J}+1)\mathrm{g_J} \exp(-\frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT_{rot}}) \quad (1\text{-}55)$$

La Figure 1-11 montre les profils des différents types de distributions calculées pour des valeurs de températures $T_{rot} = 300\ K$, $T_{v_{01}} = 2000\ K$ et $T_{v_{1v}} = 6000\ K$. Cette distribution de Boltzmann à 2 températures de vibration (Figure 1-11) est caractérisée par une pente entre les niveaux v=0 et v=1 et une autre entre v=1 et les v supérieurs et est due au transfert d'énergie vers les $v \geq 1$ durant la décharge [22]. Toutes les fonctions de distribution précédemment décrites sont susceptibles d'être rencontrées et sont donc incluses dans le programme de calcul pour modéliser les spectres de diffusion Raman spontanée dans les milieux réactifs.

En raison du transfert de rotation-translation rapide en quelques nanosecondes, la fonction de distribution de rotation peut être décrite avec précision par une température unique à tout moment [22, 24] et la température de rotation est supposée égale à celle de translation $T_{rot} = T$.

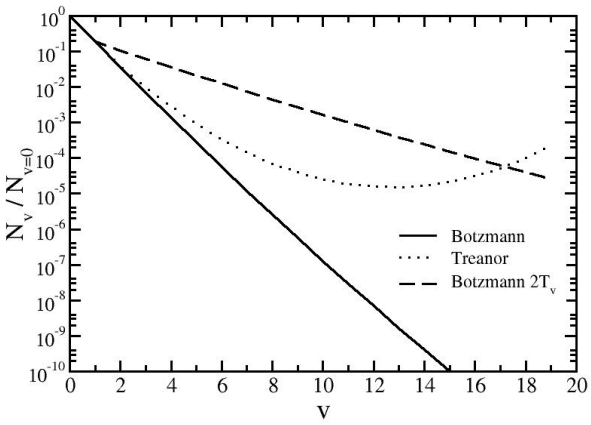


Figure 1-11 : Profils des différentes distributions rencontrées dans les milieux réactifs avec $T_{rot} = 300\ K$, $T_{v_{01}} = 2000\ K$ et $T_{v_{1v}} = 6000\ K$.

Chapitre 2 Spectres de Diffusion Raman Spontanée et Estimation des Incertitudes de mesures

La modélisation de la diffusion Raman spontanée nous fournit la position et l'intensité des raies Raman. Cependant, avant de comparer les spectres expérimentaux avec les synthétiques, il est nécessaire de convoluer les spectres théoriques discrets avec le profil des raies et la fonction d'appareil du système de collection. La forme du spectre Raman est définie par les différents types d'élargissements qui peuvent intervenir lors de l'interaction matière-lumière mais aussi du fait de la fonction d'appareil du système optique de collection. La détermination de la fonction d'appareil se fait usuellement à l'aide d'une source de lumière monochromatique. Après avoir constaté les limitations de l'obtention de la fonction d'appareil avec une lampe monochromatique, elle sera complétée dans cette étude par une détermination in-situ à partir de l'inversion du spectre de N_2 à froid. Les spectres expérimentaux obtenus en combustion ou en post-décharge sont comparés aux spectres théoriques grâce à l'algorithme de minimisation aux moindres carrées de Marquart-Levenberg [55] pour obtenir les températures de vibration et de rotation à partir des différentes distributions de population possibles (Chapitre 1). La détermination des incertitudes sur les températures est nécessaire pour évaluer la fiabilité des mesures expérimentales. Pour faire cette estimation à partir de mesures moyennes de température, nous allons proposer deux méthodes pour les analyser quantitativement. Les différents profils de raie, la détermination de la fonction d'appareil, les procédures d'inversion des spectres expérimentaux ainsi que les incertitudes de mesures de températures sont décrites dans les paragraphes ci-dessous.

2.1 Profils de raie

Les transitions monochromatiques décrites dans le Chapitre 1 sont en fait perturbées, d'une part par la limite de la durée de vie du niveau d'énergie (principe d'incertitude d'Heisenberg), d'autre part par les collisions ou par la présence d'un champ électromagnétique (effet Stark). De plus, d'autres phénomènes, comme l'effet Doppler, peuvent influer sur la forme des raies. Ce faisant, la raie Raman comme toute raie spectroscopique a un profil dont la forme dépend de toutes ces sources d'élargissements.

2.1.1 Profil Lorentzien

Le profil Lorentzien traduit l'élargissement de la raie par les collisions lors de l'interaction lumière-matière. Il est encore appelé élargissement de pression, du fait de sa dépendance avec la pression. La forme du profil est une fonction de la fréquence ν et de la largeur de l'élargissement de la raie $\Delta\nu_c$ due aux collisions. Elle est proposée par H A. Lorentz [9]:

$$g_c(\nu) = \frac{\Delta\nu_c}{2\pi}\frac{1}{(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu_c/2)^2} \tag{2-1}$$

où ν_0 est la fréquence de la raie centrale. $\Delta\nu_c$ dépend de la pression et des partenaires de collisions et constitue donc une donnée importante pour le calcul du profil de raies dans les milieux à haute pression [30]. Ainsi, pour un mélange binaire, l'élargissement de pression peut s'écrire [30]:

$$\Delta\nu_c = 2\tilde{\gamma}_0(T,C)P \tag{2-2}$$

où P (atm) est la pression totale du gaz et $\tilde{\gamma}_0(T,C)$, le coefficient d'élargissement collisionnel dépendant de la température T et de la concentration molaire C du partenaire de collision.

Dans les conditions de pression atmosphérique, $\Delta\nu_c$ est de l'ordre de $0.1\ cm^{-1}$ à 300 K et $0.03\ cm^{-1}$ à 2000 K pour les processus de diffusion Raman [9].

2.1.2 Profil de Doppler

Lorsqu'une molécule émettant un rayonnement est en mouvement, la fréquence du rayonnement reçu par le récepteur apparaît décalée dans les hautes ou basses fréquences en fonction du sens de ce déplacement par rapport à la direction de propagation. C'est l'effet Doppler. Le profil Doppler est gaussien et dépend de la température du fait de l'agitation thermique.

$$g_D(\nu) = \frac{\mathrm{c}}{\nu_0}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\exp(-4ln2\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\Delta\nu_D{}^2}) \quad (2\text{-}3)$$

c est la vitesse de la lumière, m la masse moléculaire, k est la constante de Boltzmann, T est la température du milieu et $\Delta\nu_D$ est la largeur de la raie. Ce dernier correspond à la largeur à mi-hauteur de la gaussienne qui s'exprime :

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2ln2kT}{m}} \quad (2\text{-}4)$$

Dans les conditions de pression atmosphérique, $\Delta\nu_D$ est de l'ordre de $0.03\ cm^{-1}$ à 2000 K pour les processus de diffusion Raman [9].

Il existe d'autres effets qui peuvent conduire à un élargissement de raie comme l'effet Stark qui se traduit par la modification des états énergétiques du fait de l'application d'un champ électrique. Cet élargissement est prépondérant dans un plasma où le degré d'ionisation est supérieur à 1 %. On s'est limité volontairement à l'effet Doppler et de collision qui sont les plus importantes dans les milieux étudiés dans ce manuscrit.

2.1.3 Profil de Voigt

Quand on est en présence des effets de type Doppler et de collision, le profil de raie devient alors de type Voigt qui traduit la convolution des deux profils (Doppler et Lorentzien). Le profil de Voigt permet ainsi de traduire les élargissements de Doppler et de collision sur une même expression :

$$g(\nu) = 2\sqrt{\frac{ln2}{\pi}}\frac{V(a,x)}{\Delta\nu_D} \quad (2\text{-}5)$$

$V(a,x)$ est la fonction de Voigt définie par :

$$V(a,x) = \frac{a}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-y^2}}{a^2+(x-y)^2}dy \quad (2\text{-}6)$$

avec

$$a = \sqrt{ln2}\,\frac{\Delta\nu_c}{\Delta\nu_D} \quad (2\text{-}7)$$

$$x = 2\sqrt{ln2}\,\frac{(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \tag{2-8}$$

Il est d'usage d'utiliser une fonction approximée de $V(a,x)$ pour obtenir une expression simplifiée du profil de Voigt dont de nombreuses approximations sont proposées dans la littérature [56-61]. Nous avons adopté l'approximation polynomiale de Whiting [57] qui donne une bonne estimation de la fonction de Voigt qui, exprimée en fonction de la longueur d'onde devient :

$$V(\lambda) = \left[1 - \frac{\Delta\lambda_l}{\Delta\lambda_v}\right]\exp\left\{-4ln2\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_v}\right)^2\right\} + \left(\frac{\Delta\lambda_l}{\Delta\lambda_v}\right)\frac{1}{1 + 4\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_v}\right)^2} \tag{2-9}$$

avec λ, la longueur d'onde ; λ_0, la longueur d'onde de la raie centrale. $\Delta\lambda_v$ est la largeur à mi-hauteur de la fonction de Voigt :

$$\Delta\lambda_v = \frac{\Delta\lambda_l}{2} + \sqrt{\frac{{\Delta\lambda_l}^2}{4} + {\Delta\lambda_D}^2} \tag{2-10}$$

où $\Delta\lambda_l$ et $\Delta\lambda_D$ sont les largeurs, exprimée en nanomètre, de l'élargissement lorentzien et de Doppler respectivement.

Le profil de Voigt est efficace pour la modélisation des spectres de diffusion Raman dans les milieux réactifs dans les gammes de pression allant de la pression atmosphérique à quelques dizaines de Mégapascal [30]. Cependant, à très haute pression, le profil de Voigt n'est plus adapté pour la modélisation des ailes des raies [30] du fait de la cassure de l'hypothèse de l'approximation d'impact qui veut que lors de la transition, la molécule ne soit perturbée que par un seul partenaire de collision. L'hypothèse de l'approximation d'impact utilisée pour le calcul du profil de Voigt n'étant plus vérifiée à très haute pression, il faut alors utiliser le profil de Galatry qui gère mieux la superposition des perturbations et donc les ailes des raies dans ces milieux [30].

Nous verrons dans la section ci-dessous que tous ces élargissements seront négligeables par rapport à la largeur de la fonction d'appareil du système optique de collection utilisé durant cette thèse et ne seront donc pas pris en compte sur le calcul des spectres théoriques de diffusion Raman spontanée.

2.2 Fonction d'appareil

La fonction d'appareil est définie comme étant la réponse du système de collection à une lumière monochromatique. Elle représente une fonction de transfert qui relie le spectre de la source étudiée à la courbe représentant les variations du flux issu du système de collection. Sa détermination est primordiale pour obtenir des mesures fiables de températures puisque la largeur d'une raie de diffusion Raman spontanée dépend fortement de celle de la fonction d'appareil. Nous nous proposons donc de déterminer la fonction d'appareil et d'en trouver une expression arithmétique pour la modélisation des spectres.

Pour acquérir la fonction d'appareil, il est d'usage d'utiliser une lumière monochromatique très fine. Nous avons ainsi utilisé un laser très fin d'$He - Ne$ à 632 nm pour éclairer un écran de papier placé au point focal de notre système de collection. La réponse du système de collection à une raie monochromatique ainsi obtenue est présentée en Figure 2-1.

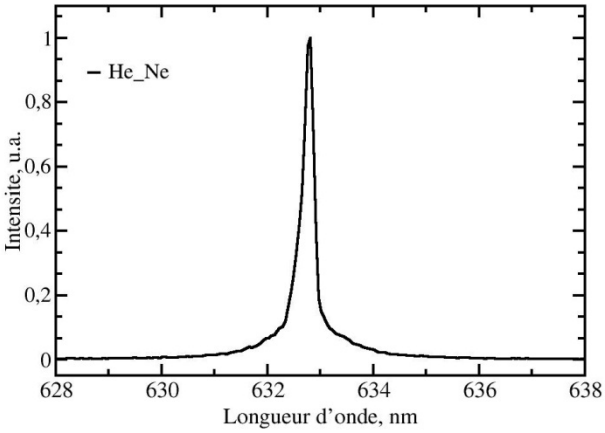


Figure 2-1 : Réponse du système optique de collection acquis en éclairant une feuille de papier placée au point focal du système optique de collection avec un laser He-Ne.

La forme de la réponse du système de collection dépend de la réponse spectrale de tous les dispositifs optiques impliqués. La fonction d'appareil est donc sensible à la mise au point du système optique de collection, à la taille de la fente et des optique du spectrographe et aussi à la nature de la caméra utilisée. Pour modéliser la fonction d'appareil d'un système optique la fonction mathématique la plus usuellement utilisée est celle de Gauss. Cependant, dans notre cas il s'avère que la fonction de Gauss n'est pas adaptée puisque les ailes des raies obtenues avec une caméra ICCD utilisée dans cette étude sont trop larges pour être modélisées par un profil gaussien comme le montre bien la Figure 2-2 présentant une comparaison entre la fonction d'appareil expérimentale acquise avec le laser He-Ne et le meilleur ajustement gaussien. On observe ainsi le caractère asymétrique qui découle de

l'astigmatisme du spectrographe et l'importance de l'amplitude des ailes de la fonction d'appareil expérimentale qui ne sauraient être modélisés par un profil gaussien.

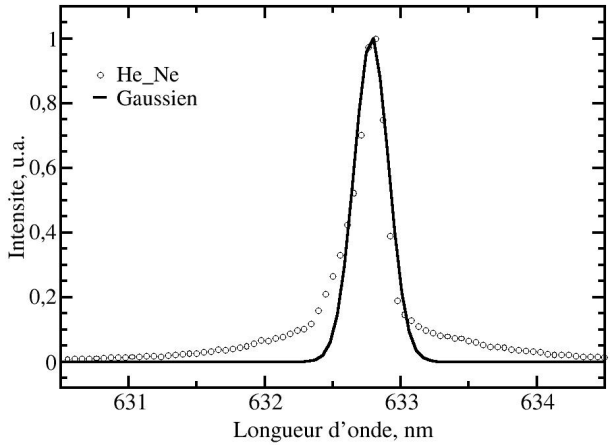


Figure 2-2 : Comparaison entre la fonction d'appareil expérimentale et le meilleur ajustement gaussien.

La fonction d'appareil est aussi fortement liée au type de caméras utilisé ce qui influence nettement la forme des spectres Raman obtenus comme le montre la Figure 2-3 où les spectres expérimentaux de N_2 acquis à froid avec une caméra CCD rétroéclairée (trait noir) et une ICCD (Intensified Couple Charge Device) (trait rouge) sont présentés. La Figure 2-3 montre ainsi qu'une raie observée avec une caméra ICCD présente des ailes non-négligeables mais aussi une largeur de raies plus grande par rapport à une caméra CCD. Il est donc préférable d'utiliser une caméra CCD dont la forme de la fonction d'appareil peut être décrite par une gaussienne pour pouvoir conserver plus d'informations sur les spectres Raman et garder une bonne qualité des mesures.

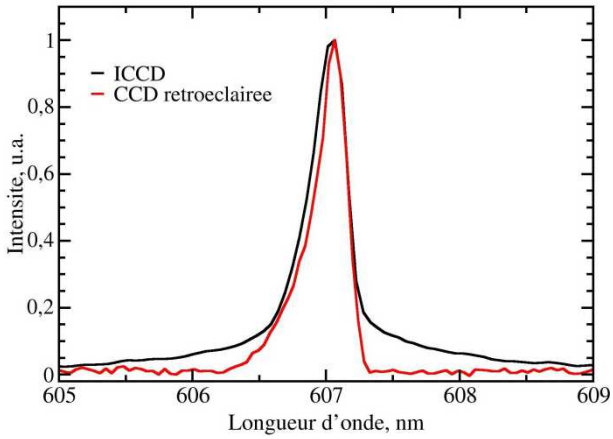


Figure 2-3: Influence de la nature de la caméra utilisée sur la fonction d'appareil. Les spectres de N_2 à froid générés avec un laser à 532 nm sont acquis avec un réseau 1200trait/mm avec une fente d'entrée réglée à 50 µm et une caméra ICCD (trait noir) et une CCD rétroéclairée (trait rouge).

Pour réussir à modéliser la fonction d'appareil de notre système de collection (caméra ICCD et fente d'entrée réglée à 50 µm) en tenant compte de l'aspect des ailes et de l'astigmatisme du spectrographe, on se sert d'abord de la fonction d'appareil extraite avec le laser $He-Ne$, en supposant qu'elle peut être modélisée par une fonction de Voigt asymétrique, modifiée et modélisée par une approximation de Whiting [57] :

$$A(\lambda)=\begin{cases}\left[1-\frac{\Delta\lambda_{l_g}}{\Delta\lambda_{v_g}}\right]\exp\left\{-4ln2\left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\Delta\lambda_{v_g}}\right)^2\right\}+\left(\frac{\Delta\lambda_{l_g}}{\Delta\lambda_{v_g}}\right)\frac{1}{1+10\omega i_g\left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\Delta\lambda_{v_g}}\right)^2}, & \lambda<\lambda_0\\ \left[1-\frac{\Delta\lambda_{l_d}}{\Delta\lambda_{v_d}}\right]\exp\left\{-4ln2\left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\Delta\lambda_{v_d}}\right)^2\right\}+\left(\frac{\Delta\lambda_{l_d}}{\Delta\lambda_{v_d}}\right)\frac{1}{1+10\omega i_d\left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\Delta\lambda_{v_d}}\right)^2}, & \lambda\geq\lambda_0\end{cases} \quad (2\text{-}11)$$

où λ_0 est la longueur d'onde centrale de la raie, $\Delta\lambda_{l_g}$, $\Delta\lambda_{v_g}$, ωi_g, $\Delta\lambda_{l_d}$, $\Delta\lambda_{v_d}$et ωi_d sont les paramètres de la fonction qu'il faudra donc déterminer, en inversant par minimisation aux moindres carrés (§ 2.3) la fonction d'appareil extraite expérimentalement. Les indices font références à lorentzien « l » et voigt « v » et les sous-indices, à gauche « g » et droite « d » de la longueur d'onde de la raie centrale.

La Figure 2-4 présente une comparaison entre le spectre d'He-Ne acquis comme fonction d'appareil et le meilleur ajustement de la fonction de Voigt asymétrique. On observe que les deux courbes sont en accord, confirmant ainsi que la fonction d'appareil du système de collection peut bien être approximée par une fonction de Voigt asymétrique. Pour rappel, cette fonction Voigt asymétrique est spécifique à notre système de collection (lentilles de collection, caméra ICCD, spectrographe et taille de la fente d'entrée).

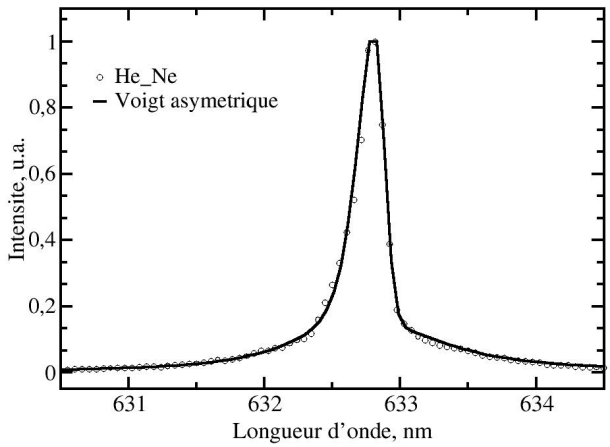


Figure 2-4 : Comparaison de spectres de lumière monochromatique d'He-Ne acquis au point A (voir Figure 2-5) avec la fonction de Voigt asymétrique dont les paramètres sont obtenus par inversion.

Le procédé d'extraction de la fonction d'appareil avec le laser $He - Ne$ fournit donc une bonne estimation de la fonction d'appareil pour des mesures en un point. Cependant, il peut s'avérer limite pour un dispositif de mesure 1D où chaque point de mesure situé le long du faisceau laser d'excitation est soumis à des aberrations géométriques différentes conduisant à des fonctions d'appareils différentes (Figure 2-5).

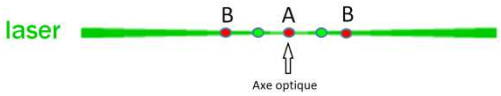


Figure 2-5: Illustration des points de mesures. A se situe à l'axe optique de collection et correspond à la position la plus nette sur la caméra, B est situé sur le bord et est moins nette par rapport au point A.

La Figure 2-6 et la Figure 2-7 montrent des exemples de spectres expérimentaux Raman de N_2 à froid acquis au centre A et sur un point de mesure situé sur la périphérie B (Figure 2-5) du plan focal de notre système de collection comparés aux spectres calculés avec le spectre d'He-Ne correspondant pris comme fonction d'appareil.

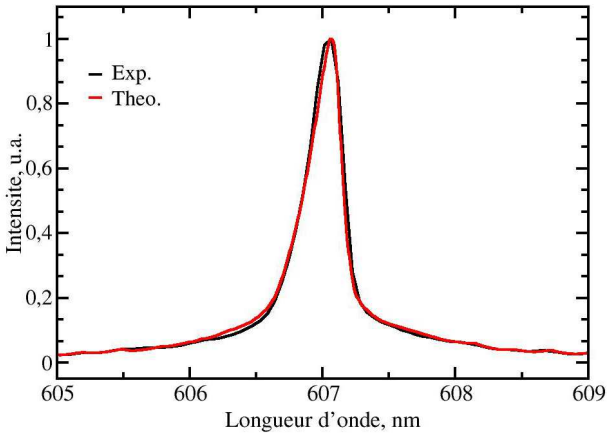


Figure 2-6 : Comparaison entre un spectre Raman de N_2 expérimental à froid généré avec un laser à 532 nm acquis en A (trait noir) et un spectre synthétique (trait rouge) calculé à 300 K à partir de la fonction d'appareil extraite en A avec le laser He-Ne.

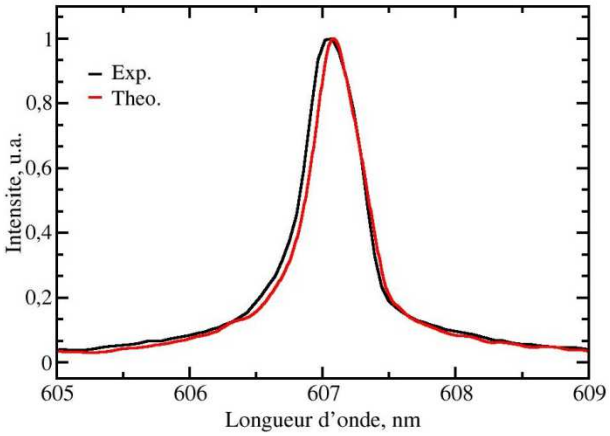


Figure 2-7 : Comparaison entre un spectre Raman de N_2 expérimental à froid généré avec un laser à 532 nm acquis en B (trait noir) et un spectre synthétique (trait rouge) calculé à 300 K à partir de la fonction d'appareil extraite en B avec le laser He-Ne.

Les résultats montrent que la modélisation est acceptable au centre (Figure 2-6) mais devient incorrecte au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ce dernier (Figure 2-7). Ceci est lié au fait que la technique d'acquisition de la fonction d'appareil n'est efficace qu'au point de mise au point du système de collection qui se trouve être le centre A. En effet, la réponse du système de collection est très sensible à la mise au point du système optique qui est utilisé. Dans un souci d'améliorer le rapport signal-sur-bruit du rayonnement Raman de nature faible, des optiques de collection de grande ouverture, donc de courte focale, ainsi

qu'un spectrographe-imageur de courte focale conduisant à un plan focal de dimension restreinte par rapport à la taille du capteur sont souvent utilisés. Ainsi, il est difficile de déterminer avec précision la fonction d'appareil le long du faisceau laser. En effet, il faudrait plutôt faire passer le faisceau laser $He - Ne$ exactement au même endroit que le faisceau laser d'excitation et récupérer le signal diffusé à travers le système optique de collection. Ceci est très difficile à réaliser expérimentalement. La solution qui vient à l'esprit est d'utiliser le vrai faisceau laser d'excitation. Cela équivaut à utiliser la diffusion Rayleigh pour générer la fonction d'appareil. Le problème reste que la diffusion Rayleigh est trop intense pour être collectée avec le même dispositif et les mêmes réglages que la diffusion Raman.

Pour réussir à obtenir la fonction d'appareil en tout point du volume de mesure et ainsi contourner les difficultés liées à son extraction, nous allons raffiner cette fonction de Voigt asymétrique par ajustement in-situ des spectres, cette fois, de N_2 à froid par la méthode de minimisation aux moindres carrées. Des comparaisons de spectres expérimentaux de N_2 à froid acquis pour les ponts A et B avec les meilleurs ajustements, obtenus avec la fonction d'appareil de Voigt asymétrique, sont présentés aux Figure 2-8 et Figure 2-9. Les résultats montrent clairement un gain en qualité d'ajustement surtout au niveau de la périphérie et atteste de la validité de la démarche adoptée pour obtenir la fonction d'appareil pour chaque point du volume mesure.

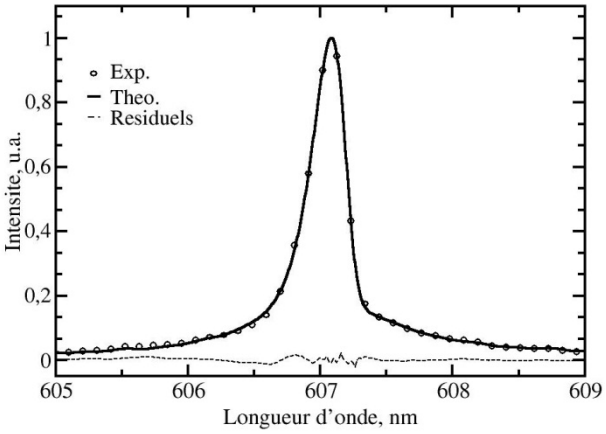


Figure 2-8 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 à froid généré avec un laser à 532 nm acquis au point A avec le spectre synthétique à 300K obtenu avec la fonction de Voigt asymétrique extraite par inversion.

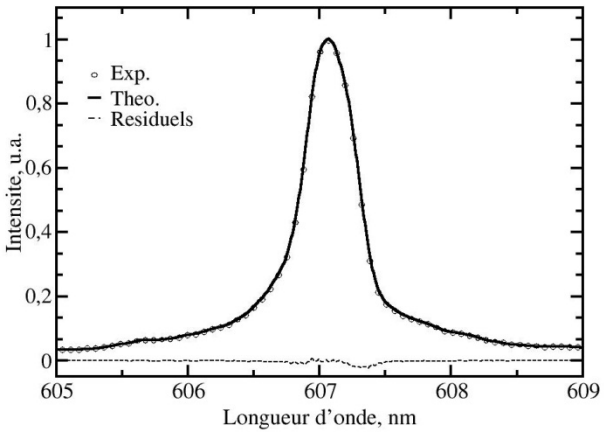


Figure 2-9 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 à froid généré avec un laser à 532 nm acquis au point B avec le spectre synthétique à 300K obtenu avec la fonction de Voigt asymétrique extraite par inversion.

Des fonctions d'appareil de Voigt asymétriques obtenues in-situ aux points A et B sont comparées aux spectres d'He-Ne correspondants aux Figure 2-10 et Figure 2-11. On observe comme attendu, que la fonction d'appareil est proche du spectre He-Ne au centre (A), mais est nettement plus large sur la périphérie du plan focal (9 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur au point A et 11 cm^{-1} au point B). La largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil est donc

supérieure ou égale à $9\,cm^{-1}$, ainsi l'hypothèse négligeant l'élargissement collisionnel ($0.1\ cm^{-1}$ à 300 K et $0.03\ cm^{-1}$ à 2000 K) et de Doppler ($0.03cm^{-1}$ à 2000 K) [9] est validée.

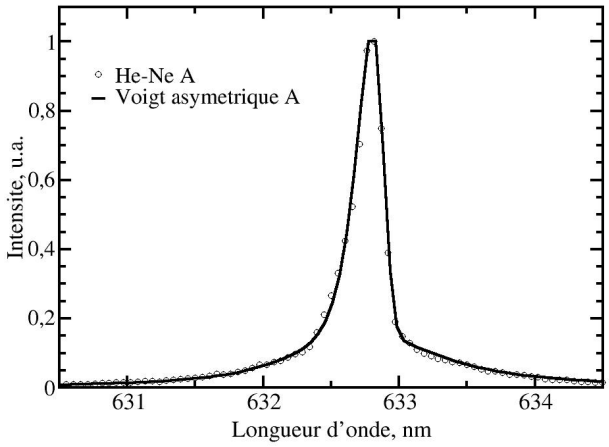


Figure 2-10: Fonction d'appareil de Voigt asymétrique extraite en minimisant le spectre Raman de N_2 à froid au point A (trait continu), comparée au spectre d'He-Ne acquis expérimentalement (cercle).

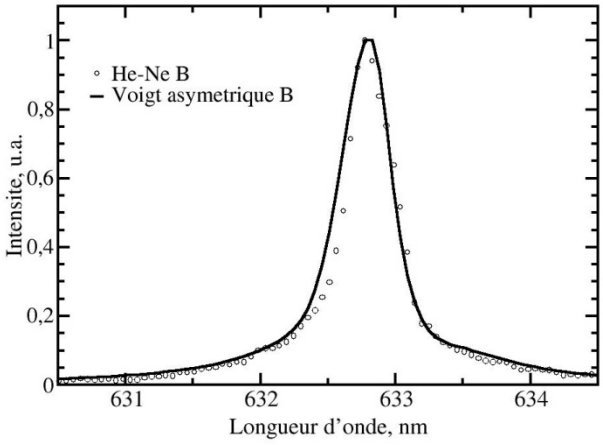


Figure 2-11: Fonction d'appareil de Voigt asymétrique extraite en minimisant le spectre Raman de N_2 à froid au point B (trait continu), comparée au spectre d'He-Ne acquis expérimentalement (cercle).

Pour quantifier le gain en précision de la procédure d'extraction in-situ de la fonction d'appareil, nous avons comparé les écarts relatifs aux mesures de températures effectuées sur 5 positions radiales à 100 µs durant une post-décharge d'air (§ 4.3) en utilisant la fonction d'appareil du point situé sur l'axe optique (r=0 mm) comme étant celle des autres positions radiales (Tableau 2-1). On observe ainsi que le gain en précision apporté par la procédure d'extraction in-situ de la fonction d'appareil augmente avec les rayons pour atteindre jusqu'à 85 % sur les rayons extrêmes. Ce résultat était attendu vue la différence de largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil entre les points situés sur l'axe et les périphériques (Figure 2-8 et Figure 2-9).

Tableau 2-1 : Gain en précision apporté par la procédure d'extraction in-situ de la fonction d'appareil.

Rayon (mm)	r=0	r=0.36	r=0.73	r=1.1	r=1.4
Ecart relatif	-	8 %	17 %	44 %	85 %

Nous avons proposé une méthode pour obtenir la fonction d'appareil du système de collection à partir du spectre Raman de N_2 à froid acquis in-situ. Cette procédure d'obtention de la fonction d'appareil permet de contourner les difficultés liées à l'acquisition de la fonction d'appareil sur les points périphériques du plan focal du système de collection et fournit une bonne estimation de la fonction d'appareil. Les spectres ainsi obtenus sont en accord avec l'expérience. Cependant, au niveau du protocole expérimental, il faut à chaque série d'expériences acquérir de manière systématique un spectre de N_2 à froid pour l'extraction de la fonction d'appareil. On pourra se servir aussi de ces spectres de références pour le calibrage de la chaîne de mesure pour les mesures de concentration d'espèces. Avec

la fonction d'appareil, nous pouvons ainsi calculer des spectres synthétiques dont la comparaison avec les spectres expérimentaux par minimisation par la méthode des moindres carrées fournira les températures recherchées.

Nous verrons par la suite que ce protocole de détermination de la fonction d'appareil participe à la précision de la mesure de température rotationnelle à partir de spectres de résolution spectrale modérée.

2.3 Minimisation par la méthode des moindres carrées

Nous aborderons ici le problème de minimisation pour la compréhension du problème sans trop entrer dans les détails. Pour minimiser les spectres expérimentaux et extraire les valeurs de températures, nous avons utilisé l'algorithme de Marquart-Levenberg [55]. L'algorithme de Levenberg-Marquardt permet d'obtenir une solution numérique au problème de minimisation d'une fonction généralement non-linéaire et dépendant de plusieurs paramètres. En effet, il permet à partir d'un certain nombre, n, de données expérimentales $(x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_n)$, de trouver les p paramètres $(a_1, a_2, \dots, a_p)$ de la fonction mathématique $f(x_i|a_j)$, de sorte que la somme des carrées des déviations pondérées (χ^2) soit minimale :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{y_i - f(x_i|a_j)}{\delta_i} \right)^2 \qquad (2\text{-}12)$$

les δ_i représentent les écarts à la moyenne des données expérimentales.

Dans notre cas, les données expérimentales $(x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_n)$, correspondent au spectre expérimental et la fonction $f(x_i|a_j)$ au spectre synthétique dont les x_i sont les longueurs d'onde et les a_j sont les températures. Concrètement, on cherche les 3 valeurs de températures, pour la description des milieux fortement hors-équilibres (Chapitre 1), qui minimisent la somme des écarts entre le spectre expérimental $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, I_{exp_1}, I_{exp_2}, \dots, I_{exp_n})$ et le spectre synthétique $f(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n | T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}})$.
Pour ce faire, l'algorithme procède par itération. On part d'abord d'une solution initiale a_{j0} que l'on suppose proche de la solution recherchée. A chaque itération, on remplace les paramètres a_j par $a_j + q_j$ jusqu'à obtenir une solution optimisée des paramètres a_{jmin}. Cette solution va donner un ${\chi^2}_{min}$ tel que, quels que soient les paramètres a_j, le χ^2 correspondant est toujours supérieur ou égal à ${\chi^2}_{min}$. L'intérêt de l'algorithme de Levenberg-Marquart résulte dans sa rapidité à converger vers la solution optimale en évitant les minimums locaux qui peuvent conduire à de fausses solutions. Pour ce faire, il se base sur

le calcul de la dérivée de χ^2 par rapport aux paramètres a_j. En effet, puisque les solutions a_{jmin} optimales sont telles que χ^2 est minimal, la dérivée de χ^2 par rapport aux paramètres a_j est au point a_{jmin} est nulle:

$$\left.\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j}\right)_{a_{jmin}} = 0 \qquad (2\text{-}13)$$

Ainsi, en calculant pour chaque itération et pour chaque paramètre recherché la dérivée $\left.\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j}\right)$, il est possible de savoir s'il faut ajouter ou retrancher sur les paramètres pour converger vers la solution recherchée.

Deux exemples de la sensibilité de χ^2 par rapport aux variations de températures pour deux spectres théoriques de diffusion Raman de N_2 susceptibles d'être rencontrés dans les milieux réactifs sont présentés aux Figure 2-12 et Figure 2-13. Ces dernières sont obtenues en comparant des spectres théoriques calculés à $T = 938\ K, T_{v_{01}} = 4159$ K et $T_{v_{1v}} = 6941\ K$ (Figure 2-12) et $T = T_{v_{01}} = T_{v_{1v}} = 2100\ K$ (Figure 2-13) avec des spectres théoriques en variant les valeurs de $T, T_{v_{01}}$ et $T_{v_{1v}}$. Le spectre théorique calculé à $T = 938\ K, T_{v_{01}} = 4159$ K et $T_{v_{1v}} = 6941\ K$ est choisi pour référence pour ses forts niveaux d'excitation vibrationnelle représentative de celle des spectres expérimentaux rencontrés dans un plasma hors-équilibre comme pour la Figure 1-2. Le spectre théorique à $T = T_{v_{01}} = T_{v_{1v}} = 2100\ K$ correspond à un spectre que l'on peut rencontrer dans les gaz brûlés d'une flamme (Figure 1-1).

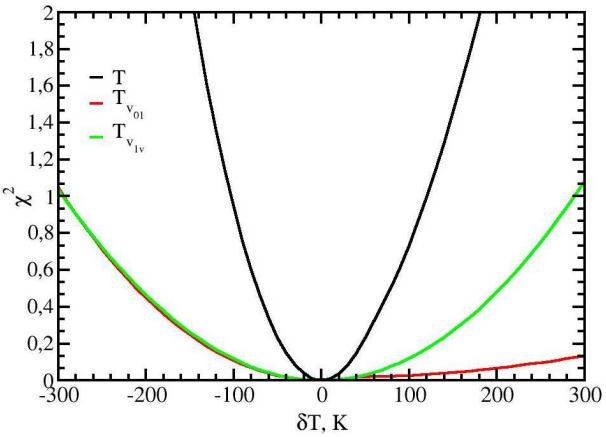


Figure 2-12 : Sensibilité de χ^2 par rapport aux variations de T, $T_{v_{01}}$ et $T_{v_{1v}}$ calculée pour un spectre théorique à des valeurs de $T = 938\ K, T_{v_{01}} = 4159\ K$ et $T_{v_{1v}} = 6941\ K$.

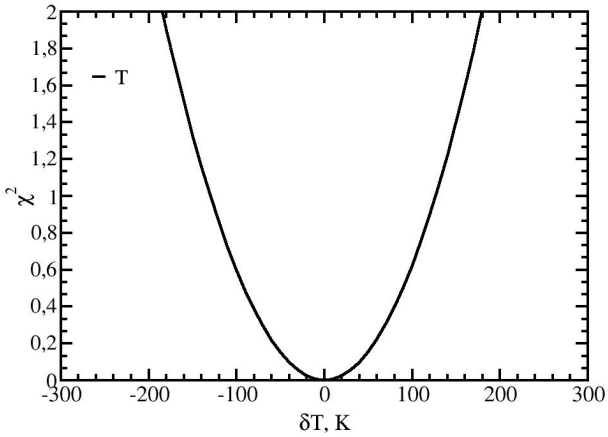


Figure 2-13 : Sensibilité de χ^2 par rapport aux variations de T calculée pour un spectre théorique à T=2100 K.

On observe que χ^2 augmente quand on s'éloigne des paramètres recherchés. En milieu fortement hors-équilibre (Figure 2-12), χ^2 est plus sensible aux variations de T qu'aux

variations de $T_{v_{01}}$ et $T_{v_{1v}}$. Ceci montre que les incertitudes sur les valeurs T seront, en absolu, plus faibles que celles susceptibles d'être effectuées sur les autres paramètres dans cette gamme de températures où des niveaux vibrationnels élevés sont peuplés. Cependant, la précision relative sur les mesures de températures de vibration reste tout à fait correcte. Ce résultat est intéressant puisqu'il montre qu'il est possible d'obtenir une mesure sensible à la fois de T, de $T_{v_{01}}$ et de $T_{v_{1v}}$ à partir de spectres ro-vibrationnels de résolution spectrale modérée. En combustion (Figure 2-13), la sensibilité de χ^2 aux variations de T est à peine moins forte que celle correspondant en milieu hors-équilibre. Elle est nettement plus forte par rapport à celle sur $T_{v_{01}}$ et $T_{v_{1v}}$ montrant ainsi que la précision absolue sur la mesure de T en combustion est meilleure par rapport à celle sur les températures de vibration pour un milieu hors-équilibre. Lors de la comparaison entre spectres théoriques ${\chi^2}_{min} = 0$, par contre, quand on compare un spectre expérimental à un spectre théorique minimisé, ${\chi^2}_{min}$ va être différent de zéro du fait des incertitudes expérimentales. Ces incertitudes sont de sources multiples et peuvent être de nature expérimentale (bruits de capteurs, instruments de mesures, modélisation arithmétique de la fonction d'appareil…) ou alors provenir des erreurs sur les constantes spectroscopiques utilisées pour modéliser les spectres théoriques. Toutes ces incertitudes vont forcément affecter les mesures (de températures) et leur quantification s'avère donc nécessaire pour pouvoir estimer la précision des mesures.

2.4 Incertitudes de mesures

Les incertitudes de mesures sont des données essentielles pour se prononcer sur la fiabilité d'une technique de métrologie. Il s'agit dans ce paragraphe de proposer une méthode d'évaluation des incertitudes sur la température obtenue à partir de mesures moyennes. Dans notre cas de spectroscopie par diffusion Raman spontanée ro-vibrationnelle à résolution modérée, les incertitudes sur les mesures de températures vont dépendre bien entendu de la qualité de la modélisation théorique des spectres incluant les données spectroscopiques et la détermination de la fonction d'appareil, et aussi des valeurs de températures, en particulier le nombre de niveaux vibrationnels excités. Dans cette étude, deux méthodes ont été utilisées pour évaluer les incertitudes de mesures : la méthode Bootsrap [55] et la méthode des RMSE (Root Mean Square Errors) [62]. Leurs évaluations respectives seront commentées et discutées.

2.4.1 La méthode Bootsrap

La méthode Bootsrap [55] est une technique statistique d'évaluation des incertitudes de mesures à partir d'un seul échantillon de mesure. Elle est donc adaptée à notre situation, où il s'agit d'évaluer l'incertitude de mesure de température obtenue à partir d'un seul spectre moyen de diffusion Raman spontanée et de sa comparaison à un spectre théorique obtenu

par minimisation des moindres carrées (§ 2.3). L'idée est de considérer l'échantillon des écarts entre le spectre expérimental et le spectre théorique pour générer de nouveaux spectres « expérimentaux » ayant la même erreur statistique vis-à-vis du spectre théorique, et d'en extraire une distribution de température à partir de ces nouveaux spectres « expérimentaux ».

Pour la clarté du propos, la démarche sera présentée sur l'exemple de la Figure 2-14 qui présente un exemple de spectre expérimental comparé au meilleur ajustement obtenu par la méthode de minimisation des moindres carrées ainsi que les écarts entre ces deux spectres.

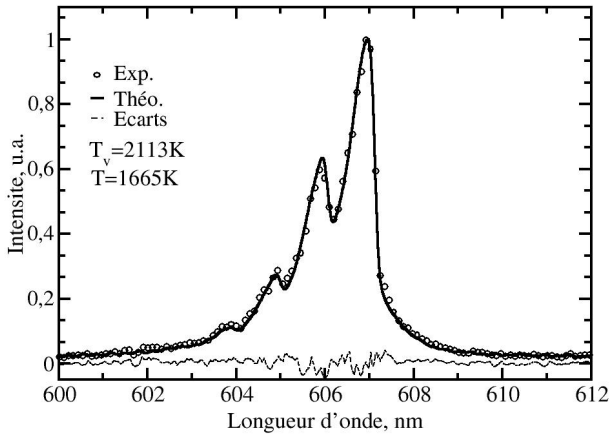


Figure 2-14 : Exemple illustrant une comparaison entre un spectre expérimental en cercle et un spectre synthétique calculé avec les températures $T_v = 2113K$, et $T = 1665K$ (trait plein) avec les écarts (trait pointillé).

Les écarts observés entre le spectre expérimental et le spectre théorique traduisent les incertitudes sur la mesure des valeurs de températures. La distribution des écarts est donc relevée. Il s'agit à partir de cette distribution d'écarts de générer un nouveau spectre « expérimental » par un tirage aléatoire des valeurs à ajouter au spectre de meilleur ajustement.

Une fois la distribution des écarts obtenue, on génère aléatoirement des valeurs d'écarts qui vont être rajoutées au spectre synthétique de meilleur ajustement et créer ainsi un nouveau spectre « expérimental », dit « virtuel ». La minimisation de ce nouveau spectre « expérimental » donne de nouvelles valeurs de températures. On réitère ce procédé autant de fois que nécessaire pour établir une base de données de températures suffisante pour obtenir une fonction de densité de probabilité (pdf) (Figure 2-15 et Figure 2-16), et l'incertitude est déterminée en prenant un intervalle de confiance à 5-95 %.

Ainsi pour le spectre présenté Figure 2-14, on obtient un intervalle de confiance allant de 1530 K à 1710 K pour la température mesurée T=1665 K et de 2055 K à 2165 K pour T_v=2113 K. Notons qu'il existe un léger décalage entre la température mesurée (1665 K) et la

valeur modale (1625 K) de la pdf de T obtenue par Bootsrap. Ce décalage peut s'expliquer par le fait que la pdf des écarts n'est pas centrée autour de zéro comme le montre la Figure 2-17.

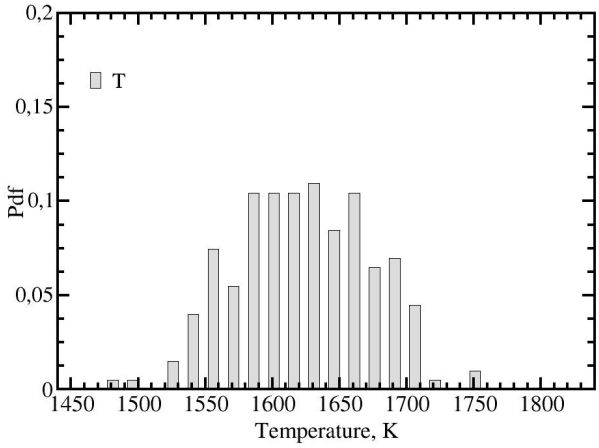


Figure 2-15 : Distribution de T déduite à partir 200 spectres « virtuels » par Bootsrap.

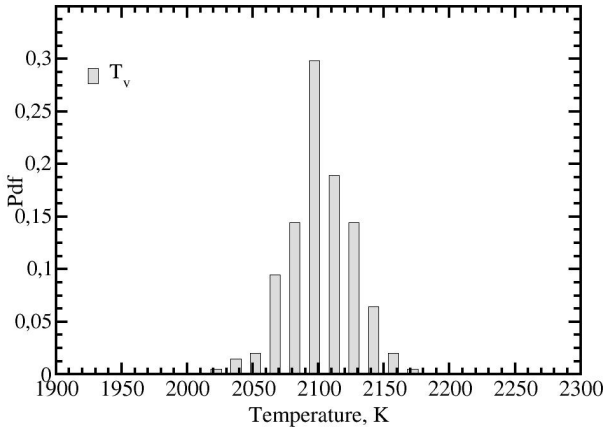


Figure 2-16 : Distribution de T_v déduite à partir de 200 spectres « virtuels » par Bootsrap.

En effet, pour effectuer un tirage aléatoire des valeurs d'écarts à ajouter au spectre de meilleur ajustement, nous avons supposé que la distribution des écarts pouvait être modélisée par une loi normale (Figure 2-17). La fonction $gasdev$ [55] est ainsi utilisée pour générer aléatoirement des valeurs d'écarts à partir de l'approximation gaussienne de la pdf des écarts. Comme nous le voyons sur la Figure 2-17, l'hypothèse de l'approximation gaussienne semble correcte dans cette situation. Mais, la pdf des écarts est centrée autour d'une valeur positive (0.004) conduisant à un décalage positif systématique des écarts qui se manifeste, de manière inattendue, par une sous-estimation de la valeur modale de la pdf de T (Figure 2-15). La pdf des écarts peut aussi, dans certaines situations, dévier légèrement d'une gaussienne, ce qui conduit alors à une surestimation des écarts qui vont, à terme, conduire à une surestimation ou sous-estimation des incertitudes sur les mesures de températures. Il faudra donc en perspective, affiner l'ajustement de la distribution des écarts pour obtenir une fonction de distribution adaptée à chaque situation et qui soit facile à utiliser pour la génération des écarts de manière aléatoire.

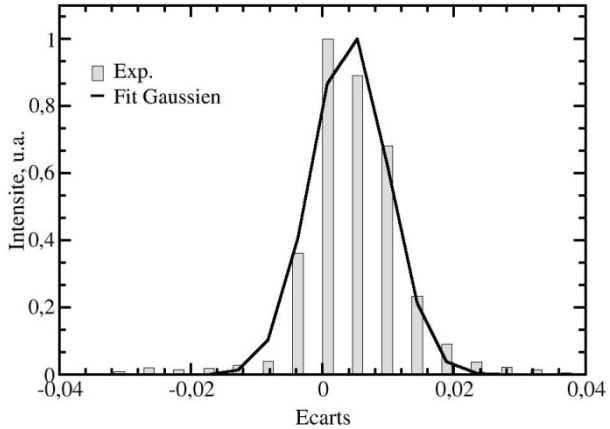


Figure 2-17 : Comparaison entre la distribution des écarts entre le spectre expérimental et le meilleur ajustement avec un ajustement gaussien.

Nous avons regardé l'encadrement du spectre expérimental par les spectres calculés en prenant les valeurs extrêmes de l'intervalle de confiance de T (Figure 2-18) et de T_v (Figure 2-19). Les résultats montrent que les spectres théoriques « extrêmes » encadrent la plupart du temps les spectres expérimentaux et peuvent être clairement discernés les uns des autres. La méthode Bootsrap permet donc une détermination objective de l'incertitude expérimentale. Cette méthode est adaptée aux cas où il n'y a pas une erreur systématique de modélisation (présence de grandes valeurs d'écarts entre spectre expérimental et meilleur ajustement) dans une région particulière du spectre, conduisant à une répartition non-homogène des écarts.

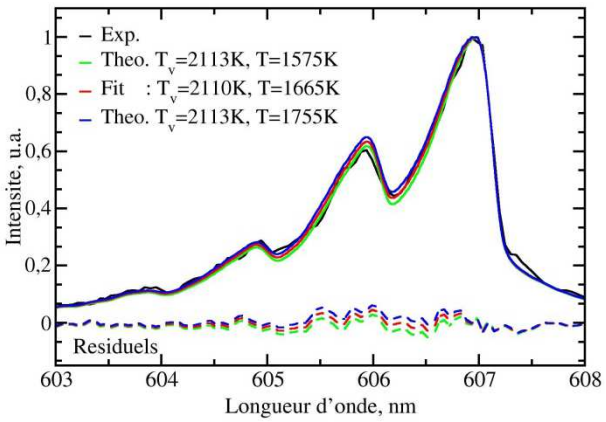


Figure 2-18 : Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques calculés à des valeurs de T extrêmes de l'intervalle de confiance obtenu par Bootsrap. Les traits pointillés représentent les résiduels correspondants entre l'expérience et la théorie calculée avec les températures extrêmes.

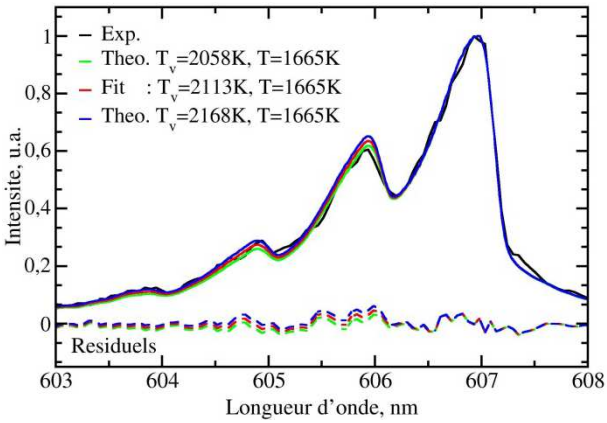


Figure 2-19 : Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques calculés à des valeurs de T_v extrêmes de l'intervalle de confiance obtenu par Bootsrap. Les traits pointillés représentent les résiduels correspondants entre l'expérience et la théorie calculée avec les températures extrêmes.

La méthode peut aussi être source d'interrogations surtout au niveau de la représentativité des écarts qui seront utilisés. En effet, pour les spectres « expérimentaux »

virtuels, on affecte de façon aléatoire le bruit, or les écarts peuvent être les plus importants dans les zones spectrales où les intensités sont les plus fortes comme le montre la Figure 2-20 représentant les écarts notés entre le spectre expérimental et le spectre théorique de meilleur ajustement en fonction de l'intensité normalisée. Pour rappel, l'analyse portant sur des spectres moyens, le bruit a disparu dans l'opération du calcul de la moyenne et les écarts proviennent d'accumulation d'erreurs de différente nature ; détermination de la fonction d'appareil, incertitudes des données de spectroscopie moléculaire ...

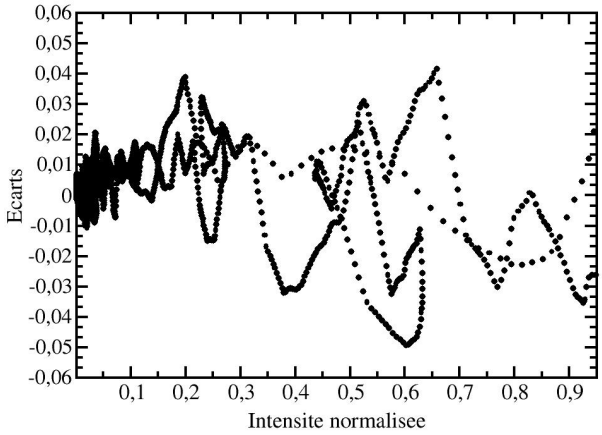


Figure 2-20 : Ecarts entre spectre expérimental et spectre synthétique en fonction de l'intensité.

En plus de montrer que les écarts les plus importants ont lieu dans les zones de fortes intensités, la Figure 2-20 montre aussi que les valeurs d'écarts les plus représentatives, en termes de population, sont concentrées dans la zone d'intensité inférieure à 10 %. Ce résultat, montre que les incertitudes sur les mesures de température seront très faibles si on prend l'ensemble des points du spectre puisque la fonction de densité de probabilité serait alors très concentrée autour des écarts faibles. Ainsi, pour éviter un fort poids statistique des écarts nuls dans les pdfs d'écarts entre spectre expérimental et simulé provenant principalement des bords des spectres où aucun signal n'est collecté, seules les zones spectrales où l'intensité du spectre expérimental normalisée est supérieure à 1 % de la valeur maximale sont conservées. Ainsi, seules les zones spectrales contenant une information sont conservées.

Notons que pour un spectre expérimental instantané, une analyse statique des mesures obtenues pour chaque mesure réelle serait plus adaptée pour estimer les incertitudes sur les mesures de températures. L'intérêt de la méthode Bootsrap est ici, de déterminer l'incertitude de la mesure de températures à partir d'un seul spectre moyen. Cependant, l'un des inconvénients de la méthode Bootsrap constitue incontestablement son coût élevé en temps de calcul.

2.4.2 La méthode des RMSE (Root Mean Square Errors)

La méthode des RMSE [62] se base sur la racine carrée de la moyenne des écarts entre spectre expérimental et spectre théorique pour évaluer les incertitudes de mesures. La RMSE s'exprime :

$$RMSE = \frac{1}{n}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(y_i - f(x_i|a_j)\right)^2} \tag{2-14}$$

où n est la taille de l'échantillon expérimental (nombre de points du spectre), y_i et $f(x_i|a_j)$ sont les spectres expérimental et théorique. La forme du spectre théorique dépend seulement des paramètres a_j représentatifs des températures de vibration et de rotation.

La valeur de la $RMSE_{fit}$ qui représente un « écart-type » entre le spectre expérimental et le spectre théorique de meilleur ajustement s'écrit :

$$RMSE_{fit} = \frac{1}{n}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(y_i - f(x_i|a_{jmin})\right)^2} \tag{2-15}$$

où les a_{jmin} représentent les paramètres du spectre meilleur ajustement. $RMSE_{fit}$ traduit les incertitudes expérimentales et permet de déterminer les intervalles de confiance sur les mesures.

La Figure 2-21 présente la sensibilité de la RMSE par rapport aux variations des températures T_v et T obtenue en comparant un spectre de référence ($T = 1665\,K$, $T = 2113\,K$) avec des spectres théoriques de différentes températures. L'incertitude sur les températures est déterminée en calculant la RMSE entre le spectre théorique de référence et des spectres théoriques de différentes températures, et en considérant comme corrects tous les spectres tels que $RMSE \leq RMSE_{fit}$. Les intervalles de confiance pour T_v et T sont fixés aux valeurs où $RMSE = RMSE_{fit} = 2.98 \times 10^{-4}$, matérialisés par la zone « bleue » sur la Figure 2-21 et délimités par les flèches. Ainsi, l'incertitude sur T_v est $\pm 125\,K$ et celle sur T est $\pm 155\,K$. Rappelons que les incertitudes sur T_v et sur T calculées à partir des températures « extrêmes » obtenues avec la méthode Bootsrap sont de $\pm 55\,K$ et $\pm 85\,K$ respectivement. Ainsi, les résultats donnés par les deux méthodes sont très différents avec des incertitudes relatives fournis par la méthode des RMSE de l'ordre de 6 % sur T_v contre 3 %, et 9 % sur T contre 5 %. En effet, l'incertitude relative sur la mesure de T et de T_v est multipliée par 2 par rapport à celle donnée par la méthode Bootsrap.

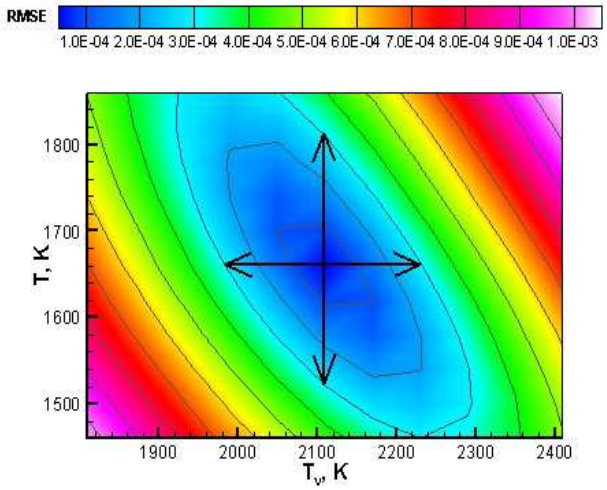


Figure 2-21 : Sensibilité de la RMSE par rapport aux variations de températures T_v et T.

La comparaison entre les spectres calculés dans les conditions limites de l'intervalle de confiance obtenu par la méthode des RMSE pour la température T (Figure 2-22) et T_v (Figure 2-23) montre que la méthode conduit à des écarts entre les spectres plus importants que la méthode Bootsrap. Ces deux méthodes se distinguent par le choix des grandeurs utilisées pour évaluer les incertitudes. Si, la méthode Bootsrap utilise la pdf des écarts qui contient toute la statistique sur les erreurs entre les points du spectre expérimental et théorique, la méthode des RMSE, elle, se base uniquement sur la racine carrée de la moyenne des écarts de tous les points de ces spectres. De ce fait, la méthode des RMSE ne fait pas la différence entre un écart positif ou négatif qu'il peut y avoir entre les points du spectre expérimental et théorique, et ce critère dépend de la convexité du puits de la courbe de sensibilité (Figure 2-21), fonction des paramètres expérimentaux comme la résolution spectrale. En plus de compter positivement toutes les erreurs, la RMSE calculée ne tient pas en compte des insensibilités par rapport à la température sur certaines zones du spectre conduisant à un transfert d'erreurs vers les zones sensibles du spectre.

Tout comme la méthode Bootsrap, le calcul de la RMSE s'effectue donc dans des zones de spectres où il existe de l'information pour minimiser l'ampleur des petits écarts en zone de spectres où il n'y a pas d'informations (seules les zones spectrales où l'intensité du spectre expérimental normalisée est supérieure à 1 % de la valeur maximale sont conservées). La méthode des RMSE n'est pas adaptée pour des spectres à basse température où une seule bande est présente (peu de points disponibles pour estimer la racine carrée de la moyenne des écarts et insensibilité des spectres Raman à basse température pour une résolution spectrale modérée). Toutefois, elle peut être adaptée pour des spectres Raman à haute température (plusieurs niveaux peuplés) sachant que les incertitudes seront surestimées par rapport à la méthode Bootsrap.

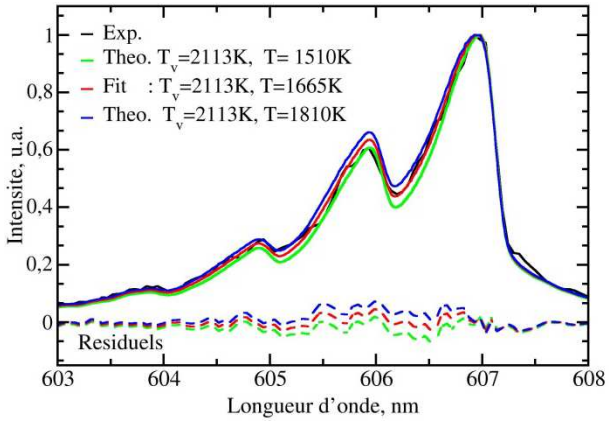


Figure 2-22 : Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques calculés à des valeurs de T extrêmes de l'intervalle de confiance obtenu par RMSE. Les traits pointillés représentent les résiduels correspondants entre l'expérience et la théorie calculée avec les températures extrêmes.

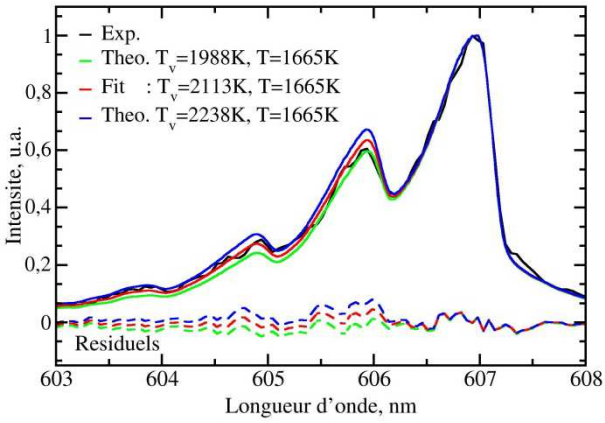


Figure 2-23 : Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques calculés à des valeurs de T_v extrêmes de l'intervalle de confiance obtenu par RMSE. Les traits pointillés représentent les résiduels correspondants entre l'expérience et la théorie calculée avec les températures extrêmes.

Nous avons utilisé deux méthodes pour évaluer les incertitudes sur les mesures de températures effectuées dans des milieux réactifs grâce à notre dispositif expérimental de diffusion Raman spontanée. Les résultats montrent que la méthode des RMSE produit des incertitudes surévaluées dans la mesure où le résiduel obtenu pour les valeurs de l'intervalle de confiance (Figure 2-22 et Figure 2-23) est encore supérieur au résiduel entre l'expérience et le meilleur ajustement. Le résiduel obtenu pour les valeurs de l'intervalle de confiance obtenu avec la méthode Bootsrap (Figure 2-18 et Figure 2-19) présente en tout cas des écarts proches de ceux obtenus entre le spectre expérimental et théorique. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons utiliser la méthode Bootsrap pour évaluer les incertitudes sur les mesures de température moyenne par diffusion Raman spontanée.

Chapitre 3 Dispositif Expérimental

L'intérêt de la caractérisation des milieux réactifs pour une meilleure maîtrise de l'efficacité énergétique n'est plus à démontrer. Du fait de leur caractère hostile, les milieux réactifs sont souvent étudiés avec des techniques non-intrusives comme les diagnostics optiques à travers l'analyse de la lumière induite par l'envoi d'un faisceau laser dans le milieu étudié. L'information reçue, comme tout signal expérimental, peut être polluée par des signaux parasites indésirables. Dans ce cadre, le signal de diffusion Raman spontané dans les milieux réactifs est susceptible d'être parasité par l'émission propre du milieu étudié et des signaux provenant de l'apparition d'effets non linéaires induits par le laser. La quantification des spectres de diffusion Raman spontanée nécessite donc de les acquérir avec un dispositif expérimental adapté permettant de limiter ces effets indésirables.

Le dispositif expérimental le plus simple utilisé pour l'application de la diffusion Raman pour les milieux réactifs est illustré en Figure 3-1. Il est généralement constitué d'un système d'excitation composé d'un laser, des optiques de focalisation et d'un système de collection à 90° constitué de lentilles de collection, d'un filtre Notch pour la réjection de toutes les diffusions élastiques, d'un spectrographe et d'un détecteur (caméra, photomultiplicateur). Puisque l'intensité du rayonnement Raman est linéairement proportionnelle à l'énergie totale de l'impulsion laser et à la densité de molécules, le signal reçu en milieu gazeux par diffusion Raman est faible du fait de la faiblesse de cette dernière. Conséquence, en milieu réactif où la température peut être très élevée, le signal Raman est encore beaucoup plus faible. Pour améliorer le rapport signal sur bruit de la diffusion Raman spontanée en milieu gazeux, il faut d'abord utiliser des systèmes de collection très sensibles (lentilles de collection et caméras) mais aussi et surtout des sources d'excitations très énergétiques.

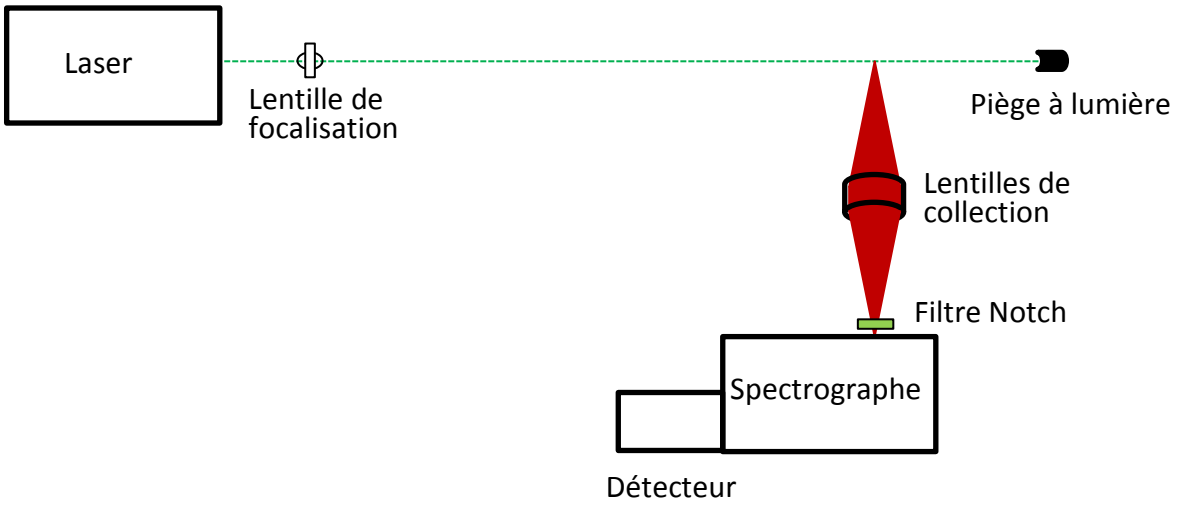


Figure 3-1 : Dispositif expérimental Raman usuel pour les milieux réactifs.

Si l'énergie du laser utilisé est un paramètre important pour augmenter la quantité du signal de diffusion Raman reçu, le choix de la longueur d'onde du laser l'est aussi puisqu'il permet de pouvoir discriminer en avance un certain nombre phénomènes qui peuvent être induits par l'introduction d'une onde électromagnétique dans un milieu optique. Il s'agit principalement, en milieu réactif, de la fluorescence induite par laser (LIF) qui peut, dans une certaine mesure, parasiter le signal Raman.

Les spécificités des milieux réactifs à savoir émissions spontanées ou temps caractéristiques des processus physiques impliqués, comme la turbulence, imposent l'utilisation de lasers à courte durée d'impulsion pour obtenir une résolution temporelle acceptable tout en limitant les lumières parasites. D'autres phénomènes non-linéaires comme la fluorescence et l'incandescence induite par laser (LII), l'effet Raman stimulé ou alors les claquages optiques peuvent aussi interférer avec le signal Raman [10, 63, 64].

Dans cette section, on s'intéressera aux sources d'excitation Raman ainsi que les systèmes de collection et d'acquisition des spectres de diffusion Raman utilisés au cours de cette thèse.

3.1 Système d'excitation

Puisque l'effet Raman est non résonant, il peut être induit par n'importe quelle source laser à la condition que la fréquence soit supérieure au décalage Raman des molécules à étudier. Dès lors, le choix du laser pour la diffusion Raman en milieux réactifs, devrait être axé sur l'intensité du rayonnement Raman induit. Mais, ce choix ne peut se faire sans une prise en compte des processus susceptibles de concurrencer l'effet Raman.

Lorsqu'une onde électromagnétique est envoyée dans un milieu, elle peut être absorbée, diffusée ou transmise. Puisque c'est la diffusion qui nous intéresse ici, le choix de la longueur d'onde d'excitation doit se faire de sorte à minimiser l'absorption qui conduit souvent à la LIF. Si on se base sur la dépendance en puissance quatrième de la section efficace de diffusion Raman avec le nombre d'onde du laser d'excitation (§ 1.3.1), il apparaît clairement que l'utilisation de lasers dans l'ultraviolet (UV) (grand nombre d'onde) est plus efficace pour obtenir un maximum de photons diffusés par effet Raman [63, 65]. Mais, l'existence de plusieurs sources d'interférences, principalement la fluorescence induite, dues à l'absorption du rayonnement dans l'UV par les molécules fait que ces types de lasers ne sont pas souvent utilisés pour l'application de la diffusion Raman en milieu réactif [15, 66]. Il s'agit notamment l'interférence du signal Raman avec la LIF de O_2 pour des mélanges gazeux contenant des traces de O_2 quand on utilise le laser KrF excimer à 248.4 nm [15], de la LIF de OH et des molécules d'hydrocarbures qui apparaissent pour le laser XeCl excimer à 308 nm [66].

Des études récentes [64] ont déjà démontré que sur les gammes de longueurs d'onde des lasers disponibles, les lasers visibles plus particulièrement à 532 nm sont les mieux adaptés pour l'application de la diffusion Raman en milieux réactifs, en particulier les flammes d'hydrocarbures. En effet, bien que la longueur d'onde visible ne soit pas la plus adaptée pour induire un signal Raman maximal, le laser à 532 nm constitue un bon compromis pour avoir une bonne section efficace en limitant les risques d'interférences provenant en particulier, de la LIF. Néanmoins, en combustion, des molécules de C_2 sont susceptibles d'absorber à la longueur d'onde de 532 nm [63, 64]. La Figure 3-2 présente des spectres de diffusion Raman et d'émissions de flammes de C_2H_4 acquis à différentes richesses avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm [64]. Cette figure montre clairement que l'absorption par les molécules de C_2, qui conduit à l'émission de la bande de Swan. Cette émission n'est significative qu'à partir d'une richesse du mélange combustible supérieure à 2.

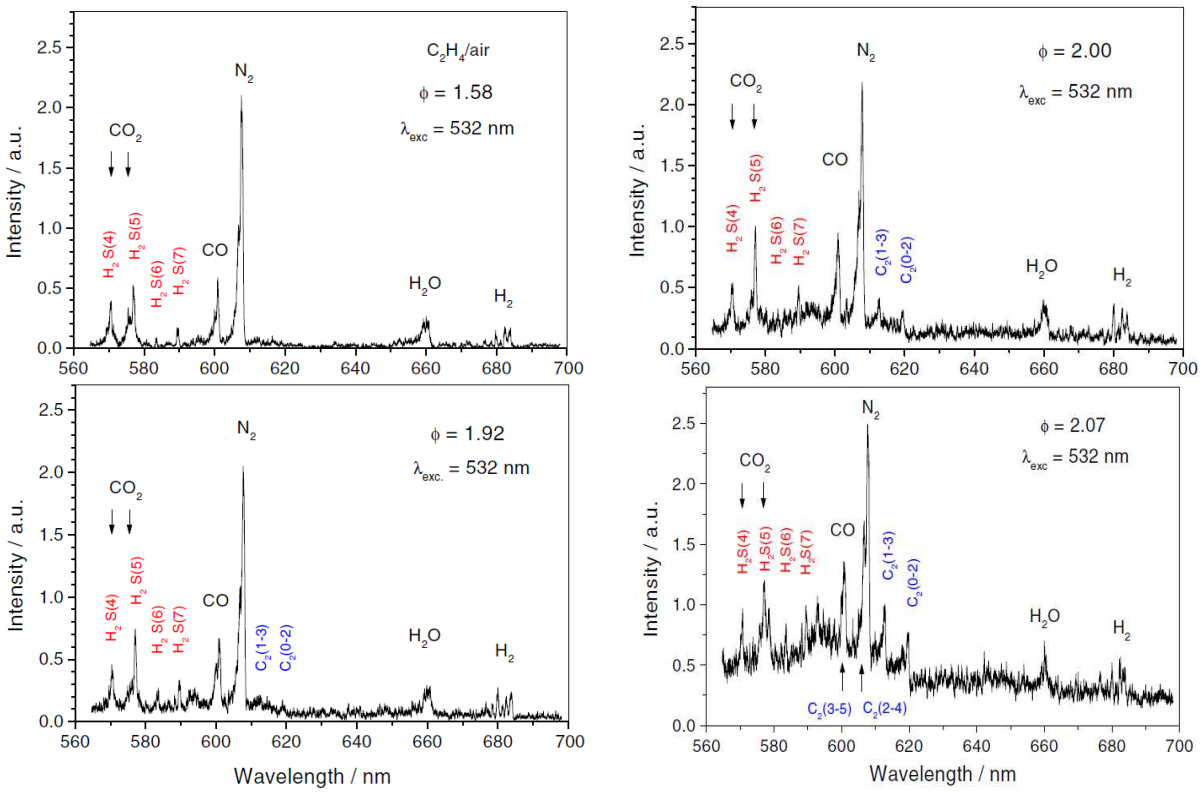


Figure 3-2 : Absorption par la bande de Swan de C_2 du rayonnement laser à 532 nm sur une flamme de C_2H_4/air en fonction de la richesse [64].

3.1.1 Lasers

D'après l'équation (1-22), l'intensité du rayonnement de diffusion Raman spontanée est proportionnelle à l'intensité du laser incident. L'amélioration du niveau des signaux de diffusion Raman spontanée en milieux gazeux, plus particulièrement en milieux réactifs, passe donc par l'utilisation de lasers très énergétiques. Cependant, l'application dans le milieu de hauts niveaux d'irradiance, peut induire des effets non-linéaires comme le claquage optique ou l'effet Raman stimulé. En effet, la focalisation, sur un petit volume de gaz, d'un faisceau laser très intense et de courte durée augmente la densité de puissance instantanée. Cette irradiance peut être telle, que l'effet Raman stimulé ait lieu, ou qu'une avalanche électronique se produise conduisant ainsi au claquage optique (Figure 3-3). Le seuil d'irradiance local pour l'apparition de claquages optiques dans l'air est estimé à 34 GW/cm^2 [67]. Un compromis est donc à trouver entre l'énergie du laser et la durée de l'impulsion pour rester au-dessous de ce seuil.

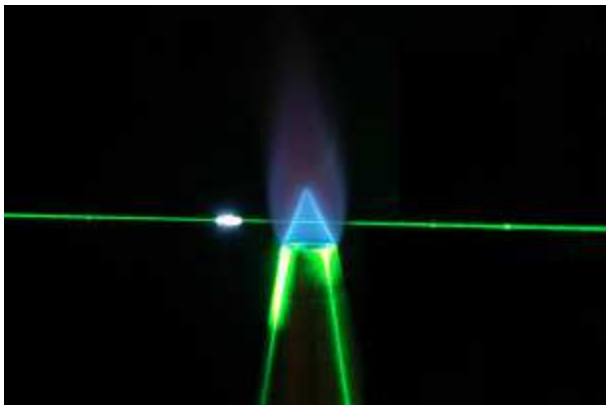


Figure 3-3 : Illustration du phénomène de claquage optique [10].

Pour obtenir une énergie laser suffisante pour générer de manière linéaire un maximum de photons par diffusion Raman sans perturber le milieu, il faut donc que la durée d'impulsion laser soit suffisamment longue. Cependant, elle ne doit pas dépasser le temps caractéristique des phénomènes physiques à étudier, condition nécessaire pour garder une bonne résolution temporelle de la mesure. En clair, la durée de l'impulsion devra être supérieure à une dizaine de nanosecondes mais ne doit pas dépasser 1 µs pour garder une résolution temporelle acceptable pour étudier, par exemple, un écoulement réactif turbulent.

Cependant, le développement des lasers de puissance à longue durée d'impulsion en particulier, de type Nd :YAG est soumis à des contraintes technologiques. C'est ainsi que plusieurs méthodes sont proposées s'agissant de partir d'un faisceau laser classique et puis d'allonger la durée d'impulsion de manière intra ou extra-cavité. L'allongement extra-cavité consiste à utiliser un dispositif étireur (stretcher en anglais) pour allonger la durée de l'impulsion [10, 11, 68-70]. Le dispositif étireur (Figure 3-4) est constitué d'un assemblage en boucle (L_i) de miroirs et de séparateurs de faisceaux permettant d'envoyer, à partir d'un faisceau laser de courte durée d'impulsion (~10 ns), des trains de faisceaux sur une durée plus longue (jusqu'à 80 ns).

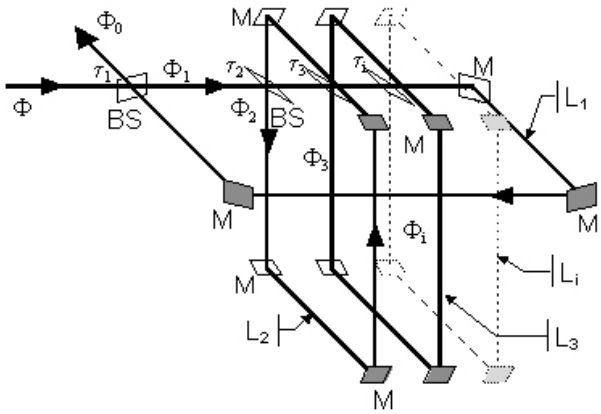


Figure 3-4 : Schéma de principe d'un dispositif étireur : M miroir, BS séparateur de faisceau, le trait épais décrit le trajet du faisceau, L_i correspond à la boucle i [10].

La durée de l'impulsion laser obtenue est une fonction du nombre de boucles et de la longueur du trajet suivi par le faisceau. Le dispositif d'allongement extra-cavité de la durée de l'impulsion a ainsi permis à Cléon et al.[10] de passer de 8 ns à 33 ns et à Kojima et al. [69] d'allonger un faisceau initiale de 8.4 ns à 75 ns de largeur à mi-hauteur. Mais, le dispositif d'allongement extra-cavité souffre souvent d'une instabilité mécanique, donc d'alignement, du fait du nombre élevé d'optiques qu'il comporte. L'asymétrie temporelle de l'impulsion et l'élargissement du faisceau sont aussi autant de points critiques qui ne permettent pas de garantir une bonne qualité du faisceau laser [10, 69]. Enfin, la durée de l'impulsion obtenue grâce au dispositif extra-cavité peut s'avérer insuffisante pour éviter l'apparition de claquages optiques [10] et ne permet donc pas, dans certains cas, d'envisager des mesures instantanées de diffusion Raman spontanée qui nécessite une énergie supérieure ou égale 1000 mJ [64]. C'est ainsi que l'allongement intra-cavité apparaît comme une alternative pour obtenir un laser de longue durée d'impulsion.

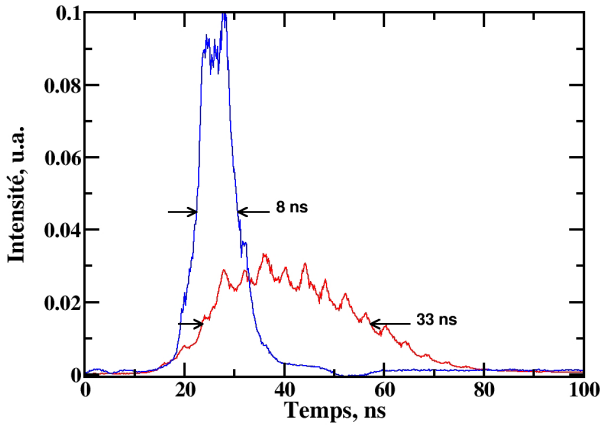


Figure 3-5 : Exemple de durées mesurées des impulsions lasers, originale (trait bleu) et étirée (trait rouge) [10].

3.1.1.1 Laser "Long pulse" Nd : YAG

Le laser « long pulse » Nd: YAG (Continuum) utilisé dans la première partie de la thèse est assez original (Figure 3-6). Il consiste à allonger en intra-cavité la durée de l'impulsion grâce à l'installation d'une cellule de White [71, 72] à l'intérieur même de la cavité oscillatrice du laser [10, 67]. La cellule de White (Figure 3-7) fonctionne comme une cellule multi-passage composée de 3 miroirs sphériques de rayons de courbures égaux. Cette technologie permet ainsi d'obtenir un trajet de près de 10 m et une durée de l'impulsion de 106 ns (Figure 3-8) [67] tout en gardant la même qualité de faisceau que celle d'un laser Nd :YAG standard . A la sortie de la cavité, le faisceau est amplifié grâce à un étage amplificateur. L'énergie du faisceau laser en sortie du laser peut atteindre jusqu'à 750 mJ à 532 nm. En plus d'une durée d'impulsion longue permettant ainsi d'éviter l'apparition, dans le volume de mesure, des phénomènes non-linéaires, l'intérêt de ce laser réside aussi dans la qualité du faisceau qui est quasi-identique à celle d'un Nd:YAG standard. Le profil du faisceau de diamètre 9 mm est proche d'un gaussien (M^2<2), sa divergence est de l'ordre 0.23 mrad et sa stabilité de pointé est ± 56 µrad. Cependant même avec tous ces atouts, ce laser ne permet pas d'atteindre, sous peine d'induire des claquages optiques, l'énergie minimale nécessaire (>1 J) pour faire des mesures Raman instantanées dans les milieux réactifs.

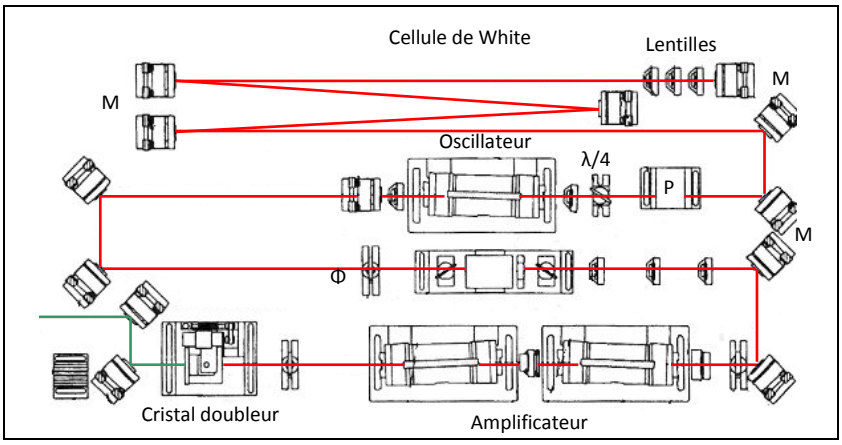


Figure 3-6 : Schéma du laser Nd : YAG long pulse. M : miroir, P : cellule de Pockels, Φ : diaphragme.

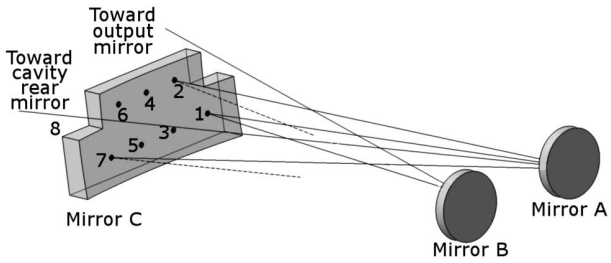


Figure 3-7: Schéma de principe de la cellule de White [67].

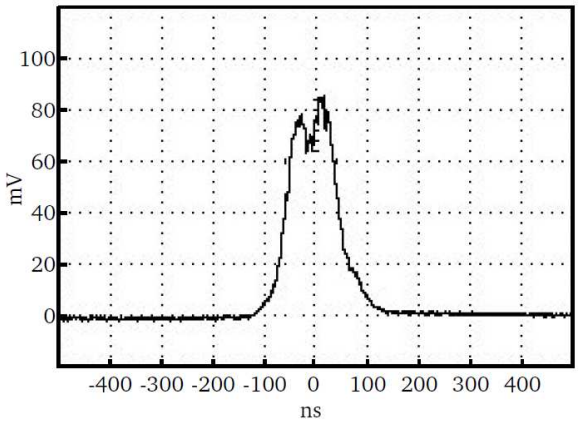


Figure 3-8 : Durée de l'impulsion laser obtenue grâce à l'étirement par la cellule de White [67]

3.1.1.2 Agilite

Pour obtenir l'énergie minimale nécessaire (>1000 mJ) pour accéder à des mesures instantanées en milieu réactif, l'augmentation de l'énergie du laser doit s'accompagner d'un allongement encore plus important de l'impulsion du « laser long pulse » précédemment décrit pour éviter la génération de phénomènes non-linéaires (claquage, diffusion Raman stimulée…). Ce contexte demande donc de disposer d'un laser de plus forte énergie (>1000 mJ) avec des impulsions de plus de 200 ns. Nous avons fait l'acquisition d'un laser Agilite de Continuum, dans une version custom offrant 1200 mJ est une durée d'impulsion ajustable jusqu'à 1 µs (Figure 3-9). L'obtention d'un tel niveau d'énergie a nécessité une certaine avancée technologique. Le laser Agilite se base sur un laser pilote continu (Seeder) à 1064 nm dont le faisceau va être découpé en fonction de la durée d'impulsion désirée qui peut aller de 200 ns à 1 µs grâce à un découpeur (Pulse Shaper) constitué de deux cellules de Pockels et des séries de lames quarts d'onde et de polariseurs. Avec 4 étages d'amplification (Amplifier Section), l'énergie du faisceau laser en sortie peut atteindre jusqu'à 1200 mJ à 532 nm après son passage par le cristal doubleur (Harmonics). Tous les modules d'Agilite sont gérés par ordinateur via le contrôle d'une centrale d'alimentation (Intelligent Power Supply). Le profil temporel du faisceau obtenu est quasiment en créneau (Figure 3-10). Avec un diamètre en sortie du faisceau de 12 mm, le profil spatial est gaussien avec M^2<1.7, la divergence est de 0.5 mrad et sa stabilité tir-à-tir fluctue faiblement de l'ordre 2.5 %.

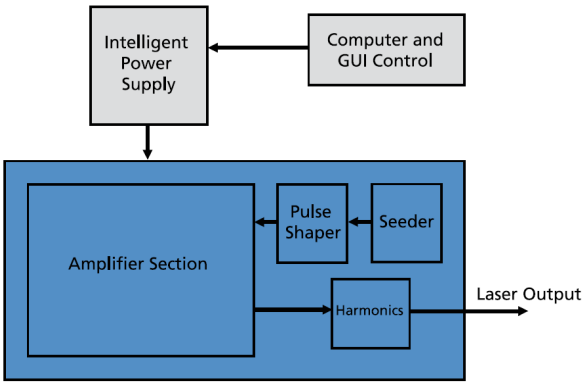


Figure 3-9 : Schéma de principe du laser long pulse Agilite

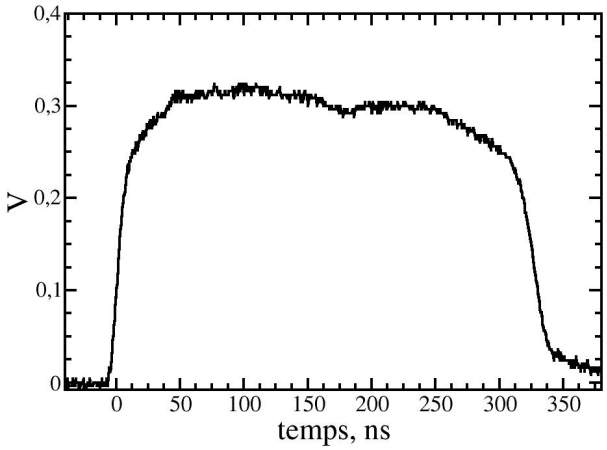


Figure 3-10 : Exemple de profil temporel de l'impulsion laser long pulse Agilite.

3.1.2 Système de focalisation

Le système de focalisation du dispositif Raman est composé d'un périscope pour ajuster l'alignement et guider le faisceau laser, d'un atténuateur, d'une lame demi-onde permettant de régler la polarisation du faisceau laser et de deux lentilles de focalisation. Deux miroirs à haute tenue au flux (20 J/cm^2 à 20 Hz et à 1064 nm) et à haute réflectivité (>99.5 % à 532 nm) sont utilisés pour constituer le périscope afin d'éviter les pertes. C'est dans la même logique que les lentilles de focalisation sont traitées antireflet à 532 nm. Elles sont de préférence de longues focales (f=1 m) permettant ainsi d'avoir un diamètre de focalisation pas trop petit pour éviter d'avoir une irradiance locale élevée (>34 GW/cm^2) synonyme d'apparition de claquage optique et aussi de permettre des mesures 1D. L'énergie déposée dans le volume de mesure est multipliée par 1.8 à l'aide d'une cellule à double passage (Figure 3-11) composée d'un prisme de renvoi et d'une lentille convergente de 1 m de focale. Pour éviter les claquages optiques, le faisceau retour est un peu décalé par rapport au faisceau direct. Le diamètre du volume de mesure est estimé à 300 µm pour le laser « long pulse » et à 200 µm pour Agilite. On notera au passage que l'irradiance pour les deux lasers utilisés au cours de cette thèse ne dépasse pas 23 GW/cm^2, inférieure au seuil de claquage optique (34 GW/cm^2). Enfin, un piège à lumière permet d'arrêter le faisceau après son deuxième passage dans la zone d'étude.

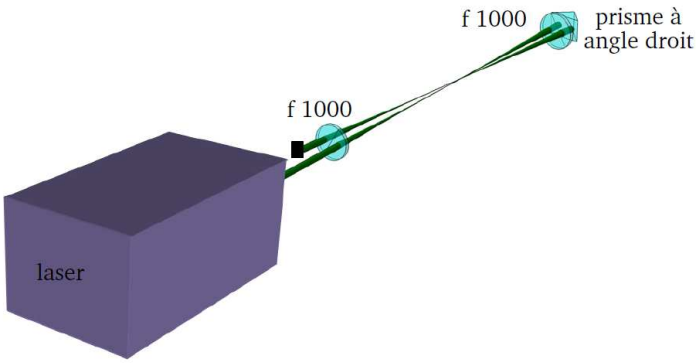


Figure 3-11 : Schéma du système à double passage [10]

3.2 Système de collection et d'acquisition

Le système de collection et d'acquisition des spectres de diffusion Raman spontanée est monté pour pouvoir acquérir des mesures 1D (suivant la ligne le long du faisceau laser) permettant ainsi d'avoir un suivi spatial l'évolution du milieu. L'image du faisceau laser va être formée à la fente d'entrée du spectrographe grâce à un télescope constitué de deux lentilles de collection. Enfin, l'image constituée par la fente d'entrée du spectrographe sera dispersée par le réseau du spectrographe équipé d'une caméra.

3.2.1 Lentilles de collection

Compte-tenu de la large gamme spectrale des décalages Raman des molécules sondées en milieu réactif avec une source d'excitation à 532 nm (400 à 700 nm), des lentilles achromates sont utilisées pour la collection des spectres de diffusion Raman spontanée. La faiblesse de l'effet Raman impose l'utilisation des moyens de détection très sensibles. C'est ainsi qu'une combinaison d'optiques de grandes ouvertures (f#1 à f#4) est souvent utilisée pour constituer le télescope. Le choix des longueurs focales est aussi axé sur la nécessité d'avoir un grandissement suffisant pour obtenir une bonne résolution spatiale. Enfin, l'ouverture de la deuxième lentille constitutive du télescope doit être adaptée à celle du spectrographe pour ne pas perdre de signal. L'utilisation de lentilles à grande ouverture permet donc de limiter les pertes mais elle peut contribuer à accentuer les aberrations géométriques surtout aux points situés hors de l'axe optique. Ceci n'est pas idéal pour l'obtention de spectres de qualité pour la modélisation à ces points. L'effet de ces aberrations spatiales sur les spectres peut être pris en compte avec une détermination de la fonction d'appareil in-situ (§ 2.2).

3.2.2 Spectrographes imageurs

Pour obtenir un spectre de diffusion Raman spontanée, le signal collecté est dispersé par un spectrographe-imageur (SpectraPro 300i, Acton Research) équipé de deux réseaux 1200 et 600 traits/mm. Le premier permet d'obtenir des spectres avec une résolution de l'ordre de $9\ cm^{-1}$ à 632 nm et est souvent utilisé pour des mesures de températures. Le deuxième spectrographe de $22\ cm^{-1}$ de résolution spectrale à 632 nm est dédié aux mesures multi-espèces grâce à sa grande couverture spectrale (pouvant aller de 547 à 680 nm avec une caméra de 1340 pixels) qui couvre presque la totalité de la zone spectrale de diffusion Raman spontanée Stokes des espèces majoritaires en milieu réactif. Néanmoins, nous montrerons dans la section § 6.3 que le réseau 600 traits/mm peut aussi servir pour effectuer des températures grâce à une bonne détermination de la fonction d'appareil expérimentale (§ 2.2).

3.2.3 Caméras

Au cours de nos études nous avons utilisé deux types de caméras pour acquérir les spectres de diffusion Raman Spontanée : une CCD (Charge Coupled Device) intensifiée et une CCD rétroéclairée.

3.2.3.1 Caméra ICCD :

La caméra ICCD, de type PI Max Unigen (Princeton Instruments) est constituée de 512x512 pixels dont la taille de pixel est 20x20 µm . Son principe de fonctionnement ainsi que les différents éléments constitutifs sont présentés à la figure ci-dessous. Les photons de diffusion Raman induit par le laser provenant du volume de mesure, en arrivant au niveau de la photocathode, y arrachent des électrons par effet photoélectrique. Ces derniers sont multipliés et accélérés à travers la galette de micro-canaux grâce à l'application d'une différence de potentiel. Ces électrons vont ensuite exciter l'écran de phosphore fluorescent qui va générer d'autres photons qui vont ensuite être acheminés par l'intermédiaire de fibres optiques sur le capteur CCD. Le signal électrique analogique produit par le capteur CCD est converti en signal numérique par un contrôleur pour être analysé par un ordinateur.

La spécificité de ce type de caméra est l'application de la haute tension au niveau de la galette permettant ainsi, en fonction de la durée et de l'amplitude de cette différence de potentiel créée, de contrôler le temps d'exposition et le gain de la caméra. Ainsi, une caméra ICCD présente une capacité d'obturation très rapide (<5ns) et une efficacité quantique qui avoisine 40 % dans le domaine spectrale de diffusion Raman spontanée induite par un laser à 532 nm (400-700 nm). Ces propriétés sont idéales pour l'acquisition de spectres de diffusion Raman spontanée dans un milieu hostile avec une bonne résolution temporelle tout en discriminant les émissions parasites.

Cependant, bien qu'elle présente une bonne capacité d'obturation, la caméra ICCD présente des bruits intempestifs sur le signal reçu appelés bruits de photons (shot noise, en anglais) qui proviennent de la génération d'électrons aléatoires par la photocathode du fait des fortes hautes tensions appliquées au niveau de la galette. Ce type de bruit est difficilement filtrable sur des spectres acquis en mono-coup [10].

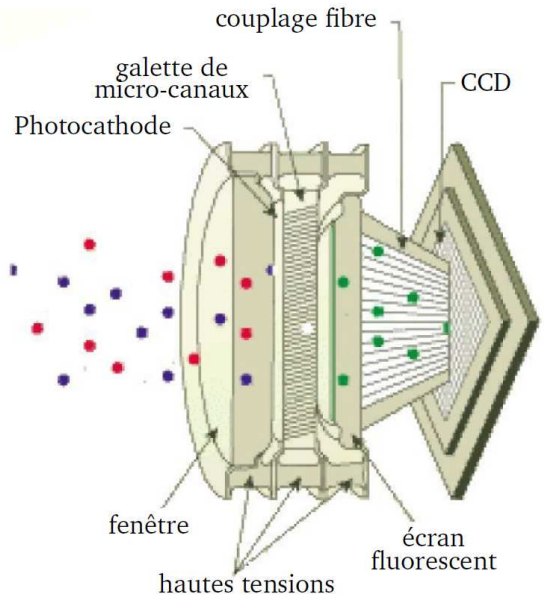


Figure 3-12 : principe de fonctionnement et éléments constitutifs d'une caméra ICCD [10].

3.2.3.2 Caméra CCD rétroéclairée :

Dans un souci de collecter le maximum de photons de diffusion Raman spontanée tout en limitant les bruits sur les spectres instantanés, la caméra CCD rétroéclairée (Pixis-400B, 1340x400 pixels, Princeton Instruments) est aussi utilisée durant cette thèse. Elle présente, dans la gamme spectrale de diffusion Raman spontanée, une efficacité quantique supérieure à 80 %, nettement meilleure que celle de la caméra ICCD. Elle présente deux fréquences de lecture possibles : 100 KHz et 2MHz. La taille de pixel du capteur CCD est de 20x20 µm et le bruit de lecture n'excède pas 13 e^-.

L'un des principaux inconvénients de cette caméra est qu'elle est de type pleine trame (full frame) et que les pixels photosensibles du capteur CCD servent aussi au décalage lors de la lecture. Pour minimiser l'acquisition des lumières parasites lors de son utilisation pour l'étude des milieux réactifs généralement hostiles, la caméra doit être accompagnée d'un obturateur. Le rôle de l'obturateur est de s'ouvrir uniquement pendant la durée l'impulsion laser et de rester fermer au-delà pour éviter de collecter en même temps que le signal Raman, les lumières parasites qui proviennent essentiellement de l'émission de la flamme. Les obturateurs les plus couramment utilisés sont de type mécanique [2, 13] et peuvent offrir une porte temporelle de l'ordre de 3.9 µs (largeur à mi-hauteur). Il existe d'autres

types d'obturateurs basés sur l'utilisation de liquide biréfringent mais ils ont une transmission faible. Dans cette étude, nous avons utilisé un obturateur mécanique commercial de réponse temporelle supérieure à 8 ms, placé à la fente d'entrée du spectrographe.

Chapitre 4 La Diffusion Raman Spontanée pour l'Analyse des Décharges Nanosecondes dans l'Air

Récemment, les décharges nanosecondes ont connu un regain d'intérêt pour assister la combustion [4, 5] par l'amélioration de la stabilisation de flamme ou de l'allumage en mélange pauvre. Les propriétés des décharges nanosecondes sont très attractives pour le développement de nouveaux systèmes de combustion, en particulier dans le domaine des moteurs d'avion et d'automobile où la combustion en régime pauvre est désirée. L'objectif d'une combustion pauvre imposée par les normes de réduction des émissions polluantes, conduit à l'élaboration de systèmes de combustion où la flamme se propage dans un mélange stratifié. Avec ce type de combustion, la richesse du mélange au moment de l'allumage est moins bien contrôlée qu'en situation homogène occasionnant des ratés d'allumage avec une bougie standard. Dans une décharge nanoseconde, une part de l'énergie injectée se retrouve sous forme radicalaire conduisant à élargir de manière notable la gamme de richesse ou un allumage devient possible. De plus contrairement au régime d'arc, le régime streamer, qui caractérise les décharges nanosecondes, permet de générer simultanément plusieurs filaments. En adaptant la géométrie de l'allumeur, un allumage multi-sites devient alors possible. En conséquence avec ce type d'allumeur le mélange combustible brûle plus rapidement, les effets positifs étant d'autant plus importants que le mélange est pauvre. L'utilisation des décharges nanosecondes impulsionnelles en combustion conduit à les appliquer sous des pressions relativement élevées de 0.5 à 10-15 bars. Dans cette gamme de pression, le processus de dépôt d'énergie et la production des espèces radicalaires restent mal connus. Peu de données [73, 74] sont disponibles pour caractériser le phénomène et valider la modélisation physique de la décharge nanoseconde et de la post-décharge sous une pression proche de 1 atmosphère [75, 76].

Il est connu que, pour une configuration pointe-plan usuellement utilisée, l'application d'une haute tension positive à la pointe induit un canal de plasma (streamer positif) qui se propage de la pointe à la cathode plane. Le phénomène n'est pas bien compris en raison de l'absence de données expérimentales sur la fonction de distribution d'énergie des électrons et des états électroniques excités durant la décharge, et sur la fonction de distribution vibrationnelle de l'état fondamental des molécules diatomiques [54]. Le manque de données expérimentales provient d'abord des courtes échelles de temps et d'espace impliquées lors de la propagation du streamer et de la non-homogénéité du champ électrique appliqué conduisant à une non-homogénéité spatiale de la décharge. Les processus d'impact électronique qui se produisent pendant la propagation du streamer conduisent à une excitation électronique de diverses espèces (molécules neutres, atomes, ions, ...), à la dissociation des molécules et à l'excitation vibrationnelle de leur état fondamental. Par conséquent, la compréhension et l'interprétation de tous les processus impliqués dans le transfert d'énergie d'une décharge nanoseconde sont complexes, car ils impliquent une large gamme de valeurs d'énergie et se produisent sur une large gamme d'échelles de temps allant de la nanoseconde (impact d'électrons) à la milliseconde (relaxation énergétique complète), en passant par la microseconde (transferts V-V et V-T et réactions chimiques). Dans ce contexte, des investigations supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les processus de dépôt d'énergie durant et après la décharge nanoseconde. La répartition de l'énergie injectée dans la décharge suivant les différents modes de stockage de l'énergie (dissociation et excitation électronique des molécules, excitation vibrationnelle et chauffage thermique) mérite d'être mieux précisée à la fois au cours de la décharge et durant la post-décharge.

Dans ce but, l'objectif de ce chapitre est de caractériser le dépôt d'énergie d'une décharge nanoseconde d'air en étudiant la phase de décharge et la phase de post-décharge. Pour ce faire, nous allons d'abord étudier, par spectroscopie d'émission spontanée, les processus physico-chimiques qui ont lieu durant la décharge. L'analyse spatio-temporelle par diffusion Raman spontanée de la post-décharge de quelques centaines de nanosecondes à quelques millisecondes après l'application de la haute tension va nous permettre de caractériser les transferts d'énergie après la décharge. Les profils radiaux des espèces majoritaires et des températures vibrationnelles et rotationnelles seront mesurés et analysés au cours du temps. Enfin, à partir de la mesure de la température et de densité des espèces majoritaires, le champ de pression a pu être évalué au cours du temps et le bilan d'énergie de la décharge est effectué à 150 ns après l'application de la haute tension.

4.1 Dispositif expérimental plasma

L'objectif du dispositif expérimental plasma est de générer une décharge élémentaire pour étudier les mécanismes de dépôt d'énergie dans chaque filament d'un allumage par décharge nanoseconde, généralement multi-sites. La première étape proposée pour comprendre l'allumage par décharge nanoseconde, consiste à étudier le dépôt d'énergie d'une décharge générée dans l'air. Le choix de l'air s'explique d'une part parce que ce gaz reste majoritaire dans les mélanges d'hydrocarbures proches de la stœchiométrie et d'autre part pour comprendre les processus physico-chimiques qui régissent une décharge nanoseconde simple pour la modélisation en fournissant une base de données détaillée. Ensuite, l'application des connaissances acquises sur la physique d'une décharge d'air devrait nous permettre de mieux comprendre les interactions plasma-flamme pour l'étude de l'allumage par décharge nanoseconde dans un mélange combustible (§ Chapitre 5).

La décharge nanoseconde est générée par deux électrodes en configuration pointe-plan séparées de 6.5 mm (Figure 4-1). Le rayon de courbure de la pointe obtenue par imagerie est de l'ordre de 100 µm, alors que celui de la boule est de 35.6 mm. Une sphère de grand diamètre a été utilisée à la place du plan afin de limiter la détérioration de l'angle solide de collection optique pour les mesures au voisinage du plan. Une enceinte métallique octogonale, reliée à la masse, de 12 cm de diamètre avec 4 ouvertures pour les accès optiques, entoure les électrodes (Figure 4-1). Elle permet par la même occasion l'introduction de mélanges combustibles pour l'étude de l'allumage par décharge nanoseconde (§ Chapitre 5).

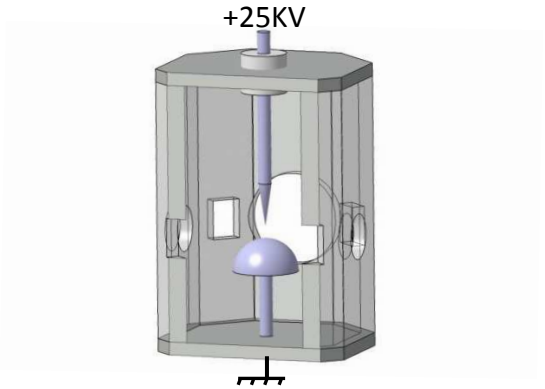
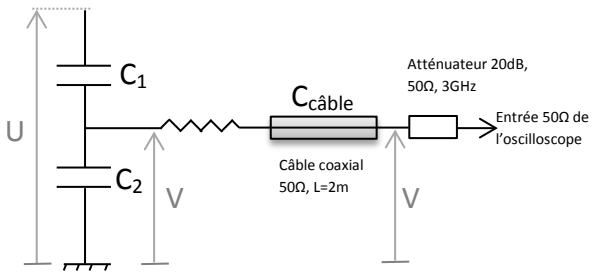


Figure 4-1: Schéma du dispositif plasma : électrodes en pointe-plan et enceinte métallique avec des accès.

Un générateur de haute-tension (FID Technology) permet d'appliquer, à 10 Hz, une impulsion de haute tension positive à la pointe, le plan étant à la masse. Pour la mesure des paramètres électriques de la décharge, la sonde de tension est placée juste en amont de la chambre de décharge. Réalisée au laboratoire, elle consiste en un diviseur capacitif coaxial. L'avantage de ce type de sonde de tension est de ne pas introduire de perturbations lors de la mesure de tension et d'avoir un temps de réponse de plusieurs GHz. Le schéma électrique de la sonde de tension est le suivant (Figure 4-2). C_1 représente la capacité formée par une feuille de Kapton HE de 25 microns d'épaisseur cuivrée sur chaque face. C_2 est la capacité associée à un cylindre de PVC entre le conducteur HT situé sur l'axe et la feuille de Kapton cuivrée enroulée autour du cylindre. $C_{câble}$ est la capacité du câble coaxial de 2 m assurant la liaison entre la sonde de tension et l'oscilloscope de mesure. L'atténuateur 20 dB permet de rendre compatible les niveaux de signaux issus de la sonde avec les gammes de tension de l'oscilloscope sur son entrée 50 Ohms. La résistance de 50 Ohms permet l'adaptation entre la sonde et le câble coaxial de liaison et permet de restituer la tension V à l'entrée de l'oscilloscope. Le courant est mesuré à l'aide d'une sonde Prodyn 500 MHz placée sur le circuit entre la décharge streamer et la masse. La synchronisation temporelle des signaux de courant et de tension est obtenue en superposant l'évolution de la courbe de courant avec celle obtenue en dérivant la courbe de tension (courant de déplacement associé à la capacité du dispositif pointe-plan : quelques pico Farad).

L'amplitude de l'impulsion est de 25 KV avec une durée à mi-hauteur de 25 ns et un temps de montée de 5 ns, elle engendre une impulsion de courant de 65 A (Figure 4-3). L'énergie déposée par la décharge dans le milieu est calculée à partir des courbes courant-tension et elle est de 20 mJ par impulsion.



$$U = \frac{C_1 - (C_2 + C_{câble})}{C_2} V$$

Figure 4-2 : Schéma électrique de la sonde de tension.

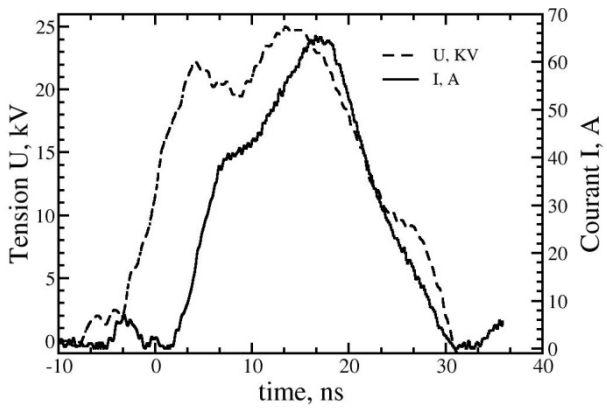


Figure 4-3 : Courbes de courant, de tension introduite par impulsion de décharge.

La décharge ainsi obtenue (Figure 4-4) est caractéristique du régime diffus [77] et est donc non-ramifiée : la décharge se développe suivant un canal très stable d'une électrode à l'autre. La largeur maximale de ce canal, déterminée à partir des spectres d'émission (§ 4.2),

est 1 mm (largeur à mi-hauteur). L'obtention d'une décharge non-ramifiée est essentielle pour permettre des mesures en moyenne de phase. La stabilité de la décharge est estimée à partir des spectres d'émission de la décharge. A partir de ces spectres, il est vérifié que le maximum d'émission se produit au même endroit pour chaque spectre pris individuellement (fluctuation spatiale de ± 90 µm pour une largeur de l'émission de 1000 µm (largeur à mi-hauteur)). Cette stabilité est obtenue grâce au rayon de courbure de la pointe et au fait que la tension d'amorçage est nettement supérieure à la tension de claquage usuelle, condition nécessaire pour obtenir ce type de décharge [77]. Il faut noter que l'aspect axisymétrique et la stabilité de ces décharges constituent un atout majeur pour implanter des techniques de mesure.

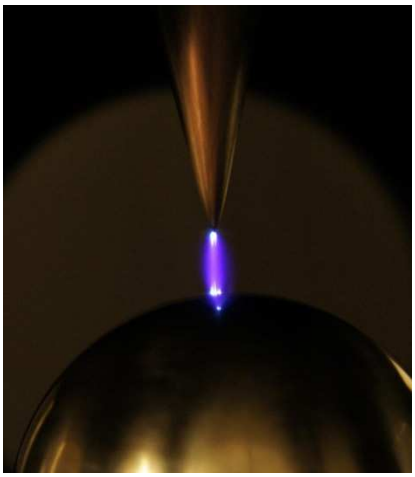


Figure 4-4 Photo de la décharge nanoseconde.

4.2 Emission spontanée de la décharge

Le processus de formation de la décharge est proposé par Townsend en 1915 [78]. Il stipule que lorsqu'on applique une tension positive à la pointe, les électrons germes présents à son voisinage sont accélérés vers celle-ci par le fort champ électrique qui y règne du fait de l'effet de pointe. Ils subissent alors des collisions ionisantes avec des molécules neutres, produisant une avalanche d'électrons attirés eux aussi vers la pointe. Après leur collecte par l'anode, ils laissent dans leur sillage des cations qui forment une zone de charge d'espace positive qui modifie localement le champ électrique, prolongeant celui créé par l'anode dans l'espace inter-électrodes. Le modèle de propagation de la décharge est proposé par Loeb et Meek [79]. Il introduit la présence d'électrons créés par photo-ionisation juste devant la charge d'espace. Ces électrons vont, sous l'effet du champ électrique produit entre les cations et la cathode, s'accélérer et engendrer des avalanches électroniques secondaires qui conduisent à la propagation du streamer primaire. Tous les transferts d'énergie induits

par la décharge sont conditionnés par les processus se produisant dans la tête de streamer (~20 µm de diamètre), où la densité d'électrons libres est la plus élevée (~ 10^{14}-10^{15} électrons par cm^3) [54, 80, 81], et le champ électrique est élevé. Plusieurs travaux ont montré que dans une configuration pointe-plan, les streamers se propagent avec une vitesse presque constante (10^7 à 10^8 cm/s) et un champ électrique constant à la tête, autour de 150 kV/cm [80, 82, 83]. Le développement du streamer primaire s'arrête lorsque le front d'ionisation atteint la cathode laissant derrière lui un canal plasma faiblement ionisé qui s'étend sur l'espace inter-électrode. C'est à partir de ce moment, du fait de la non-homogénéité du champ électrique à la pointe et sur l'espace inter-électrode, que se développe un autre streamer appelé secondaire qui se propage de l'anode vers la cathode. Le streamer secondaire est à la fois caractérisé par une plus faible vitesse de propagation et par une plus faible énergie des électrons (5 à 10 fois) par rapport au streamer primaire. Les collisions électroniques qui se produisent pendant la propagation des streamers conduisent à une excitation électronique de diverses espèces (moléculaires neutres et atomiques, des ions) qui vont se désexciter en émettant des photons.

Cette émission est fonction de la nature du gaz utilisé et de la distribution d'énergie des électrons induite par l'application de la haute tension. Les spectres d'émissions du plasma vont ainsi permettre l'identification des espèces actives et radicalaires produites par la décharge et peuvent être utilisés pour mesurer la température du gaz via la température de rotation (du fait des transferts rotation-translation rapides à pression atmosphérique), l'excitation vibrationnelle des états électroniques et dans une certaine mesure, la température d'excitation électronique [84]. Le profil spatial de l'émission permet de fournir dans certains cas, des caractéristiques de la décharge comme la taille de la colonne positive [85].

Dans ce paragraphe, nous allons explorer les différentes espèces excitées créées durant la décharge nanoseconde. Le profil spatial de l'émission spontanée d'une espèce directement produite par impact électronique va être utilisé pour estimer la taille de la décharge. Enfin, des mesures de températures de rotation vont être effectuées à partir de l'émission d'un niveau excité de N_2.

4.2.1 Système de collection

Des mesures de l'émission spontanée de la décharge sont réalisées à différents instants après le début de l'application de la haute tension dans une large gamme spectrale allant de 300 nm à 800 nm. Compte-tenu de la réponse spectrale des optiques et des détecteurs et vue la largeur de la gamme spectrale de l'émission de la décharge qui s'étend de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR), nous avons utilisé deux dispositifs de collection à basse résolution spectrale, un pour l'UV (300 nm à 450 nm) et un autre pour le visible (VIS) (430 nm à 800 nm). Avec le recouvrement spectral de 430 nm à 450 nm, les spectres peuvent être

juxtaposés après correction de la réponse spectrale de chaque dispositif pour obtenir un spectre couvrant toute la gamme spectrale UV-VIS (300 à 800 nm).

Enfin un dispositif plus résolvant spectralement a été implanté pour analyser plus finement l'évolution de la distribution rotationnelle des spectres d'émission. Ce même dispositif optique couplé en détection avec un photomultiplicateur rapide a permis une description mieux résolue temporellement de l'émission de la décharge. La vitesse de propagation de la décharge dans l'espace inter-électrode est déduite de l'évolution du décalage temporel des signaux d'émission suivant la position d'analyse.

4.2.1.1 Acquisition à basse résolution

Pour acquérir les spectres d'émission dans le visible, nous disposons d'un télescope constitué de deux lentilles de collection f=100 mm (f#1.3) et f=300 mm (f#4), d'un périscope permettant de tourner à 90° l'image de la zone de mesure et d'un spectrographe imageur (Acton Spectrapro-300i, f300, réseau 1200 traits/mm, blazé à 750 nm, résolution 2.7 nm/mm, f#4) équipé d'une caméra ICCD (PI Max unigen, 512x512 pixels, Princeton Instruments). La fente d'entrée du spectrographe est réglée à 50 µm. Les spectres sont acquis sur 9 zones de mesures de 360 µm de longueur (binning de 25 pixels), de 17 µm de largeur (fente d'entrée de 50 µm divisé par le grandissement 3) et espacées de 360 µm. Les spectres sont moyennés en phase avec l'impulsion de la décharge sur un nombre compris entre 300 et 1000 acquisitions en fonction de l'intensité du signal d'émission.

Le dispositif optique pour l'acquisition de l'émission de la décharge dans l'UV (300 à 450 nm) est quant à lui composé de lentilles de collection UV f=100 mm (f#2) et f=200 mm (f#4) d'un périscope, d'un spectrographe imageur identique à celui utilisé pour l'émission avec cette fois un blaze à 300 nm, d'un objectif Nikon UV-Nikkor (105 mm, f#4.5) et d'une caméra ICCD (PI Max Gen II, 512x512 pixels, Princeton Instruments). Les spectres sont moyennés sur un nombre compris entre 100 et 500 spectres en fonction de l'intensité du signal d'émission.

La synchronisation entre la caméra et le générateur de haute tension est assurée en externe par un générateur d'impulsion (DG 535, Stanford Research Systems). Le jitter entre le générateur d'impulsion et la décharge est de 5 ns, il est de 1 ns entre le générateur d'impulsion et la porte de caméra. Le signal envoyé au générateur de haute tension se fait via une fibre optique pour éviter que les parasites engendrés par les forts bruits électromagnétiques générés par la décharge ne remontent au DG 535.

L'émission spontanée de la décharge est collectée dans la gamme spectrale couvrant le domaine proche UV et visible. Les spectres sont acquis à différentes positions de l'espace inter-électrode (x=1.5 mm, x=3.25 mm et x=5 mm) et à différents instants allant de 10 ns à 40 ns avec des pas de 10 ns avec une fenêtre d'acquisition (caméra) de 5 ns.

La sensibilité spectrale de chacun des 2 dispositifs à basse résolution est obtenue par acquisition de spectre d'une lampe de Deutérium pour l'UV (Figure 4-5) et de Tungstène pour le visible (Figure 4-6). Ces courbes permettent de corriger les spectres d'émissions.

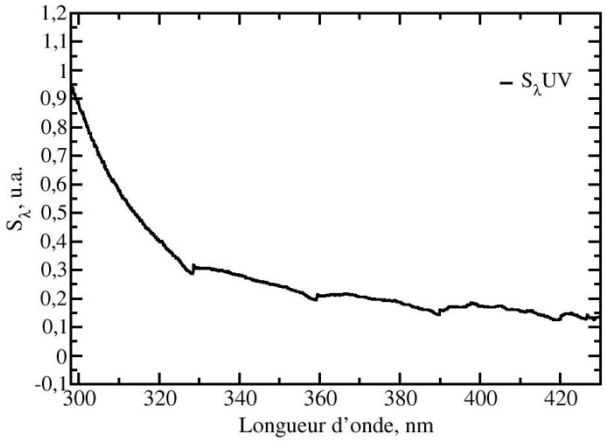


Figure 4-5 : Sensibilité du dispositif UV obtenue avec la lampe de Deutérium.

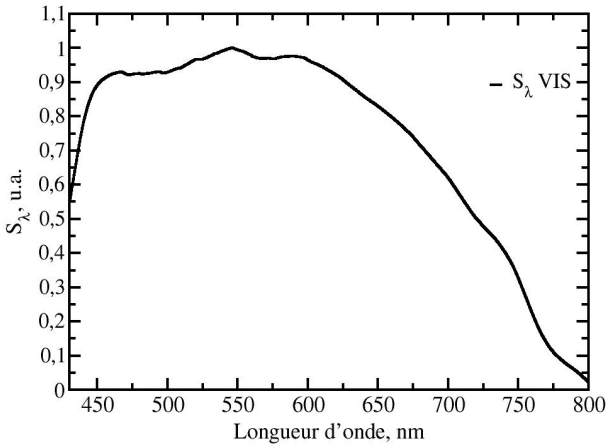


Figure 4-6 : Sensibilité du dispositif visible obtenue avec la lampe de Tungstène.

4.2.1.2 Acquisition à haute résolution

Le troisième montage optique (Figure 4-7), implémenté sur l'expérience est constitué de deux miroirs de collection (M_s) de focale 300 mm et 1000 mm utilisés en faible angle d'incidence à l'aide de miroirs de renvoi (M_p) afin de limiter les aberrations géométriques. La décharge est à la focale du premier miroir et la fente d'entrée du spectromètre à celle du deuxième miroir. Le spectromètre, THR 1000 Jobin Yvon (f=1000 mm, f#7.5), est équipé d'un réseau de 4320 traits/mm et peut fonctionner en mode spectrographe et spectromètre. La résolution spectrale pour la fente d'entrée à 90 µm est de 0.017 nm. En mode spectrographe la caméra ICCD de type Gen II précédemment décrite a été utilisée. En mode spectromètre, le détecteur est un photomultiplicateur rapide PHILIPS XP2020Q d'efficacité spectrale supérieure à 30 % entre 200 et 600 nm. Compte-tenu de la faible durée de la décharge, la porte de la caméra (5 ns) et le jitter temporel (5 ns) associé à l'ensemble du dispositif de mesure est à prendre en compte lors de l'analyse des spectres en fonction du temps.

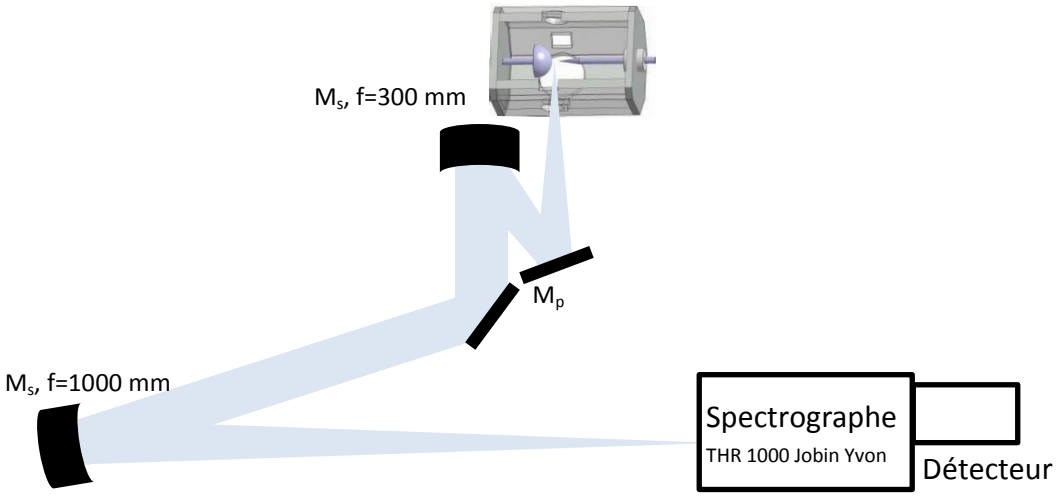


Figure 4-7 : Schéma du troisième montage optique pour l'acquisition des spectres d'émission à haute résolution spectrale.

4.2.2 Evolution spatiotemporelle de l'émission spontanée

4.2.2.1 Spectres à haute résolution

Afin de mieux appréhender les biais introduits, les signaux obtenus à l'aide du photomultiplicateur rapide seront tout d'abord examinés. L'évolution temporelle correspondant à l'émission de la décharge à une position médiane dans l'espace inter-électrode est présentée à la Figure 4-8. Les deux courbes normalisées sont respectivement associées à l'évolution temporelle de la tête de bande de la séquence 0-0 du deuxième système positif, 2.PG, de $N_2\left(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g\right)$ intégrée entre 330 et 340 nm et à l'émission des niveaux vibrationnels élevés du premier système positif, 1.PG, de $N_2\left(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_{u^+}\right)$ intégrées entre 530 et 600 nm, grâce à l'utilisation de l'ordre zéro du spectrographe, d'un filtre passe haut à 532 nm et de la réponse très faible du photomultiplicateur au-delà de 600 nm. Sur ces courbes, le premier pic d'émission peut être associé au passage du streamer primaire dans le volume de mesure et le deuxième plus étendu correspond au streamer secondaire. La réponse impulsionnelle du photomultiplicateur est caractérisée par un temps de montée de 1.5 ns et une largeur d'impulsion à mi-hauteur de 3.5 ns. Au regard des évolutions expérimentales, nous remarquons que l'évolution temporelle de ce premier pic d'émission suit la réponse du photomultiplicateur et donc l'évolution temporelle du signal d'émission au passage du streamer primaire n'est pas résolue. Vu l'ordre de grandeur des vitesses de propagation qui sera présenté au paragraphe suivant, le temps d'émission dans le volume de mesure de largeur 30 µm sera représentatif de la durée de vie des niveaux excités créés au passage de la tête de streamer. L'oxygène atomique étant plutôt créé après le streamer primaire [73, 76], les espèces responsables de la durée de vie des niveaux émissifs durant le streamer primaire seront N_2 et O_2.

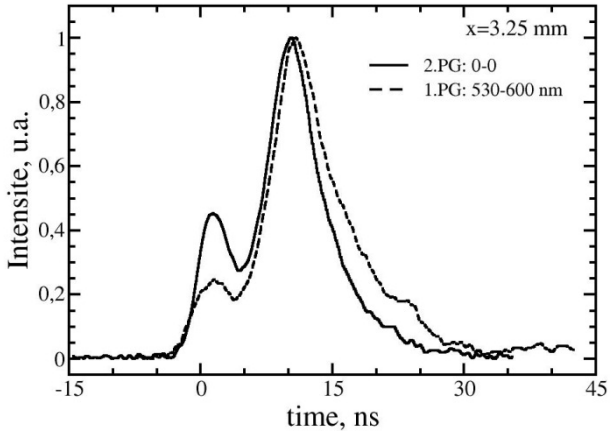


Figure 4-8 : Evolution temporelle de l'émission normalisée de la bande (0-0) du 2.PG (trait plein) et de l'émission normalisée du 1.PG intégrée sur la gamme spectrale allant de 530 à 600 nm (trait pointillé), au milieu de l'espace inter-électrode.

Prenant en compte les valeurs de quenching proposées dans la littérature [86], la durée de vie des niveaux peut être estimée à 300 ps. Il faut noter que l'élargissement temporel induit par la réponse du photomultiplicateur se traduit par une décroissance de la hauteur de l'impulsion d'émission du streamer primaire approximativement en accord avec la conservation du nombre de photons émis. En conséquence, le pic d'émission au passage du streamer primaire est de l'ordre de 10 fois (largeur à mi-hauteur du pic) supérieure à celui mesuré. On retrouve ici les évolutions montrées dans la littérature [87] concernant des streamers beaucoup moins rapides : la production instantanée d'espèces excitées est plus élevée dans le streamer primaire que dans le streamer secondaire.

Les processus de production de ces états excités sont différents dans le streamer primaire et secondaire. Dans le streamer primaire où l'énergie moyenne des électrons est élevée (5-20 eV), ces états sont formés directement à partir du niveau fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ (N_2(X)) par collisions électronique. Dans le streamer secondaire où l'énergie des électrons est inférieure à 5 eV, ils sont plutôt formés à partir du niveau métastable $N_2(A^3\Sigma_{u^+})$ (N_2(A)) de l'azote par collision électronique ou avec d'autres molécules disposant de l'énergie interne suffisante, comme des molécules d'azote vibrationnellement excitées ou des métastables de O_2 :

$$N_2(X,v) + e^- \rightarrow N_2(B\ ou\ C) + e^- \quad (4\text{-}1)$$

$$N_2(a') + e^- \rightarrow N_2(C) + e^- \quad (4\text{-}2)$$

$$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X) \quad (4\text{-}3)$$

$$N_2(A) + N_2(X,v) \rightarrow N_2(B) + N_2(X, v=0) \quad (4\text{-}4)$$

$$N_2(A) + O_2(a) \rightarrow N_2(B) + O_2(X) \quad (4\text{-}5)$$

Si l'on compare les émissions du streamer primaire et du streamer secondaire, l'évolution temporelle de l'émission des niveaux excités $N_2(C^3\Pi_u)$ (N_2(C)) et $N_2(B^3\Pi_g)$ (N_2(B)) présente des différences. L'émission du N_2(B) dure en effet plus longtemps. L'intensité relative du streamer primaire par rapport au secondaire est plus importante pour le 2.PG que pour le 1.PG. En se basant sur le fait que la vitesse de production du niveau B par collision électronique à partir du niveau fondamental ne peut être inférieure à celle du niveau C, ces évolutions semblent indiquer que les conditions collisionnelles sont plus favorables à la création du niveau B qu'à celle du C dans le streamer secondaire. Cette dernière hypothèse semble plausible au regard des processus de peuplement évoqués pour ces niveaux dans le streamer secondaire.

Les évolutions temporelles de l'émission du niveau C associées à différentes localisations dans l'espace inter-électrodes sont présentées à la Figure 4-9. On remarque que l'émission associée au passage de la tête du streamer primaire reste quasi-constante quelle que soit la position. Ce résultat semblerait indiquer que le champ électrique dans la tête de streamer reste constant durant la propagation dans l'espace inter-électrodes. Le pic d'émission secondaire est plus élevé au milieu de l'espace inter- électrodes. Ce résultat peut sans doute être attribué à l'augmentation spatiale de la zone émissive dans cette zone. Dans la configuration expérimentale, le détecteur capte l'ensemble des photons émis sur une section de décharge. Une observation visuelle qui résulte principalement de l'observation des photons issus de l'émission secondaire, montre que la décharge est plus épaisse au milieu de l'espace inter-électrode. L'émission du niveau B (Figure 4-10) montre des évolutions très différentes. L'émission du streamer secondaire est très forte au voisinage des électrodes. Les processus physiques susceptibles d'expliciter ces évolutions ne sont pas encore connues.

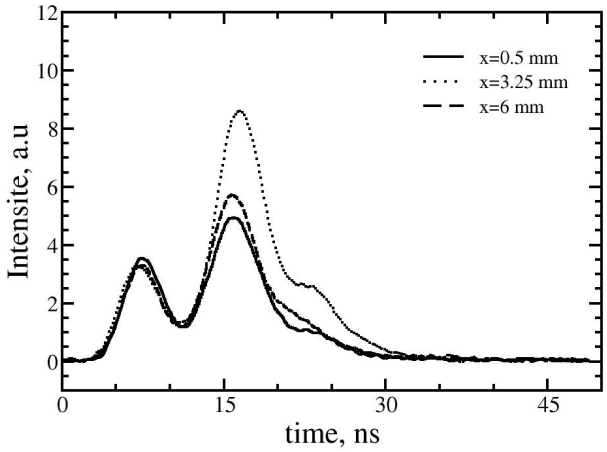


Figure 4-9 : Evolutions temporelles de l'émission du 2.PG (0-0) associées à différentes localisations dans l'espace inter-électrodes.

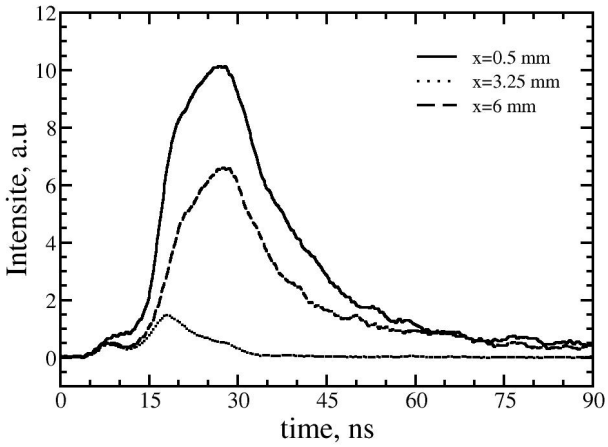


Figure 4-10 : Evolutions temporelles de l'émission du 1.PG (de 530 à 600 nm) associées à différentes localisations dans l'espace inter-électrodes.

Pour mesurer la vitesse moyenne de propagation du streamer dans l'espace inter-électrodes en supprimant l'influence du jitter entre la commande de la haute tension et la décharge proprement dite, le décalage temporel entre le signal de courant et celui associé à la bande 0-0 du 2.PG est mesuré pour deux positions proche de chaque électrode. Au regard des échelles de temps rencontrées, inférieures à 1 ns, et des fluctuations tir-à-tir, la mesure est difficile. Approximativement elle peut être évaluée de l'ordre de 1 cm/ns. Cette valeur est très élevée.

4.2.2.2 Spectres de faible résolution

Considérons maintenant le spectre global obtenu avec les deux systèmes optiques moins résolvants spectralement (§ 4.2.1.1). La Figure 4-11 présente les spectres sur l'axe r=0 mm et à x=3.25 mm de la pointe, normalisés sur le maximum de l'émission de la décharge obtenus à 20 ns après l'application de la haute tension. Chaque spectre est obtenu en juxtaposant les deux spectres correspondants acquis avec les deux dispositifs expérimentaux (UV et visible) et corrigés de la sensibilité spectrale respective. Les spectres peuvent ainsi être comparés en relatif.

On observe que l'émission spontanée obtenue à 10 ns après le début de l'application de la haute tension, est essentiellement dans l'ultraviolet, caractéristique des bandes de transitions du 2.PG, de $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g: 300 - 550\ nm)$. Le spectre du 2.PG caractérise la désexcitation des états $N_2(C)$ vers les états $N_2(B)$. Ce premier échantillonnage temporel est plutôt représentatif de l'émission du streamer primaire. Aux énergies électroniques rencontrées au passage de la tête de streamer la vitesse de création d'espèces excitées sur le niveau B est égale ou supérieure à celle de création du niveau C. La non-détection de l'émission à partir du premier système positif de N_2 doit être attribuée à la faible résolution temporelle de la caméra. Ce résultat montre que les molécules de $N_2(C)$ et de $N_2(B)$ sont

rapidement créées par la décharge. Les bandes marquées ici par (1-0), (0-0), (0-1), (0-2)… indiquent les têtes de transitions $v' - v'' = +1, 0, -1, -2$ …, les plus intenses. Comme attendu, seuls les quatre premiers niveaux vibrationnels du niveau électronique $N_2(C)$ sont peuplés, les niveaux vibrationnels supérieurs étant fortement pré-dissociés. Cette excitation de l'état électronique $N_2(C)$ s'est effectuée par impact des électrons énergétiques (~11 eV) avec les molécules d'azote dans l'état électronique fondamental $N_2(X)$ via le processus: $N_2(X) + e^- \rightarrow N_2(C) + e^-$ [54, 88].

A partir de 20 ns, qui correspond à l'émission du streamer secondaire, l'émission du second système positif de N_2 est maximale et s'accompagne des transitions du premier système positif, 1.PG, de $N_2\left(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_{u^+}: 570 - 800\ nm\right)$ indiquant la désexcitation du $N_2(B)$ vers l'état $N_2(A)$. Il faut toutefois pondérer cette comparaison entre l'émission à 10 ns et à 20 ns avec les biais introduits par la porte temporelle de la caméra qui sont dans le cas présent encore plus importants qu'avec une détection par photomultiplicateur rapide. On retrouve ici, comme précédemment observé que le niveau N_2(B) est beaucoup produit dans le streamer secondaire. Ceci est, en particulier, occasionné par des collisions où un des partenaires de collision est le niveau N_2(A). Ces molécules de $N_2(A)$, niveaumétastable de longue durée de vie (énergie ~6 eV), sont importantes car agissant comme un réservoir d'énergie qui favorise les réactions chimiques dans la décharge et la post-décharge [85]. Le spectre est aussi marqué par l'apparition de raies atomiques de Ar* ($2p_1$–$1s_2$ et $3p_0$-$1s_2$) à 750 et 794.8 nm et de O* (^{5}P–^{5}S) à 777 nm. Ces raies proviennent de l'excitation électronique des traces d'argon présentes dans l'air et de la dissociation des molécules de O_2 (avec la raie à 750 nm de Ar* 2 fois plus intense que celle de O*). Notons que le rapport d'intensité entre la raie de Ar* et de O* est utilisé en actinométrie par exemple pour déterminer la concentration O atomique connaissant celle d'argon [89]. L'apparition des transitions de Ar* à 750 et 794.8 nm est quand même une curiosité compte de la faible concentration l'argon dans l'air. De plus, d'autres transitions radiatives du niveau 2p qui ont une probabilité de transition plus élevée ne sont pas visibles sur le spectre. Aucune espèce constitutive de l'air ou d'espèces métalliques associées aux électrodes n'ont de transition à ces longueurs d'onde. Un effet de transfert d'excitation résonnant entre les niveaux vibrationnels du N_2(C) et des niveaux métastables de l'argon serait peut-être une explication [90, 91].

A 30 ns, alors que les intensités du spectre du second système positif ont baissé de moitié par rapport à 20 ns, les rayonnements du premier système positif et de la raie de O* augmentent relativement d'un rapport 2. On retrouve ici les tendances observées lors des acquisitions rapides avec un photomultiplicateur : le streamer secondaire favorise la production du niveau B.

A 40 ns, on observe une diminution drastique de l'émission du 2.PG d'un facteur 16 par rapport à 20 ns alors que le rayonnement du premier système positif ne baisse que de

moitié. A cet instant, la raie de O* reste intense alors que celle attribuée à l'argon n'est plus observable.

Nous avons observé au cours du temps un faible signal du 1er système négatif de 1.NG de $N_2^+\left(B^2\,\Sigma_u^+ - X^2\,\Sigma_g^+ : 0-0\right)$ à 391 nm (Figure 4-12) et aucune raie atomique d'azote n'est détectée. Il faut cependant remarquer que les transitions de l'azote atomique se trouvent spectralement localisées sur des bandes du niveau B rendant leur détection plus difficile avec la résolution spectrale du dispositif optique. Ce résultat combiné avec l'émission essentiellement dominée par le 2.PG nous donne une information sur l'état de l'énergie des électrons de la décharge. En effet, les seuils d'énergie pour l'excitation par impact électronique sur $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2^+\left(B^2\,\Sigma_u^+\right)$ à partir de N_2 fondamental sont relativement élevés 11 eV et 18.5 eV respectivement [54, 88]. Vues les émissions du 1.PG et 2.PG combinées avec la faiblesse du signal du 1.NG et l'absence de raie atomique de N, nous pouvons en déduire que la fonction de distribution d'énergie des électrons de la décharge s'étend jusqu'à 18.5 eV. De plus, à partir du rapport entre le signal du 1.NG $N_2^+\left(B^2\,\Sigma_u^+ - X^2\,\Sigma_g^+ : 0-0\right)$ à 391 nm sur celui du 2.PG $N_2(C^3\,\Pi_u - B^3\,\Pi_g : 2-5)$ à 394 nm, nous pourrions penser obtenir une estimation du champ réduit local durant les toutes premières nanoseconde de la décharge lorsque ces niveaux sont majoritairement produits par collision électronique à partir du niveau fondamental de N_2 [92], à savoir lors du passage de la tête du streamer primaire. Dans le cas présent, le champ ainsi déterminé n'est pas représentatif du champ au passage de la tête de streamer puisque du fait de la porte temporelle d'acquisition, ce signal est moyenné avec celui de temps où le champ est nettement plus faible.

Avec les spectres d'émission, on peut voir plusieurs processus qui ont lieu durant la décharge, en particulier, l'excitation des états électroniques de N_2 par impact électronique. Cette excitation des états électroniques s'accompagne de la dissociation des molécules de O_2 par impact électronique et par impact avec les molécules de N_2(A, B, C, a') [76, 93-95]. L'observation de l'oxygène atomique nous informe sur la potentialité de notre décharge à allumer un mélange combustible. En effet, l'oxygène atomique constitue un élément essentiel pour la formation des radicaux donc pour l'assistance de combustion par décharge nanoseconde.

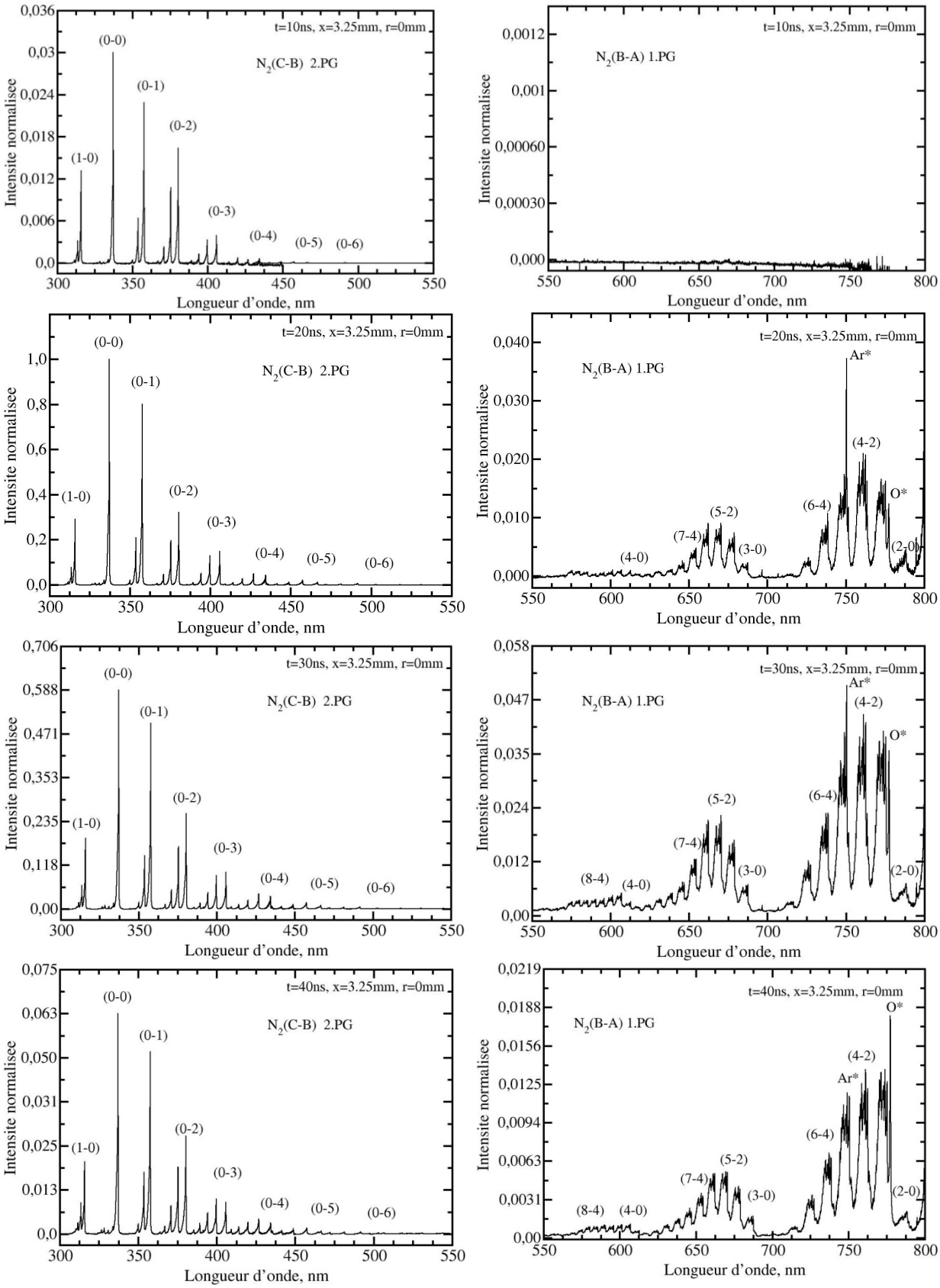


Figure 4-11 : Evolution temporelle de l'émission spontanée (UV-VIS) de la décharge au point x=3.25nm et r=0 mm. Les spectres sont normalisés sur l'intensité de la bande N_2(C-B, 0-0) à 20 ns après l'application de la haute tension.

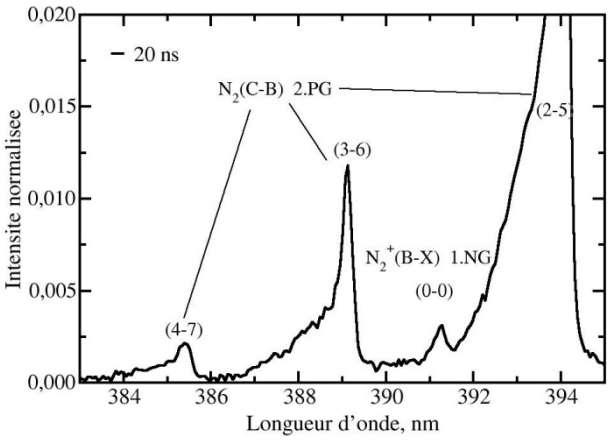


Figure 4-12 : Exemple de l'émission faible signal du 1.NG de $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ : 0-0\right)$ observée à 20 ns après l'application de la haute tension.

4.2.2.3 Taille de la décharge

La taille de la décharge est l'un des paramètres important pour caractériser une décharge nanoseconde, puisqu'elle permet de savoir si la décharge s'étend sur un volume critique suffisant pour allumer un mélange combustion. Elle peut être définie comme la largeur à mi-hauteur (FWHM) du profil radial de densité d'électrons [85]. Etant données les difficultés liées aux mesures directes de densités électroniques à pression atmosphérique, les profils radiaux de l'émission spontanée des espèces excitées directement par impact électronique peuvent être utilisés pour estimer le diamètre de décharge [85]. Il s'agit principalement du N_2 2.PG qui va être utilisé dans notre cas. La Figure 4-13 et la Figure 4-14 présentent les évolutions temporelles des profils radiaux de l'émission spontanée du 2.PG intégrée entre 430 et 500 nm obtenus à x=3.25 mm de la pointe. Le choix de cette gamme spectrale dans le visible au lieu d'une gamme UV où le signal est plus intense s'explique par la volonté d'utiliser le même dispositif expérimental que pour la diffusion Raman spontanée.

On note que c'est à 10 ns après le début de l'application de la haute tension que le diamètre de la décharge est le plus grand (~ 1.6 mm FWHM). Ce diamètre décroît au cours du temps pour atteindre un minimum 1 mm entre 40 ns et 50 ns. On observe en outre que le profil radial de l'émission spontanée du 2.PG à 30 ns est relativement quadratique à celle à 10 ns.

Cette constriction de l'évolution radiale de l'émission de la décharge au cours du temps peut avoir plusieurs origines : un effet associé à une variation de densité, des forces électromagnétiques induites par le passage d'un fort courant sur une faible section, enfin une modification des processus qui assurent le peuplement des niveaux émissifs. Dans le cas présent, une variation de densité durant la décharge est à exclure. En effet, comme il sera montré ultérieurement la densité des espèces majoritaires au cours du temps dans la décharge reste quasiment constante. La variation de densité induite par l'élévation de température est compensée par une montée de la pression dans le canal de décharge.

Temporellement la constriction de la décharge n'est pas en phase avec le maximum du courant. Un effet de force électromagnétique peut donc être écarté, les effets importants de constriction prenant place lorsque que le courant a beaucoup décru.

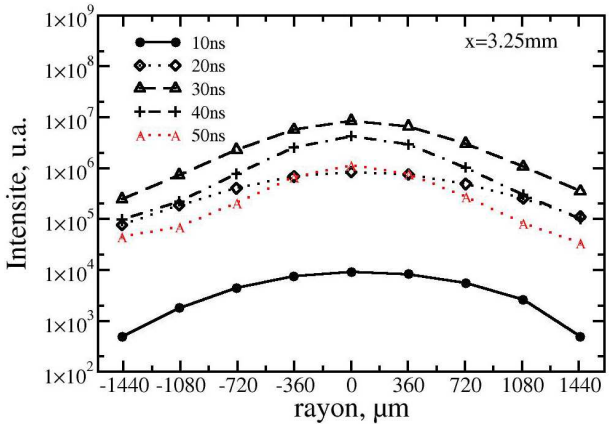


Figure 4-13 : Evolution temporelle du profil radial de l'émission du 2.PG de N_2 entre 430 et 500 nm obtenue à x=3.25 mm de la pointe.

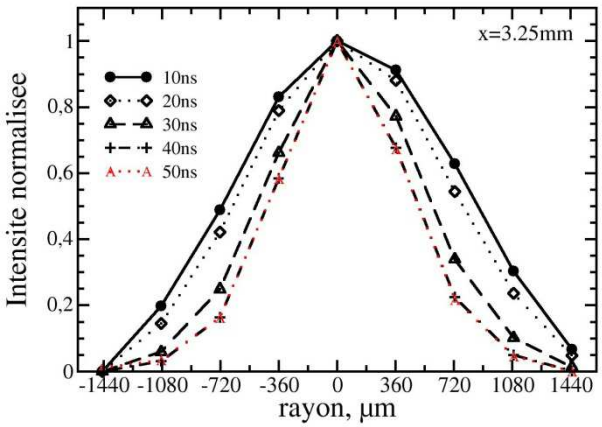


Figure 4-14: Evolution temporelle du profil radial normalisé de l'émission du 2.PG de N_2 entre 430 et 500 nm obtenue à x=3.25 mm de la pointe.

Considérons maintenant la dernière cause potentielle responsable de ce phénomène de constriction. Durant le passage du streamer primaire qui est plutôt associé aux évolutions à 10 ns, le processus majoritaire de peuplement du niveau $N_2(C)$ est attribué aux collisions électroniques sur le niveau fondamental de N_2. Dans ce cas, son évolution radiale est représentative du profil de densité électronique dans la décharge. A partir de 30 ns, où les effets de constriction deviennent important, la densité électronique a beaucoup diminué, elle suit globalement l'évolution de la courbe de courant, le processus de peuplement du niveau C peut majoritairement être attribué à des collisions du type : $N_2(A, a')\ ou\ e^- + N_2(A, a') \rightarrow N_2(C) + N_2(X)\ ou\ e^-$. Dans ce cas, le profil radial de densité du niveau $N_2(C)$ évolue de manière quadratique relativement à celui des électrons. Si l'on considère en première approximation que le profil radial des électrons et donc des métastables n'a quasiment pas bougé entre 10 et 30 ns, les évolutions expérimentales sont alors bien retrouvées. Il semble donc raisonnable d'attribuer cette variation de la zone spatiale d'émission au cours du temps à une modification des processus de peuplement des niveaux émissifs.

Les spectres d'émission nous renseignent déjà sur la nature énergétique de la décharge. Nous pouvons aussi en déduire l'évolution temporelle de la température, un paramètre important pour caractériser la décharge. La température est obtenue en supposant qu'elle était équivalente à la température de rotation T^* de l'état $N_2(C)$. Les mesures de température de rotation T^* de l'état $N_2(C)$ seront effectuées sur le spectre d'émission spontanée rotationnelle de la bande 0-0 du 2.PG acquis entre 330 et 340 nm avec dispositif à

haute résolution spectrale (§ 4.2.1.2) en collaboration avec Pascal Boubert de l'équipe plasma du CORIA. Cette mesure repose sur l'hypothèse que la forme du spectre d'émission n'est pas affectée par un peuplement ou dépeuplement sélectif en fonction du niveau d'énergie de rotation.

4.2.2.4 Mesures de températures de rotation par spectroscopie d'émission

Le code de calcul utilisé pour mesurer la température T^* durant la décharge a été développé par Pascal Boubert de l'équipe plasma du CORIA. Il a été utilisé pour la modélisation des spectres d'émission du 2.PG dans un plasma HF [96]. Après convolution des raies d'émission théorique de la bande 0-0 du 2.PG avec la fonction d'appareil acquis à partir de la raie à 312.6 nm de la lampe de mercure, les spectres synthétiques sont comparés, par la méthode des moindres carrées, aux spectres expérimentaux acquis avec le dispositif à haute résolution spectrale à différents instants durant la décharge.

La Figure 4-15 présente un exemple de comparaison entre un spectre d'émission expérimental (à 10 ns) et théorique de la bande 0-0 du 2.PG. Le spectre théorique décrit globalement bien l'expérience pour les niveaux rotationnels J élevés mais sous-estime les bas niveaux. L'écart ainsi noté entre l'expérience et la théorie pour les faibles valeurs de J semble provenir du fait que le couplage entre les différents moments cinétiques de la molécule est différent en fonction de la valeur de J. Pour les faibles valeurs de J qui correspondent à la tête de bande, le couplage a de Hund est plus représentatif [97] alors qu'un couplage intermédiaire est utilisé dans ce présent calcul. Sur cet exemple, on observe que la température T^* mesurée, de l'ordre de $360\ K \pm 50\ K$, est proche de la température ambiante montrant ainsi que le milieu reste froid juste après le streamer primaire. L'évolution de la température durant la décharge peut donc être obtenue avec cette méthode.

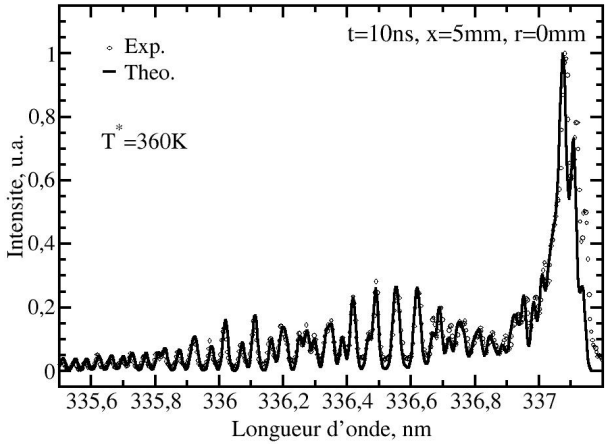


Figure 4-15 : Exemple de comparaison entre un spectre expérimental et un spectre théorique de la bande 0-0 du 2.PG obtenu à 10 ns.

Les évolutions temporelles de température T^* entre 5 et 25 ns durant la décharge sur différentes positions de l'espace inter-électrode sont présentées à la Figure 4-15. On observe globalement que la température T^* augmente au cours de la décharge pour toutes les positions axiales. Ainsi, c'est à 1.5 mm de la pointe que l'on observe la plus forte augmentation température qui passe de 350 K à 5 ns pour atteindre 500 K dès 15 ns puis augmente jusqu'à 740 K à 25 ns. Les autres positions axiales présentent des évolutions similaires en ce sens que la température T^* est autour de 300-350 K à 5 ns puis augmente progressivement jusqu'à 600-670 K à 25 ns. Cette augmentation de T^*, observée durant le streamer secondaire, peut être attribuée au rapide quenching et de la recombinaison des états électroniques excités, en particulier N_2* via les réactions $N_2(A, B, C, a') + O_2 \rightarrow N_2(X) + 2O +$ "$énergie\ libérée$" [76, 93, 94]. Ce résultat est en accord avec les récents calculs de simulation de Popov et al. [94] qui montrent un chauffage important durant les premiers 30 ns d'une décharge pointe-pointe dans l'air.

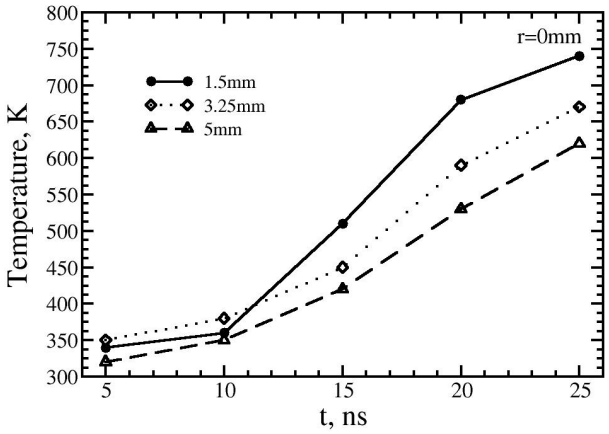


Figure 4-16 : Evolution de la température de rotation de l'état $N_2(C)$ obtenue sur l'axe.

Nous verrons par la suite que nos mesures de températures par diffusion Raman spontanée sur $N_2(X)$ et $O_2(X)$ durant la post-décharge (§ 4.3.3) montrent que la vitesse de chauffage ralentie pour des temps supérieurs : à 150 ns, la température est proche de 1000 K sur toutes les positions axiales.

4.3 Analyse de la post-décharge par diffusion Raman spontanée

Après l'étude par spectroscopie d'émission des processus physico-chimiques se produisant durant la décharge, la caractérisation des transferts énergétiques ayant lieu après les décharges d'air s'avère nécessaire pour comprendre l'assistance de la combustion par décharge nanoseconde. Il s'agit notamment de comprendre les mécanismes de dépôt d'énergie dans le milieu, via les voies thermiques et la formation de radicaux. Cette caractérisation passe par une description complète de l'excitation vibrationnelle et de la température de translation des espèces majoritaires N_2 et O_2 sur leur état électronique fondamental avec une bonne résolution spatiale et temporelle.

Cependant, très peu de techniques expérimentales permettent de sonder les post-décharges du fait justement de la difficulté à sonder ces espèces majoritaires. La diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) est quasiment la seule utilisée jusqu'ici pour caractériser ces milieux [20, 22, 23]. Cette technique, basée sur la diffusion inélastique et non-linéaire de la lumière par les molécules, permet de sonder des niveaux vibrationnels jusqu'à v=6 de N_2 avec une résolution spatiale de l'ordre de 800 µm. Mais elle reste une technique difficile à mettre en œuvre, qui nécessite l'utilisation de lasers accordés avec la bande ro-vibrationnelle de la molécule sondée et dont la faible résolution spatiale ne permet pas de caractériser finement les post-décharges nanosecondes à pression atmosphérique ou supérieure.

C'est ainsi que la diffusion Raman Spontanée se présente comme une alternative pour la caractérisation des post-décharges d'air. La diffusion Raman spontanée présente la particularité de permettre, à partir d'une excitation monochromatique, de sonder une plus large gamme de niveaux ro-vibrationnels des molécules présentes [9]. Ainsi, avec un dispositif de collection adapté, il est possible d'accéder à la répartition ro-vibrationnelle complète de $N_2(X)$ et $O_2(X)$, nécessaire pour caractériser les transferts énergétiques ayant lieu durant les post-décharges. Cette technique a déjà été utilisée en 1978 par Denisov et al. [19] pour l'étude de la cinétique de N_2 excitée par décharge électrique. Elle montrait déjà les potentiels de cette technique pour sonder des niveaux vibrationnel de N_2 jusqu'à v=16 peuplés par l'application d'une forte impulsion de champ électrique dans l'air. Plus récemment, Studer et al. [98] ont appliqué la diffusion Raman spontanée à l'étude d'un plasma d'air subsonique.

Cependant, du fait de la faible efficacité de la diffusion Raman spontanée, la DRASC est usuellement préférée pour l'étude des décharges plasma. Les études essentiellement effectuées jusqu'ici par DRASC ont montré un fort peuplement des niveaux vibrationnels de N_2 mais aussi un hors-équilibre entre les températures de vibration et de translation. De plus, ces études ont montré une déviation de la distribution vibrationnelle par rapport à une distribution de Boltzmann [20, 22, 24, 99]. Enfin, ces études montrent aussi que le gaz s'échauffe avec des temps caractéristiques proches de ceux des transferts V-T.

Les études pour caractériser les décharges nanosecondes sont fréquemment mises en œuvre à des pressions relativement basses, ce qui présente quelques avantages pour les mesures, en particuliers DRASC, car les décharges homogènes ainsi obtenues lèvent les limites de résolutions spatiales. Cependant, pour les décharges susceptibles d'être utilisées pour l'allumage, la pression peut être comprise entre 1 et 10-15 bars ce qui induit des décharges filamentaires présentant des échelles spatiales beaucoup plus petites qu'à basse pression. Des études par diffusion Raman spontanée sur une décharge en configuration pointe-plan ou pointe-pointe permettent donc d'étudier les processus sur un filament élémentaire. Les données fournies par la diffusion Raman spontanée seront ainsi complémentaires des mesures DRASC pour l'étude de l'allumage par décharge nanoseconde.

4.3.1 Dispositif Raman

Le dispositif optique utilisé pour étudier la post-décharge est illustré en Figure 4-17. L'effet Raman est induit grâce au laser Nd:YAG générant une impulsion de 102 ns et 600 mJ à 532 nm (§ 3.1.1.1). La synchronisation de la caméra avec l'impulsion du laser et de la haute tension s'effectue en externe par un générateur d'impulsion à délai ajustable (DG 535, Stanford Research Systems) (Figure 4-17). Le faisceau laser est focalisé par une lentille convergente de 1000 mm de distance focale. L'énergie déposée dans le volume de mesure est multipliée par 1.8 à l'aide d'une cellule à double passage composée d'un prisme de renvoi et d'une lentille convergente de 1000 mm de focale. Le diamètre du faisceau laser direct est estimé à 165 µm à partir d'un ajustement Gaussien du profil du faisceau laser (à $1/e^2$) au foyer grâce à son image sur une caméra CCD (Dataray WincamD). Pour éviter les claquages optiques, le faisceau retour est un peu décalé (~ 150 µm) par rapport au faisceau direct conduisant à un diamètre du volume de mesure de 300 µm. Un piège à lumière permet d'arrêter le faisceau après son deuxième passage dans la zone d'étude.

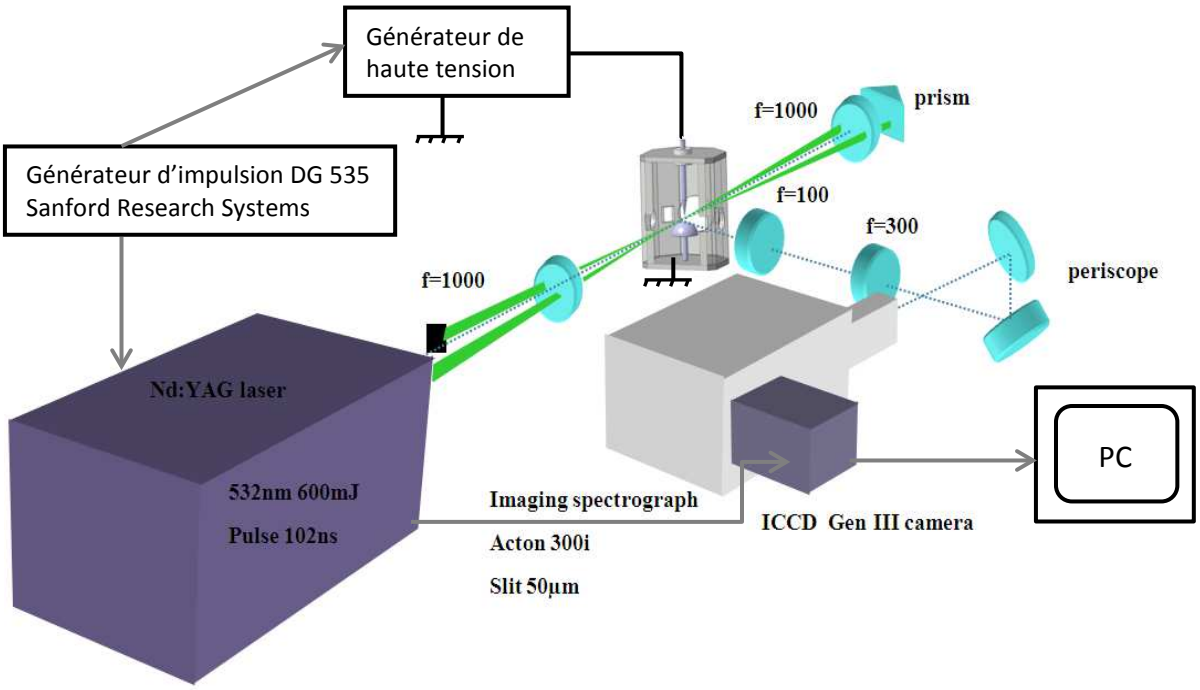


Figure 4-17 : Dispositif expérimental complet. Dispositif optique : focalisation et système de collection.

Le rayonnement Raman, émis le long du faisceau laser, est collecté grâce à un télescope composé de 2 lentilles achromates de collection f=100 mm (f#1.3) et f=300 mm (f#4). Le grandissement d'un facteur 3 obtenu grâce au télescope, nous permet de visualiser 3 mm le long du faisceau laser. Le rayonnement de diffusion Raman est dispersé par un spectrographe imageur (Acton Spectrapro-300i, f300, réseau 1200 traits/mm, blazé à 750 nm, résolution 2.7 nm/mm, f#4) équipé d'une fente réglée à 50 µm, valeur offrant le meilleur compromis entre l'intensité du signal Raman et la résolution spectrale nécessaire pour des mesures de températures. La résolution spectrale du dispositif Raman est de $9\ cm^{-1}$. Elle a été obtenue grâce à la fonction d'appareil du système de collection déterminée avec l'acquisition de spectres de lumière monochromatique et les spectres de diffusion Raman de N_2 à froid par une procédure d'inversion décrite précédemment (§ 2.2).

Un périscope est utilisé pour tourner l'image du faisceau laser parallèle à la fente d'entrée du spectrographe. Toutes les diffusions élastiques sont supprimées par un filtre NOTCH (Notch-Plus, $\lambda_0 = 532\ nm$, largeur à mi-hauteur 10 nm, Kaiser Optical Systems) placé dans une chambre NOTCH (Acton, NFC-446-040).

Les spectres Raman sont acquis grâce à une caméra ICCD (PI Max Unigen, 512x512 pixels, Princeton Instruments) placée en sortie du spectrographe. La caméra ICCD fournit une rapide capacité d'obturation essentielle pour discriminer les lumières parasites en garantissant une bonne résolution temporelle. Ce choix de caméra permet donc d'avoir des temps d'expositions très courts; porte de 50 ns pour les temps allant de 150 ns à 1 µs après la décharge et de 225 ns pour les temps supérieurs. Pour obtenir une détectabilité

optimale, il est plus commode d'utiliser des caméras CCD rétroéclairées, mais ces dernières ne permettent pas l'obturation rapide de la caméra et nécessite l'utilisation d'un système d'obturation mécanique [13].

La porte de la caméra est commandée par un signal de l'ouverture du Q-switch du laser avec un jitter de 1 ns. En modifiant le délai entre les signaux envoyés au laser et au générateur de haute tension, on parcourt les différents instants de la post-décharge de 150 ns à 10 ms après l'impulsion de la haute tension. Les mesures avant 150 ns n'ont pas été possibles du fait de l'apparition intempestive de claquages optiques causés par la présence d'électrons résiduels après le passage de la décharge.

Puisque le rayonnement Raman est peu efficace, les spectres sont moyennés sur 1000 à 2000 acquisitions en phase par rapport à la décharge, ce qui permet d'avoir des mesures non-dégradées par le bruit de photons de la caméra ICCD. Pour rappel, la stabilité de la décharge est estimée à partir des spectres d'émission (fluctuations spatiale de ± 90 µm pour une largeur de l'émission maximum de 1mm (largeur à mi-hauteur)) (§ 4.2).

Pour mieux comprendre les processus de transferts qui ont lieu durant la post-décharge des mesures vont être effectuées à différents endroits x=1.5 mm, 3.25 mm et 5 mm sur l'espace inter-électrodes (Figure 4-18).

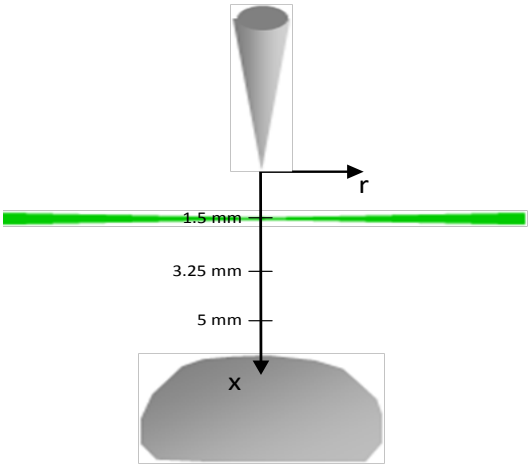


Figure 4-18 : Schéma du dispositif expérimental : électrodes pointe et plan et position des mesures sur l'espace inter-électrode.

La Figure 4-19 présente l'évolution temporelle, sur la caméra ICCD, de l'image du signal Raman de N_2 sur les 3 mm de longueur du volume de mesure. Sur cette figure où l'abscisse correspond au rayon de la décharge le long du faisceau laser, et l'ordonnée aux longueurs d'onde, on remarque un grand nombre de bandes vibrationnelles de N_2 résolues par le spectrographe. Ces bandes sont caractéristiques d'une forte excitation vibrationnelle des molécules de N_2 par la décharge. On note ainsi que le maximum de ces bandes se concentre

sur l'axe à 300 ns. Puis il se décale de part et d'autre de l'axe au cours du temps s'accompagnant d'une baisse de signal au milieu. Cette baisse de signal sur l'axe qui correspond à une baisse de densité, est synonyme d'une augmentation de la température du milieu qui va s'accentuer vers 100 µs.

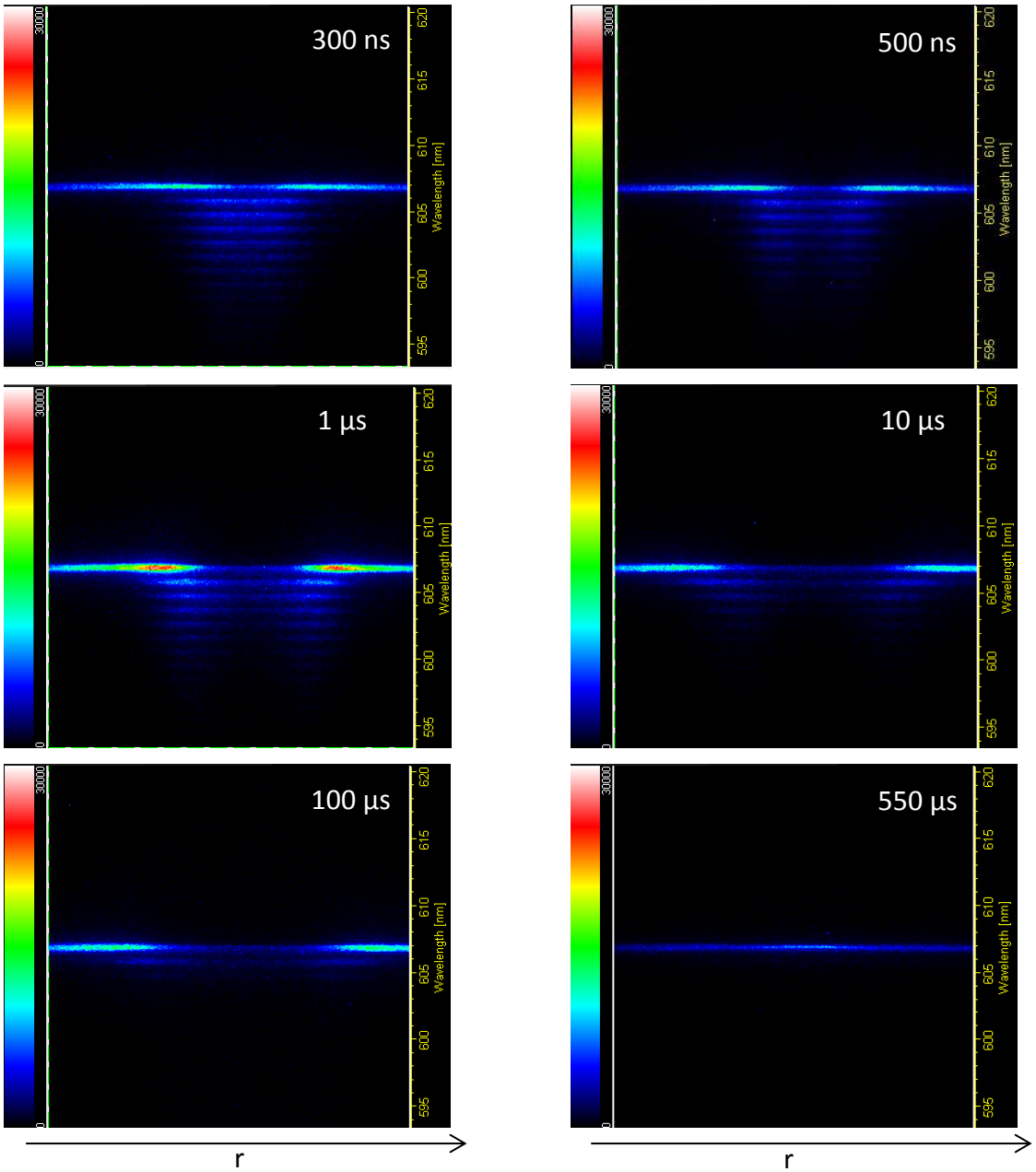


Figure 4-19 : Evolution le long du faisceau laser (rayons en abscisse) du signal de diffusion Raman de N_2 durant la post-décharge obtenue à x=1.5 mm. L'axe des ordonnées correspond aux longueurs d'onde.

Pour quantifier ce phénomène, à chaque position x de l'espace inter-électrode, la longueur de la zone d'étude est divisée en 9 régions de 25 pixels chacune espacée de 25 pixels, ce qui fournit 9 spectres de 180 µm de résolution spatiale (Figure 4-20) espacés de 360 µm. Le volume de chaque point de mesure est un parallélépipède de longueur 180 µm,

de largeur 17 µm (fente d'entrée de 50 µm divisé par le grandissement 3) et de diamètre 300 µm (diamètre du faisceau).

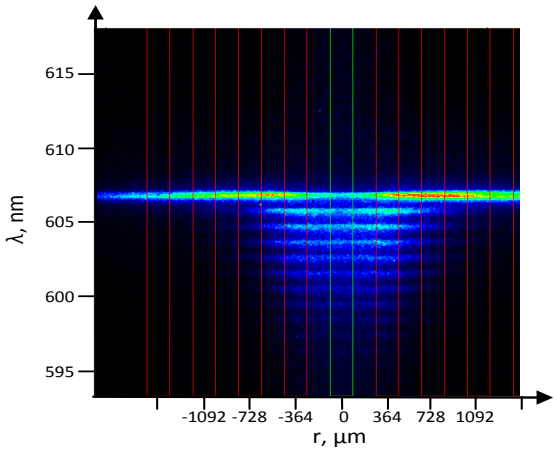


Figure 4-20: Exemple d'images moyennes (2000 impulsions lasers) phasées de diffusion Raman de N_2, 250 ns après la décharge : 9 spectres sont mesurés à chaque impulsion laser aux valeurs de rayon indiquées sur l'axe des abscisses, l'axe des ordonnées représente les longueurs d'onde.

4.3.2 Description des spectres Raman en fonction du temps

A partir de la Figure 4-20, l'analyse quantitative par modélisation des spectres de diffusion Raman spontanée (Chapitre 1) va être effectuée. La fonction de distribution ro-vibrationnelle des molécules d'azote et d'oxygène, espèces majoritaires dans la post-décharge d'air, peut être décrite pour ainsi déterminer les températures de vibration et de translation. Dans cette section, nous allons effectuer des mesures de températures de vibration et de translation, à différents instants de la post-décharge d'air, par modélisation des spectres expérimentaux des molécules de N_2 et de O_2 obtenus sur l'axe de l'espace inter-électrode (x=3.25 mm) par des spectres théoriques. Cela passe par un choix de la distribution vibrationnelle à utiliser pour la modélisation. Ce choix de distribution ainsi que l'évolution des spectres au cours de la post-décharge seront discutés.

4.3.2.1 Choix de la distribution de population

Durant la post-décharge où différents processus de transferts d'énergie sont en jeu, nous allons rencontrer différents types de distributions vibrationnelles dont le choix pour la modélisation dépend de l'ampleur du hors-équilibre entre la vibration et la translation d'une part et de la déviation à la distribution de Boltzmann pour la vibration d'autre part. Ces distributions de population dépendent des processus d'échange entre les niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Ainsi, plusieurs types de distributions de population sont susceptibles d'être rencontrés dans les milieux plasmas en fonction de la

domination de tel ou tel processus par rapport aux autres [20, 22, 24, 54, 99]. Pour une décharge nanoseconde où beaucoup de niveaux vibrationnels sont peuplés en particulier par impact électronique (e-V) et par désexcitation des états électroniques, la distribution vibrationnelle n'est pas en équilibre avec la translation et ne suit pas forcément une distribution de Boltzmann (Figure 4-21).

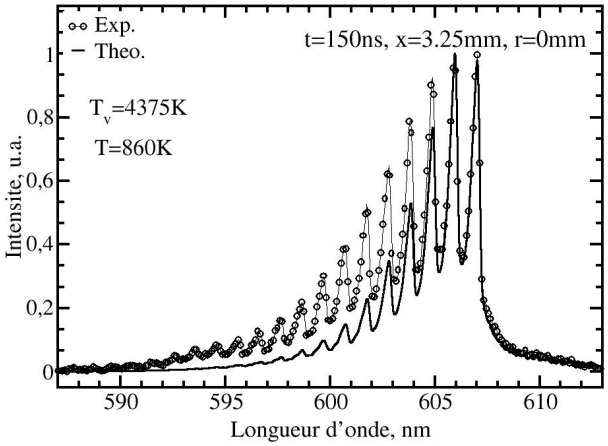


Figure 4-21 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 obtenu à l'instant t=150ns sur l'axe de l'espace inter-électrode (r=0mm) et à x=3.25mm de la pointe avec un spectre théorique calculé avec une distribution de Boltzmann.

Compte-tenu de l'anharmonicité, quand l'excitation vibrationnelle est importante, il peut exister un pompage des niveaux vibrationnels vers des v élevés conduisant à une distribution de Treanor (équations (1-48) à (1-50)). Nous avons donc testé la distribution de Treanor pour les spectres de N_2 obtenus dans les premiers instants de la post-décharge caractérisés pour un fort peuplement des niveaux vibrationnels élevés (Figure 4-22). On observe que la distribution des niveaux vibrationnels de N_2, dans ces premiers instants de la post-décharge, ne peut être décrite par une distribution de Treanor mais qu'elle peut l'être avec une distribution de type Boltzmann à 2 températures de vibration décrite aux équations (1-52) à (1-55) (Figure 4-23). Ce résultat qui est en accord avec des données de la littérature [22, 24, 54], est typique des décharges non-homogènes et nous donne une indication sur les processus de transfert d'énergie qui ont lieu dans ces premiers instants après l'application de la haute tension.

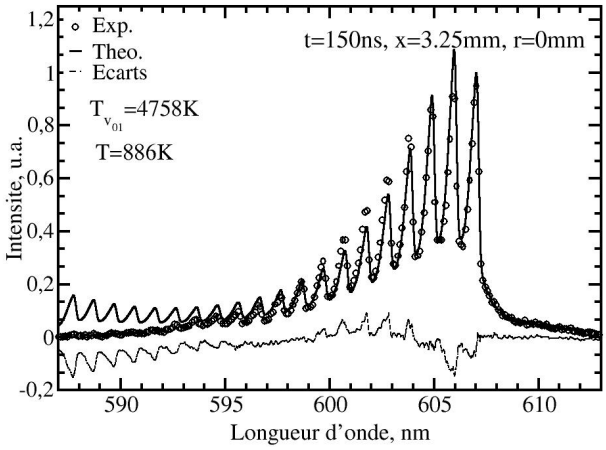


Figure 4-22 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 obtenu à l'instant t=150ns sur l'axe de l'espace inter-électrode (r=0mm) et à x=3.25mm de la pointe avec un spectre théorique meilleur ajustement calculé avec une distribution de Treanor.

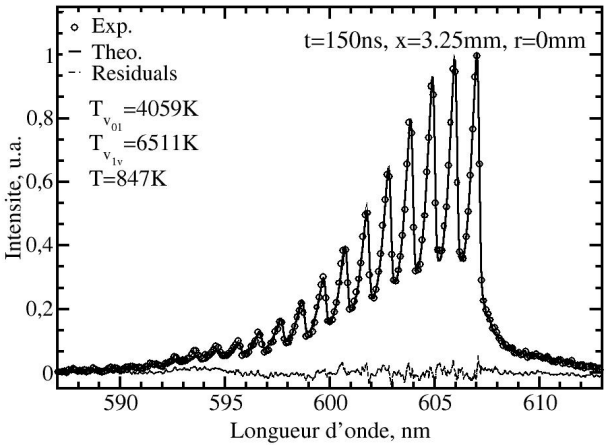


Figure 4-23 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 obtenu à l'instant t=150ns sur l'axe de l'espace inter-électrode (r=0mm) et à x=3.25mm de la pointe avec un spectre théorique meilleur ajustement calculé avec une distribution de Boltzmann à 2 température de vibration.

Au cours de la post-décharge où les processus de transfert V-V se mettent en place avec une excitation de vibration persistante, nous avons cherché à savoir si la distribution Treanor pouvait devenir valable. Nous avons ainsi observé que c'est à partir de la microseconde, correspondant au temps caractéristique des transferts V-V, après l'application de la haute tension que la distribution vibrationnelle de N_2 pouvait être décrite par une distribution de Treanor comme présenté dans la Figure 4-24. Mais là encore, le calcul avec une distribution de Boltzmann à deux températures de vibration donne un meilleur résultat, en particulier sur la transition ($v = 1 \rightarrow v = 2$) à 606 nm, par rapport à la distribution de Treanor dans ces instants (Figure 4-24). La proximité des spectres théoriques est due au faible écart entre $T_{v_{01}}$ et $T_{v_{1v}}$ donnant ainsi une distribution de Boltzmann à 2 températures de vibration proche de celle de Treanor.

L'excitation vibrationnelle associée à un fort hors-équilibre vibrationnel observé dans les premiers instants de la post-décharge impose de décrire la fonction de distribution vibrationnelle avec une distribution de Boltzmann à 2 températures de vibration. En effet, malgré l'excitation vibrationnelle, l'utilisation de la fonction de distribution Treanor conduit à une surestimation de la population des niveaux vibrationnels supérieurs pour des temps inférieurs à quelques microsecondes. Ensuite, dans les temps caractéristiques des transferts V-V, la distribution vibrationnelle peut être décrite aussi bien par une distribution de Treanor que par une distribution de Boltzmann à 2 températures de vibration.

Nous n'avons pas observé d'autres distributions. Ainsi, pour des raisons de simplicité et de cohérence, on utilisera partout la distribution de Boltzmann à 2 températures de vibration qui, en cas limite quand la distribution vibrationnelle est à l'équilibre, devient naturellement une distribution de Boltzmann à une seule température de vibration.

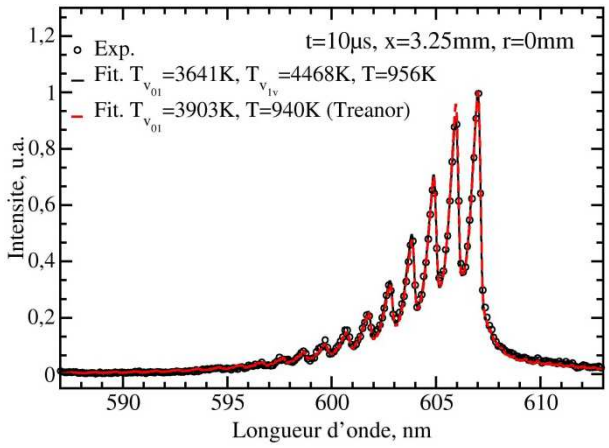


Figure 4-24 : Comparaison d'un spectre expérimental de N_2 obtenu à l'instant t=10 µs sur l'axe de l'espace inter-électrode (r=0mm) et à x=3.25mm de la pointe avec des spectres théoriques meilleurs ajustements calculés avec une distribution de Boltzmann à 2 température de vibration (trait continu noir) et une distribution de Treanor (trait rouge).

4.3.2.2 Evolution des spectres de N_2

La Figure 4-25 présente l'évolution radiale des spectres expérimentaux de N_2 comparés aux spectres théoriques, pour différents instants de la post-décharge au centre de l'espace inter-électrode x=3.25 mm de la pointe. Les spectres présentés de gauche à droite correspondent aux rayons r=0 mm, r=0.73 mm et r=1.5 mm et ceux de haut en bas aux spectres obtenus à des instants t=150 ns, t=10 µs, t=100 µs et t=10 ms après l'application de la haute tension.

A t=150 ns sur l'axe, on observe un fort peuplement des niveaux vibrationnels de N_2 jusqu'à v=16. Le peuplement des niveaux vibrationnels élevés observé s'est effectué avec un déséquilibre entre la vibration et la translation ($T \neq T_{v_{01}}$) d'une part mais aussi avec une distribution vibrationnelle non-Boltzmannienne d'autre part ($T_{v_{01}} \neq T_{v_{1v}}$). Cette excitation vibrationnelle ($T_{v_{01}} = 4060\ K \pm 55\ K$ et $T_{v_{1v}} = 6510\ K \pm 75\ K$ à r=0 mm) diminue radialement ($T_{v_{01}} = 1450\ K \pm 75\ K$ et $T_{v_{1v}} = 5160\ K \pm 75\ K$ à r=0.73 mm) et devient très faible pour r=1.5 mm avec $746\ K \pm 55\ K$ et $4802\ K \pm 1500\ K$ pour $T_{v_{01}}$ et $T_{v_{1v}}$ respectivement. La forte valeur de $T_{v_{1v}}$ (4802 K) combinée avec $T_{v_{01}}$ faible (746 K) signifie en fait une faible excitation des niveaux vibrationnels v>0 puisque leur proportion est pondérée par la population du v=1, donc par $T_{v_{01}}$. La température de translation atteint $T = 850\ K \pm 40\ K$ sur l'axe et décroît radialement ($T = 455\ \pm 75\ K$ à r=0.73 mm) pour devenir proche de la température ambiante à r=1.5 mm.

A 10 µs, le peuplement des niveaux vibrationnels décroît jusqu'à $v = 10$ sur l'axe avec $T_{v_{01}} = 3640\ K \pm 65\ K$ et $T_{v_{1v}} = 4470\ K \pm 75\ K$. Tandis qu'on observe une augmentation des niveaux vibrationnels peuplés sur les côtés avec par exemple $T_{v_{01}} = 2890\ K \pm 65\ K$ et $T_{v_{1v}} = 3825\ K \pm 75\ K$ à r=0.73 mm. Par rapport aux valeurs mesurées à 150 ns, la température de translation a augmenté légèrement de 100 K sur l'axe, de près de 180 K à r=0.73 mm et est restée inchangée à r=1.5 mm.

A 100 µs, la température du milieu atteint $1670\ K \pm 90\ K$ sur l'axe, $1230\ K \pm 50\ K$ à r=0.73 mm et $480\ K \pm 75\ K$ à r=1.5 mm. Ce pic de température est apparu en même temps que le retour à l'équilibre de Boltzmann sur la vibration ($T_{v_{01}} = T_{v_{1v}}$) avec des températures de vibration de $2100\ K \pm 55\ K$, $2230\ K \pm 50\ K$ et $1510\ K \pm 75\ K$ respectivement aux rayons r=0 mm, r=0.73 mm et r=1.5 mm.

Enfin, le milieu se refroidit à partir de quelques millisecondes pour devenir pratiquement à température ambiante à 10 ms.

4.3.2.3 Evolution des spectres de O_2

L'évolution spatio-temporelle des spectres de O_2 durant la post-décharge d'air est présentée à la Figure 4-26. Les spectres présentés de gauche à droite correspondent aux rayons r=0 mm, r=0.73 mm et r=1.5 mm et de haut en bas à ceux obtenus à des instants t=150 ns, t=10 µs, t=100 µs et t=10 ms après l'application de la haute tension. La Figure 4-26 montre de façon remarquable que beaucoup moins de niveaux vibrationnels de O_2 sont peuplés.

A 150 ns sur l'axe, seuls des niveaux vibrationnels jusqu'à v=3 sont peuplés, et un très faible hors-équilibre est observé sur O_2 avec $T_{v_{01}} = T = 850\ K$ ($\pm 50\ K$ pour $T_{v_{01}}$ et $\pm 85\ K$ pour T) avec cependant une distribution de population vibrationnelle non-Boltzmanienne $T_{v_{1v}} = 2395\ K \pm 285\ K$. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les constations faites à partir de mesures DRASC qui montrent aussi souvent dans les post-décharges nanosecondes d'air $T_{v_{01}} \sim T$ pour les molécules de O_2 [100]. Pour O_2, l'équilibre de la population de vibration est très souvent supposé, compte-tenu des sections efficaces de désexcitation vibrationnelle par l'oxygène atomique [100]. L'observation de ce léger déséquilibre de la vibration sur O_2 montre la complémentarité de la mesure par diffusion Raman spontanée avec la mesure par DRASC qui souvent se limite à une mesure $T_{v_{01}}$ pour décrire la distribution vibrationnelle. La mesure par diffusion Raman donne donc une information complémentaire sur la physique de la décharge. Notons cependant que, contrairement à N_2, ce déséquilibre reste faible et ne constitue pas une réserve d'énergie notable.
La température de rotation mesurée $T = 850\ K$ est en accord avec celle mesurée sur les spectres de N_2 à r=0 mm confirmant la légitimité de supposer $T_{rot} = T$. Cette température diminue quand on s'éloigne de l'axe. On notera que $T_{v_{1v}}$ reste élevée même à la périphérie ;

$T_{v_{1v}} = 1567\ K \pm 200\ K$ à r=1.5 mm. Et $T_{v_{01}}$ diminue moins vite que T avec r. L'écart noté entre les mesures de T effectuées avec N_2 et O_2 sur r=1.5 mm est lié aux incertitudes de mesures qui sont plus importante sur la périphérie du fait des aberrations géométriques.

A t=10 µs, sur l'axe T et $T_{v_{01}}$ ont augmenté pour être voisines de 1000 K et $T_{v_{1v}}$ a légèrement diminué. La température diminue toujours quand on s'éloigne de l'axe mais la zone chaude s'étende radialement par rapport à t=150 ns.

Cette tendance se poursuit avec, à t=100 µs, un net échauffement sur l'axe avec des températures $T_{v_{01}}$ et T atteignant plus de 1600 K. $T_{v_{1v}}$ est resté à peu près constante entre 10 et 100 µs. A r=1.5 mm, la température de translation a, elle aussi, augmenté, tandis qu'elle est restée voisine de 400 K entre 150 ns et 10 µs.

Comme pour les mesures avec la molécule de N_2, les températures redeviennent froides à 10 ms après l'application de la haute tension.

De cette évolution spatio-temporelle des spectres de diffusion Raman spontanée, on retient que le transfert d'énergie de la décharge vers les molécules de N_2 et de O_2 s'est effectué par des mécanismes différents. L'énergie de la décharge transférée vers N_2 est majoritairement stockée sur la vibration et peu sur la translation. Alors que pour les molécules de O_2 le transfert s'est effectué à la fois sur la translation et la vibration. On note aussi que le dépôt d'énergie s'étend sur un diamètre à mi-hauteur de 1 mm coïncidant à celui de la décharge mesuré par émission spontanée. Ainsi, c'est dans la zone correspondant à la largeur de la colonne positive où le champ électrique est le plus intense qu'on observe le maximum de dépôt d'énergie par la décharge nanoseconde. Durant la post-décharge, on assiste à un transfert de cette énergie radialement. Ce transfert radial combiné aux transferts de la réserve d'énergie stockée sur la vibration, particulièrement sur les molécules de N_2, vers la translation conduisent à un chauffage des gaz sur un diamètre dépassant même la largeur de la colonne positive, vers 100 µs. Une fois la réserve d'énergie de la vibration épuisée, le milieu se relaxe pour devenir froid à 10 ms.

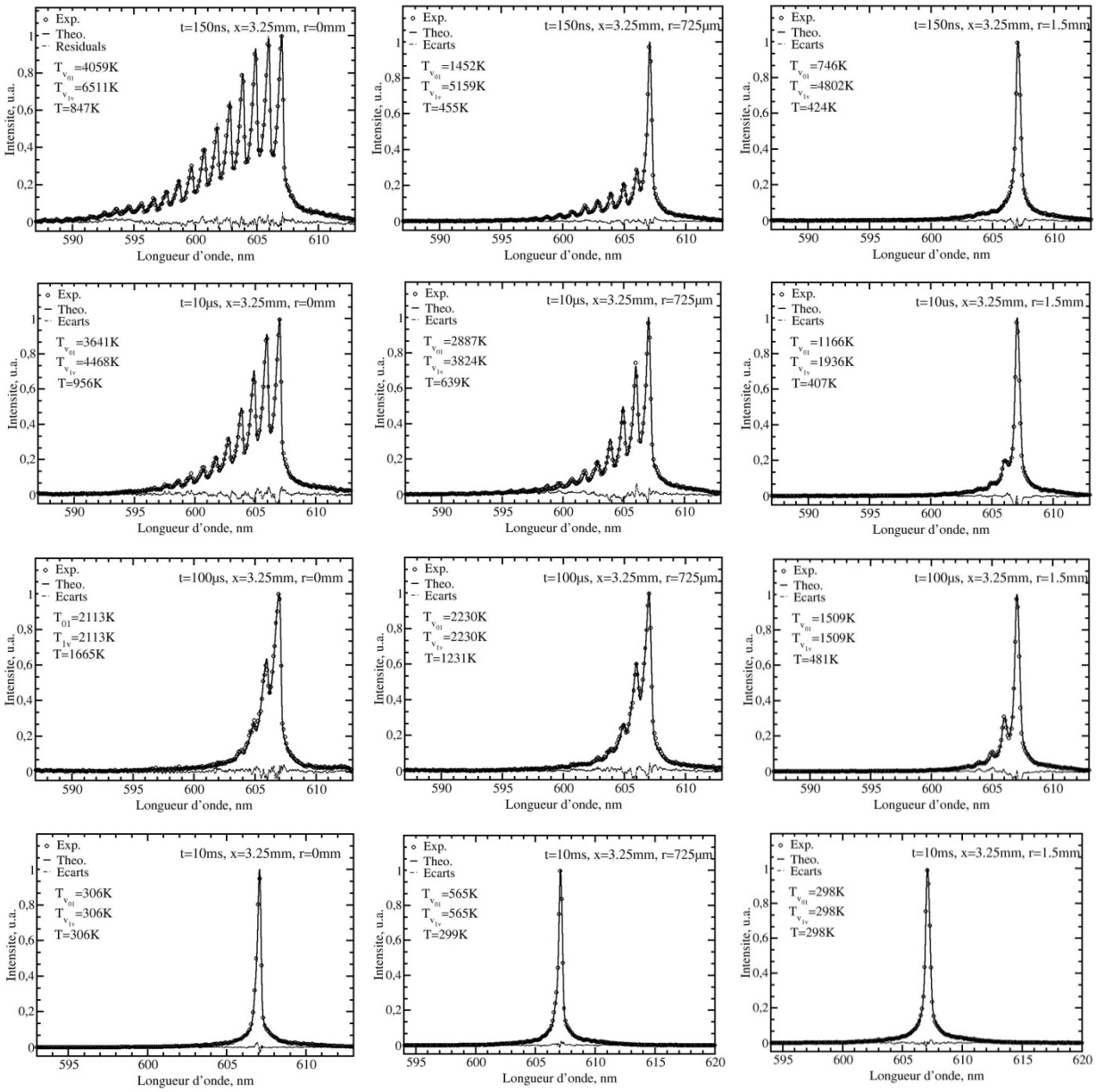


Figure 4-25 : Evolution radiale des spectres expérimentaux de N_2 comparés aux spectres théoriques à différents instants de la post-décharge au centre de l'espace inter-électrode (x=3.25 mm).

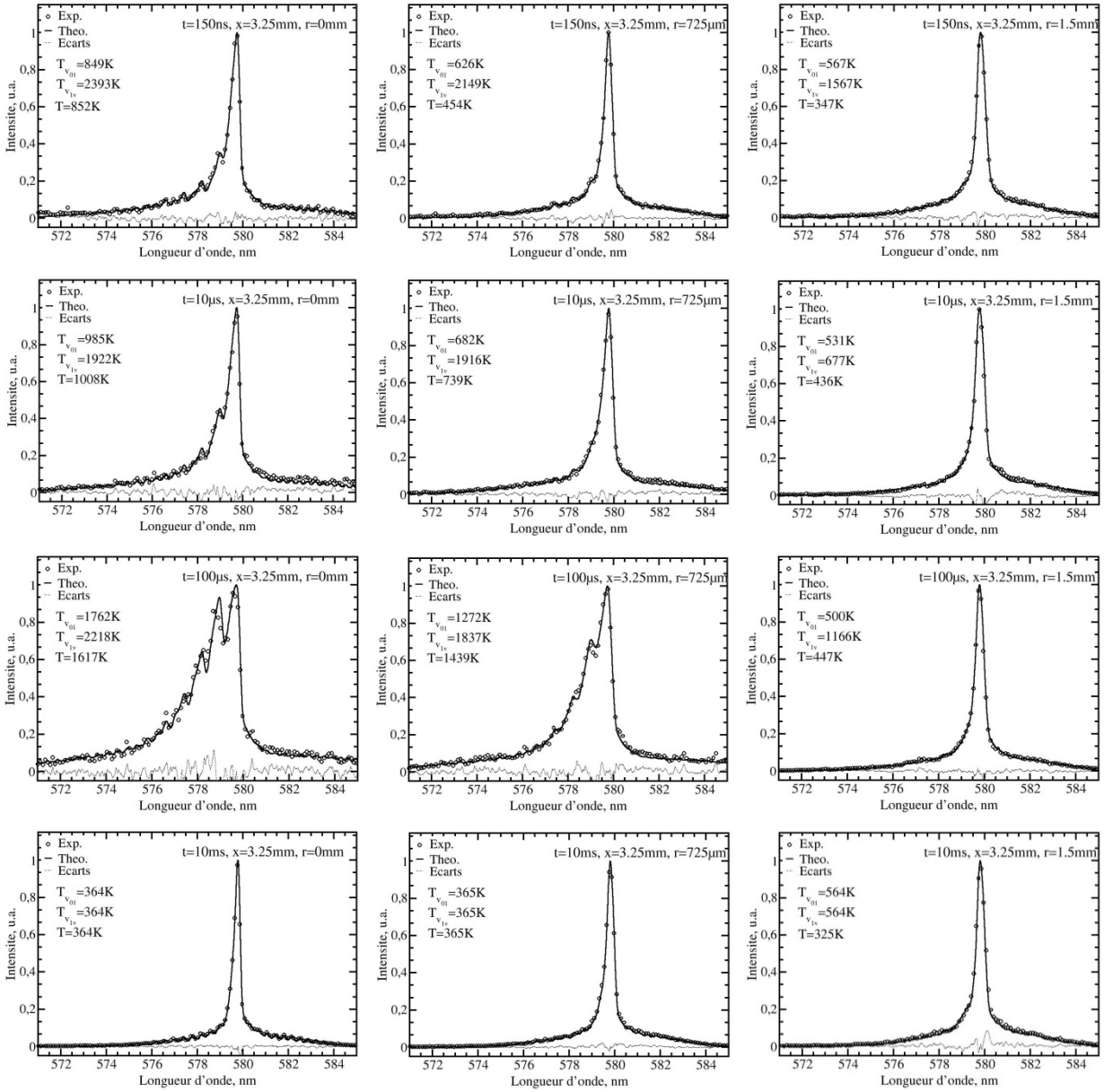


Figure 4-26 : Evolution radiale des spectres expérimentaux de O_2 comparés aux spectres théoriques à différents instants de la post-décharge au centre de l'espace inter-électrode (x=3.25 mm).

4.3.3 Evolution temporelle des températures sur l'axe

A partir des spectres expérimentaux, l'évolution temporelle des trois températures $T_{v_{01}}$, $T_{v_{1v}}$ et T, mesurées sur les molécules de N_2 (Figure 4-27) et O_2 (Figure 4-29), est obtenue sur l'axe (r=0 mm) ; de haut en bas, près de la pointe (x=1.5 mm), au milieu (x=3.25 mm) et près de la boule (x=5 mm). On observe globalement les mêmes évolutions pour chaque température avec de petites différences sur les valeurs absolues.

4.3.3.1 Evolution temporelle des températures sur N_2

Pour N_2 (Figure 4-27), les températures de vibration mesurées à 150 ns présentent des valeurs élevées avec $T_{v_{01}} \approx 5500\,K$ en x=1.5 mm et $T_{v_{01}} \approx 4000\,K$ en x=3.25 mm et x=5 mm, et $T_{v_{1v}} \approx 7000$ K pour les 3 positions. L'excitation des niveaux vibrationnels s'est effectuée durant la décharge et persiste dans les premiers instants de la post-décharge. Le fort hors-équilibre vibrationnel de N_2 ($T_{v_{01}} < T_{v_{1v}}$) observé est typique de la décharge impulsionnelle à pression atmosphérique. Une part importante de l'énergie des électrons (électrons de basse énergie (0-5 eV) sur la fonction de distribution d'énergie des électrons) est utilisée pour augmenter l'énergie vibrationnelle en raison de l'impact électronique (e-V): $N_2(w) + e^- \rightleftarrows N_2(v) + e^-$. C'est au niveau de la pointe où la densité électronique est plus intense du fait du fort champ électrique local que l'on observe les valeurs de $T_{v_{01}}$ les plus fortes. L'excitation vibrationnelle représente un stockage d'énergie qui peut être transféré sur la translation durant la post-décharge. La température de translation T est proche de 1000 K aux 3 points de mesures avec une température légèrement plus élevée à la pointe et à la boule. Rappelons que ce chauffage rapide, dès 150 ns après l'application de la haute tension, était déjà observé durant la décharge (§ 4.2.2.4) et peut être attribué à la partie thermique du rapide quenching et de la recombinaison des états électroniques excités durant la décharge [76, 93, 94]. Ce résultat confirme la production d'espèces excitées et la part importante du processus chimiques dans le dépôt d'énergie durant les différentes phases de notre décharge. Cette particularité peut être expliquée par la forte surtension appliquée, puisque la tension maximale appliquée est juste en dessous de la valeur conduisant à l'apparition de l'arc. Ainsi, la part des électrons de haute énergie sur la fonction de distribution d'énergie des électrons est importante et conduit à une forte excitation des états électroniques des molécules de N_2 dont la désexcitation contribue au chauffage du gaz.

De 150 ns à 10 µs, on assiste à une diminution de $T_{v_{1v}}$ sur les 3 positions. $T_{v_{01}}$ présente sensiblement un plateau autour de $\sim 4000\,K$ à x=3.25 et 5 mm tandis que près de la pointe elle diminue pour atteindre aussi $\sim 4000\,K$ à 10 µs. A cet instant, l'équilibre de vibration ($T_{v_{1v}} \approx T_{v_{01}}$) est presque atteint. Ce rééquilibrage vibrationnel s'explique par les processus de transfert V-V très rapides décrits dans l'équation suivante :

$$\left.\begin{array}{c} N_2(v+1) + N_2(w-1) \rightleftarrows N_2(v) + N_2(w) \\ N_2(v) + N_2(w) \rightleftarrows N_2(v-1) + N_2(w+1) \end{array}\right] \quad \text{V-V} \qquad (4\text{-}6)$$

En effet, la probabilité de transition des processus V-V conduisant par exemple à un dépeuplement du niveau fondamental v=0 étant plus importante pour des niveaux v compris entre 1 et 10 dans cette gamme de température (~1000 K) (Figure 4-28), le hors-équilibre vibrationnel marqué par un surpeuplement du niveau v=0 se réduit. Ainsi, la distribution vibrationnelle est proche d'une distribution de type Treanor (Figure 4-24), caractéristique des milieux où les transferts V-V (équation (4-6)) dominent les autres processus. Au cours de cette période (de 150 ns à 10 µs), T est restée presque constante compte-tenu des faibles probabilités de transfert V-T, avec cependant, une légère augmentation près de la pointe qui accompagne la diminution de $T_{v_{01}}$ notée à cette position. La faible variation de T montre le rôle marginal des processus V-T à ces instants ainsi qu'un transfert thermique vers les zones froides inopérant.

De 10 à 100 µs, la diminution des températures de vibration s'intensifie avec $T_{v_{1v}}$ passant en moyenne de 4000 K à 2000 K. Cette diminution s'accompagne d'une augmentation de T de 1500 à 1900 K près de la pointe et de la boule, et de 1000 à 1700 K à x=3.25 mm. Ces deux évolutions conjointes sont caractéristiques des processus V-T (équation (4-7)) traduisant la relaxation de l'excitation vibrationnelle (Figure 4-28) pour chauffer le milieu. On peut noter que ce phénomène est un peu plus rapide à la pointe puisqu'il débute à 5 µs pour se terminer à 50 µs alors qu'au milieu et à la boule, il débute aux environs de 10 µs pour se terminer vers 100 µs. La relaxation vibrationnelle, pilotée par les processus V-T, conduit bien à une distribution de vibration qui devient de type Boltzmann avec une température de vibration ($T_{v_{1v}} = T_{v_{01}} = T_v$) et la même température pour la translation.

$$\left.\begin{array}{c} N_2 + N_2(v+1) \rightleftarrows N_2 + N_2(v) \\ N_2 + N_2(v) \rightleftarrows N_2 + N_2(v-1) \\ O + N_2(v) \rightarrow O + N_2(v') \end{array}\right] \quad \text{V-T} \qquad (4\text{-}7)$$

De 100 µs à 200 µs, on assiste à un ralentissement de la diminution de T_v alors que la température T décroît rapidement, et ce plus particulièrement près de la pointe. Au milieu et près de la boule, on note progressivement une diminution similaire et conjointe de T et T_v. A partir de cet instant, le milieu commence à se refroidir par transfert thermique des zones chaudes vers les zones périphériques plus froides. La persistance du hors-équilibre entre T et T_v après la désexcitation de la réserve d'énergie vibrationnelle s'explique par la relaxation plus rapide de la translation par rapport à la vibration [26].

Dès 200 µs, la température T est froide près de la pointe alors que T_v diminue toujours lentement pour atteindre 300 K vers 5 ms. Près de la boule et à x=3.25 mm, la diminution similaire et conjointe de T et T_v se poursuit pour atteindre 300 K vers 10 ms. On notera que

le hors-équilibre entre la vibration et la translation ne se résorbe que quand T_v atteint la température ambiante.

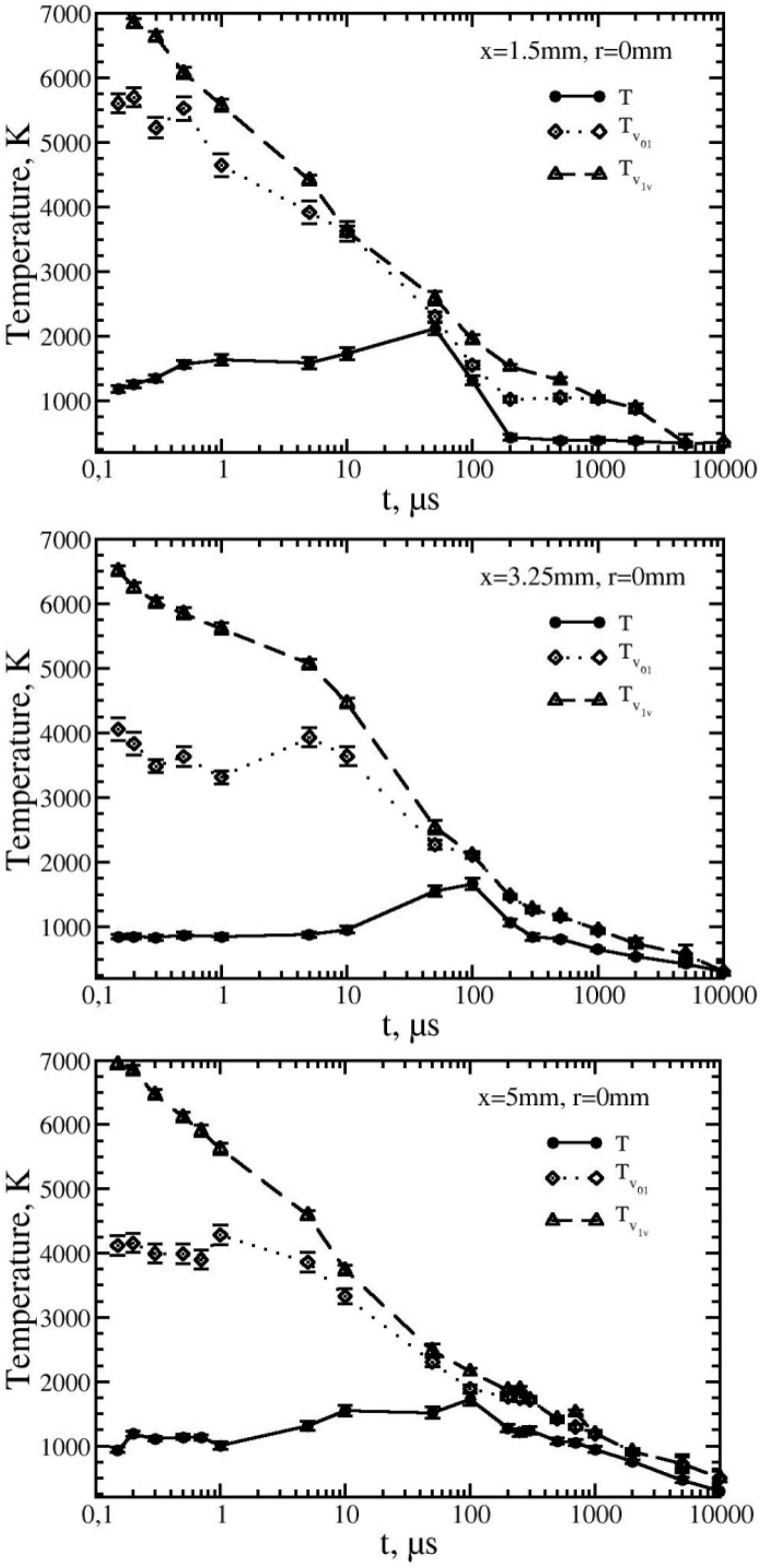


Figure 4-27: Evolution temporelle des températures de vibration et de translation pour les molécules de N_2 sur l'axe aux positions x=1.5 mm, x=3.25 mm et x=5 mm.

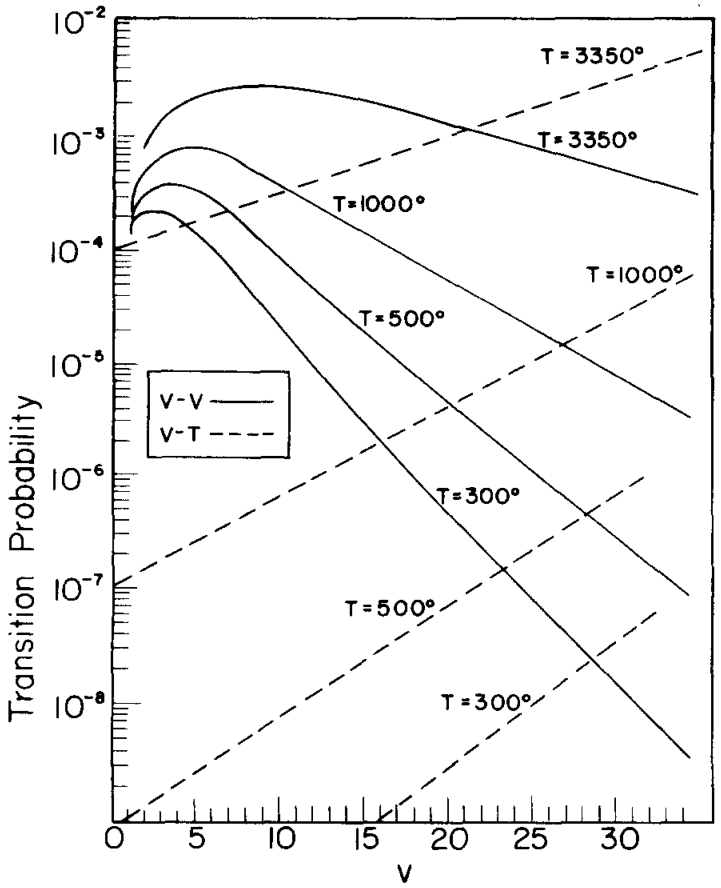


Figure 4-28 Probabilités de transition des processus V-V et V-T pour N_2 à différentes températures de translation. Pour les processus V-V, la probabilité de transition tracée est celle de $N_2(v=0)+N_2(v+1)\rightarrow N_2(v=1)+N_2(v)$; pour les échanges V-T, celle de $N_2(v+1)+N_2\rightarrow N_2(v)+N_2$ [25].

4.3.3.2 Evolution temporelle des températures sur O_2

Comme observé sur l'évolution temporelle des spectres, l'excitation vibrationnelle pour les molécules de O_2 (Figure 4-29) est nettement différente de celle de N_2.

A 150 ns, la température de vibration $T_{v_{1v}}$ est voisine de 2200 K pour les 3 positions. L'excitation vibrationnelle globalement faible de O_2 peut être expliquée par la différence de section efficace de collision électronique (e-V) par rapport à N_2. En accord avec les mesures sur N_2, la température de translation $T \approx T_{v_{01}}$ est voisine de 1000 K et toujours légèrement plus chaude près de la pointe. Le faible hors-équilibre vibrationnel ($T_{v_{01}} \approx T$) est lié à la forte désactivation des états vibrationnels des molécules de O_2 par l'oxygène atomique [100, 101].

De 150 ns à 10 µs, la température de vibration $T_{v_{1v}}$ reste partout constante autour de 2000 K. Comme pour N_2 la température de rotation ne bouge pas aux positions x=3.25 et 5 mm alors qu'elle augmente légèrement près de la pointe. Ce résultat nous confirme que les processus V-T n'ont pas d'effet significatif dans cette gamme de temps.

De 10 à 100 µs, la température de translation T augmente rapidement du fait majoritairement des processus V-T sur N_2 pour atteindre, comme pour N_2, des valeurs maximales dès 50 µs près de la pointe et à 100 µs pour les positions x=3.25 et 5 mm. La température $T_{v_{01}}$ de O_2, toujours en équilibre avec T aux positions x=3.25 et 5 mm augmente aussi, alors que $T_{v_{1v}}$ reste globalement constante. Ce maintien de la valeur de $T_{v_{1v}}$ dans cet intervalle de temps peut sans doute être attribué à des échanges V-V avec N_2 qui constitue un réservoir d'énergie vibrationnelle important.

Après 100 µs, on observe une désexcitation vibrationnelle combinée avec une diminution de la température de translation toujours plus rapide comme pour les molécules de N_2. Même, si l'excitation vibrationnelle de O_2 est modérée, la réduction de l'excitation vibrationnelle se produit dans les mêmes temps après l'impulsion de la haute tension que pour N_2. Ce résultat montre que l'oxygène atomique ne contribue pas à la désexcitation vibrationnelle de O_2 après quelques microsecondes et peut fournir des informations sur la durée de vie des atomes de O après la décharge. La température de translation devient égale à la température ambiante dès 200 µs près de la pointe alors que les températures de vibrations, $T_{v_{1v}} = T_{v_{01}} = T_v$, diminuent progressivement pour atteindre 300 K vers 5 ms. Près de la boule et à x=3.25 mm, la relaxation du milieu se poursuit avec la diminution similaire et conjointe de T et T_v qui vont atteindre 300 K vers 10 ms correspondant au temps de relaxation de la post-décharge. On notera que le hors-équilibre entre la vibration et la translation se résorbe pour les molécules de O_2 dès 1 ms avec températures de 300 K, 800 K et 900 K respectivement près de la pointe, à mi-hauteur et près de la boule. Ce retour à l'équilibre plus rapide montre que les molécules de O_2 ont un temps de relaxation vibrationnelle plus court que celui de N_2.

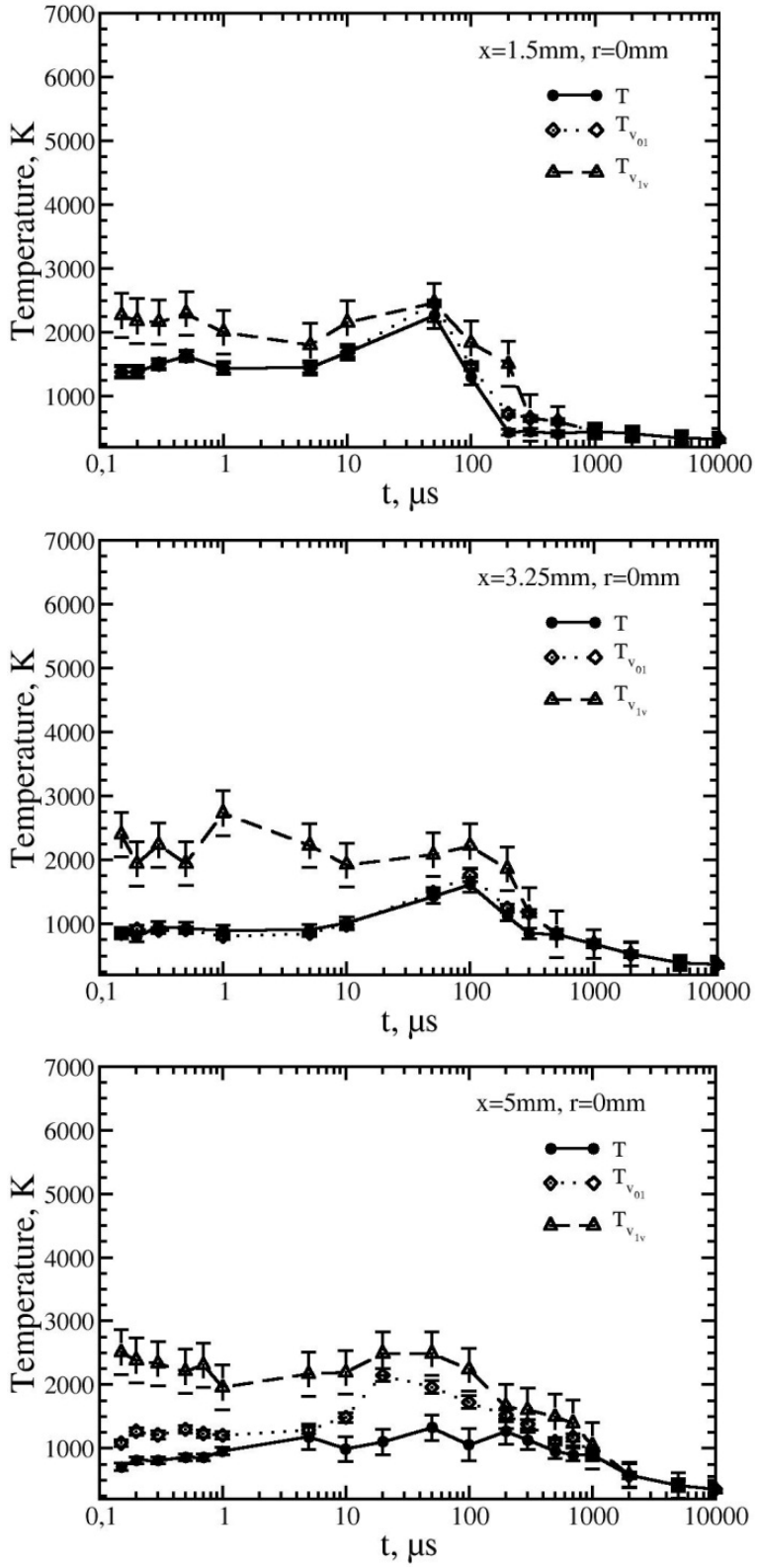


Figure 4-29: Evolution temporelle des températures de vibration et de rotation pour les molécules de O_2 sur l'axe aux positions x=1.5 mm, x=3.25 mm et x=5 mm.

4.3.4 Evolution temporelle des profils radiaux

La Figure 4-30 présente l'évolution temporelle des profils radiaux de températures de vibration et de translation à 3.25 mm de la pointe pour les molécules de N_2 (à gauche) et de O_2 (à droite). Cette figure montre l'expansion radiale, au cours du temps, à la fois de l'excitation vibrationnelle de N_2 et de O_2 et du chauffage des gaz durant la post-décharge. L'ensemble des profils radiaux de températures ro-vibrationnelles de N_2 et O_2, en fonction du temps, sont regroupés en annexes A et B respectivement. L'annexe C est dédiée à l'évolution spatio-temporelle de la température durant la post-décharge.

Pour les molécules de N_2, à 150 ns après l'application de la haute tension (Figure 4-30), les trois températures sont maximales sur l'axe et décroissent radialement. Ainsi, $T_{v_{1v}}$ est égale à 6500 K sur l'axe et diminue jusqu'à environ 5000 K au rayon r=1.5 mm. $T_{v_{01}}$ est proche de 4000 K sur l'axe et décroît rapidement pour atteindre 800 K à 1.5 mm. T atteint 850 K sur l'axe et est de l'ordre de 400 K à environ 1.5 mm. Dans ces premiers instants de la post-décharge, un chauffage du gaz ($T \geq 600K$) est observable sur une région étroite autour de l'axe ($|r| \leq 0.37\ mm$). La largeur à mi-hauteur des profils radiaux de $T_{v_{01}}$ et T est de l'ordre de 0.8 mm, inférieure au diamètre de la décharge, égale à 1 mm, déterminée à partir de l'émission spontanée de N_2(C). $T_{v_{1v}}$ reste élevée pour N_2, même au-delà de cette largeur avec une incertitude importante du fait de la faiblesse du signal Raman des niveaux v>0 collectés à ces endroits. La faiblesse de $T_{v_{01}}$ malgré les fortes valeurs de $T_{v_{1v}}$ montre en fait une faible excitation vibrationnelle par les électrons peu nombreux et moins énergétiques dans ces zones. On retrouve ici des formes de distributions vibrationnelles obtenues par le calcul pour des streamers moins énergétiques [54].

A 10 µs, correspondant au début des processus V-T, on assiste à un élargissement de la zone de chauffage qui passe à $|r| \leq 0.73\ mm$ alors que la température T évolue peu sur l'axe. En effet, pour indication, l'augmentation de température notée est de l'ordre de 100 K sur l'axe, ~250 K sur $|r| = 0.37\ mm$ et ~150 K sur $|r| = 0.73\ mm$. L'excitation vibrationnelle est observable partout avec des valeurs maximales de $T_{v_{01}}$ et $T_{v_{1v}}$ de l'ordre de 3500 et 4300 K respectivement notées aux rayons $|r| \leq 0.37\ mm$. Les températures de vibration restent supérieures à 1000 K pour les autres rayons. Des processus de redistribution de l'énergie de vibration pour ces points hors axe ne peuvent expliquer ce résultat puisque, comme nous le verrons plus tard, l'énergie totale de vibration pour ces valeurs de rayon augmente entre 150 ns et 10 µs. Seul un transport de matière de l'axe vers la périphérie est susceptible d'expliquer ce résultat. Le transport convectif induit par l'onde de pression générée par le streamer est peut-être à l'origine de ces évolutions de l'énergie de vibration sur les bords de la décharge. Pour le transport diffusif, on ne connaît pas le coefficient de diffusion d'une molécule de N_2 vibrationnellement excitée dans l'air, il est généralement assimilé au coefficient de self diffusion qui, pour N_2 à pression atmosphérique, est de l'ordre

de 0,28 cm^2/s. Pour les échelles spatiales envisagées ici, cela correspond à un temps de diffusion de 160 µs. Les effets observés ne peuvent pas être attribués à la diffusion.

A 100 µs, l'équilibre vibrationnel ($T_{v_{01}} = T_{v_{1v}} = T_v$) est atteint sur tous les rayons. T_v est proche de $2200\ K$ autour de l'axe ($r \leq 0.5\ mm$) et augmente légèrement à $2400\ K$ pour r=1 mm. C'est à cet instant que, du fait des processus de transferts V-T, les valeurs de températures maximales sont mesurées sur l'axe et que la largeur de la zone de chauffage s'étend jusqu'aux rayons $|r| \leq 1\ mm$.

A 10 ms après l'impulsion de la décharge, les températures de N_2 redeviennent « froides » sur toute la zone d'étude marquant la fin de la relaxation de la post-décharge.

L'évolution spatio-temporelle des températures mesurées avec les spectres de O_2 (Figure 4-30, droite) montre une faible excitation vibrationnelle ($T_{v_{1v}}$ légèrement supérieure à $T_{v_{01}}$) et un faible hors-équilibre vibrationnel ($T_{v_{01}} \approx T$). L'évolution temporelle du profil radial de T est globalement identique à celle mesurée sur N_2.

A 150 ns, $T_{v_{1v}}$ est comprise entre 1000 et 3000 K et présente un profil radial moins bien défini du fait de la faiblesse du signal Raman de O_2. La température $T_{v_{01}}$ est maximale sur l'axe (850 K) et diminue radialement en couvrant une largeur à mi-hauteur (0.73 mm) identique à celle mesurée sur N_2. Ainsi, l'excitation vibrationnelle de O_2 est donc nettement plus faible que celle notée sur N_2 mais elles s'étendent toutes deux sur les mêmes zones.

A 10 µs, $T_{v_{1v}}$ présente un plateau autour de 2000 K qui s'étend jusqu'à $|r| = 0.73\ mm$. $T_{v_{01}}$ augmente sur tous les rayons du fait des processus de transferts V-V par collisions avec les molécules de N_2 selon la réaction : $N_2(w) + O_2(v) \rightleftarrows O_2(v+1) + N_2(w')$ (w'<w).

Le temps 100 µs marque la fin du hors-équilibre vibrationnelle de O_2 avec $T_{v_{1v}}$ proche de $T_{v_{01}}$ sur tous les rayons. Les profils radiaux des deux températures de vibration présentent ainsi des écarts presque identiques partout. Comme pour les mesures avec N_2, la température de translation atteint des valeurs maximales avec une zone de chauffage qui s'étend sur des rayons $|r| \leq 1\ mm$.

Une fois que toute la réserve d'énergie stockée sur la vibration est transférée à la translation, le milieu se relaxe pour redevenir « froid » à 10 ms après l'application de la haute tension.

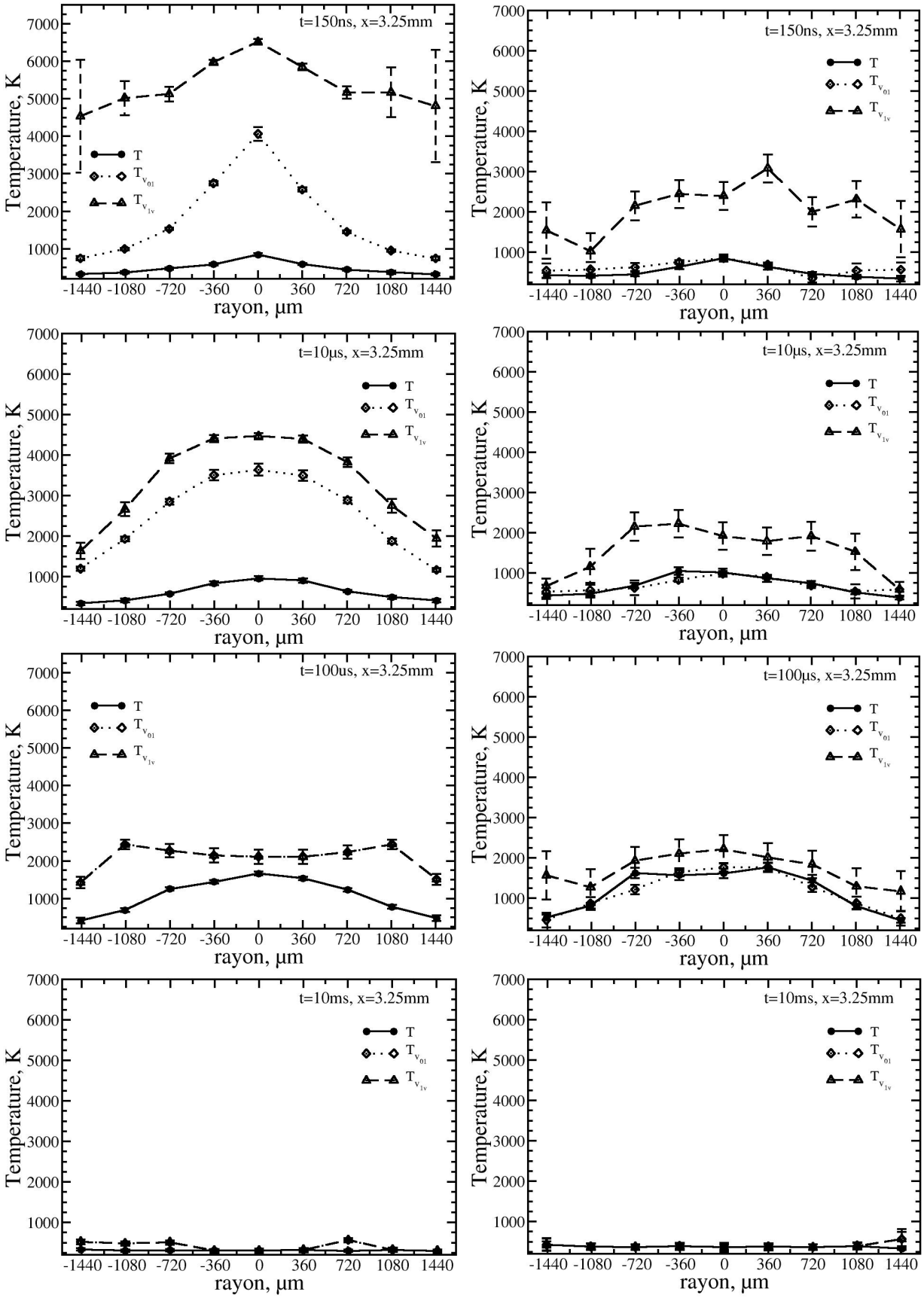


Figure 4-30 : Evolution temporelle des profils radiaux de températures pour les molécules de N_2 (à gauche) et O_2 (à droite) à x=3.25mm.

4.3.5 Mesures de pression

Compte-tenu du chauffage très rapide (<150 ns) des gaz observé dans les premiers instants de la post-décharge, il est intéressant d'étudier l'évolution spatio-temporelle de la pression. Cette grandeur est accessible à partir d'une mesure des concentrations des espèces présentes dans le milieu et de la connaissance simultanée de la température.

En négligeant la dissociation de N_2 compte-tenu de l'absence d'observation de raie atomique de N par émission spontanée, la mesure des concentrations de N_2 et O_2 permet de déterminer la pression totale en supposant le gaz parfait dans la post-décharge :

$$P = N_T kT \tag{4-8}$$

Avec $N_T = N_{N_2} + N_{O_2} + N_O$.

La densité de O, N_O, est estimée en supposant que c'est la seule espèce formée en concentration notable et qui persiste dans la post-décharge [95]. Ainsi, si le rapport $\mathrm{N}_{N_2}/\mathrm{N}_{O_2}$ n'est pas conservé constant, on supposera que cela provient uniquement de la formation d'oxygène atomique.

$$N_O = 2(1-\Gamma)N_{O_2} \tag{4-9}$$

$$\Gamma = \left(\frac{\mathrm{N}_{O_2}}{\mathrm{N}_{N_2}}\right) / \left(\frac{N_{O_2}^0}{N_{N_2}^0}\right) \tag{4-10}$$

Avec $N_{N_2}^0$ et $N_{O_2}^0$, concentrations de N_2 et O_2 dans l'air à froid.

Les concentrations de N_2 et O_2 sont déterminées à partir de la modélisation des spectres théoriques et de l'aire des spectres expérimentaux.

Pour simplifier l'écriture, nous supposons le rayonnement Raman isotrope, l'aire du signal de diffusion Raman s'exprime alors; en reprenant l'expression (1-22) pour chaque espèce i :

$$\int_0^\infty S_{SRS}^i(\lambda, T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}})d\lambda = \int_0^\infty \sum_{v,J}\sum_{QSO} I_{v,J\to v',J'}(\lambda) \times \Omega \times \mathrm{d}\lambda \tag{4-11}$$

où Ω est l'angle solide de collection.

$$\int_0^\infty S_{SRS}^i(\lambda, T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}})d\lambda = \Lambda V\, \Omega I_0 \int_0^\infty A(\lambda) \sum_{v,J}\sum_{QSO} N_{v,J}^i \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^i_{v,J\xrightarrow[QSO]{}v',J'} \mathrm{d}\lambda \tag{4-12}$$

$A(\lambda)$ est le profil de la fonction d'appareil, avec $\int_0^\infty A(\lambda)d\lambda = 1$.

$$\int_0^\infty S_{SRS}^i(\lambda, T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}})d\lambda = \Lambda V \Omega I_0 \sum_{v,J} \sum_{QSO} N^i f_{v,J}(T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^i_{v,J\xrightarrow[QSO]{}v',J'} \quad (4\text{-}13)$$

Avec $f_{v,J}(T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}})$, la fonction de distribution à 2 températures de vibration qui a été vérifiée valide tout au long de la post-décharge.

Pour déterminer les constantes expérimentales, une mesure est réalisée dans l'air à $T_{ref} = 300\ K$.

$$\int_0^\infty S_{SRS}^i(\lambda, T_{ref})d\lambda = \Lambda V \Omega I_0^{ref} \sum_{v,J} \sum_{QSO} N_{ref}^i f_{v,J}(T_{ref}) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^i_{v,J\xrightarrow[QSO]{}v',J'} \quad (4\text{-}14)$$

L'expression de la densité de l'espèce i est donnée par :

$$N^i = N_{ref}^i \frac{\int_0^\infty S_{SRS}^i(\lambda, T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}})d\lambda}{\int_0^\infty S_{SRS}^i(\lambda, T_{ref})d\lambda} \frac{\sum_{v,J}\sum_{QSO} f_{v,J}(T_{ref}) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^i_{v,J\xrightarrow[QSO]{}v',J'}}{\sum_{v,J}\sum_{QSO} f_{v,J}(T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^i_{v,J\xrightarrow[QSO]{}v',J'}} \quad (4\text{-}15)$$

Plusieurs incertitudes peuvent influer cette mesure de la densité. Il s'agit notamment :

-des incertitudes sur les mesures de températures.

-des incertitudes sur les constantes spectroscopiques qui interviennent sur le calcul de la section de diffusion Raman spontanée.

-des incertitudes sur l'énergie laser réellement déposée dans le volume de mesure. Des phénomènes comme le beam steering : déviation du faisceau laser du fait des gradients d'indices du milieu traversé, conduisent à une fluctuation de l'énergie laser dans le volume de mesure. Cette influence reste normalement possible surtout en présence du double passage du faisceau laser. Cependant, les vérifications effectuées sur des mesures avec un seul passage du faisceau laser montrent que le rapport d'intensité du signal Raman pour les points de mesures r=1.5 mm ne montre pas de différences avec les mesures avec les deux faisceaux. Le même type de phénomène peut également être envisagé sur le signal de détection, en particulier lorsque le signal est collecté suivant une grande ouverture comme dans le montage expérimental utilisé. Cependant, une diminution importante de l'angle de collection ne montre pas de sensibilité au niveau de la mesure.

La Figure 4-31 présente l'évolution temporelle sur l'axe de la densité pour les molécules de N_2, O_2, de l'oxygène atomique et du taux de dissociation de O_2 à x=5 mm. On observe que la densité de O_2, mesurée à 150 ns, de l'ordre de $0.3 \times 10^{19} cm^{-3}$ est différente de celle à

300 K ($0.5 \times 10^{19} cm^{-3}$). Par contre la densité de N_2 est de $1.8 \times 10^{19} cm^{-3}$ dans les premiers instants de la post-décharge. Cette valeur de densité proche de celle à température ambiante ($1.9 \times 10^{19} cm^{-3}$) montre que les molécules de N_2 n'ont quasiment pas été dissociées durant la décharge. Ce résultat montre en substance que le gaz a subi, durant la décharge, une transformation isochore compte-tenu de la température du milieu (~1000 K).

Entre 150 ns et 10 µs, les densités diminuent progressivement passant de $1.8 \times 10^{19} cm^{-3}$ à $0.3 \times 10^{19} cm^{-3}$ pour N_2, et de $0.3 \times 10^{19} cm^{-3}$ à $0.05 \times 10^{19} cm^{-3}$ pour O_2. Les densités ne varient presque pas entre 10 et 100 µs puis augmentent progressivement au cours du temps pour tendre vers des valeurs à température et à pression ambiante. Les valeurs de densités obtenues à 200 µs sont cette fois proches de celles qu'on aurait pour l'air à la température proche de celle mesurée et à pression atmosphérique

La valeur du rapport de densité entre N_2 et O_2 est représentative du degré de dissociation de O_2. L'évolution temporelle du taux de dissociation $(1 - \Gamma)$ de O_2 sur l'axe (Figure 4-31) nous donne une indication sur la vitesse de recombinaison de O dans la post-décharge. En 10 µs, ce taux est divisé par 2. Globalement un niveau notable de dissociation de O_2 est observé sur l'axe jusqu'à 10 µs durant la post-décharge. Pour des temps plus longs, la faiblesse du signal Raman de O_2 ne nous permet pas d'obtenir correctement la densité de l'oxygène atomique. Par extrapolation du profil temporel du taux de dissociation de O_2 suivant une hypothèse de relaxation exponentielle, la durée de vie de l'oxygène atomique dans la post-décharge peut être estimée à 50 µs.

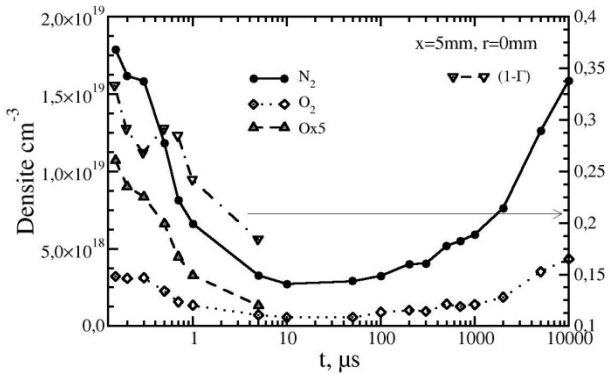


Figure 4-31 : Evolutions temporelles des densités de N_2, O_2 et O, et du taux de dissociation de O_2 (axe de droite) sur l'axe à la position x=5 mm

Les profils radiaux de la densité de O et du taux de dissociation $(1 - \Gamma)$ de O_2 obtenus au point x=5 mm à 150 ns après l'application de la haute tension sont présentés à la Figure 4-32. Elle montre que la dissociation s'effectue essentiellement sur l'axe où il atteint près de 33 %, valeur proche des résultats (50 %) de la littérature [95], et diminue très rapidement sur les rayons.

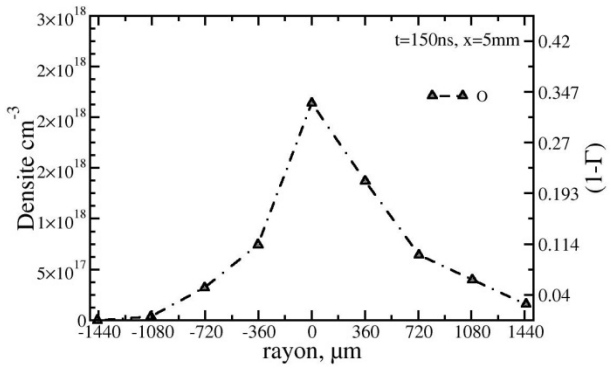


Figure 4-32: Profil radial de la densité de O et taux de dissociation ($1-\Gamma$) de O_2 obtenus au point x=5 mm à 150 ns après l'application de la haute tension.

Au vu des évolutions de densités des espèces majoritaires dans la post-décharge, une étude de l'évolution de la pression s'avère nécessaire. La Figure 4-33 présente l'évolution temporelle de la pression absolue de la post-décharge au point x=5 mm et r=0 mm. Dans les premiers instants après l'impulsion de haute tension, il est noté une augmentation d'un facteur 3 de la pression. Cette augmentation de la pression est en accord avec l'augmentation de température (passant de 300 K à 1000 K) notée à ces instants validant la méthode de mesure de pression et les hypothèses qui y étaient incluses. Donc, l'augmentation de pression s'explique bien par le chauffage isochore du gaz en quelques centaines de nanosecondes entrainant ultérieurement le développement d'une onde de pression se propageant radialement. La pression sur l'axe est maximale à 200 ns et diminue ultérieurement pour revenir à la pression atmosphérique à l'échelle de la microseconde. On observe cependant, que la pression mesurée sur l'axe devient inférieure à 1 atm entre 10 et 200 µs puis elle redevient atmosphérique après 200 µs. Ce type d'évolution a été observé sur les trois sections analysées. On retrouve ici des évolutions déjà observées lors de la modélisation d'une post-décharge d'arc [102].

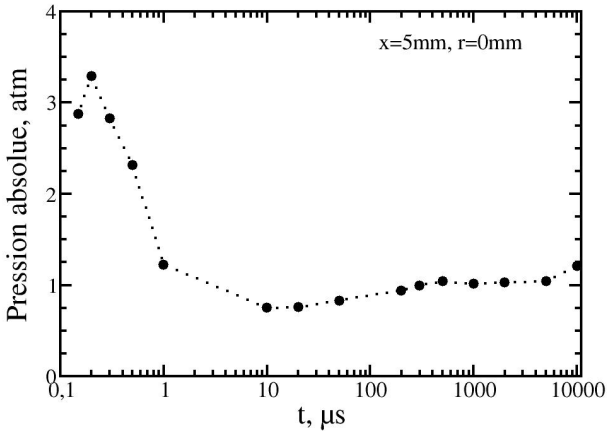


Figure 4-33 : Evolution temporelle de la pression absolue au point x=5 mm et r=0 mm. La pression est calculée en prenant en compte la dissociation de O_2 à travers le rapport de densité entre les molécules de O_2 sur celle de N_2 décrit aux équations (4-9) et (4-10).

La figure ci-dessous montre l'évolution radiale, au point x=5 mm, de la pression à différents instants de la post-décharge. On observe que l'élévation de la pression du gaz à 200 ns est maximale sur l'axe où elle atteint 3.5 atm et décroît radialement pour être à la pression atmosphérique aux rayons |r|>1mm. Les pics de pression observés à 0.7 et 1 µs aux rayons |r|=0.73 mm de l'axe s'expliquent par la propagation radiale de l'onde de pression créée par le chauffage rapide des gaz dans les premiers instants de la post-décharge. Dans le cas présent, la vitesse de propagation de l'onde de pression est de l'ordre de 1500 m/s estimée à partir du décalage temporel des pics de pression mesurées aux positions x=0 mm et x=0.73 mm entre 0.3 et 0.7 µs après l'impulsion de la haute tension. Les mesures de pression supérieures à la pression atmosphérique notées à r=1.5 mm sont dues aux incertitudes sur les mesures de températures du fait des aberrations géométriques plus importantes sur les rayons ou du beam steering, bien que celui-ci n'ait pas été détecté comme mentionné précédemment. Le profil radial de pression montre aussi une dépression sur l'axe entre 10 et 100 µs associée à une onde de raréfaction.

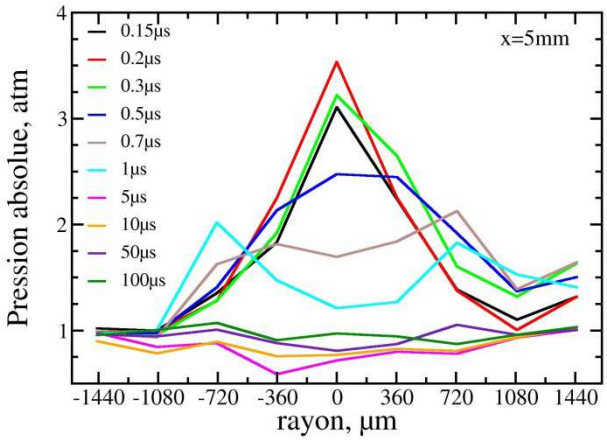


Figure 4-34 : Evolution spatio-temporelle de la pression entre 200ns et 100 µs à x=5 mm de la pointe.

La dépression observée à ces échelles de temps conduit une entrée de gaz frais sur l'axe de la post-décharge entrainant un refroidissement comme le montre bien le creux au centre du profil radial de température constaté à 200 µs après la décharge (Figure 4-35). Cette entrée d'air est beaucoup plus marquée près de la pointe du fait de la géométrie favorable à l'entrée des gaz frais. Cette entrée d'air est observable jusqu'à 3.25 mm de la pointe, mais ne l'est pas près de la boule. La profondeur de cette entrée d'air par la pointe peut donc être estimée à un peu plus de 3.25 mm à 200 µs.

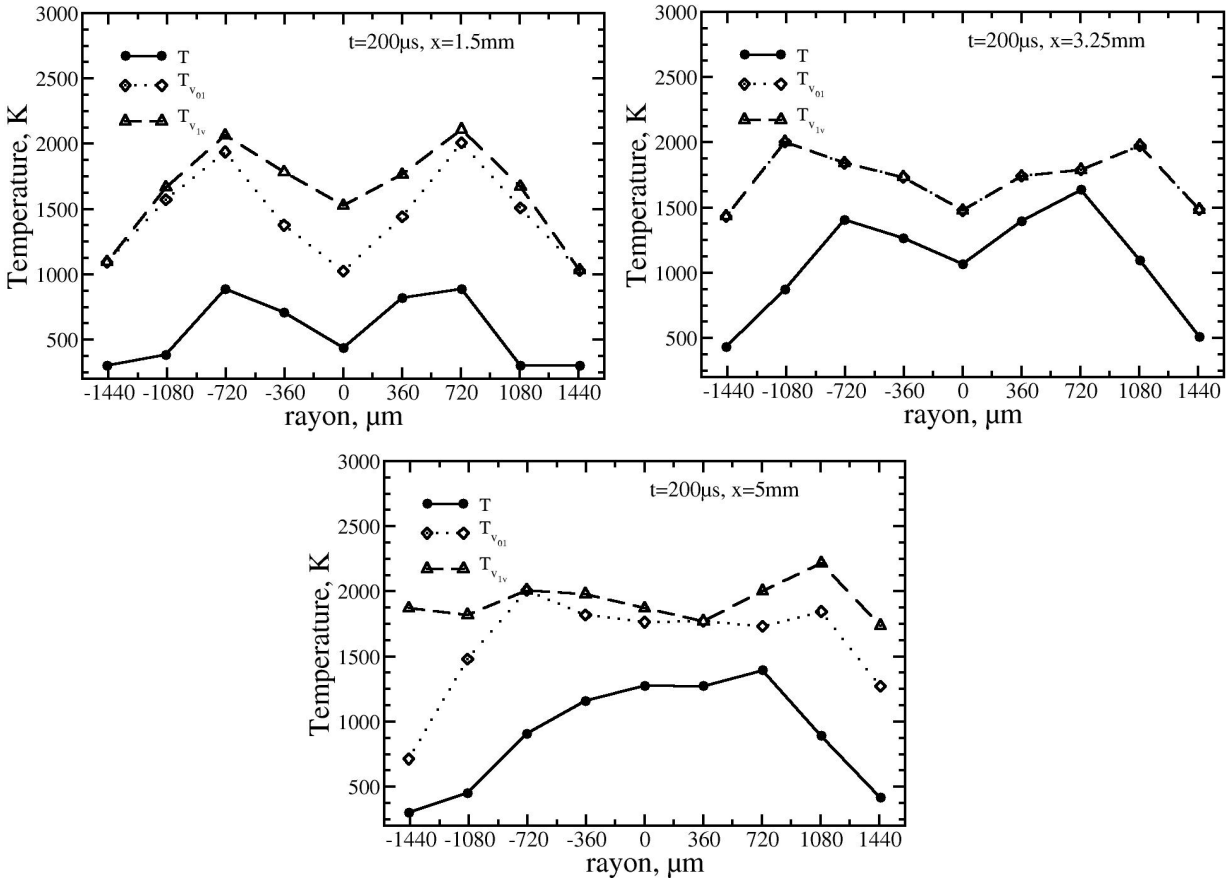


Figure 4-35 : Illustration de la rentrée d'air suite à la dépression observée durant la post-décharge

4.3.6 Energie déposée

A partir de nos mesures de la fonction de densité d'énergie vibrationnelle et de la température de rotation (et donc de translation), il est possible de calculer l'énergie déposée par la décharge par molécule sur la vibration et sur la rotation pour les états électroniques fondamentaux des molécules sondées. On s'intéressera ici particulièrement aux molécules de N_2 qui permettent un stockage notable en énergie vibrationnelle.

L'énergie totale d'une molécule de l'espèce i sur son état électronique fondamental est donnée par :

$$\xi_{TOT}^{i} = \xi_{T_{Tr}}^{i} + \xi_{T_{Rot}}^{i} + \xi_{T_{vib}}^{i} \qquad (4\text{-}16)$$

avec $\xi_{T_{Tr}}^{i}(t)$ l'énergie de translation, $\xi_{T_{Rot}}^{i}(t)$, l'énergie de rotation et $\xi_{T_{vib}}^{i}(t)$ l'énergie de de vibration.

En supposant l'équilibre thermodynamique entre la translation et la rotation, l'énergie cinétique totale de la molécule s'exprime :

$$\xi^i_{T_{Cin}} = \xi^i_{T_{Tr}} + \xi^i_{T_{Rot}} = \frac{5}{2}kT \tag{4-17}$$

compte-tenu des 3 degrés de liberté pour la translation et des 2 degrés de liberté pour la rotation pour les molécules diatomiques considérées ici. On considère l'apport d'énergie cinétique de la décharge :

$$\Delta\,\xi^i_{T_{Cin}}(T) = \xi^i_{T_{Cin}}(T) - \xi^i_{T_{Cin}}(300\ K) \tag{4-18}$$

Pour la vibration, l'énergie stockée s'exprime :

$$\xi^i_{T_{vib}}\left(t, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}, T\right) = \frac{1}{N^i}\sum_v N^i_v\left(t, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}, T\right) \times [E_{vib}(v) - E_{vib}(v=0)]hc \tag{4-19}$$

où N^i_v est le nombre de molécules par unité de volume sur le niveau vibrationnel v.

$$N^i_v(t, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}, T) = \sum_J f_{v,J}\left(T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}\right) \times N^i \tag{4-20}$$

d'où :

$$\xi^i_{T_{vib}}\left(t, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}, T\right) = \sum_v\sum_J f_{v,J}\left(T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}\right) \times [E_{vib}(v) - E_{vib}(v=0)]hc \tag{4-21}$$

Pour évaluer la réserve d'énergie de vibration produite par la décharge par rapport à l'équilibre thermodynamique, nous définissons :

$$\xi^i_{RSV_{vib}}(t) = \xi^i_{T_{vib}}(t, T, T_{v_{01}}, T_{v_{1v}}) - \xi^i_{T_{vib}}(T) \tag{4-22}$$

Cette quantité, exprimée en Joule par molécule, va nous permettre de suivre l'état d'excitation de la molécule durant la post-décharge.

4.3.6.1 Evolution temporelle des énergies sur l'axe pour une molécule d'azote

La Figure 4-36 présente l'évolution de l'énergie vibrationnelle, de la réserve vibrationnelle, de l'apport de la décharge à l'énergie cinétique ainsi que l'énergie totale d'une molécule d'azote durant la post-décharge. Elle montre les différents processus de transferts d'énergie qui ont lieu durant la post-décharge.

On observe ainsi qu'à 150 ns près de 75 % de l'énergie totale ($8.0 \times 10^{-20}\, J/molécule$) récupérée par la molécule est stockée sur la vibration. Ce résultat est d'autant plus spectaculaire que la part de la vibration sur l'énergie totale, pour une molécule de N_2, par exemple est de l'ordre de 0.01 % à température ambiante et 14 % en combustion (2000 K).

De 150 ns à 5 µs, l'énergie cinétique totale ne varie presque pas confirmant ainsi le rôle minime des processus V-T dans ces instants. On observe aussi une faible diminution de l'énergie vibrationnelle qui peut s'expliquer par un transport radial des gaz, portés sans doute par l'onde de pression (Figure 4-33).

L'énergie cinétique totale gagnée par les molécules de N_2 augmente entre 10 et 100 µs (de 2.25×10^{-20} à $4.75 \times 10^{-20}\, J/molécule$) alors que la réserve vibrationnelle diminue de 3.75×10^{-20} à $0.5 \times 10^{-20}\, J/molécule$, quantifiant bien les processus V-T qui puisent sur la réserve vibrationnelle ($3.25 \times 10^{-20}\, J/molécule$) pour la transférer à la translation ($2.50 \times 10^{-20}\, J/molécule$). Ainsi à 100 µs, il ne reste plus que 20 % de l'énergie totale qui se trouve sur la vibration contre 80 % sur la translation et la rotation. La réserve vibrationnelle ne représente plus que 40 % de l'énergie de vibration alors qu'elle représentait la quasi-totalité de l'énergie de vibration jusqu'à 10 µs. Les évolutions de $\xi_{T_{Cin}}(t)$ et $\xi_{RSV_{vib}}(t)$ entre 5 et 100 µs sont complémentaires permettant ainsi d'obtenir un ordre de grandeur du temps τ de relaxation V-T, il est de l'ordre de 100 microsecondes. Après épuisement de la réserve d'énergie vibrationnelle, l'énergie cinétique totale de la molécule s'écroule après 100 µs pour revenir progressivement à l'énergie ambiante par diffusion radiale de la chaleur et par dilution résultant de l'apport de gaz frais sur l'axe de la décharge du fait de la dépression consécutive à l'onde de raréfaction. A l'appui de cette compétition entre ces deux processus qui assurent le refroidissement de la décharge, on remarque que celui-ci montre deux pentes d'évolution avec le temps : la première très rapide (entre 100 µs et 300 µs) est vraisemblablement associée à l'entrée de gaz frais sur l'axe de la décharge détectée par l'inversion du profil radial de température et la seconde plus lente (entre 500 µs et 10 ms) est associée à la relaxation du milieu.

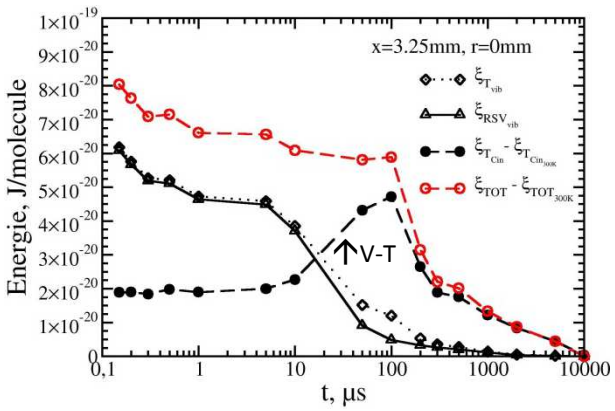


Figure 4-36 : Evolution temporelle des énergies en Joule par molécule de N_2 à x=3.25 mm et r=0 mm.

4.3.6.2 Evolution des profils d'énergie radiale pour une molécule d'azote

La Figure 4-37 présente l'évolution spatiotemporelle des différents modes de stockage d'énergie des molécules d'azote à x=3.25 mm de la pointe, montrant l'étendue radiale du dépôt d'énergie au cours de la post-décharge. L'ensemble des profils radiaux des énergies par molécule d'azote, au cours du temps, est reporté dans l'annexe D.

Dans les premiers instants de la post-décharge, plus de la moitié de l'énergie totale de la molécule dans la zone de chauffage rapide (intervalle de $\pm 0.36\,mm$) se trouve sur la vibration. Cette zone chaude s'élargit à 10 µs du fait de l'expansion des gaz suite à l'onde de pression conduisant à une augmentation de l'énergie de la molécule sur les rayons contre une diminution sur l'axe. L'expansion se poursuit à 50 µs combinée au développement des processus V-T qui vont transférer la réserve d'énergie vibrationnelle vers la translation d'abord sur l'axe puis sur les rayons. Ces transferts contribuent ainsi à une augmentation de la zone de chauffage qui atteint un maximum à 100 µs et s'étend sur un diamètre de l'ordre de 1 mm. Entre 300 µs et 500 µs, on assiste à une diminution des énergies cinétique et totale sur l'axe alors qu'elles restent élevées sur les côtés. Ce phénomène s'explique par différents processus : la diffusion sur les côtés et une rentrée d'air froid suite à l'onde de pression. Ces processus se poursuivent jusqu'à 10 ms conduisant à un refroidissement global du milieu.

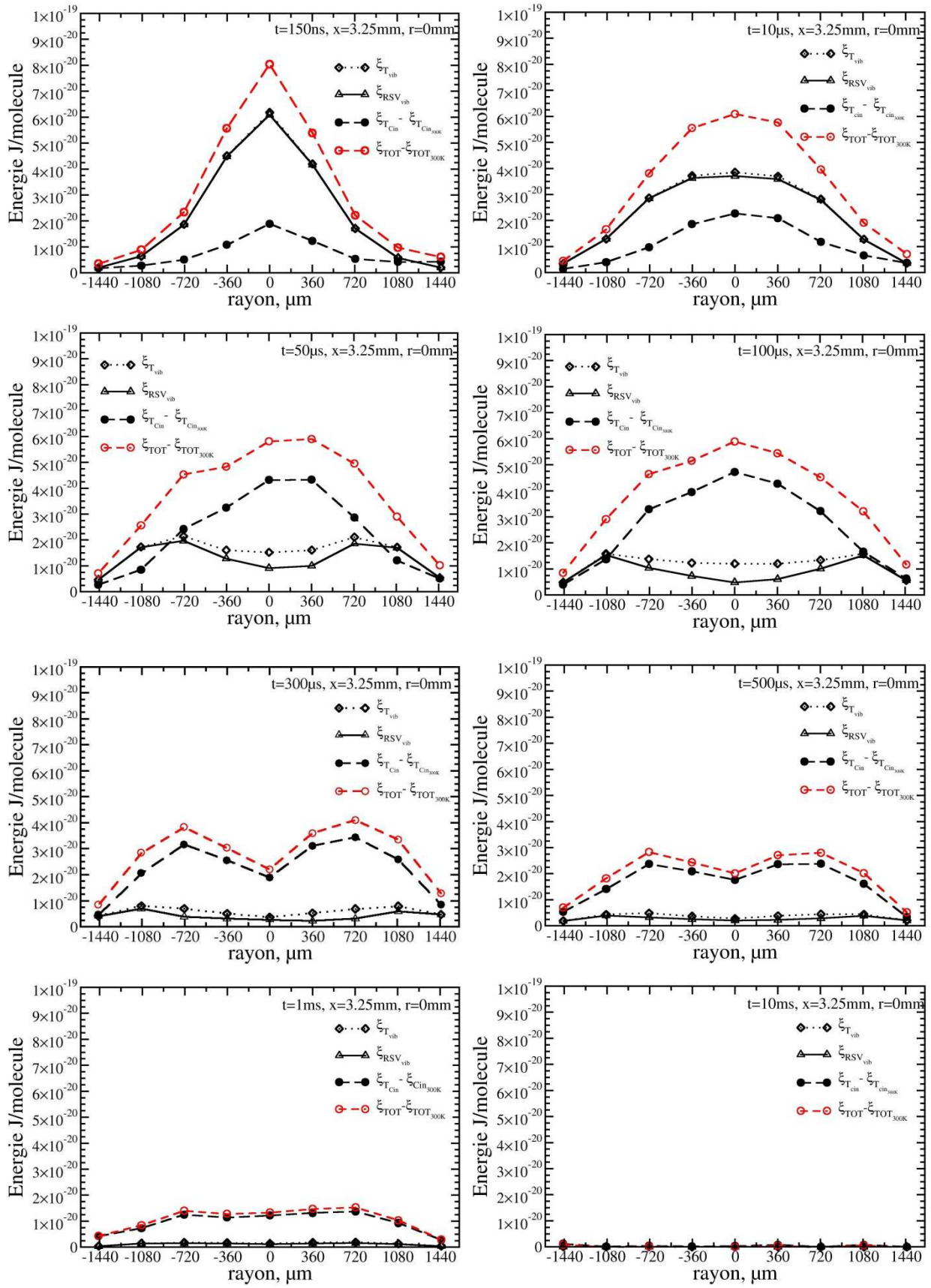


Figure 4-37: Evolution spatiotemporelle des différents modes de stockage d'énergie en joule par molécule de N_2 à x=3.25 mm de la pointe.

4.3.6.3 Bilan global du dépôt d'énergie de la décharge

A partir de l'énergie totale, $\xi_{TOT}^{i}(150\,ns,r) - \xi_{TOT_{300K}}^{i}$, transférée sur chaque position radiale à une molécule de l'espèce i à 150 ns après l'impulsion de la haute tension, la densité d'énergie totale transférées aux molécules de chaque espèce est obtenue :

$$e_{Tot}^{i}(150\,ns,r) \approx N^{i}(\xi_{TOT}^{i}(150\,ns,r) - \xi_{TOT_{300K}}^{i}) \tag{4-23}$$

De la même manière, la densité d'énergie stockée sur la vibration, celle récupérée sur la cinétique et celle consommée pour la dissociation de O_2 sont respectivement données par :

$$e_{T_{vib}}^{i}(150\,ns,r) \approx N^{i}(\xi_{T_{vib}}^{i}(150\,ns,r) - \xi_{T_{vib_{300K}}}^{i}) \tag{4-24}$$

$$e_{T_{Cin}}^{i}(150\,ns,r) \approx N^{i}(\xi_{T_{Cin}}^{i}(150\,ns,r) - \xi_{T_{Cin_{300K}}}^{i}) \tag{4-25}$$

$$e_{Tot}^{diss}(150\,ns,r) \approx \frac{N^{O}}{2}\xi_{diss} \tag{4-26}$$

où $\xi_{diss} = 8.22 \times 10^{-19} J/molécule$ est l'énergie de dissociation de la molécule de O_2 et N^{O} la densité de O.

L'intégration des profils radiaux le long de la décharge permet de mesurer le dépôt d'énergie sur tout le volume. Compte-tenu des similarités des profils de températures obtenues aux 3 positions axiales de l'espace inter-électrode (Figure 4-27), nous faisons en première approximation l'hypothèse d'homogénéité axiale comme suggérée dans la littérature [94, 103] pour estimer le bilan global du dépôt d'énergie sur tout le volume de la décharge à partir de la connaissance $e_{Tot}^{i}(150\,ns,r)$ à x=3.25 mm. Ainsi, l'énergie de la décharge est déposée radialement suivant un diamètre $d \approx 3\,mm$ et de longueur, $l = 6.5\,mm$. L'énergie consommée dans la dissociation des molécules comme O_2 peut être calculée de la même manière connaissant le profil radial de densité de O (Figure 4-32). On ne prend pas en compte ici l'énergie des espèces métastables puisque leur contribution est très faible à ces échelles de temps. Ainsi, en intégrant sur tout le volume de la décharge, on obtient, avec la symétrie de révolution, l'énergie globale transférée aux gaz sous forme vibrationnelle et cinétique :

$$E_{Tot}^{i}(150\,ns) \approx 2\pi l \int_{0}^{d/2} e_{Tot}^{i}(150\,ns,r) \times \mathrm{rdr} \tag{4-27}$$

L'énergie totale stockée sur la vibration et celle récupérée sur la cinétique pour N_2 et O_2 deviennent :

$$E^{i}_{T_{vib}}(150\,ns) \approx 2\pi l \int_{0}^{d/2} e^{i}_{T_{vib}}(150\,ns, r) \times \mathrm{rdr} \qquad (4\text{-}28)$$

$$E^{i}_{T_{Cin}}(150\,ns) \approx 2\pi l \int_{0}^{d/2} e^{i}_{T_{Cin}}(150\,ns, r) \times \mathrm{rdr} \qquad (4\text{-}29)$$

Enfin, l'énergie consommée par la dissociation de O_2 est donnée par :

$$E^{diss}_{Tot}(150\,ns) \approx 2\pi l \int_{0}^{d/2} e^{diss}_{Tot}(150\,ns, r) \times \mathrm{rdr} \qquad (4\text{-}30)$$

Le tableau suivant présente une estimation de la répartition de l'énergie de la décharge sur les différents modes de stockage des molécules N_2 et O_2, et dans la dissociation de O_2. L'énergie totale récupérée par les molécules de N_2 est estimée à 12.5 mJ dont près de 76 % est stockée sur la vibration. Comme attendu, on obtient un résultat totalement différent pour O_2 où seul 27 % de l'énergie totale de la molécule (1 mJ) est stockée sur la vibration. La part de l'énergie globale de vibration sur l'énergie totale déposée dans la décharge atteint 47 % pour N_2 et ne représente que 1 % pour O_2. La part de l'énergie transférée de manière thermique représente 19 % et l'énergie stockée dans la dissociation de O_2 représente quant à elle 20 %.

La forte proportion de l'énergie déposée dans la vibration peut être essentiellement attribuée aux processus de transferts qui ont lieu durant le streamer secondaire où l'énergie des électrons moins importante et la désexcitation des états électroniques métastables favorisent l'excitation vibrationnelle. La part transférée par la voie thermique provient du rapide quenching des états électroniques excités durant la décharge d'une part et de l'énergie libérée lors de la dissociation des molécules de O_2 par impact avec les états excités d'autre part.

Tableau 4-1 : Répartition de l'énergie sur les différents modes de stockages de N_2 et O_2.

Energie	N_2	O_2
$E^i_{Tot}(150\ ns)$	$12.50\ mJ$	$5.00\ mJ$
$E^i_{T_{vib}}(150\ ns)$	$9.50\ mJ$	$0.27\ mJ$
$E^i_{T_{Cin}}(150\ ns)$	$3.00\ mJ$	$0.73\ mJ$
$E^{dis}_{Tot}(150\ ns)$	–	$4.00\ mJ$

Sachant que l'énergie consommée par la décharge est de l'ordre de 20 mJ par impulsion de décharge, près de 87 % de l'énergie déposée est transférée aux molécules de N_2 et O_2 sous forme vibrationnelle, cinétique et de dissociation de O_2. Dans le présent calcul, il est supposé que l'énergie de la décharge est uniformément répartie dans l'espace inter-électrodes. Or, il est admis que le dépôt d'énergie est plus important au voisinage des électrodes. A titre indicatif, le calcul effectué en supposant que les valeurs d'énergies par molécule de N_2 et O_2 mesurées au point x=1.5 mm sont uniformément réparties sur le cylindre de l'espace inter-électrode donne un bilan 105 % soit 20 % de plus que pour le calcul effectué au point x=3.25 mm. En conclusion, l'essentiel de l'énergie déposée dans la décharge, aux incertitudes près, est totalement transférée au gaz. En conséquence, les pertes aux électrodes et les pertes radiatives sont négligeables dans ce type de décharge.

4.3.7 Synthèse

La diffusion Raman spontanée permet la description des processus de transferts d'énergie de quelques centaines de nanosecondes après la décharge, à la phase finale de retour du gaz à l'équilibre à température ambiante. Nos résultats montrent une excitation vibrationnelle forte pour N_2 et faible pour O_2. Ils montrent aussi un chauffage très rapide (dès les premières nanosecondes) attribué à la partie thermique du rapide quenching et de la recombinaison des états électroniques excités, en particulier N_2* via les réactions $N_2(A,B,C,a') + O_2 \rightarrow N_2(X) + 2O +$ "$énergie\ libérée$" qui ont lieu durant le streamer secondaire et persiste dans les premiers instants de la post-décharge. Ce chauffage très rapide sur l'axe conduit à l'apparition d'une onde de pression qui se propage radialement. L'expansion des gaz qui en découle, combinée avec les processus de transferts d'énergie V-V et V-T, conduit à une extension de la zone de chauffage qui passe à 0.73 mm à 10 µs après l'application de la haute tension. Un chauffage encore plus important des gaz est obtenu vers 100 µs du fait des processus V-T. La relaxation complète des températures devient effective à 10 ms correspondant au temps caractéristique de relaxation de la post-décharge.

Le bilan du dépôt d'énergie de la décharge, effectué à partir les mesures de températures et de densité d'espèces majoritaire à 150 ns après l'impulsion de la décharge, montre qu'une part importante de l'énergie consommée est transférée aux molécules de N_2 et O_2 avec un taux de dissociation de O_2 important (jusqu'à 30 % sur l'axe). La répartition de cette énergie sur les molécules majoritaires s'est effectuée inégalement ; avec N_2 qui capte 12.5 mJ d'énergie totale contre 1 mJ pour O_2 et 4 mJ pour la dissociation de O_2. Enfin, l'énergie stockée sur la vibration représente 76 % de l'énergie totale captée par les molécules de N_2 contre 27 % pour O_2.

Il faut enfin remarquer que ce type de décharge fortement énergétique (20 mJ) n'est pas isobare. Les ondes de pression et de raréfaction associées modifient de manière notable le transport de matière et d'énergie durant la post-décharge.

Chapitre 5 La Diffusion Raman Spontanée pour l'Analyse des Décharges Nanosecondes de Propane-Air

L'intérêt des décharges nanosecondes pour allumer ou assister la combustion a déjà été démontré dans plusieurs études, en montrant que les décharges plasmas non-équilibres peuvent allumer et améliorer la combustion d'un mélange combustible propane-air à haute pression [4, 5, 104-106]. L'assistance de la combustion se manifeste entre autre par une réduction des délais d'allumage, une meilleure stabilité cycle-à-cycle, une extension de la limite d'inflammabilité. L'application de ce type de plasmas fortement hors-équilibres à un mélange combustible permet de former des radicaux très réactifs en limitant les pertes thermiques aux électrodes conduisant ainsi à une amélioration de la combustion. Cependant, les processus physiques qui se produisent lors de l'allumage par décharges nanosecondes ne sont pas bien compris. En particulier, le rôle respectif des radicaux et de la température dans l'initiation de la combustion n'est pas bien établi.

Dans ce contexte, nous avons d'abord étudié la phase de décharge et de post-décharge dans l'air (Chapitre 4). L'étude de la phase de décharge par l'émission spontanée de la décharge dans l'air a montré que des états électroniques de N_2(A, B, C) et N_2^+ sont excités. En plus, l'oxygène atomique, très importante pour l'initiation de la combustion, est aussi formé durant la décharge. L'étude de la post-décharge par diffusion Raman spontanée nous a permis de voir que des niveaux de températures élevées (~1000 K) sont mesurés dès 150 ns après l'application de la haute tension. Le chauffage du gaz s'accentue vers 100 µs pour atteindre près de 1800 K du fait des échanges V-T à partir des niveaux vibrationnels fortement peuplés (jusqu'à v=16) par impact électronique et par désexcitation des états électroniques durant la décharge. Ces informations obtenues sur une décharge d'air sont

donc à vérifier sur une décharge dans un mélange combustible pour comprendre les mécanismes de l'allumage par décharge nanoseconde.

Dans ce but, nous allons étudier la phase de décharge par émission spontanée et la phase de post-décharge par diffusion Raman spontanée d'un mélange ininflammable $\varphi = 0.4$ de propane-air. L'allumage, en chambre de combustion, d'un mélange stœchiométrique ($\varphi = 1$) propane-air par la décharge nanoseconde et les positions du noyau de la flamme ainsi obtenue seront observées grâce à l'émission globale de la flamme. Une explication qualitative de l'allumage et des vitesses de propagation observées en chambre de combustion sera effectuée grâce aux mesures Raman à $\varphi = 0.4$. Les résultats sont intéressants pour une meilleure compréhension de l'amélioration de l'allumage par décharge nanoseconde.

5.1 Emission spontanée de la décharge

L'analyse de l'émission spontanée va donc nous permettre d'identifier les espèces créées par la décharge de propane-air plus particulièrement les espèces radicalaires essentielles pour l'assistance de la combustion.

5.1.1 Système de collection

Le système de collection pour l'acquisition des spectres d'émissions de la décharge de propane-air est identique à celui utilisé pour sonder la décharge d'air (§ 4.2.1.1). L'émission spontanée de la décharge est collectée dans la gamme spectrale couvrant le domaine proche UV et visible. Les spectres sont acquis à différentes positions de l'espace inter-électrode (x=1.5 mm, x=3.25 mm et x=5 mm) et à différents instants allant de 10 ns à 40 ns avec des pas de 10 ns avec une fenêtre d'acquisition (caméra) de 5 ns.

5.1.2 Evolution spatiotemporelle de l'émission spontanée

L'évolution temporelle des spectres, normalisés sur le maximum de l'émission de la décharge de propane-air obtenu à 20 ns après l'application de la haute tension, sur l'axe r=0 mm et à x=3.25 mm de la pointe, est présentée à la Figure 5-1. Chaque spectre est obtenu en juxtaposant les deux spectres correspondants acquis avec les deux dispositifs expérimentaux et corrigés de leur sensibilité spectrale respective. Comme pour la décharge dans l'air, tous les spectres sont normalisés par rapport au maximum de l'émission du 2.PG de N_2 observée à 20 ns, leur intensité relative peut donc être comparée.

L'émission spontanée de la décharge de propane-air obtenue à 10 ns après le début de l'application de la haute tension, est constituée à la fois de l'émission du 2.PG et du 1.PG de N_2 et des raies atomiques d'argon et d'oxygène atomique. La présence du 1.PG de N_2 et des

raies atomiques d'Ar*(ou plutôt l'émission située en longueur d'onde à la place de cette transition d'argon) et de O* à cet instant marque une différence par rapport à l'air. De plus, l'intensité du 2.PG est au moins 10 fois plus intense de celle dans l'air. Ces différences par rapport à une décharge dans l'air semblent indiquer une meilleure qualité énergétique des électrons en présence d'un hydrocarbure. La présence d'hydrocarbure modifie l'efficacité de la photodissociation devant le front d'ionisation avec pour conséquence un champs électrique plus élevé dans la tête de streamer et une densité électronique plus élevée du fait d'une ionisation plus facile des molécules d'hydrocarbures [107]. Les sections efficaces d'excitation électronique au voisinage du seuil varient très rapidement avec l'énergie. Une variation de l'énergie des électrons a rapidement une grande incidence sur le taux de production des niveaux électroniques. Dans ce contexte et à cette échelle de temps, le fait de ne pas détecter l'émission des niveaux excités de l'oxygène atomique dans la décharge d'air n'induit pas nécessairement une production plus précoce de l'oxygène atomique dans des mélange air-propane.

Comme pour la décharge d'air, le maximum de l'émission spontanée de la décharge de propane-air est observé à 20 ns avec des transitions du 1.PG et du 2.PG qui deviennent 3 à 4 fois plus importantes qu'à 10 ns. Pour les transitions du niveau 2.PG, on retrouve un niveau de signal équivalent à la décharge d'air. La seule différence est le rapport d'intensité du 2.PG (0-0) sur le 1.PG (4-2) est de l'ordre de 20 contre 50 pour l'air. Le pic de l'émission de l'oxygène atomique est plus fort par rapport à la décharge dans l'air.

A 30 ns, on assiste à une réduction de moitié de l'émission du 2.PG comme pour l'air. Cependant, contrairement à la décharge d'air, cette réduction du 2.PG ne s'accompagne pas d'une augmentation de l'émission du 1.PG et de la raie O mais de l'apparition de l'émission des radicaux comme le $CH(A^2\Delta - X^2\Pi : \Delta v = 0)$ et les bandes de Swan de $C_2(A^3\Pi_g - \mathrm{X}^3\Pi_u : \Delta v = -1,\ \Delta v = 0\ et\ \Delta v = +1)$ provenant de la dissociation du propane. La dissociation de l'hydrocarbure est essentiellement initiée par les réactions de collisions avec les molécules de N_2(A) métastables [108]. La forte réduction de O peut s'expliquer par des réactions d'oxydation de l'hydrocarbure.

A 40 ns, tout le spectre de l'émission de la décharge est marqué par une diminution d'un facteur 5 à 6 montrant que la proportion du 1.PG est moins importante par rapport à 30 ns. On note aussi une persistance des radicaux CH et C_2 à cet instant.

L'émission spontanée de la décharge dans un mélange ininflammable de propane-air montre la production d'espèces radicalaires comme CH et le C_2, en plus des espèces créées durant une décharge dans l'air. Nos mesures ne nous ont pas permis pas de détecter l'émission du radical $OH(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi : \Delta v = 0\ )$, de H_β et H_α normalement attendues aux alentours de 310 nm, 486 nm et 656 nm respectivement. Elles montrent aussi que le pic de l'émission de l'oxygène atomique, espèce importante pour l'initiation de la combustion, est plus fort en

présence d’hydrocarbure. Cependant, l’oxygène atomique disparaît plus vite que pour la décharge dans l’air montrant sa consommation pour oxyder l’hydrocarbure.

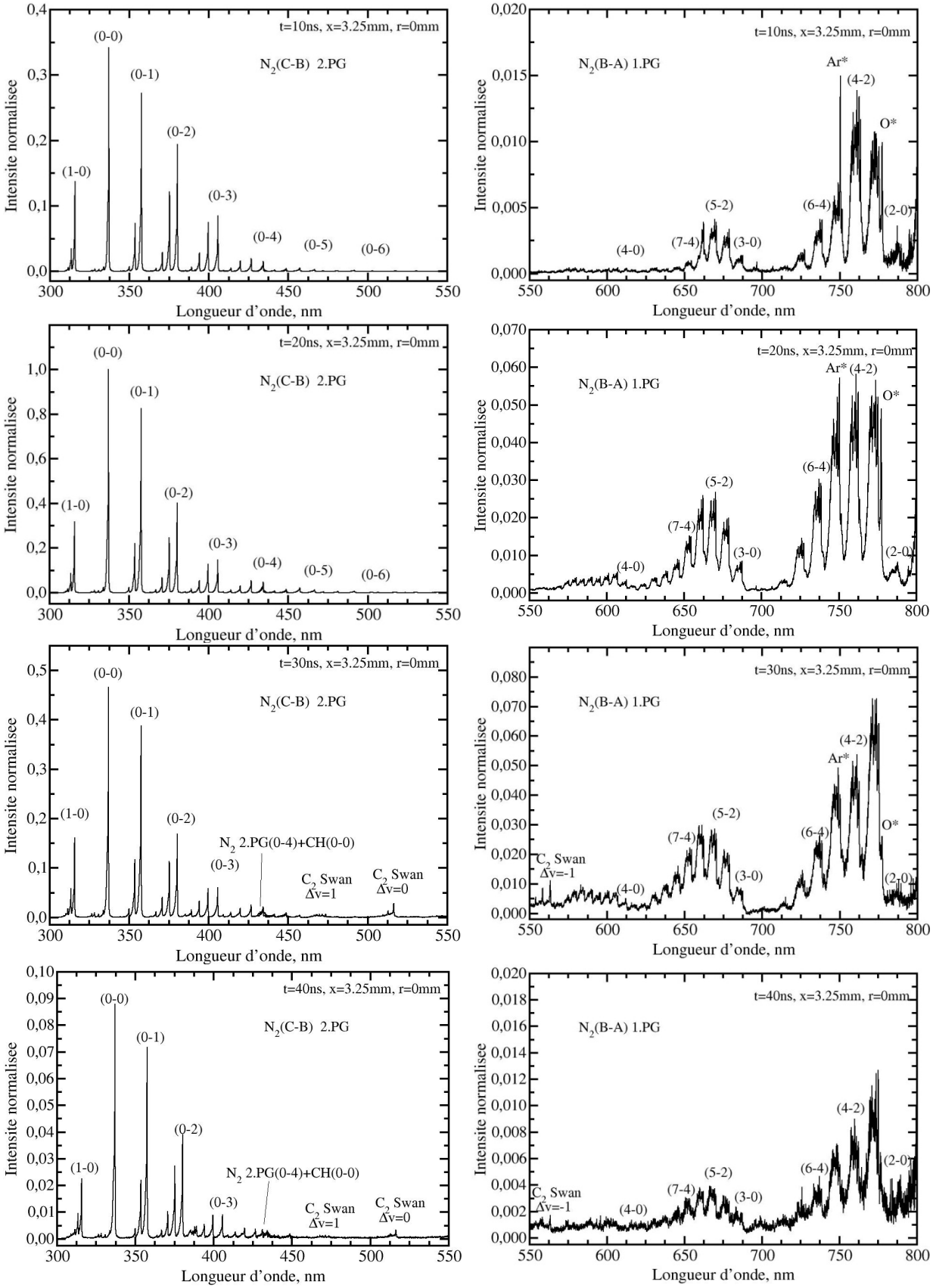


Figure 5-1 : Evolution temporelle de l'émission spontanée (UV-VIS) de la décharge de propane-air $\varphi = 0.4$ au point x=3.25nm et r=0 mm. Les spectres sont normalisés sur l'intensité de la bande N_2(C-B, 0-0) à 20 ns après l'application de la haute tension.

5.2 Analyse de la post-décharge par diffusion Raman spontanée

Nous allons limiter l'analyse des mesures sur les molécules de N_2 qui seront essentiellement comparées aux mesures effectuées dans l'air.

5.2.1 Dispositif Raman

Le dispositif Raman est identique à celui utilisé pour l'étude de la post-décharge dans l'air (§ 4.3.1). Les spectres seront moyennés sur 1000 à 2000 acquisitions en phase par rapport à la décharge à différents endroits x=1.5 mm, 3.25 mm et 5 mm sur l'espace inter-électrode. Des mesures sont effectuées de 150 ns à 10 ms après l'application de la haute tension avec des temps d'expositions très courts; porte de 50 ns pour les temps allant de 150 ns à 1 µs après la décharge et de 225 ns pour les temps supérieurs.

5.2.2 Evolution temporelle des températures sur l'axe

Nous allons, dans cette section, comparer l'évolution temporelle des températures durant la post-décharge d'un mélange propane-air ($\varphi = 0.4$) avec celle obtenue dans l'air sur l'axe de l'espace inter-électrode. La Figure 5-2 présente une comparaison des spectres obtenus à 150 ns après l'application de la haute dans l'air (trait noir) et dans un mélange de propane-air (trait rouge) au point x=3.25 mm. On observe ainsi comme pour la décharge dans l'air, que des niveaux vibrationnels élevés sont peuplés. Cependant l'excitation vibrationnelle est légèrement plus faible en présence d'hydrocarbure.

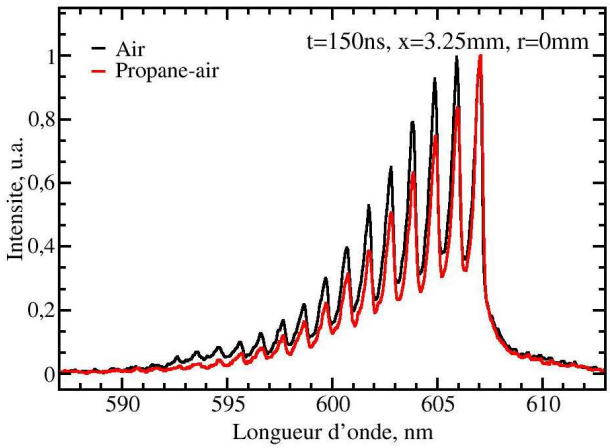


Figure 5-2 : Comparaison de spectres expérimentaux de N_2 obtenus à 150ns après une décharge nanoseconde dans l'air (trait noir) et dans un mélange de propane-air $\varphi = 0.4$ (trait rouge) au point x=3.25 mm.

A partir de la minimisation des spectres expérimentaux avec des spectres synthétiques, l'évolution des températures durant la post-décharge de propane-air peut être obtenue. Les évolutions au cours du temps des températures de vibration et de rotation dans la post-

décharge dans l'air et dans un mélange propane-air ($\varphi = 0.4$) sont présentées à la Figure 5-3. On observe des évolutions relativement identiques par rapport à l'air.

Les résultats montrent que les températures vibrationnelles sont plus élevées dans la première étape de la post-décharge comme dans l'air et diminuent graduellement avec le temps. Nous rappelons que la forte excitation vibrationnelle effectuée de manière hors-équilibre observée dans les premiers instants de la post-décharge est principalement due à l'impact électronique et à la désactivation des molécules de N_2* excités lors de l'impulsion de la haute tension. Cette excitation vibrationnelle représente un stockage d'énergie qui peut être transféré au gaz lors de la post-décharge. La distribution vibrationnelle tend vers l'équilibre à une dizaine de microsecondes et devient de type Boltzmann vers 100-200 µs. Nous observons que l'excitation vibrationnelle de molécules N_2 dans le mélange propane-air est inférieure en raison d'un probable quenching de N_2 par les molécules de propane et au dépeuplement de N_2(A) par la dissociation du C_3H_8.

Les températures de translation mesurées à 150 ns pour le mélange propane-air sont légèrement plus élevées près des électrodes : 1220 K à x=1.5 mm (1080 K dans l'air), 1120 K (940 K dans l'air) à x=5 mm et 880 K (850 K dans l'air) à x=3,25 mm. La température augmente avec le temps pour atteindre, à 1 µs après l'application de la haute tension, 1760 K près de la pointe, 1000 K à mi-hauteur et 1100 K près de la boule. Cette légère augmentation du chauffage en présence de l'hydrocarbure peut s'expliquer par la dissociation des molécules de propane via des réactions de quenching avec les molécules d'azotes métastables comme le N_2(A) [108] et par des processus chimiques d'oxydation exothermiques du fuel par l'oxygène atomique [4, 6]. La conséquence des réactions d'oxydation du fuel est illustrée par la détection de traces de CO observées autour de 600 nm sur les spectres Raman de N_2 entre 1 et 50 µs après l'application de la haute tension dans un mélange de propane-air $\varphi = 0.4$ (Figure 5-4). Notons que CO restant en faible concentration, la diffusion Raman n'offre pas une très bonne détectabilité. On peut cependant, au regard du niveau du signal de CO comparé à celui de N_2, estimer la concentration de CO à quelques pourcents. Ceci n'est pas négligeable comparé à la concentration initiale de C_3H_8 (1.7 %).

Entre 1 µs et 10 µs, la température baisse légèrement près de la pointe mais ne bouge presque pas près de la boule et à mi-hauteur confirmant ainsi qu'à ces instants les processus V-T ne sont pas significatifs. Après 10 µs, la température augmente par les processus V-T pour atteindre un maximum entre 100 et 200 µs à différents endroits de l'axe du canal (1900 K à 1.5 mm, 1700 K à 3.25 mm et 1800 K à 5 mm). Les pics de températures sont proches de ceux observés dans l'air mais sont globalement retardés de 50 µs près de la pointe et de 100 µs à mi-hauteur et près de la boule.

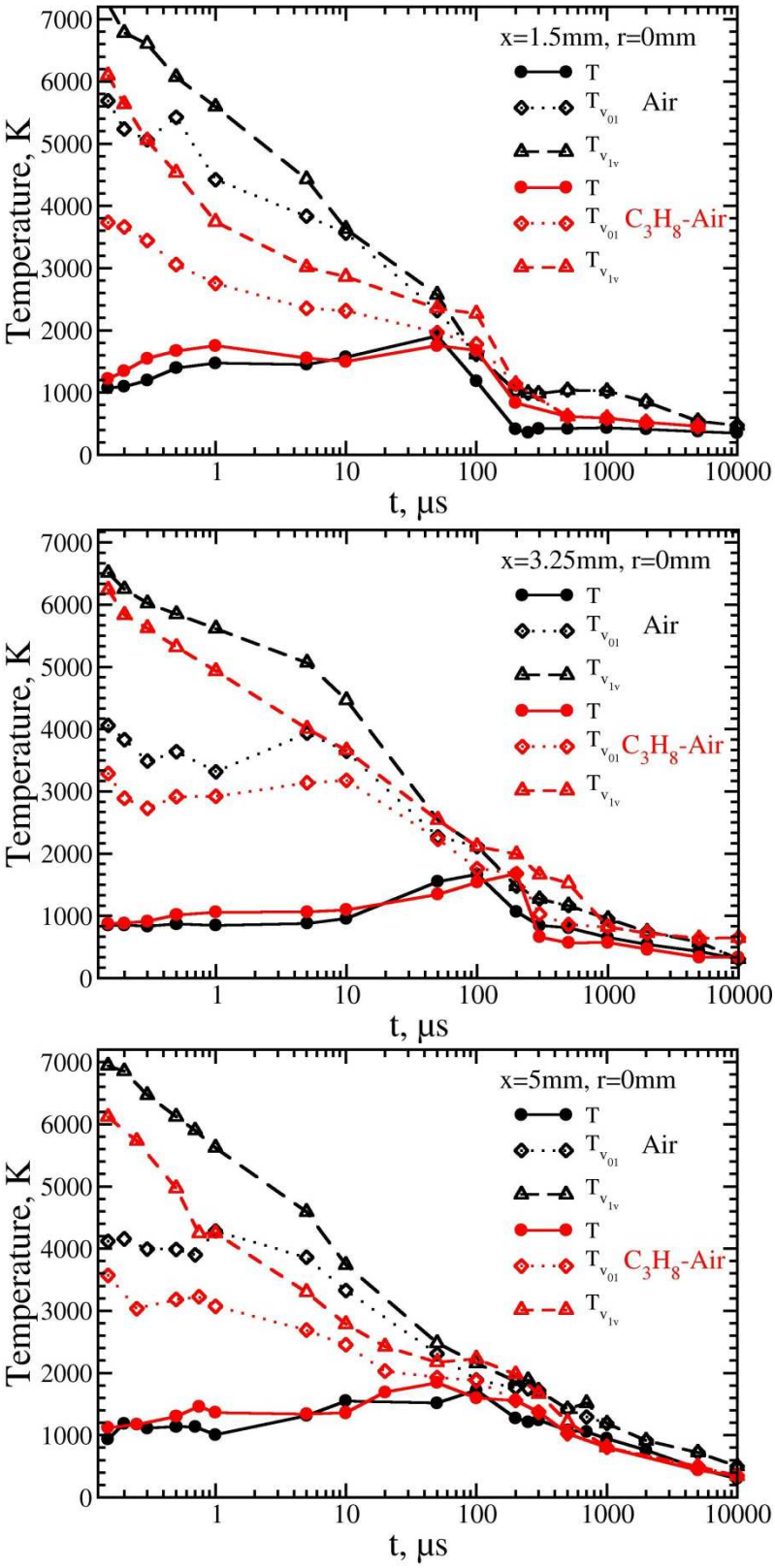


Figure 5-3: Evolution temporelle des températures pour les molécules de N_2 sur l'axe aux positions x=1.5 mm, x=3.25 mm et x=5 mm de la pointe obtenue pour une décharge dans un mélange propane-air ($\varphi = 0.4$).

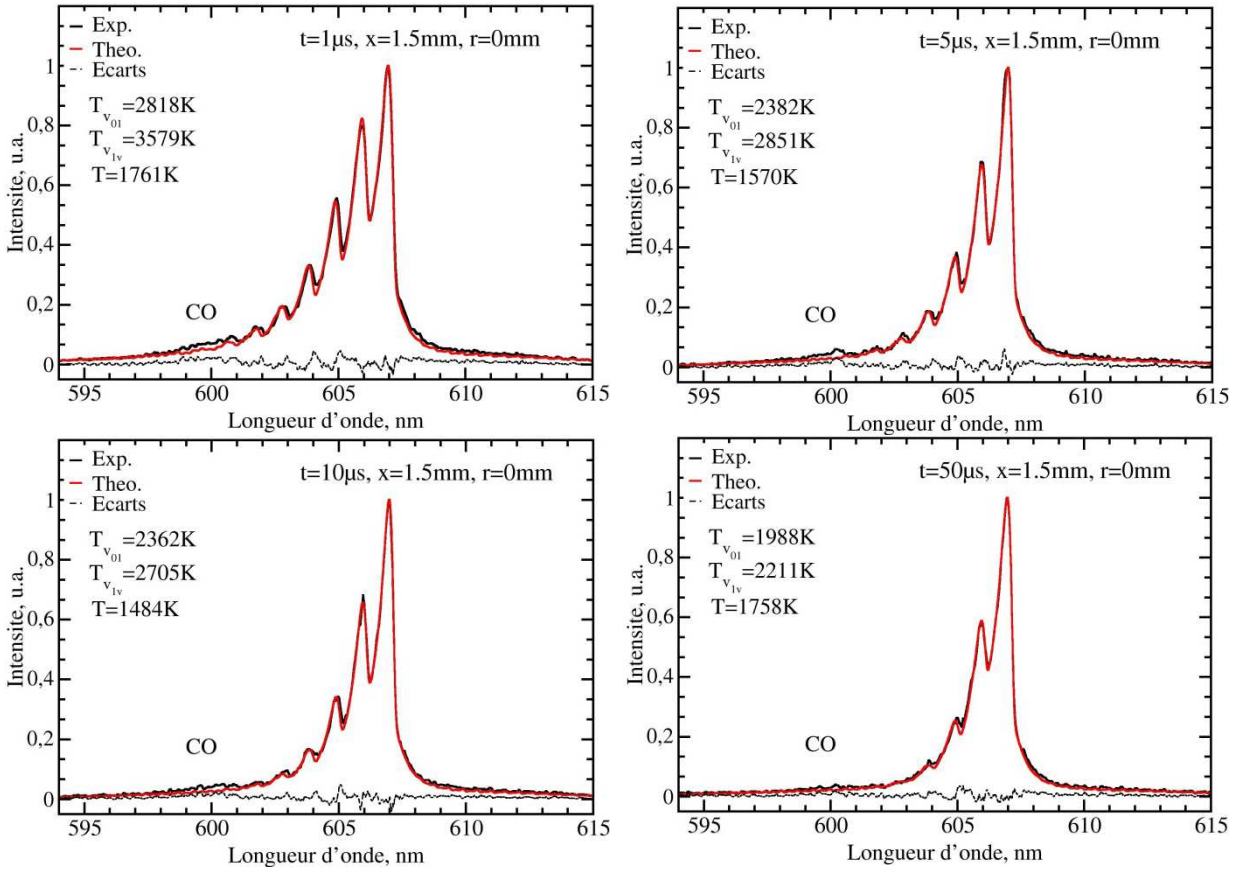


Figure 5-4: Présence de traces de CO sur les spectres Raman de N_2 à 1, 5, 10 et 50 µs après l'application de la haute tension dans un mélange de propane-air $\varphi = 0.4$.

Les processus de transferts d'énergie durant la post-décharge de propane-air sont pratiquement identiques à ceux observés dans l'air. Il s'agit notamment des processus V-T qui présentent un temps caractéristique identique de l'ordre de 100 µs. Le chauffage très rapide par dissociation est observé aussi bien dans l'air que pour le mélange de propane-air avec cependant, une température légèrement plus élevée pour ce dernier.

5.2.3 Evolution temporelle des profils radiaux

Comme précédemment observé, c'est au niveau de l'axe et près des deux électrodes que les températures maximales sont mesurées. Ainsi pour mieux illustrer les zones de hautes températures susceptibles de conduire à une initiation de la combustion, nous avons jugé nécessaire de décrire l'évolution temporelle des profils radiaux sur les 3 positions de l'espace inter-électrode.

La Figure 5-5 présente l'évolution temporelle des profils radiaux des températures de N_2 pour les 3 positions x=1.5, 3.25 et 5 mm de la pointe. Dès 150 ns, on mesure des températures de plus de 1000 K au niveau des électrodes et un peu moins (880 K) à mi-hauteur de l'espace inter-électrode. L'épaisseur de la zone de chauffage s'étend sur un

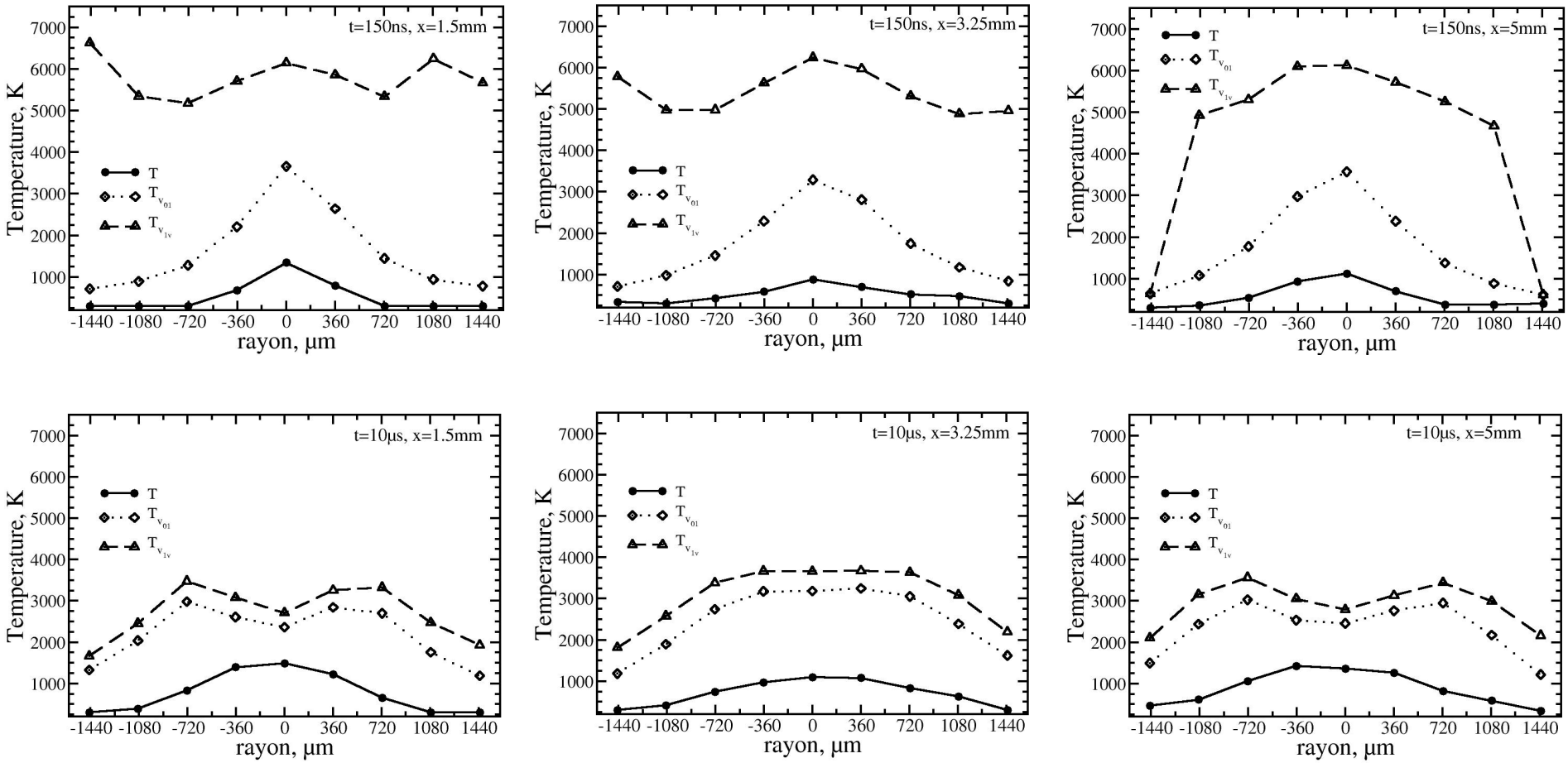
rayon moyen de 0.37 mm identique à celui mesuré dans l'air. L'excitation vibrationnelle est globalement plus faible du fait du quenching des molécules de N_2 par les molécules de C_3H_8.

A 10 µs, l'extension de la zone de chauffage passe à $|r| \leq 0.73\ mm$ comme pour l'air alors que la température T évolue peu sur l'axe. L'excitation vibrationnelle est observable sur tous les rayons avec des températures de vibration supérieures à 1000 K. Du fait des processus V-V on assiste aussi une réduction de l'écart entre $T_{v_{01}}$ et $T_{v_{1v}}$. Proche des électrodes, une réduction plus rapide de l'excitation de vibration est observée du fait des processus V-T devenus plus importants à cause des températures plus élevées. Ce résultat était aussi noté pour l'air et montre encore une fois que l'ajout du propane ne semble pas beaucoup modifier les processus d'échange V-V et V-T durant la post-décharge.

Ce constat est encore vérifié à 100 µs où des valeurs maximales de températures sont mesurées près des électrodes. Cependant, l'épaisseur de zone de chauffage près de la pointe semble plus restreinte par rapport à la post-décharge d'air puisqu'elle est restée à 0.73 mm alors qu'elle atteint 1 mm à mi-hauteur et près de la boule. L'équilibre vibrationnel est presque atteint sur tous les rayons montrant le rééquilibrage vibrationnel du fait des processus V-V et V-T.

Après quelques microsecondes, le milieu se relaxe pour devenir totalement froid comme observé pour l'air.

L'évolution spatio-temporelle des températures montre des tendances identiques pour les décharges dans l'air et dans un mélange de propane-air. Ainsi, mis à part l'apport d'énergie par dissociation et par oxydation de l'hydrocarbure observé en présence de propane, les processus d'échanges d'énergie sont les mêmes et se produisent sur les mêmes échelles de temps.


t=150ns, x=1.5mm
t=150ns, x=3.25mm
t=150ns, x=5mm
t=10µs, x=1.5mm
t=10µs, x=3.25mm
t=10µs, x=5mm
Temperature, K
rayon, µm
T
$T_{v_{01}}$
$T_{v_{1v}}$
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440

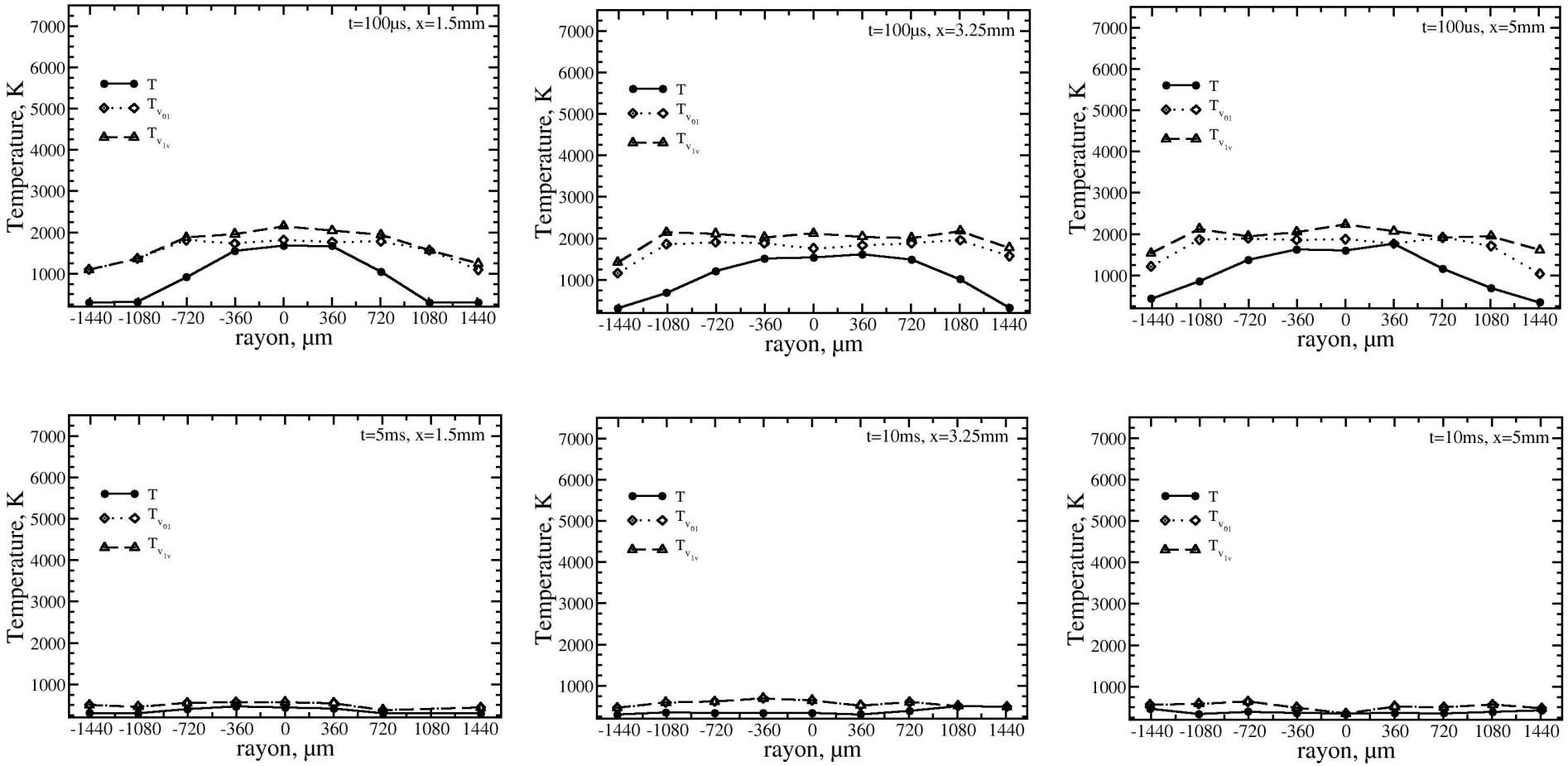


Figure 5-5: Evolution spatio-temporelle des températures durant la post-décharge de propane-air.

5.2.4 Allumage d'un mélange stœchiométrique propane-air par décharge nanoseconde

Les résultats observés en appliquant une décharge nanoseconde dans un mélange ininflammable de propane-air, à savoir, un chauffage rapide dès 150 ns (~1000 K) et un chauffage vers 200 µs (~1800 K) après l'impulsion de la haute tension, nous amènent à nous interroger sur le rôle que pourrait jouer la température dans les processus d'allumage par décharge nanoseconde. Pour étudier ces processus, nous allons utiliser la décharge nanoseconde pour allumer un mélange inflammable de propane-air. L'évolution temporelle des positions de la flamme ainsi produite sera étudiée par émission spontanée. L'analyse qualitative des positions de la flamme de propane-air ($\varphi = 1$) allumée par la décharge en chambre de combustion et des mesures effectuées par diffusion Raman spontanée durant la post-décharge dans un mélange de propane-air $\varphi = 0.4$ sera effectuée.

Le dispositif utilisé pour acquérir l'émission de la flamme est composé d'une caméra ICCD (PI Max Unigen, 512x512 pixels, Princeton Instruments) équipé d'un objectif Nikon UV-Nikkor (105 mm, f/4.5). L'émission spontanée de la flamme d'un mélange propane-air allumé par la décharge nanoseconde dans une chambre de combustion à pression atmosphérique est acquise entre 1 µs et 100 µs après l'application de la haute tension. Le temps d'exposition de la caméra est fixé à 1 µs pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisant et la distance inter-électrode est égale à 6.5 mm.

Les images suivantes (Figure 5-6) montrent l'évolution de l'émission de la flamme d'un mélange stœchiométrique en chambre de combustion allumé par l'application de la décharge nanoseconde. Les résultats montrent que l'inflammation se produit tout d'abord près des électrodes. Par ailleurs, cette inflammation se produit avec un délai d'allumage inférieur à 1 µs. Ce résultat confirme la capacité des décharges nanosecondes à réduire le délai d'allumage (délai d'autoallumage ~1 ms à 1000 K), comme indiqué dans la littérature [4, 5, 109]. Cet effet est attribué aux effets cumulés de la température élevée et aux productions de radicaux très réactifs. Les deux noyaux de flamme vont ensuite se propager au cours du temps dans l'espace inter-électrode et rencontrent à 70 µs après l'application de la haute tension.

Pour étudier la propagation des noyaux de flamme produits par la décharge nanoseconde, l'évolution spatio-temporelle de leur émission est comparée aux mesures de température Raman obtenus dans un mélange propane-air $\varphi = 0.4$. La Figure 5-7 montre une comparaison qualitative de l'évolution spatio-temporelle de la température mesurée durant la post-décharge d'un mélange propane-air à $\varphi = 0.4$ et de l'émission de la flamme d'un mélange propane-air à $\varphi = 1.0$ allumée par la décharge nanoseconde. Même si le mélange propane-air utilisé en chambre de combustion et le mélange, sur lequel les températures sont mesurées par diffusion Raman, ne sont pas à la même richesse, cette superposition permet de comparer qualitativement l'étendue des zones de hautes de températures et la propagation de la flamme. Les noyaux de flammes se propagent

principalement le long du canal inter-électrodes, où les températures mesurées sont les plus élevées ce qui conduit à une propagation de la flamme le long du canal chauffé et non de façon sphérique à partir des points d'allumage. On notera que la flamme commence vraiment à se propager à partir de 10 µs (Figure 5-7 en bas), temps sans doute nécessaire pour que les noyaux de flamme se constituent un volume critique suffisamment grand pour pouvoir se propager. Ainsi, entre 10 µs à 20 µs après l'application de la décharge, les vitesses de propagation déduites du déplacement du front de flamme sont très élevées: 154 m/s et 77 m/s respectivement pour la "flamme boule" et la "flamme pointe". Ces vitesses diminuent de 20 µs à 70 µs pour s'établir à 14 m/s pour la "flamme pointe" et 18 m/s pour la "flamme boule".

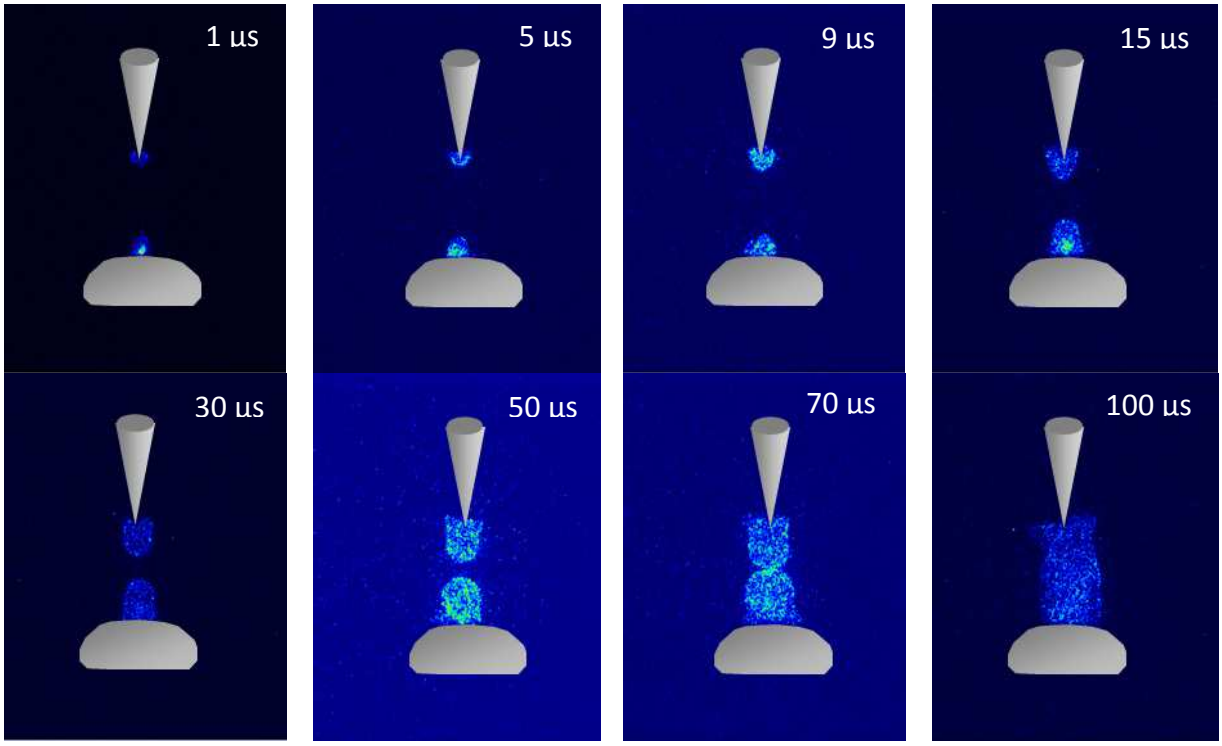


Figure 5-6: Evolution de l'émission de la flamme d'un mélange stœchiométrique en chambre de combustion allumée par la décharge nanoseconde. La distance inter-électrode est fixée à 6.5 mm.

Les très fortes vitesses de propagation observées entre 10 et 20 µs peuvent être attribuées à l'effet conjoint de l'augmentation de la température et d'un effet apport de radicaux par la décharge. Si l'on tient compte des évolutions temporelles des températures dans la post-décharge (Figure 5-3 et Figure 5-5), ces très fortes vitesses peuvent attribuées majoritairement à l'augmentation des taux des réactions suite à la production d'espèces actives [5] car elles sont bien supérieures aux vitesses mesurées après 20 µs où la température augmente partout. Cette remarque est faite en supposant que qualitativement les évolutions temporelles de températures ne sont pas nettement affectées par l'augmentation de combustible entre $\varphi = 0.4$ où les mesures de températures ont été faites

et $\varphi = 1.0$ pour la visualisation de flamme. N'ayant noté que de faibles changements entre $\varphi = 0$ (air) et $\varphi = 0.4$, cette hypothèse peut sembler acceptable, notons cependant qu'avec le méthane un faible ajout de CH_4 modifie nettement l'augmentation de température dans la post-décharge [110]. Le ralentissement de vitesse de flamme observé après 20 µs peut être expliqué par la recombinaison progressive des radicaux créés par la décharge. Celle-ci reste élevée puisque se propageant dans un milieu chaud.

Notre étude montre que l'efficacité de l'allumage est le résultat à la fois des processus chimiques et thermiques. En effet, les niveaux de températures mesurées sont suffisamment élevés pour expliquer l'allumage du mélange combustible par la décharge nanoseconde. Cependant, dans ce gaz chauffé, seule la présence de radicaux peut expliquer la réduction du délai d'allumage et la propagation initiale rapide de la flamme.

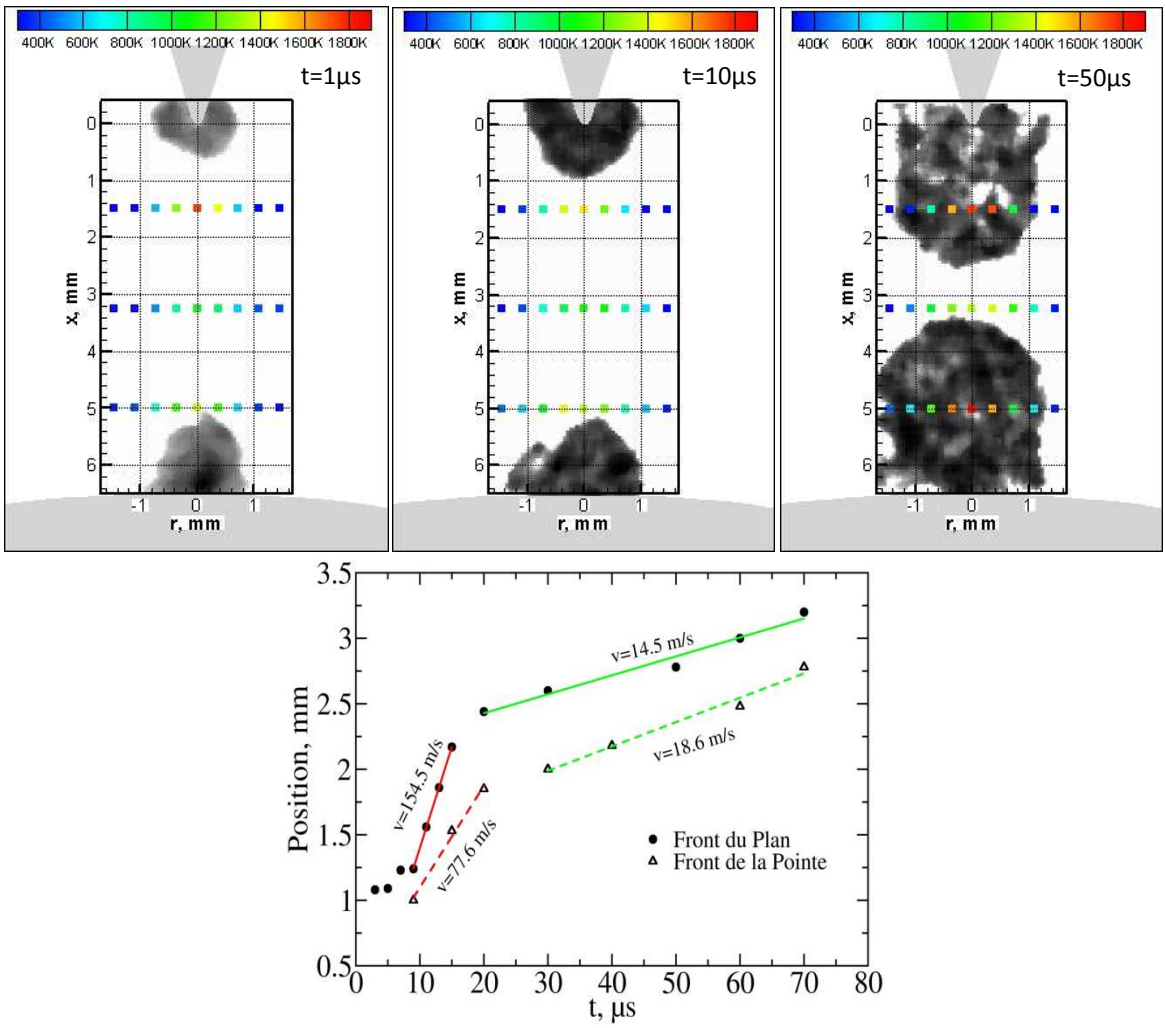


Figure 5-7 : En haut : Comparaison qualitative de l'évolution spatio-temporelle de la température mesurée durant la post-décharge d'un mélange propane-air à $\varphi = 0.4$ et de l'émission de la flamme d'un mélange propane-air à $\varphi = 1.0$ allumé par la décharge nanoseconde. En bas : Vitesses de propagation dérivées des fronts de flammes.

5.2.5 Synthèse et perspectives

Nous avons étudié la phase de décharge et de post-décharge en configuration pointe-plan pour un mélange ininflammable ($\varphi = 0.4$) de propane-air. L'étude de la phase de décharge par l'émission spontanée a permis de visualiser certains radicaux produits durant la décharge comme CH et C_2. La présence de ces radicaux combinée avec celle de l'oxygène atomique constituent déjà un signe annonciateur d'une probable initiation de la combustion par la décharge nanoseconde.

La cartographie spatio-temporelle des températures durant la post-décharge est réalisée par diffusion Raman spontanée. Les résultats comparés aux mesures effectuées sur une décharge dans l'air montrent que l'évolution relativement des températures est identique. Ainsi, mis à part l'apport d'énergie par dissociation et par oxydation de l'hydrocarbure observé en présence de propane, les processus d'échanges d'énergie sont les mêmes et se produisent sur les mêmes échelles de temps.

Les températures mesurées sont également qualitativement comparées aux positions de la flamme de propane-air ($\varphi = 1$) allumée par la décharge en chambre de combustion. Les résultats montrent que l'allumage se produit près des électrodes, avec un délai d'allumage inférieur à 1 µs. La flamme se propage principalement sur l'axe du canal inter-électrode, où les températures mesurées sont les plus élevées. Les niveaux de température mesurés sont donc suffisamment élevés pour expliquer l'allumage du mélange combustible par la décharge nanoseconde. Mais, dans ce gaz chauffé, seule la présence de radicaux peut expliquer la réduction du délai d'allumage et la propagation initiale rapide de la flamme.

Nos résultats fournissent des données expérimentales quantitatives pour la simulation de la cinétique de vibration principalement de N_2 dans les décharges nanosecondes et bien sûr pour la simulation de l'allumage et de l'assistance de la combustion par décharge nanoseconde. L'application de cette configuration de diffusion Raman spontanée pour étudier l'allumage d'un mélange inflammable de propane-air par la décharge nanoseconde constitue une piste de travail à explorer. Le processus de dissociation peut être étudié en sondant les radicaux CO avec un dispositif Raman optimisé ou avec la LIF à 2 photons. D'autres radicaux comme CH, OH et CH_2O peuvent aussi être mesurés par la fluorescence induite par laser.

Chapitre 6 Mesures par Diffusion Raman Spontanée pour les Flammes

L'étude expérimentale de la combustion turbulente demande de disposer de moyens de mesures offrant de très bonnes résolutions temporelle et spatiale. Les diagnostics lasers ont, depuis maintenant de nombreuses années, prouvé leur potentiel pour l'analyse de la combustion turbulente. Ces diagnostics lasers permettent de caractériser le milieu réactif et turbulent, en mesurant les champs de vitesses, de concentration d'espèces et de température. Assez paradoxalement peu de techniques lasers permettent la caractérisation des espèces majoritaires dans les flammes, alors qu'elles sont essentielles pour la description fine des mécanismes de combustion. Cette difficulté résulte dans l'absence de spectres d'absorption dans le visible et le proche ultraviolet pour ces molécules.

La diffusion Raman spontanée est actuellement une des seules méthodes envisageables avec l'intérêt de pouvoir sonder plusieurs espèces simultanément. Mais par rapport à d'autres méthodes de diagnostics lasers, elle se caractérise par sa faible efficacité. Ainsi la mesure de diffusion Raman dans les gaz est délicate, et ceci d'autant plus que la mesure instantanée est indispensable dans les flammes turbulentes. Pour une mesure quantitative des concentrations, elle doit être associée à une mesure de température simultanée. Cette mesure de température simultanée est généralement réalisée par diffusion Rayleigh [2, 14] ou par diffusion Raman rotationnelle pure [12]. Cependant, l'application de la diffusion Raman rotationnelle pure reste délicate car elle est biaisée par la diffusion Rayleigh très intense et nécessite des moyens de collection à haute résolution spectrale, un calibrage et l'application d'un filtre holographique très fin pour la suppression des diffusions élastiques. Les mesures par diffusion Rayleigh sont difficiles à mettre en œuvre car très tributaires de la présence de lumières parasites.

Dans ce chapitre, nous explorerons la possibilité de réaliser la mesure de température par inversion de spectres Raman ro-vibrationnels, qui peut élargir le champ d'application de la mesure de température (présence de particules, de réflexions laser parasite, …). La mesure de température par diffusion Raman spontanée peut être envisagée pour des mesures instantanées, point capital pour l'analyse de la combustion turbulente, mais aussi pour des mesures moyennes, point intéressant pour l'analyse de flammes laminaires. Elle présente l'intérêt par rapport à bien d'autres mesures de températures de ne pas nécessiter de comparaison à une mesure de référence. Des cartographies de températures moyennes pour des flammes de références obtenues avec un brûleur axisymétrique de type bec Bunsen seront effectuées pour 3 richesses 0.8 (pauvre), 1 (stœchiométrique) et 1.2 (riche). La possibilité de réaliser des mesures de température instantanées par inversion de spectres ro-vibrationnels de N_2 sera ensuite étudiée et les incertitudes de mesures seront discutées. Une étude de la sensibilité des mesures de températures sera proposée dans les zones de forts gradients. Cette étude permettra ainsi de caractériser les effets de nivellement sur les mesures engendré par une faible résolution spatiale par rapport aux gradients de température ou par des mouvements de la flamme lors de mesures moyennes.

6.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour caractériser la flamme laminaire est constitué d'un brûleur de référence axisymétrique de type bec Bunsen [111] et d'un dispositif Raman pour l'acquisition des spectres de diffusion Raman spontanée. Le brûleur de type Bunsen (Figure 6-1) fabriqué au laboratoire permet d'obtenir des flammes laminaires axisymétriques. Il est constitué de deux compartiments en Dural. Après son introduction via l'orifice de la partie basse du brûleur, le pré-mélange CH_4-air passe par la chambre de tranquillisation de 108 mm de diamètre constituée d'un lit de billes de verre permettant d'homogénéiser le pré-mélange dans le brûleur. Le prémélange passe ensuite par le profil convergent avant la sortie de diamètre 13 mm.

Le dispositif Raman utilisé est illustré en Figure 6-2. L'effet Raman est induit grâce au laser de longue impulsion Nd:YAG (Agilite, Continuum) générant une impulsion de 320 ns et 1000 mJ à 532 nm à la fréquence 10 Hz. Pour rappel, la faible efficacité de la diffusion Raman associée à la nécessité de mesures mono-coups avec une résolution temporelle adaptée aux échelles de la turbulence impose l'utilisation de lasers impulsionnels de très fortes énergies (>1000 mJ). Ainsi, un laser à durée d'impulsion longue est utilisé dans un souci d'augmenter l'énergie déposée pour générer suffisamment de rayonnement par effet Raman d'une part, sans provoquer l'apparition de phénomènes non-linéaires comme le claquage optique ou l'effet Raman stimulé d'autre part.

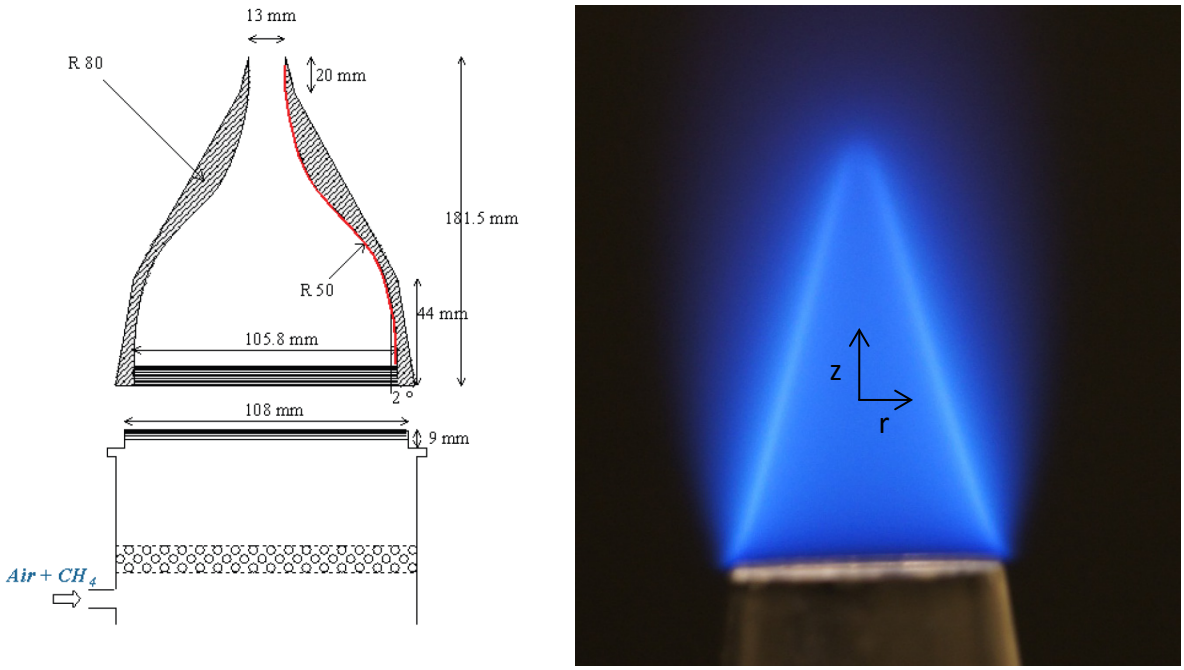


Figure 6-1 : Schéma du brûleur de référence de type Bunsen [111] et photo de la flamme laminaire de méthane air.

Le faisceau laser est focalisé par une lentille convergente de 1000 mm de distance focale. L'énergie déposée dans le volume de mesure est multipliée par 1.8 à l'aide d'une cellule à double passage composée d'un prisme de renvoi et d'une lentille convergente de 1000 mm de focale. Les lentilles convergentes de longues focales sont choisies pour ne pas obtenir un diamètre du faisceau trop petit au point de focalisation, synonyme d'une irradiance élevée. Un piège à lumière permet d'arrêter le faisceau après son deuxième passage dans la zone d'étude.

Le rayonnement Raman, émis le long du faisceau laser, est collecté grâce à un télescope composé de 2 lentilles achromates de collection à grandes ouvertures f=150 mm (f#2) et f=300 mm (f#4). Le rayonnement de diffusion Raman est dispersé par un spectrographe imageur (Spectrapro-300i, f300, réseau A (1200tr/mm) ou B (600tr/mm), blazé à 750nm, f/4, Acton Research) équipé d'une fente réglée à 200 µm. Toutes les diffusions élastiques sont supprimées par un filtre NOTCH (Notch-Plus, Kaiser Optical Systems) placé dans une chambre NOTCH (NFC-446-040, Acton Research).

Les spectres sont collectés sur une caméra CCD rétroéclairée (Pixis-400B, 1340x400 pixels, Princeton Instruments). Ce choix de caméra permet d'obtenir une détectabilité optimale. Cependant, elle ne permet pas une obturation rapide d'où l'utilisation d'un obturateur mécanique fonctionnant à 2 Hz devant la fente d'entrée du spectrographe pour limiter l'acquisition de l'émission de la flamme. La réponse temporelle de l'obturateur mécanique étant très longue (8 ms) par rapport à la durée de l'impulsion laser, une partie de l'émission de flamme est susceptible d'être acquise. Ainsi, une acquisition systématique de l'émission de la flamme durant la durée de l'ouverture de

l'obturateur est effectuée pour la soustraire aux spectres expérimentaux. Les spectres seront acquis en mono-coup. Le grandissement d'un facteur 2 du volume de mesure obtenu grâce au télescope, nous permet d'effectuer des mesures radiales. Ainsi, la longueur de la zone imagée de 2.7 mm est divisée en 5 régions de 34 pixels chacune espacée de 34 pixels, ce qui fournit 5 spectres de 300 µm de résolution spatiale chacun. Le volume de mesure est une ellipsoïde de longueur 300 µm, de largeur 100 µm (fente d'entrée de 200 µm divisée par le grandissement 2) et de diamètre ~200 µm (diamètre du faisceau).

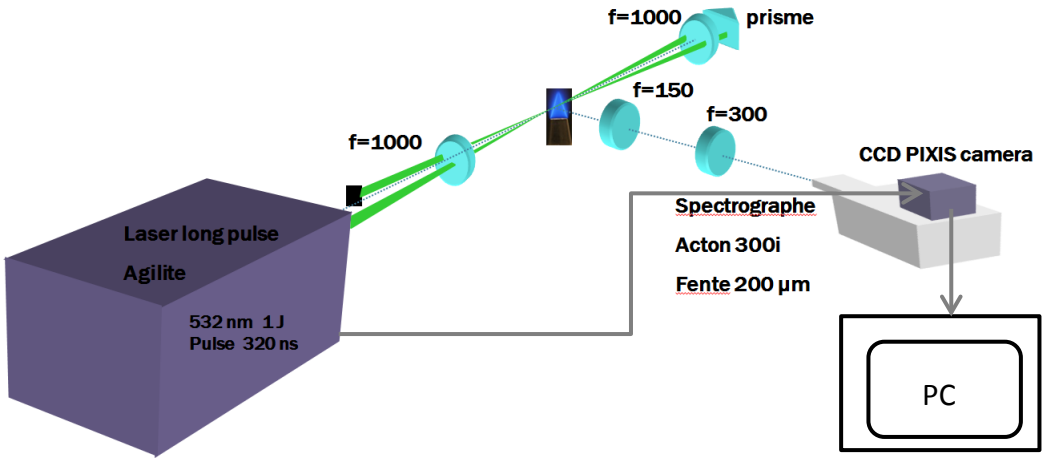


Figure 6-2 : Dispositif expérimental : focalisation et système de collection

Les figures ci-dessous présentent deux exemples de spectres instantanés expérimentaux de N_2 obtenus avec les réseaux A (1200 traits/mm) et B (600 traits/mm) dans les gaz brûlés d'une flamme de bec Bunsen laminaire, CH_4-Air de richesse 1. Sur ces spectres, on observe bien le bruit aléatoire du capteur. Ainsi, le spectre acquis avec le réseau A (Figure 6-3, gauche) présente au moins les bandes vibrationnelles $v = 0$ et $v = 1$ même si le rapport signal-sur-bruit est très faible (~3 au maximum). Le spectre obtenu avec le réseau B (Figure 6-4, droite) présente quant à lui un rapport signal-sur-bruit 2 fois plus élevé et semble être un bon candidat pour des mesures instantanées mais sa faible résolution spectrale ne permet pas de discerner clairement les bandes $v = 0$ et $v = 1$.

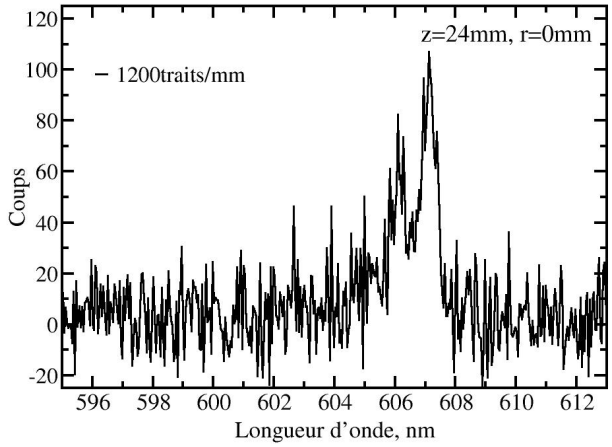


Figure 6-3 : Exemple de spectre instantané expérimental obtenu dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air. Le spectre est acquis avec le réseau A (1200 traits/mm) et la fente d'entrée est réglée à 200 µm.

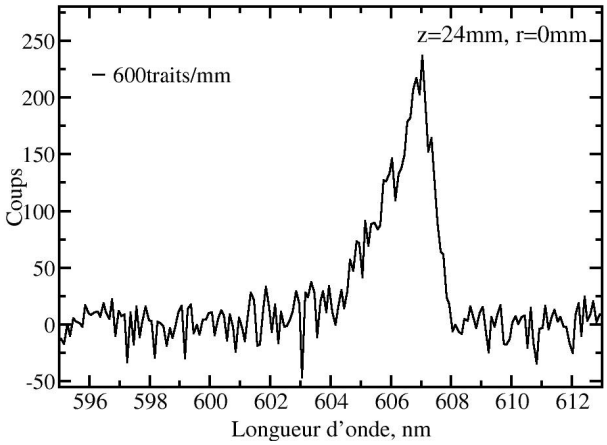


Figure 6-4 Exemple de spectre instantané expérimental obtenu dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air. Le spectre est acquis avec le réseau B (600traits /mm) et la fente d'entrée est réglée à 200 µm.

Nous allons donc tester ces deux dispositifs pour savoir lequel est le mieux adapté pour des mesures de températures instantanées. Mais, avant toute chose, nous avons besoin d'avoir des mesures de températures fiables en chaque point de la flamme qui vont servir de références pour les mesures instantanées que nous allons effectuer plus tard. Ces mesures seront obtenues en moyennant les spectres instantanés. Compte-tenu de la résolution des deux dispositifs, nous allons utiliser le réseau A pour effectuer une cartographie en température sur une flamme de bec Bunsen laminaire, CH_4-Air à différentes richesses (§ 6.2). Vue la faiblesse du rapport signal-sur-bruit des spectres instantanés acquis avec ce réseau, nous allons moyennés 400 spectres (Figure 6-5) pour estimer une température moyenne. Des mesures radiales de températures seront ainsi effectuées à différentes positions de l'axe z du brûleur. Les résultats vont nous permettre de disposer pour ces flammes étalons d'une base de données de températures nécessaire pour la validation des mesures instantanées.

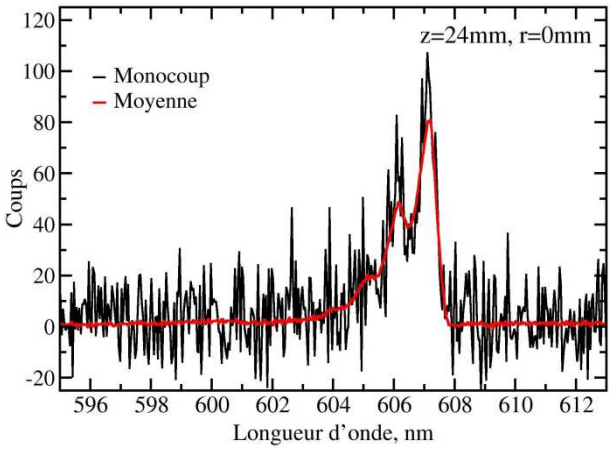


Figure 6-5 : Exemples de spectres expérimentaux, instantané (trait noir) et moyen (trait rouge), obtenus dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air. Le spectre instantané est acquis avec le réseau A (1200 traits/mm) et le spectre moyen est obtenu en moyennant 400 spectres.

6.2 Mesures moyennes de température sur des flammes laminaires

L'objectif de cette section est de cartographier en température la flamme de bec Bunsen à 3 richesses (0.8, 1.0 et 1.2) avec un dispositif Raman (réseau A de 1200 traits/mm) pour fournir des mesures de référence pour les analyses à suivre. Compte-tenu de la faiblesse du signal en instantané, les spectres sont moyennés sur 400 tirs laser permettant ainsi d'enlever les bruits de capteur. Les spectres expérimentaux ainsi obtenus sont modélisés par comparaison aux spectres théoriques par la méthode des moindres carrées (§ 2.3) pour obtenir une base de données de températures pour ces flammes.

Un exemple de comparaison entre un spectre expérimental de N_2 et le spectre synthétique de meilleur ajustement est présenté à la Figure 6-6. Les spectres synthétiques sont calculés en utilisant la fonction d'appareil de type Voigt asymétrique du système de collection obtenue en inversant le spectre expérimental de N_2 à froid (§ 2.2). Cependant, nous avons remarqué qu'avec la caméra rétroéclairée la fonction d'appareil pouvait être modélisée par une gaussienne. Les écarts de températures entre le calcul effectué avec une fonction d'appareil gaussienne et Voigt asymétrique ne dépassent pas 2 %.

La température mesurée sur la Figure 6-6 est $2120\ K$ à $\pm 75\ K$, incertitude calculée en utilisant la méthode Bootsrap (§ 2.4.1). La précision de la mesure de température à partir des spectres expérimentaux de diffusion à résolution spectrale modérée est le résultat d'une détermination soignée et de manière in-situ de la fonction d'appareil qui participe à la qualité de la modélisation des spectres.

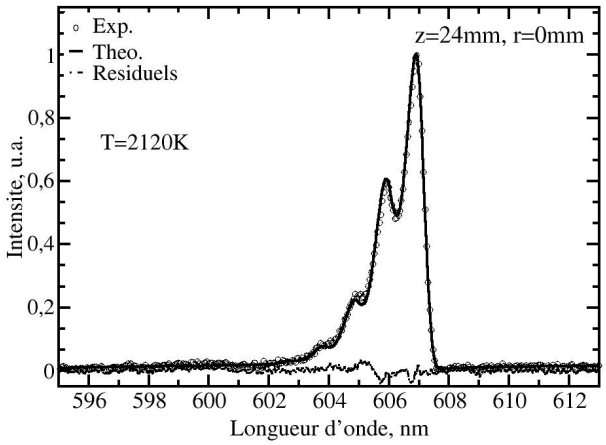


Figure 6-6 : Exemple de comparaison entre un spectre moyen expérimental de N_2 et le spectre synthétique de meilleur ajustement. Le spectre expérimental est acquis dans les gaz brûlés (z=24 mm) d'une flamme de bec Bunsen laminaire, CH_4-Air de richesse 1.

A partir des mesures radiales, les cartographies de températures pour des flammes laminaires de bec Bunsen à différentes richesses sont obtenues par symétrie et présentées à la Figure 6-7. On observe ainsi que les températures d'équilibre mesurées dans les gaz brûlés sont près de 1900 K, 2100 K et 2000 K pour les flammes de richesse 0.8, 1.0 et 1.2 respectivement. Ces valeurs de températures d'équilibre ne sont pas très éloignées (<5 %) de celles données par le code de simulation Cosilab [112] qui sont de (1970 K, 2130 K et 2090 K) pour des flammes laminaire de méthane-air de richesses correspondantes.

La Figure 6-8 présente un profil radial de température moyenne obtenue à z=24 mm sur la flamme stœchiométrique de méthane-air. Les points situés dans une région homogène en température (z=24 mm, r<8 mm) dans les gaz brûlés de la flamme stœchiométrique donnent statistiquement une incertitude à 5-95 % de $\pm 60\,K$, que l'on peut rapprocher de l'incertitude calculée sur le spectre de la Figure 6-6 par la méthode boostrap. Ce résultat montre que l'incertitude de la mesure à partir des spectres moyens vient de la précision de la détermination de la fonction d'appareil. Globalement, les incertitudes relatives sur les mesures de température moyennes ne dépassent pas 5 % excepté pour les basses températures (<500 K).

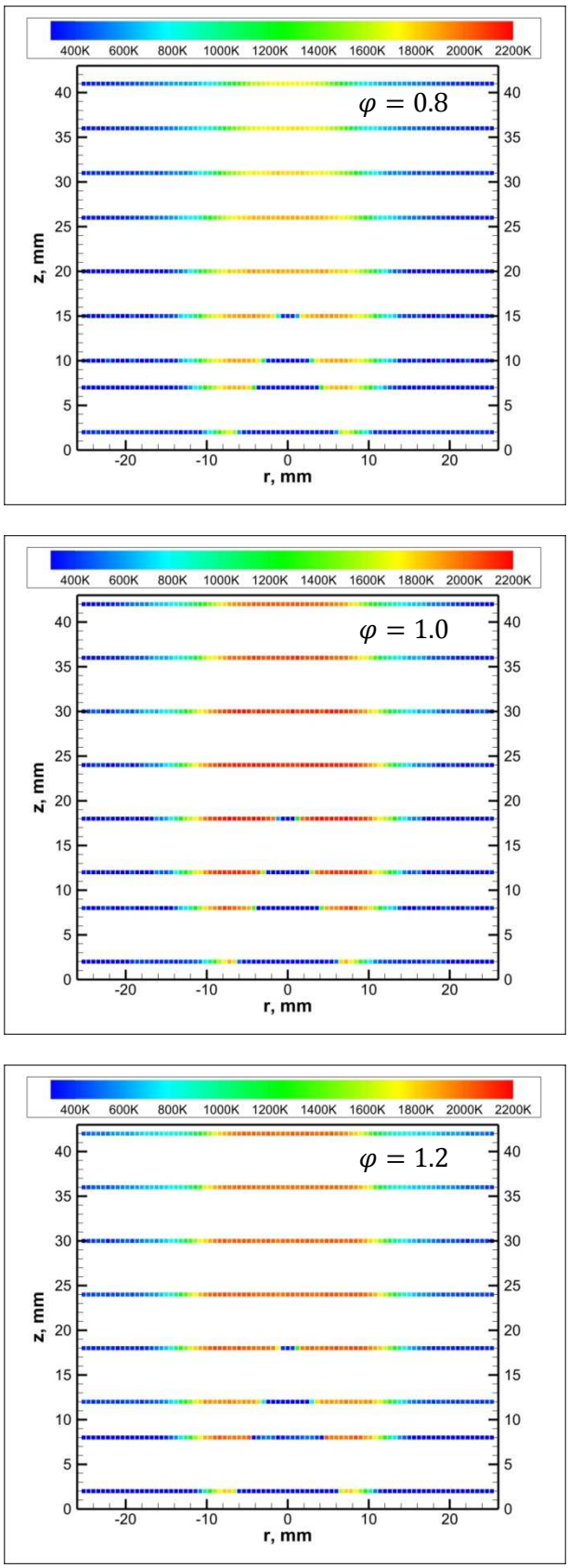


Figure 6-7 : Cartographies de T pour la une flamme de bec Bunsen laminaire, CH_4-Air à différentes richesses.

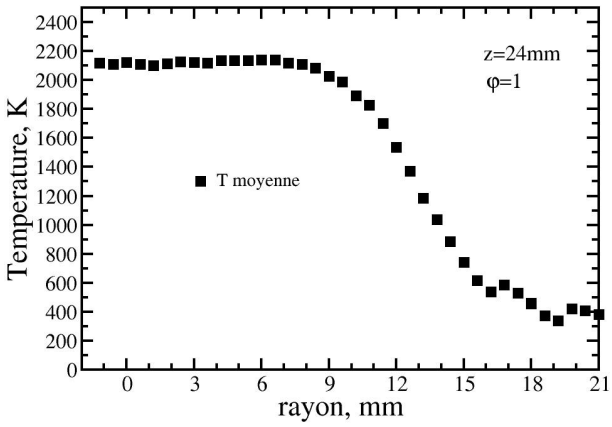


Figure 6-8 : Profil Radial de température moyenne d'une flamme stœchiométrique CH_4-air obtenu à z=24 mm du brûleur.

6.3 Mesures instantanées de température

Pour illustrer la faisabilité des mesures de températures instantanées avec notre dispositif expérimental Raman, nous allons présenter la démarche dans les gaz brûlés de flammes de prémélange méthane-air à φ=1.0-1.2 et φ =0.8 obtenues avec notre brûleur pour les positions z=24 mm, r=0 mm et z=10 mm, r=6 mm. Malgré la présence de bruits constatée sur les spectres expérimentaux, nous avons choisi de les comparer directement aux spectres synthétiques sans filtrage préalable. Le filtrage étant réalisé par le spectre synthétique de meilleur ajustement. Les températures instantanées mesurées avec chaque réseau seront présentées et leurs incertitudes seront discutées.

6.3.1 Mesure de température dans les gaz brûlés

On s'intéresse tout d'abord à des mesures dans les régions de températures maximales pour estimer la méthode dans des régions homogènes et où le signal est le plus faible. Pour estimer la température instantanée en chaque position (z, r) de la flamme, nous avons modélisé les spectres expérimentaux bruts avec les spectres synthétiques par la méthode de la minimisation aux moindres carrés. Compte-tenu du bruit pixel à pixel des spectres instantanés (Figure 6-3 et Figure 6-4), la minimisation est réalisée sans normaliser les spectres avant le traitement et en ayant l'intensité du spectre comme paramètre supplémentaire de minimisation. Par cette minimisation, on obtient directement un lissage du spectre expérimental correspondant à un spectre théorique de diffusion Raman spontanée à une température donnée (Figure 6-9 et Figure 6-10). Les valeurs de températures instantanées mesurées pour ces spectres mono-coups obtenus dans les régions de gaz brûlés homogènes avec les deux dispositifs sont proches de la température moyenne précédemment mesurée (Figure 6-7).

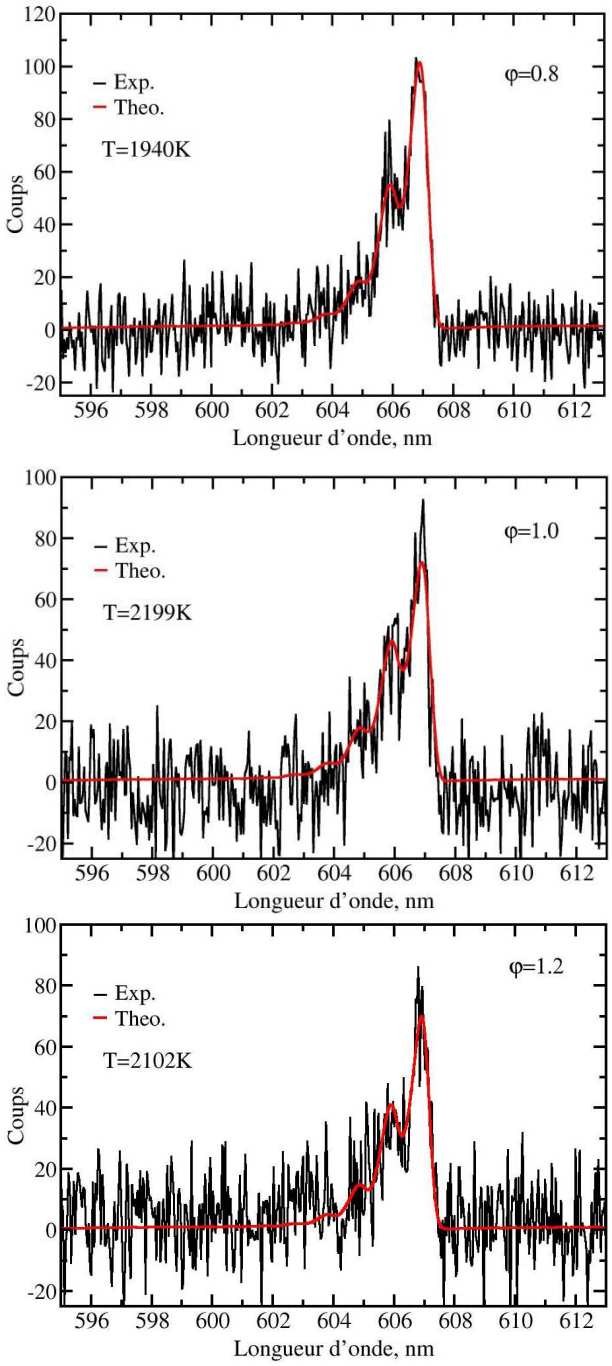


Figure 6-9 : Exemples de comparaison entre un spectre instantané expérimental de N_2 (trait noir) acquis avec le réseau A (1200 traits/mm) dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air à différentes richesses et un spectre de meilleur ajustement (trait rouge).

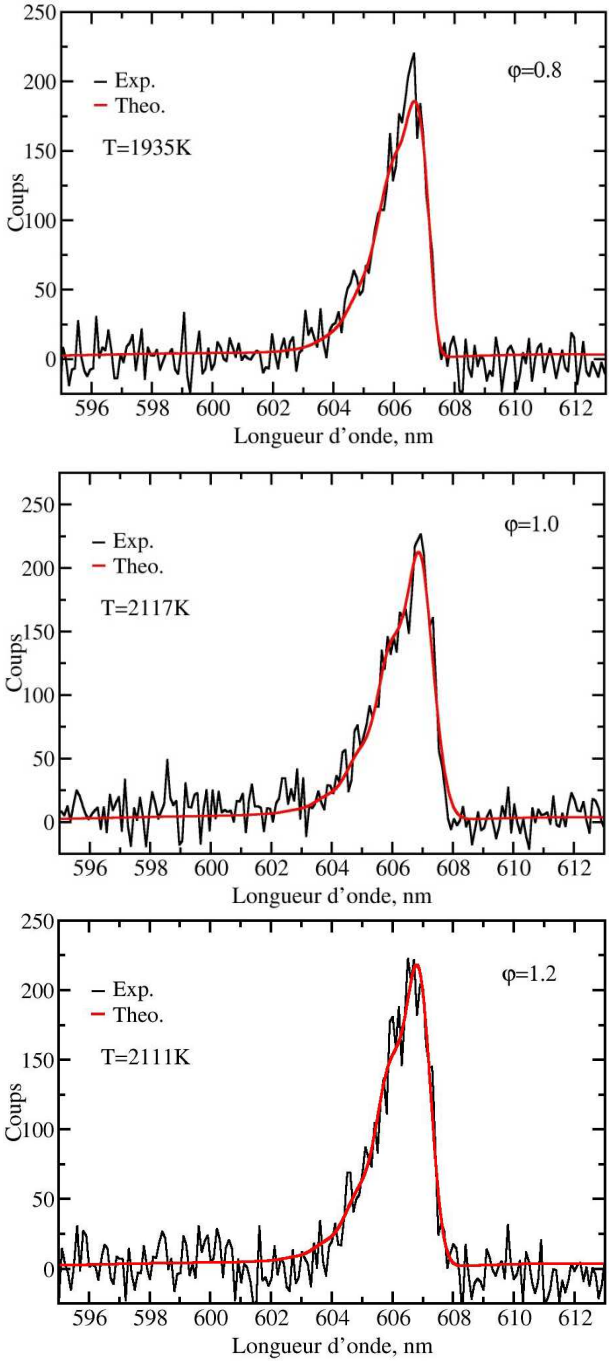


Figure 6-10 : Exemples de comparaison entre un spectre instantané expérimental de N_2 (trait noir) acquis avec le réseau B (600 traits/mm) dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air à différentes richesses et un spectre de meilleur ajustement (trait rouge).

En comparant 400 spectres instantanés aux spectres synthétiques, on obtient la pdf de température (Figure 6-11 et Figure 6-12). La pdf de température est ajustée par une fonction gaussienne pour chaque dispositif. La valeur moyenne de la pdf de température sera prise comme la mesure de T et l'écart-type comme l'incertitude sur la mesure de T. Les températures et incertitudes moyennes des mesures instantanées dans les gaz brûlés de flammes de méthane-air obtenues pour les 2 dispositifs sont présentées au Tableau 6-1. On

observe ainsi que les températures mesurées dans les gaz brûlés avec le réseau A sont $1930\ K \pm 130\ K$, $2150\ K \pm 140\ K$ et $2100\ K \pm 140\ K$ pour les flammes à φ=0.8, 1.0 et 1.2 respectivement. Les températures correspondantes données par le réseau B sont $1965\ K \pm 90\ K$, $2140\ K \pm 95\ K$ et $2130\ K \pm 95\ K$. Globalement, pour les points étudiés, la température instantanée est obtenue avec une très bonne précision (écart à la mesure de référence inférieur à 3 %), et une incertitude inférieure 7 %, pour les mesures avec les deux réseaux. On observe que l'incertitude sur la mesure de température est plus faible avec le réseau moins résolvant spectralement. La qualité de la mesure instantanée de température est donc le résultat d'un compromis entre la résolution spectrale et le rapport signal-sur-bruit, ici à l'avantage du rapport signal-sur-bruit.

Les mesures permettent ainsi de conclure qu'avec une détermination soignée de la fonction d'appareil (§ 2.2), la mesure instantanée de température est possible à partir de spectres ro-vibrationnels de résolution spectrale modérée dans les zones de haute température. Ce résultat est intéressant puisqu'il permet d'envisager des mesures de températures instantanées pour les milieux réactifs et pour la flamme turbulente en particulier, avec une faible résolution spectrale tout en gardant une précision acceptable à haute température.

Dans la suite, nous allons explorer la limite de la mesure mono-coup à basse température avec les profils radiaux de températures instantanées obtenus avec le réseau A. En effet, ayant effectué le plus de points de mesures avec le réseau A et sachant que l'incertitude de la mesure avec ce réseau est proche, voire supérieure à celle que l'on obtient avec le réseau B de 600 traits/mm, les conclusions que nous allons tirer des résultats resteront valables pour les 2 dispositifs.

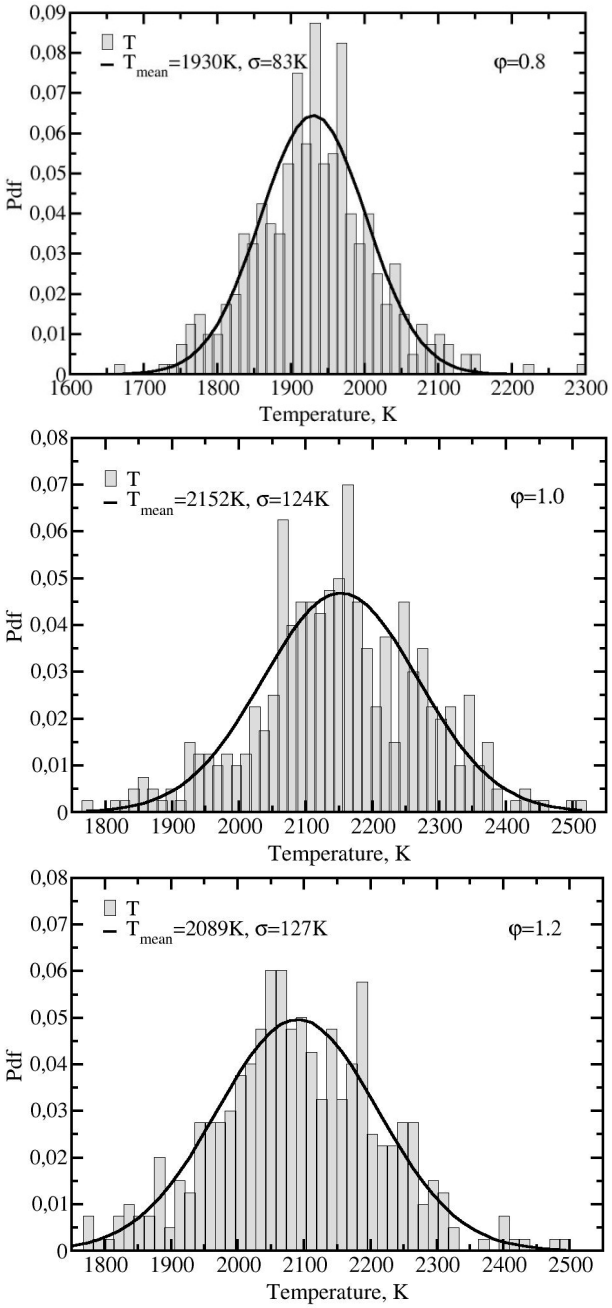


Figure 6-11 : Pdf de T calculée à partir de 400 spectres instantanés de N_2 acquis avec le réseau A (1200 traits/mm). L'ajustement Gaussien (trait noir) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de T obtenue dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air à différentes richesses.

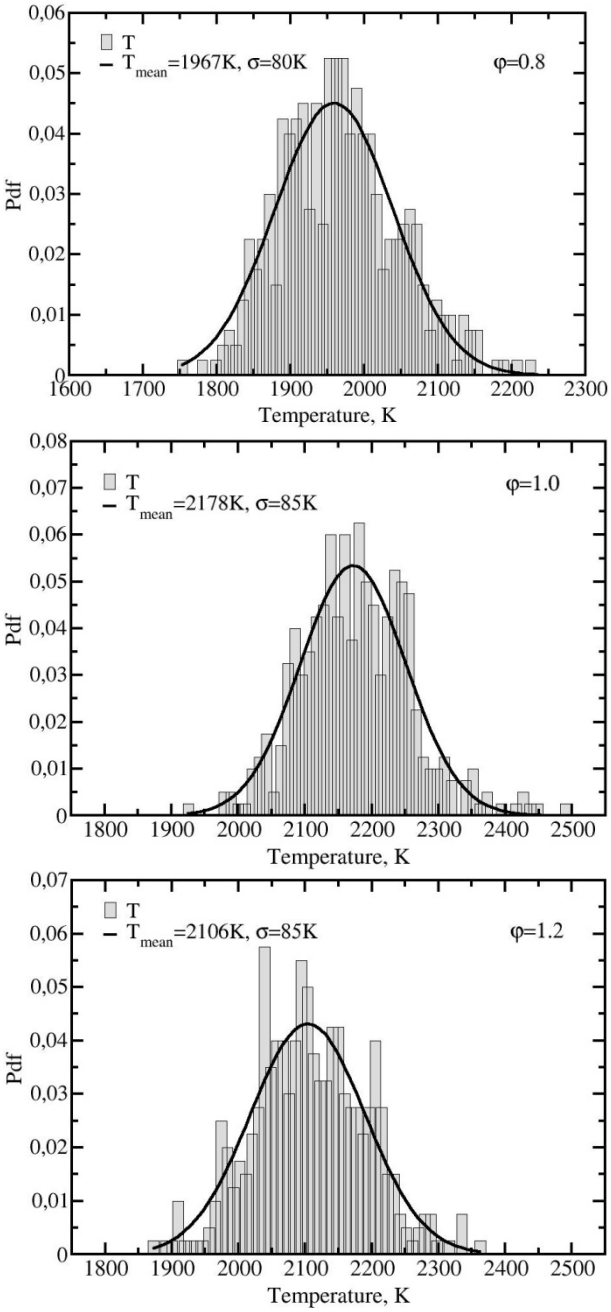


Figure 6-12 : Pdf de T calculée à partir de 400 spectres instantanés de N_2 acquis avec le réseau B (600 traits/mm). L'ajustement Gaussien (trait noir) provient de la minimisation de la pdf expérimentale de T obtenue dans les gaz brûlés d'une flamme de méthane-air à différentes richesses

Tableau 6-1 : Températures et incertitudes des mesures instantanées dans les gaz brûlés des flammes de méthane- obtenues air pour les 2 dispositifs en fonction de la richesse.

Dispositif	$\varphi = 0.8$	$\varphi = 1.0$	$\varphi = 1.2$
Réseau A	$1930\ K \pm 130\ K$	$2150\ K \pm 140\ K$	$2100\ K \pm 140\ K$
Réseau B	$1965\ K \pm 90\ K$	$2140\ K \pm 95\ K$	$2130\ K \pm 95\ K$

6.3.2 Profils radiaux de températures instantanées dans les flammes

Nous avons déjà démontré au paragraphe précédent la capacité de notre dispositif expérimental de diffusion Raman spontanée à résolution spectrale modérée à fournir des mesures fiables de températures instantanées, à haute température. Nous allons donc tester la limite de la mesure mono-coup à toutes les gammes de température observées dans le panache de la flamme à travers des profils radiaux de températures dans des flammes laminaires de prémélange de méthane-air. Pour cela, des profils de températures instantanées seront comparés aux mesures de températures moyennes aux positions z=12 mm et z=24 mm pour les flammes stœchiométrique et riche, et aux positions z=10 mm et z=20 mm pour la flamme pauvre (Figure 6-13).

On observe un très bon accord entre les mesures de températures moyennes et instantanées dans les plateaux correspondant aux zones homogènes en température dans les gaz brûlés. L'incertitude sur les mesures de températures dans ces zones n'excède pas 8 %. Les profils de températures instantanées obtenus sur les zones de bas z (z=10 et z=12 mm), restent partout en accord avec les mesures moyennes. L'incertitude relative y est inférieure à 10 % pour des températures inférieures à 1500 K et peut atteindre jusqu'à 30 % pour des basses températures (<600 K). Cependant, l'incertitude sur la mesure de température augmente nettement pour les points situés sur le front de flamme.

Pour les mesures effectuées sur les hauts z (z=20 et z=24 mm), l'incertitude relative sur la mesure de température instantanée dépasse 10 % dès 1800 K puis augmente linéairement avec la diminution de T pour atteindre jusqu'à 50 % vers 700 K. Ces incertitudes sont supérieures à celles obtenues dans les zones de bas z et pourraient s'expliquer par des fluctuations de températures dans les zones de bordure du panache des gaz brûlés (r>9 mm). En effet, des désaccords entre la température moyenne et instantanée sont systématiquement notés dans ces zones. Ces désaccords peuvent s'expliquer pour un effet de nivellement spatial/temporel sur les spectres moyennes provenant des battements de flammes comme le montrent bien les images instantanées (Figure 6-14) de Fluorescence Induite par Laser du radical OH obtenues pour la flamme de méthane air stœchiométrique par Lacour et al. [111]. A partir de l'analyse de toutes les images, on note que l'amplitude des fluctuations du bord des gaz brûlés est de l'ordre de 2.3 mm pour z proche de 24 mm et

est inférieure à 0.25 mm pour z~12 mm. Les déplacements du front de flamme ne dépassent pas 90 µm mais ils sont suffisants, du fait notamment du fort gradient local, pour expliquer les incertitudes très grandes (jusqu'à 350 K) observées au niveau du front de flamme (r=3 mm sur les bas z). La différence de comportement de l'incertitude expérimentale entre les zones de bas et de hauts z peut donc provenir des fluctuations du bord des gaz brûlés. Ces effets seront étudiés à la section § 6.3.3.2.

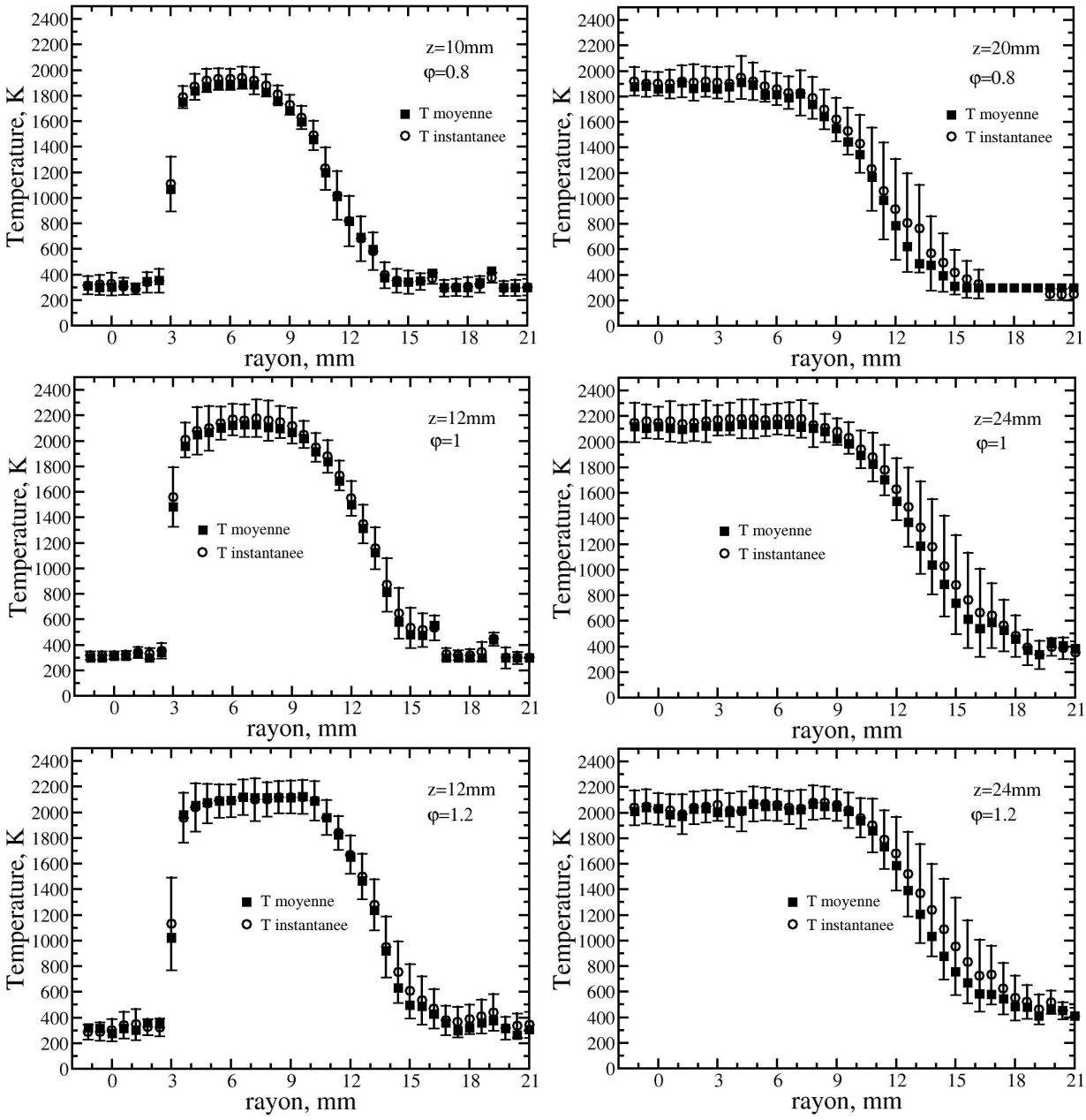


Figure 6-13 : Profils de températures instantanées comparés aux mesures de températures moyennes aux positions z=12 mm et z=24 mm pour les flammes stœchiométrique et riche, et aux positions z=10 mm et z=20 mm pour la flamme pauvre. Les mesures moyennes sont obtenues en moyennant 400 spectres instantanés.

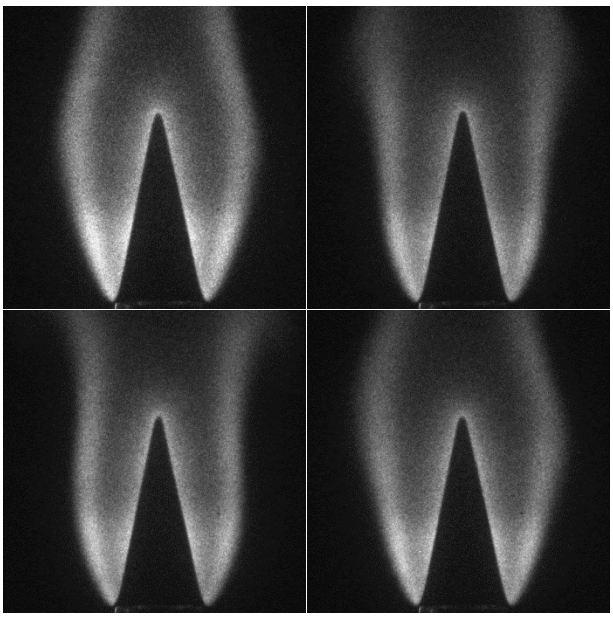


Figure 6-14 : Images instantanées de Fluorescence Induite par Laser sur le radical OH obtenues pour la flamme stœchiométrique de CH_4-air [111].

6.3.3 Nivellement spatial (averaging effect)

Etant donnée la faiblesse du signal de diffusion Raman spontanée, la mesure mono-coup nécessite de trouver un compromis entre résolution spatiale et rapport signal-sur-bruit. Cette dégradation de la résolution spatiale n'est pas sans conséquence sur la précision de la mesure dans les flammes où d'importants gradients de température peuvent être rencontrés. Dans ce cas, la température peut varier au sein du volume de mesure, conduisant à des mesures erronées de température, par la collection d'un spectre non-Boltzmannien. Cet effet de nivellement spatial (averaging effect, en anglais) a déjà été exploré, en particulier pour les mesures par Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) où les volumes de mesure peuvent être larges [113-115] et où les intensités varient de façon quadratique avec la concentration. Le diamètre typique d'un volume de mesure DRASC est de 0.1 mm et la longueur dans la direction du faisceau est comprise entre 1 et 5 mm, qui est supérieure à l'épaisseur du front de flamme à étudier [115]. Cet effet de nivellement spatial est similaire à un effet de nivellement temporel lors de mesure moyenne si la température dans le volume de mesure varie au cours du temps.

6.3.3.1 Taille du volume de mesure

Pour analyser le biais de la mesure de température par diffusion Raman spontanée en fonction de la taille du volume de mesure, des profils de températures mesurées à partir de spectres théoriques simulant les effets de nivellement à la traversée d'un front de flamme de pré-mélange pour différentes tailles de volumes de mesure seront comparés à un profil de référence. Le profil de température de référence est obtenu par la modélisation numérique de la flamme de pré-mélange par Cosilab [112]. Des spectres synthétiques,

simulant des spectres expérimentaux, sont générés en tenant compte de la taille du volume de mesure, de la densité de molécules pour chaque température et du gradient de température à la traversée du front de flamme. Les comparaisons pour trois tailles de volume de mesure (150 µm, 300 µm et 800 µm) sont présentées à la Figure 6-15.

Le profil théorique est découpé en petits volumes de 17 µm de long, longueur pour laquelle on considère que le milieu est homogène en composition et en température. Des spectres synthétiques sont alors recomposés en sommant les n spectres résolus spatialement, en tenant compte des variations de densités. Ces spectres théoriques sont ensuite inversés par minimisation pour obtenir la température affectée au centre du volume de mesure. On observe qu'avec une taille du volume de mesure de 150 µm (Figure 6-15, triangle creux.), les mesures de T sur le front de flamme donnent globalement des écarts, à la théorie, très faibles (<20 K). Ce résultat montre ainsi que les mesures de températures effectuées avec une taille du volume de mesure de 150 µm présentent un biais inférieur l'incertitude expérimentale. Ainsi, 150 µm est une résolution suffisante pour effectuer des mesures de température fiables avec notre dispositif expérimental dans n'importe quel endroit de la flamme.

Les mesures effectuées avec une taille de 300 µm, notre résolution spatiale actuelle (Figure 6-15, cercle creux), restent globalement proches de la théorie sur les deux asymptotes, mais s'écartent de celle-ci au niveau du front de montée. L'écart à la théorie peut ainsi atteindre jusqu'à 110 K au point d'inflexion où le gradient est le plus élevé. Ces écarts dus aux effets de nivellement spatial restent, à peine, supérieurs à l'incertitude expérimentale.

Une taille de volume de mesures de 800 µm (Figure 6-15, carré creux) donne par contre un profil de température totalement erroné pouvant sous-estimer la valeur théorique jusqu'à près de 550 K. Ce résultat montre que les mesures de températures par diffusion Raman spontanée dans des zones non-homogènes peuvent être affectées par les effets de nivellement spatial conduisant à un décalage de la position du point d'inflexion entrainant ainsi une mauvaise localisation du front de flamme. Dans le cas d'un front de flamme de prémélange d'hydrocarbure-air, la longueur du volume de mesure doit rester inférieure à 300 µm.

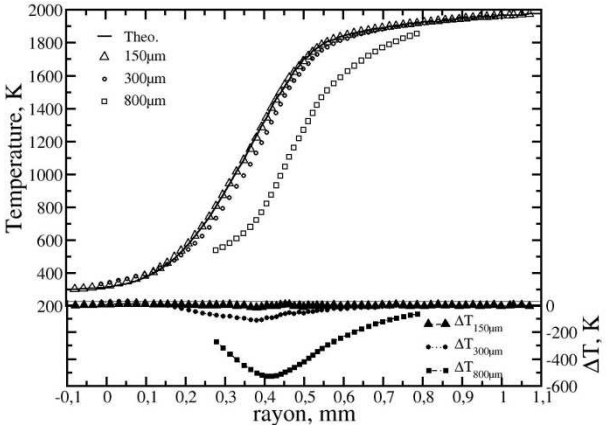


Figure 6-15 : Profils de températures obtenues en comparant des spectres simulant des effets de nivellement spatial sur le front d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique pour 3 tailles de volumes de mesure (150 µm (triangle creux), 300 µm (cercle creux) et 800 µm (carré creux)) comparés au profil théorique (trait plein) ainsi que les écarts à la théorie (triangle plein pour la taille 150 µm, cercle plein pour celle de 300 µm et carrée celle de 800 µm).

6.3.3.2 Détection des effets de nivellement spatial

Le paragraphe précèdent a mis en évidence de façon théorique l'effet d'une sous-résolution spatiale de la mesure Raman sur la température mesurée au sein d'un front de flamme (présence d'un gradient de température). Il est intéressant de pouvoir identifier lors de mesures dans une flamme si la mesure est affectée par un effet de nivellement. Si l'on observe les 3 spectres obtenus à la position au point d'inflexion du profil de température théorique pour les 3 volumes de mesures étudiées (Figure 6-16), on observe un désaccord dans la modélisation du spectre entre la bande $v = 0$ et $v = 1$ pour les spectres affectés par un effet de nivellement spatial (300 et 800 µm). La somme de spectres de différentes températures ayant conduit à un spectre non-Boltzmannien où les bandes froides et chaudes sont en désaccord. Ce déséquilibre augmente avec la taille du volume de mesure. Ainsi, comme attendu, le déséquilibre est très faible à haute résolution spatiale (150 µm).

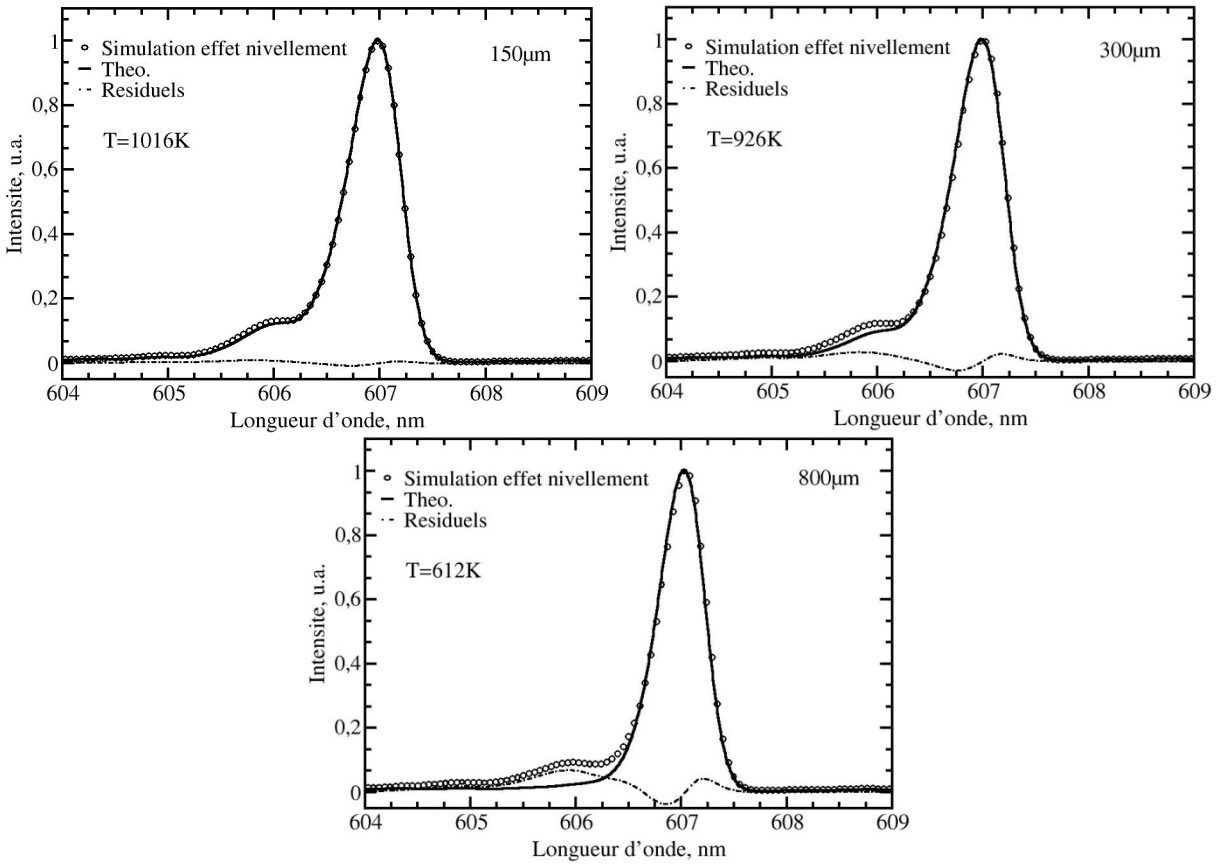


Figure 6-16 : Comparaison de spectres simulés (cercle) en tenant compte des effets de nivellement spatial et de spectres théoriques (trait) calculés avec une température de rotation T. Le spectre simulant les effets de nivellement est calculé au point d'inflexion du front de flamme de méthane-air stœchiométrique, en tenant compte de la taille du volume de mesure, de la densité de molécules pour chaque température et du gradient de température.

Dans la littérature, pour la détermination des effets de nivellement sur les mesures DRASC, le désaccord sur les bandes chaudes et froides a déjà été exploité en modélisant de façon séparée différentes zones spectrales [114, 115]. Dans ce paragraphe, nous proposons une méthode pour identifier les effets de nivellement. Cette méthode est aussi basée sur l'analyse du déséquilibre entre les bandes chaudes ($v \geq 1$) et la bande froide ($v = 0$) des spectres de diffusion Raman spontanée de N_2. Dans nos spectres de résolution spectrale modérée, l'information sur la température de rotation est surtout contenue dans le pic $v = 0$, sa largeur étant liée à la température de rotation. Dans un spectre à l'équilibre, i.e. sans nivellement, la minimisation du spectre conduit à un très bon accord entre la modélisation du pic $v = 0$ et des pics $v \geq 1$. La méthode proposée repose sur la comparaison entre une modélisation du spectre avec une distribution de population Boltzmannienne et donc avec une seule température (équation (1-42)) et la modélisation du spectre avec une distribution de population avec 2 températures, T et T_v (équation (1-45)). Dans le cas d'un effet de nivellement, on obtient alors un désaccord entre T et T_v (Figure

6-17), pour minimiser les spectres expérimentaux une partie de l'énergie est transposée sur la température T_v pour améliorer la modélisation du second pic.

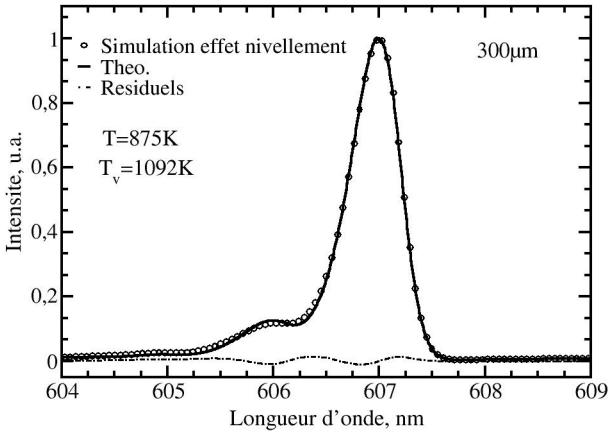


Figure 6-17 : Exemple de comparaison d'un spectre simulé en tenant compte des effets de nivellement spatial et d'un spectre synthétique calculé avec une température de rotation T et de vibration T_v. Le spectre simulant les effets de nivellement est calculé au point d'inflexion du front de flamme de méthane-air stœchiométrique, en tenant compte de la taille du volume de mesure (300 µm), de la densité de molécules pour chaque température et du gradient de température.

Nous allons donc tester différents critères basés sur les mesures avec une ou 2 températures pour identifier ce déséquilibre des spectres imputé à un effet de nivellement. Pour plus de clarté, la température mesurée en utilisant une distribution de population avec une seule température est renommée T_{1T}, pour celle des mesures à 2 températures, la température de rotation est notée T_{2T} et T_v restant inchangée.

Les Figure 6-18 et Figure 6-19 montrent les profils de T_v, T_{2T} et T_{1T} obtenus sur le profil théorique de température pour la résolution spatiale de 300 et 800 µm. Pour le volume de mesure de 300 µm (Figure 6-18), on remarque que dans les zones où T>1800 K, zones où le gradient de température est faible, toutes les températures sont égales et correspondent bien à la température théorique. Dans la zone de fort gradient, on note que T_v et T_{2T} s'écartent et que T_{2T} est toujours inférieure à T_{1T}. A faible température (T<400 K), T_{2T} et T_{1T} reviennent vers la valeur théorique ; compte-tenu de la diminution du gradient de température, T_v reste surestimée. Dans ces gammes de température, T_v reste très sensible à l'effet de nivellement car à faible température, T_v est surtout déterminée à partir de la modélisation sur la bande v=1 et une erreur sur les bandes plus chaudes conduit à une erreur faible pour la minimisation. Pour le volume de 800 µm (Figure 6-19), les mêmes tendances sont observées avec un écart plus persistant entre toutes les températures puisque l'effet de nivellement est élargi.

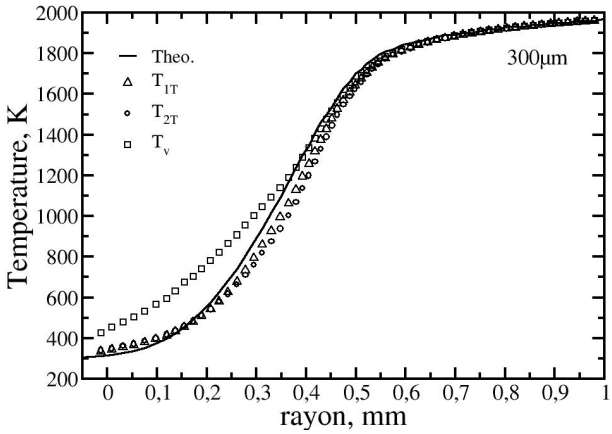


Figure 6-18 : Profils de T_{1T}, T_v, T_{2T} obtenus en comparant des spectres simulant des effets de nivellement spatial sur le front d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique pour la taille 300 µm de volume de mesure comparés au profil théorique.

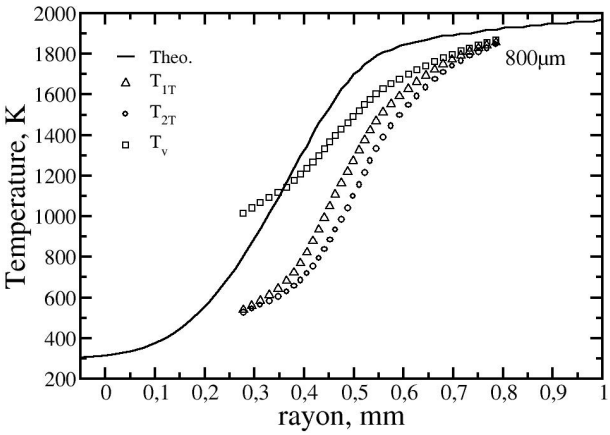


Figure 6-19 : Profils de T_{1T}, T_v, T_{2T} obtenus en comparant des spectres simulant des effets de nivellement spatial sur le front d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique pour la taille 800 µm de volume de mesure comparés au profil théorique.

Nous voyons donc bien à partir de ces 2 figures que la zone de nivellement peut être décrite par les différentes températures, T_v, T_{1T}, et T_{2T} (Figure 6-20 et Figure 6-21). Quand un effet de nivellement est présent, l'aire de la bande v=1 est sous-estimée par la simulation à 1 température (Figure 6-16). La modélisation à 2 températures permet de mieux modéliser les bandes chaudes (Figure 6-17), cette nouvelle répartition d'énergie conduit à une réduction de la température de rotation, T_{2T}. La zone où il y a un nivellement peut donc être marquée par la différence entre T_{1T} et T_{2T} (Figure 6-20 et Figure 6-21) qui décrit bien les zones de fort gradient. L'écart entre T_v et T_{1T} ou T_{2T} peut aussi être envisagé, cependant cet écart augmente fortement à faible température et semble élargir l'estimation de la région où sont présents les effets de nivellement. Ainsi, comme attendu, c'est avec le volume de mesure de 800 µm que la zone affectée est la plus grande allant de 0.3 à 0.75 mm avec un écart pouvant atteindre jusqu'à 160 K contre 50 K au maximum pour le volume de 300 µm où l'effet est visible sur une zone moins large de 0.2 à 0.55 mm. Cependant, si T_{1T} - T_{2T} est théoriquement le meilleur critère car décrivant bien les zones affectées par un effet de nivellement, leur écart théorique est très faible (<50 K) pour la taille de 300 µm (notre volume de mesure expérimental). Et, vues nos incertitudes expérimentales qui varient à haute température entre 75 et 140 K, ce critère risque d'être insuffisant pour nous permettre de détecter expérimentalement les effets de nivellement. Nous allons donc tester tous les critères sur des spectres expérimentaux pour voir l'influence de l'incertitude expérimentale sur eux.

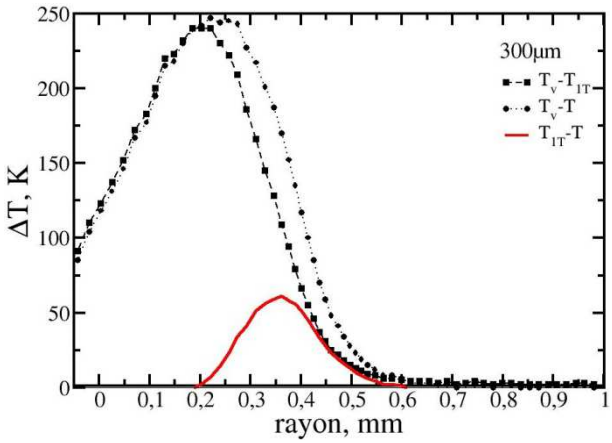


Figure 6-20 : Profils des écarts entre T_v et T (cercle plein) ,entre T_v et T_{1T} (carré plein) et entre T_{1T} et T (trait rouge) obtenus en comparant des spectres simulant des effets de nivellement spatial sur le front d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique pour la taille 300 µm de volume de mesure.

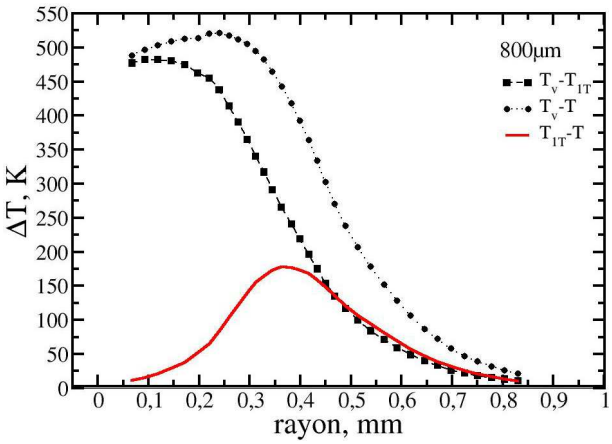


Figure 6-21 : Profils des écarts entre T_v et T (cercle plein) ,entre T_v et T_{1T} (carré plein) et entre T_{1T} et T (trait rouge) obtenus en comparant des spectres simulant des effets de nivellement spatial sur le front d'une flamme laminaire de méthane-air stœchiométrique pour la taille 800 µm de volume de mesure

Pour trouver le meilleur critère parmi les 3 présélectionnés pour la détection des effets de nivellement spatial/temporel, nous les avons testés sur les spectres moyens expérimentaux acquis à z=24 mm sur une flamme de méthane-air stoechiométrique. Les spectres synthétiques calculés avec une distribution de population Boltzmannienne et non-Boltzmannienne sont comparés par minimisation aux spectres moyens expérimentaux pour obtenir les profils radiaux de températures (Figure 6-22) et d'écarts entre T_v - T_{2T}, $T_v - T_{1T}$ et $T_{1T} - T_{2T}$ (Figure 6-23). Dans les zones homogènes (r<9 mm) où les effets de nivellement sont absents, les écarts T_v - T_{2T} et $T_{1T} - T_{2T}$ peuvent être très grands jusqu'à 200 à 250 K respectivement. Ces écarts très importants viennent de la sous-estimation systématique de T_{2T} lors de la minimisation des spectres expérimentaux, et par conséquent l'écart T_v - T_{2T} peut être très important par rapport à celui entre T_v et T_{1T}. Cette sous-estimation systématique de T_{2T} sur les spectres expérimentaux sera à analyser plus en détail. Sa conséquence est qu'elle ne permet pas de l'utiliser pour déterminer un critère. L'écart $T_v - T_{1T}$ reste rigoureusement inférieur à 75 K (trait vert sur Figure 6-23) montrant ainsi qu'il peut être un bon critère pour détecter les effets de nivellement à haute température. Dans les zones de gradient, $T_v - T_{1T}$ reste inférieure au seuil de 75 K jusqu'aux alentours de r=14 mm où il commence à augmenter avec r. Toute la difficulté est de pouvoir, à partir du dépassement du seuil par ce critère à basse température, dire s'il s'agit d'un effet de nivellement ou d'une incertitude expérimentale liée à une insensibilité de T_v à basse température. En effet, dans ces zones (r=14 mm), la température est de l'ordre de 800 K et continue à baisser avec r, alors qu'à basse température T_v est peu sensible du fait de la faiblesse du signal de la bande v=1 sur le spectre.

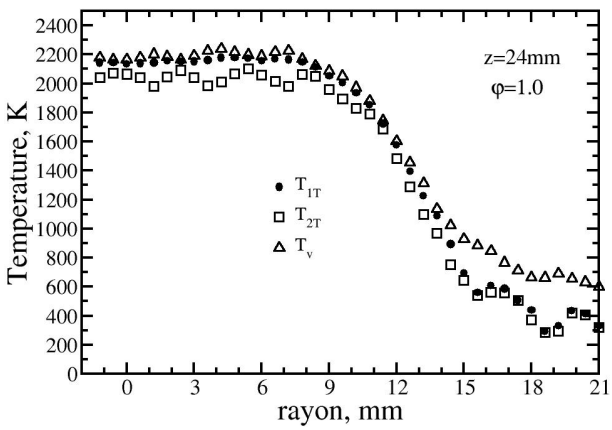


Figure 6-22 : Profils de T_{1T} (cercle), T_{2T} (carré) et T_v (triangle) résultant de la comparaison entre spectres moyens expérimentaux acquis à z=24 mm d'une flamme stœchiométrique CH_4-air avec des spectres synthétiques calculés avec une seule température T_{1T} et avec deux températures T_v et T_{2T}.

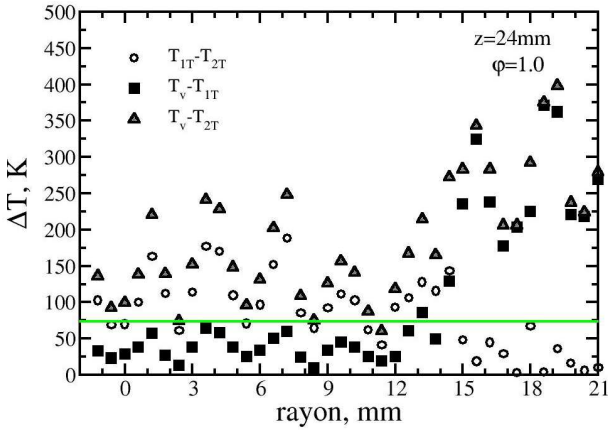


Figure 6-23 : Profils d'écarts $T_{1T} - T_{2T}$ (cercle), $T_v - T_{1T}$ (carré) et T_v-T_{2T} (triangle) résultant de la comparaison entre spectres moyens expérimentaux acquis à z=24 mm d'une flamme stœchiométrique CH_4-air avec des spectres synthétiques calculés avec une seule température T_{1T} et avec deux températures T_v et T_{2T}.

Pour pouvoir dire si notre critère est capable de détecter un effet de nivellement spatial/temporel sur un spectre expérimental, nous allons regarder les pdfs des mesures de températures instantanées sur différentes zones : r=0, r=6, r=15 et r=21 mm (Figure 6-24). Sachant que nous avons noté dans ces zones des fluctuations liées aux battements de flammes (Figure 6-14), les pdfs de températures instantanées, à travers leurs formes, vont nous renseigner sur l'ampleur des effets de nivellement temporel. On observe comme attendu que les points situés dans la zone homogène (r=6 et r=0mm) présentent des pdfs monomodales autour de 2150 K indiquant que les spectres acquis dans ces zones ne sont pas affectés par les effets de nivellement comme prévu sur les mesures moyennes par le critère $(T_v - T_{1T})$ <75 K. En r=15 mm où la température moyenne vaut 740 K, la pdf est clairement bimodale avec une température chaude à 1209 K et une plus froide à 492 K. Ce résultat montre que le spectre moyen acquis dans cette zone sera affecté par les effets de nivellement. En ce point, l'écart $(T_v - T_{1T})$ vaut 350 K et est nettement supérieur à notre critère de 75 K. En r=21 mm où la température est proche de la température ambiante et $(T_v - T_{1T})$ =250 K, la pdf est nettement asymétrique, montrant les fortes valeurs de T_V dans cette zone ont bien permis de capter l'influence de quelques évènements chauds sur les spectres.

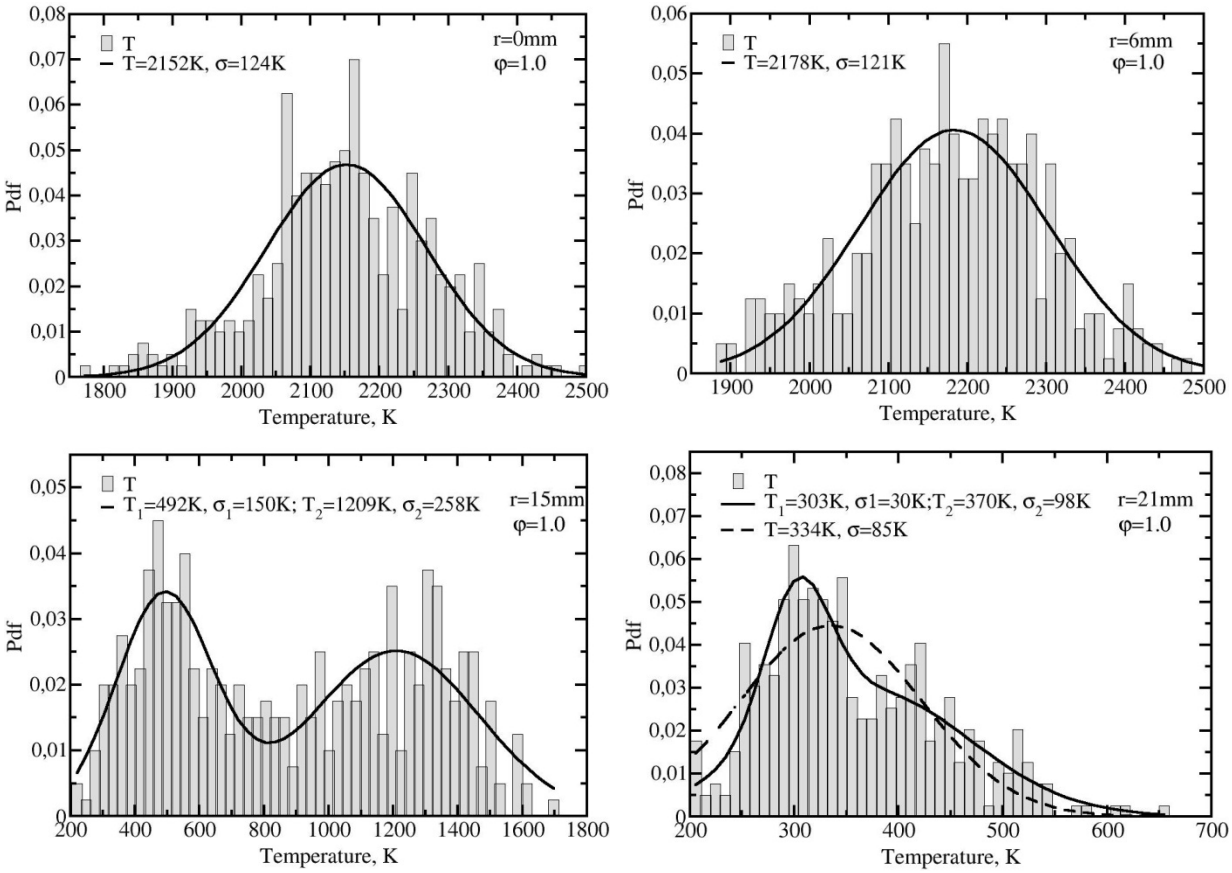


Figure 6-24 : Pdfs de températures instantanées à z=24 mm d'une flamme stœchiométrique CH_4-air sur différentes zones radiales : r=0, r=6, r=15 et r=21 mm.

Conclusion Générale

Nous avons développé un dispositif de diffusion Raman spontanée pour l'étude des milieux réactifs d'une manière générale et les flammes turbulentes en particulier. Dans ce cadre, le développement d'un code de simulation de spectre de diffusion des molécules diatomiques initialement développé pour les flammes cryotechniques a été poursuivi, en particulier pour étendre son application aux spectres rencontrés dans les milieux plasmas hors-équilibres dans la problématique d'allumage par décharge nanoseconde. Pour décrire les différents processus physiques qui ont lieux dans les milieux réactifs, le fort hors-équilibre ro-vibrationnel observé notamment dans les plasmas ainsi que les effets d'anharmonicité et de couplages vibration-rotation, ont été pris en compte dans la modélisation des spectres de diffusion Raman spontanée. En comparant les spectres synthétiques avec les spectres expérimentaux par minimisation par la méthode des moindres carrées, les températures de vibration et de rotation sont obtenues avec une bonne précision grâce notamment à une procédure d'extraction in-situ de la fonction d'appareil du dispositif expérimental.

La diffusion Raman spontanée a été appliquée à l'étude de la post-décharge d'air et de propane-air en association avec l'étude de l'émission spontanée de la décharge pour mieux comprendre les processus de dépôt d'énergie durant et après une décharge nanoseconde. La décharge est générée en configuration pointe-plan dans l'air et dans un mélange pauvre de propane-air grâce à l'application à la pointe d'une haute de tension positive de 25 KV d'amplitude et 25 ns de largeur à mi-hauteur à la fréquence de 10 Hz. L'émission spontanée de la décharge nous a permis entre autre d'identifier les différentes espèces excitées comme N_2(A, B, C) et O atomique et ainsi d'estimer l'état énergétique des électrons et de la température des gaz au cours de la décharge.

Nos résultats sur la décharge d'air montrent une excitation vibrationnelle forte pour N_2 ($T_{v_{01}} \approx 4000\ K$) et faible pour O_2 ($T_{v_{01}} \approx 1000\ K$). La forte excitation vibrationnelle sur N_2 s'est effectuée par impact électronique essentiellement sur l'axe de manière hors-équilibre durant la post-décharge et est accompagnée d'un chauffage très rapide (650 K à 30 ns). Ce chauffage attribué à la partie thermique du rapide quenching et de la recombinaison des états électroniques excités qui ont lieu durant le streamer secondaire, persiste dans les premiers instants de la post-décharge où il atteint près de 1000 K à 150 ns. Ce chauffage très rapide sur l'axe conduit à l'apparition d'une onde de pression qui se propage radialement. L'expansion des gaz qui en découle, combinée avec les processus de transferts d'énergie V-V et V-T, conduit à une extension de la zone de chauffage. Un chauffage encore plus important des gaz est obtenu vers 100 µs du fait des processus V-T. La relaxation complète des températures devient effective à 10 ms correspondant au temps caractéristique de relaxation de la post-décharge.

Le bilan du dépôt d'énergie de la décharge, effectué à partir les mesures par diffusion Raman spontanée de températures et de densité d'espèces majoritaires à 150 ns après l'impulsion de la décharge, montre qu'une part importante de l'énergie consommée est transférée aux molécules de N_2 et O_2 avec un taux de dissociation de O_2 important (jusqu'à 30 % sur l'axe). La répartition de l'énergie déposée (21 mJ) s'est effectuée inégalement sur les molécules majoritaires ; avec N_2 qui capte 12.5 mJ d'énergie totale contre 1 mJ pour O_2 et 4 mJ pour la dissociation de O_2. L'énergie stockée sur la vibration représente 76 % de l'énergie totale captée par N_2 contre 27 % pour O_2. Enfin, la part de l'énergie transférée de manière thermique représente 19 %.

L'étude de la décharge de propane-air à ($\varphi = 0.4$) montre, en plus de l'émission des états électroniques excités de N_2 et de O atomique observée dans la décharge d'air, celle des radicaux CH, C_2 ainsi qu'un signal Raman du radical CO durant la post-décharge confirmant la dissociation et l'oxydation de l'hydrocarbure. Les résultats de mesures par diffusion Raman spontanée comparés aux mesures effectuées sur une décharge dans l'air montrent que l'évolution relativement des températures est identique. Ainsi, mis à part l'apport d'énergie par dissociation et par oxydation de l'hydrocarbure observé en présence de propane, les processus d'échanges d'énergie sont les mêmes et se produisent sur les mêmes échelles de temps. L'analyse de post-décharge de propane-air à ($\varphi = 0.4$) associée l'étude qualitative des positions de la flamme de propane-air ($\varphi = 1$) allumée par la décharge en chambre de combustion montre que l'allumage se produit près des électrodes, avec un délai d'allumage inférieur à 1 µs. La flamme se propage principalement sur l'axe du canal inter-électrode, où les températures mesurées sont les plus élevées. Les niveaux de température mesurés sont donc suffisamment élevés pour expliquer l'allumage du mélange combustible par la décharge nanoseconde. Mais, dans ce gaz chauffé, seule la présence de radicaux peut expliquer la réduction du délai d'allumage et la propagation initiale rapide de la flamme.

La faisabilité des mesures de températures instantanées par diffusion Raman spontanée en particulier pour la combustion turbulente a été aussi explorée durant cette thèse. Les mesures sont effectuées sur des flammes laminaires de méthane-air à différentes richesses. L'analyse de la précision et de l'incertitude des températures instantanées est discutée. La température de référence est obtenue par une mesure moyenne avec le réseau de 1200 traits/mm. L'écart relatif entre les températures de références mesurées dans les gaz et celles données par la modélisation de flamme est inférieur à 5%. Les mesures instantanées obtenues avec deux réseaux, l'un de 600 traits/mm et l'autre de 1200 traits/mm sont donc comparées. Dans les gaz brûlés de la flamme la température instantanée est obtenue avec une très bonne précision (écart à la mesure de référence inférieur à 3%), et une incertitude de 7%, pour les mesures avec les 2 réseaux. La qualité de la mesure instantanée de température est le résultat d'un compromis entre la résolution spectrale et le rapport signal-sur-bruit. Les mesures permettent de conclure qu'avec une détermination soignée de la fonction d'appareil, l'incertitude sur les mesures reste acceptable même avec des spectres de résolution spectrale modérée.

Suite à ce travail de thèse, on peut maintenant envisager des mesures simultanées de températures instantanées et de densités d'espèces majoritaires avec le même dispositif expérimental ouvrant ainsi des perspectives intéressantes pour l'analyse des écoulements réactifs. En continuité des présents travaux, on peut songer à la mesure par diffusion Raman pour poursuivre l'analyse des décharges nanosecondes. Les mesures par diffusion Raman peuvent maintenant être envisagées pour des mélanges inflammables et analyser le dépôt d'énergie jusqu'à l'initiation du noyau de flamme. Ces mesures pourront être associées à la caractérisation par LIF des espèces radicalaires formées. De telles mesures offriront une base de données importante pour la validation des modélisations de la cinétique plasma dans des mélanges hydrocarbures-air mise en jeu dans les décharges nanosecondes, caractérisées par un très fort hors-équilibre. Les mesures par diffusion Raman pourront aussi être envisagées pour la caractérisation du dépôt d'énergie autour de décharges plus usuelles comme les arcs.

Les orientations technologiques du dispositif expérimental mis en place au cours de cette thèse ont été orientées pour permettre la caractérisation de la combustion turbulente : mesure mono-coup, analyse multi-espèces. Suite aux travaux privilégiant la mesure de température, il s'agit de poursuivre le développement de la mesure pour les mesures instantanées de concentrations dans les flammes. Ces mesures de concentration devront être associées à une mesure de température. Généralement, cette mesure simultanée est réalisée par diffusion Rayleigh, qui cependant limite le champ d'application pour la nécessité d'absence de diffusion élastique parasite. Les présents travaux permettent d'envisager la diffusion Raman pour une mesure de température instantanée. Une comparaison aux mesures par diffusion Rayleigh pourra être menée. Les mesures présentes ont déjà montré le compromis entre le rapport signal-sur-bruit et la résolution spectrale.

L'amélioration du signal pourra encore être envisagée, en particulier en améliorant la réflectivité des miroirs du spectrographe.

Les mesures par diffusion Raman pourront alors être envisagées pour analyser différents nouveaux procédés de combustion : combustion en mélange stratifié, flamme en régime dilué, oxycombustion diluée par le CO_2...

Bibliographie

1. Anselmo-Filho P., Hochgreb S., Barlow R.S., and Cant R.S., *Experimental measurements of geometric properties of turbulent stratified flames.* Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(2): 1763-1770.
2. Barlow R.S., Wang G.H., Anselmo-Filho P., Sweeney M.S., and Hochgreb S., *Application of Raman/Rayleigh/LIF diagnostics in turbulent stratified flames.* Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(1): 945-953.
3. Pasquier N., Lecordier B., Trinité M., and Cessou A., *An experimental investigation of flame propagation through a turbulent stratified mixture.* Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): 1567-1574.
4. Starikovskaia S.M., *Plasma assisted ignition and combustion.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(16): R265-R299.
5. Starikovskii A.Y., *Plasma supported combustion.* Proceedings of the Combustion Institute, 2005. **30**(2): 2405-2417.
6. Chintala N., Bao A., Lou G., and Adamovich I.V., *Measurements of combustion efficiency in nonequilibrium RF plasma-ignited flows.* Combustion and Flame, 2006. **144**(4): 744-756.
7. Uddi M., *Non-Equilibrium Kinetic Studies Of Repetitively Pulsed Nanosecond Discharge Plasma Assisted Combustion, 2008, Thèse de Doctorat de l'Ohio State University*
8. Zuzeek Y., Choi I., Uddi M., Adamovich I.V., and Lampert W.R., *Pure rotational CARS thermometry studies of low-temperature oxidation kinetics in air and ethene–air nanosecond pulse discharge plasmas.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(12): 124001.

9. Eckbreth A.C., ed. *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. 2nd Edition ed. Combustion Science Technology Book Series. Vol. 3. 1996, Gordon and Breach Publishers.
10. Cleon G., *Diffusion Raman Spontanée pour l'Etude de Flammes cryotechniques Haute Pression, 2007, Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen*
11. Kojima J. and Nguyen Q.-V., *Measurement and simulation of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H 2 –air flames.* Measurement Science and Technology, 2004. **15**(3): 565.
12. Kojima J. and Nguyen Q.-V., *Single-shot rotational Raman thermometry for turbulent flames using a low-resolution bandwidth technique.* Measurement Science and Technology, 2008. **19**(1): 015406.
13. Barlow R.S. and Miles P.C., *A shutter-based line-imaging system for single-shot raman scattering measurements of gradients in mixture fraction.* Proceedings of the Combustion Institute, 2000. **28**(1): 269-277.
14. Gregor M.A., Seffrin F., Fuest F., Geyer D., and Dreizler A., *Multi-scalar measurements in a premixed swirl burner using 1D Raman/Rayleigh scattering.* Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(2): 1739-1746.
15. Linow S., Dreizler A., Janicka J., and Hassel E.P., *Measurement of temperature and concentration in oxy-fuel flames by Raman/Rayleigh spectroscopy.* Measurement Science and Technology, 2002. **13**(12): 1952.
16. Wehrmeyer J.A., Yeralan S., and Tecu K.S., *Multispecies Raman imaging in flames by use of an unintensified charge-coupled device.* Opt. Lett., 1995. **20**(8): 934-936.
17. Zhao H. and Zhang S., *Spontaneous Raman scattering for simultaneous measurements of in-cylinder species.* Journal of Physics: Conference Series, 2007. **85**(1): 012006.
18. Luthe J.C., Beiting E.J., and Yueh F.Y., *Algorithms for calculating coherent anti-stokes Raman spectra: Application to several small molecules.* Computer Physics Communications, 1986. **42**(1): 73-92.
19. Denisov V.N.P., V. B.; Pyndyk, A. M.; Sterin, Kh. E., *Kinetic investigations of the distribution function in excited nitrogen by the Raman scattering method.* Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, 1978. **27**: 645.
20. Massabieaux B., G. Gousset, M. Lefebvre, and Pealat M., *Determination of N2(X) vibrational level populations and rotational temperatures using CARS in D.C. low pressure discharge.* J. Phys. France, 1987. **48** (11): 1939-1949.

21. Lo A., Cléon G., Vervisch P., and Cessou A., *Spontaneous Raman scattering: a useful tool for investigating the afterglow of nanosecond scale discharges in air.* Applied Physics B: Lasers and Optics, 2012: 1-14.
22. Filimonov S. and Borysow J., *Vibrational and rotational excitation within the X 1 Σ state of N2 during the pulsed electric discharge and in the afterglow.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**: 2810.
23. Messina D., Attal-Trétout B., and Grisch F., *Study of a non-equilibrium pulsed nanosecond discharge at atmospheric pressure using coherent anti-Stokes Raman scattering.* Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): 825-832.
24. Vereshchagin K. A., Smirnov V. V., and Shakhatov V. A., *CARS study of the vibrational kinetics of nitrogen molecules in the burning and afterglow stages of a pulsed discharge.* Tech. Phys., 1997. **42**(5).
25. Campbell D.H. and Muntz E.P., *Non-Boltzman, non-Treanor vibrational level populations of electrical discharge excited nitrogen.* J. Chem. Phys, 1980. **72**: 1487.
26. Rich J.W. and Treanor C.E., *Vibrational Relaxation in Gas-Dynamic Flows.* Annual Review of Fluid Mechanics, 1970. **2**(1): 355-396.
27. Raman C.V. and Krishnan K.S., *A New type of Secondary Radiation.* Nature, 1928. **121**: 501-502.
28. Huber K. and Hertzberg G., *Molecular spectra and molecular structure — constants of diatomic molecules*. 1979, New York: Van Nostrand Reinhold Company. Electronic database may be available at http://webbook.nist.gov/chemistry/ (NIST standard reference database – Chemistry WebBook).
29. Rouillé G., Millot G., Saint-Loup R., and Berger H., *High-resolution stimulated Raman spectroscopy of O2.* Journal of Molecular Spectroscopy, 1992. **154**(2): 372-382.
30. Kojima J. and Nguyen Q.-V., *Quantitative analysis of spectral interference of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H2-air combustion.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2005. **94**(3-4): 439-466.
31. Fernández J.M., Punge A., Tejeda G., and Montero S., *Quantitative diagnostics of a methane/air mini-flame by Raman spectroscopy.* Journal of Raman Spectroscopy, 2006. **37**(1-3): 175-182.
32. Kiefer J., Seeger T., Steuer S., Schorsch S., Weikl M.C., and Leipertz A., *Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant.* Measurement Science and Technology, 2008. **19**(8): 085408.
33. Long D.A., *Raman spectroscopy*. 1977, London: McGraw-Hill.

34. Marrocco M., *Comparative analysis of Herman-Wallis factors for uses in coherent anti-Stokes Raman spectra of light molecules.* Journal of Raman Spectroscopy, 2009. **40**(7): 741-747.
35. Herman R. and Wallis R.F., *Influence of vibration-rotation interactionson line intensities in vibration-rotation bands of diatomic molecules.* Journal of Chemical Physics, 1955. **23**(4): 637–646.
36. Bouanich J.P. and Blumenfeld L., *On the vibration-rotational matrix elements for diatomic molecules.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1986. **36**(2): 87-111.
37. Tipping R.H. and Bouanich J.P., *On the use of Herman-Wallis factors for diatomic molecules.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2001. **71**(1): 99-103.
38. Marrocco M., *Reliability of Herman-Wallis factors for Raman spectroscopy of Q-branch molecular transitions.* Chemical Physics Letters, 2007. **442**(4-6): 224-227.
39. Marrocco M., *Herman–Wallis factor to improve thermometric accuracy of vibrational coherent anti-Stokes Raman spectra of H2.* Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**: 863-870.
40. Marrocco M., *CARS thermometry revisited in lightof the intramolecular perturbation.* Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**(8): 870-874.
41. Marrocco M., *Herman–Wallis correction in vibrational CARS of oxygen.* Journal of Raman Spectroscopy, 2011: n/a-n/a.
42. James T.C. and Klemperer W., *Line Intensities in the Raman Effect of $^1\Sigma$ Diatomic Molecules.* The Journal of Chemical Physics, 1959. **31**: 130-134
43. Asawaroengchai C. and Rosenblatt G.M., *Rotational Raman intensities and the measured change with internuclear distance of the polarizability anisotropy of H[sub 2], D[sub 2], N[sub 2], O[sub 2], and CO.* The Journal of Chemical Physics, 1980. **72**(4): 2664-2669.
44. Drake M.C. and Rosenblatt G.M., *Rotational Raman scattering from premixed and diffusion flames.* Combustion and Flame, 1978. **33**: 179-196.
45. Drake M.C. and Rosenblatt G.M., *Flame temperatures from Raman scattering.* Chemical Physics Letters, 1976. **44**(2): 313-316.
46. Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Korolev B.V., and Matrosov I.I., *Role of intramolecular interactions in Raman spectraof N2 and O2 molecules.* Journal of Molecular Spectroscopy, 2003. **217**: 1-8.
47. Bouanich J.-P. and Brodbeck C., *Moments de transition vibrationnelle des molecules diatomiques. Intensite des raies rovibrationnelles des bandes 0→2 et 0→3 et fonction dipolaire de CO.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1974. **14**(12): 1199-1208.

48. Knippers W., van Helvoort K., and Stolte S., *Vibrational overtones of the homonuclear diatomics (N2, O2, D2) observed by the spontaneous Raman effect.* Chemical Physics Letters, 1985. **121**(4-5): 279-286.
49. Maroulis G., *Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for N[sub 2].* The Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(6): 2673-2687.
50. Langhoff S.R., Bauschlicher J.C.W., and Chong D.P., *Theoretical study of the effects of vibrational-rotational interactions on the Raman spectrum of N[sub 2].* The Journal of Chemical Physics, 1983. **78**(9): 5287-5292.
51. Buldakov M.A., Ippolitov I.I., Korolev B.V., Matrosov I.I., Cheglokov A.E., Cherepanov V.N., Makushkin Y.S., and Ulenikov O.N., *Vibration rotation Raman spectroscopy of gas media.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1996. **52**(8): 995-1007.
52. Gallas J.A.C., *Some matrix elements for Morse oscillators.* Physical Review A, 1980. **21**(6): 1829.
53. Lee W., *Development of Raman and Thomson scattering diagnostics for study of energy transfer in nonequilibrium, molecular plasmas, 2003, Thèse de Doctorat de l'Ohio State University*
54. Simek M., *The modelling of streamer-induced emission in atmospheric pressure, pulsed positive corona discharge: N 2 second positive and NO-γ systems.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2002. **35**(16): 1967.
55. Press W., Flannery B., Teukolsky S., and Vetterling W., *Numerical Recipes in C book set: Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*. 1992: Cambridge University Press.
56. Jian H. and Qingguo Z., *An exact calculation of the Voigt spectral line profile in spectroscopy.* Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2007. **9**(7): 565.
57. Whiting E.E., *An empirical approximation to the Voigt profile.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1968. **8**(6): 1379-1384.
58. Kielkopf J.F., *New approximation to the Voigt function with applications to spectral-line profile analysis.* J. Opt. Soc. Am., 1973. **63**(8): 987-995.
59. Liu Y., Lin J., Huang G., Guo Y., and Duan C., *Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile.* J. Opt. Soc. Am. B, 2001. **18**(5): 666-672.
60. Abrarov S.M., Quine B.M., and Jagpal R.K., *A simple interpolating algorithm for the rapid and accurate calculation of the Voigt function.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. **110**(6-7): 376-383.

61. Wells R.J., *Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1999. **62**(1): 29-48.
62. Staack D., Farouk B., Gutsol A., and Fridman A., *Spectroscopic studies and rotational and vibrational temperature measurements of atmospheric pressure normal glow plasma discharges in air.* Plasma Sources Science and Technology, 2006. **15**(4): 818.
63. Dreyer C., Parker T., and Linne M.A., *Raman scattering at 532 and 355 nm in atmospheric pressure propane/air flames, with and without liquid fuels.* Applied Physics B: Lasers and Optics, 2004. **79**(1): 121-130.
64. Meier W. and Keck O., *Laser Raman scattering in fuel-rich flames: background levels at different excitation wavelengths.* Measurement Science and Technology, 2002. **13**(5): 741.
65. Levy Y. and Kartvelishvili L., *Flame diagnostics based on UV vibrational Raman spectroscopy.* Optics and Lasers in Engineering, 2006. **44**(10): 1009-1026.
66. Hassel E.P., *Ultraviolet Raman-scattering measurements in flames by the use of a narrow-band XeCl excimer laser.* Appl. Opt., 1993. **32**(21): 4058-4065.
67. Cleon G., Stepowski D., and Cessou A., *Long-cavity Nd : YAG laser used in single-shot spontaneous Raman scattering measurements.* Optics Letters, 2007. **32**: 3290-3292.
68. Taschek M., Egermann J., Schwarz S., and Leipertz A., *Quantitative analysis of the near-wall mixture formation process in a passenger car direct-injection Diesel engine by using linear Raman spectroscopy.* Appl. Opt., 2005. **44**(31): 6606-6615.
69. Kojima J. and Nguyen Q.-V., *Laser Pulse-Stretching with Multiple Optical Ring Cavities.* Appl. Opt., 2002. **41**(30): 6360-6370.
70. Wehr L., Meier W., Kutne P., and Hassa C., *Single-pulse 1D laser Raman scattering applied in a gas turbine model combustor at elevated pressure.* Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(2): 3099-3106.
71. White J.U., *Long Optical Paths of Large Aperture.* J. Opt. Soc. Am., 1942. **32**(5): 285-285.
72. White J.U., *Very long optical paths in air.* J. Opt. Soc. Am., 1976. **66**(5): 411-416.
73. Pai D.Z., Stancu G.D., Lacoste D.A., and Laux C.O., *Nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure—the glow regime.* Plasma Sources Science and Technology, 2009. **18**(4): 045030.

74. Uddi M., Jiang N., Mintusov E., Adamovich I.V., and Lempert W.R., *Atomic oxygen measurements in air and air/fuel nanosecond pulse discharges by two photon laser induced fluorescence.* Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(1): 929-936.
75. Aleksandrov N.L., Kindysheva S.V., Nudnova M.M., and Starikovskiy A.Y., *Mechanism of ultra-fast heating in a non-equilibrium weakly ionized air discharge plasma in high electric fields.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(25): 255201.
76. Popov N., *Investigation of the Mechanism for Rapid Heating of Nitrogen and Air in Gas Discharges.* Plasma Phys. Rep, 2001. **27**: 886.
77. Tardiveau P., Moreau N., Bentaleb S., Postel C., and Pasquiers S., *Diffuse mode and diffuse-to-filamentary transition in a high pressure nanosecond scale corona discharge under high voltage.* Journal of Physics D-Applied Physics, 2009. **42**(17).
78. Leonard B L., *The theory of the electrical breakdown of gases at atmospheric pressures.* Journal of the Franklin Institute, 1928. **205**(3): 305-321.
79. Loeb L.B. and Meek J.M., *The Mechanism of Spark Discharge in Air at Atmospheric Pressure. I.* Journal of Applied Physics, 1940. **11**(6): 438-447.
80. Kulikovsky A.A., *Positive streamer in a weak field in air: A moving avalanche-to-streamer transition.* Physical Review E, 1998. **57**(6): 7066-7074.
81. Bondiou A. and Gallimberti I., *Theoretical modelling of the development of the positive spark in long gaps.* Journal of Physics D: Applied Physics, 1994. **27**(6): 1252.
82. Pancheshnyi S.V. and Starikovskii A.Y., *Two-dimensional numerical modelling of the cathode-directed streamer development in a long gap at high voltage.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**(21): 2683.
83. Gallimberti I., Bacchiega G., Bondiou-Clergerie A., and Lalande P., *Fundamental processes in long air gap discharges.* Comptes Rendus Physique, 2002. **3**(10): 1335-1359.
84. Laux C.O., Spence T.G., Kruger C.H., and Zare R.N., *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas.* Plasma Sources Science and Technology, 2003. **12**(2): 125.
85. Machala Z., Janda M., Hensel K., Jedlovský I., Leštinská L., Foltin V., Martišovitš V., and Morvová M., *Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications.* Journal of Molecular Spectroscopy, 2007. **243**(2): 194-201.

86. Pancheshnyi S.V., Starikovskaia S.M., and Starikovskii A.Y., *Collisional deactivation of N2(C³Πu, v=0, 1, 2, 3) states by N2, O2, H2 and H2O molecules.* Chemical Physics, 2000. **262**(2–3): 349-357.
87. Yu V.S. and Sigmond R.S., *Subnanosecond spectral diagnostics of streamer discharges: I. Basic experimental results.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(2): 460.
88. Itikawa Y., *Cross Sections for Electron Collisions with Nitrogen Molecules.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2006. **35**(1): 31-53.
89. Katsch H.M., Tewes A., Quandt E., Goehlich A., Kawetzki T., and Dobele H.F., *Detection of atomic oxygen: Improvement of actinometry and comparison with laser spectroscopy.* Journal of Applied Physics, 2000. **88**(11): 6232-6238.
90. Poirier J.S., Bérubé P.M., Muñoz J., Margot J., Stafford L., and Chaker M., *On the validity of neutral gas temperature by N 2 rovibrational spectroscopy in low-pressure inductively coupled plasmas.* Plasma Sources Science and Technology, 2011. **20**(3): 035016.
91. Qiang W., Florian D., Vincent M.D., Demetre J.E., Nader S., and Gerhard F.F., *Experimental and theoretical study of the effect of gas flow on gas temperature in an atmospheric pressure microplasma.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(14): 4202.
92. Paris P., Aints M., Valk F., Plank T., Haljaste A., Kozlov K.V., and Wagner H.E., *Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(21): 3894.
93. Mintoussov E.I., Pendleton S.J., Gerbault F.G., Popov N.A., and Starikovskaia S.M., *Fast gas heating in nitrogen–oxygen discharge plasma: II. Energy exchange in the afterglow of a volume nanosecond discharge at moderate pressures.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(28): 285202.
94. Popov N., *Kinetic processes initiated by a nanosecond high-current discharge in hot air.* Plasma Physics Reports, 2011. **37**(9): 807-815.
95. Stancu G.D., Kaddouri F., Lacoste D.A., and Laux C.O., *Atmospheric pressure plasma diagnostics by OES, CRDS and TALIF.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(12): 124002.
96. Balat-Pichelin M., Bedra L., Gerasimova O., and Boubert P., *Recombination of atomic oxygen on α-Al2O3 at high temperature under air microwave-induced plasma.* Chemical Physics, 2007. **340**(1–3): 217-226.
97. Mulliken R.S., *Electronic States and Band Spectrum Structure in Diatomic Molecules. IV. Hund's Theory; Second Positive Nitrogen and*

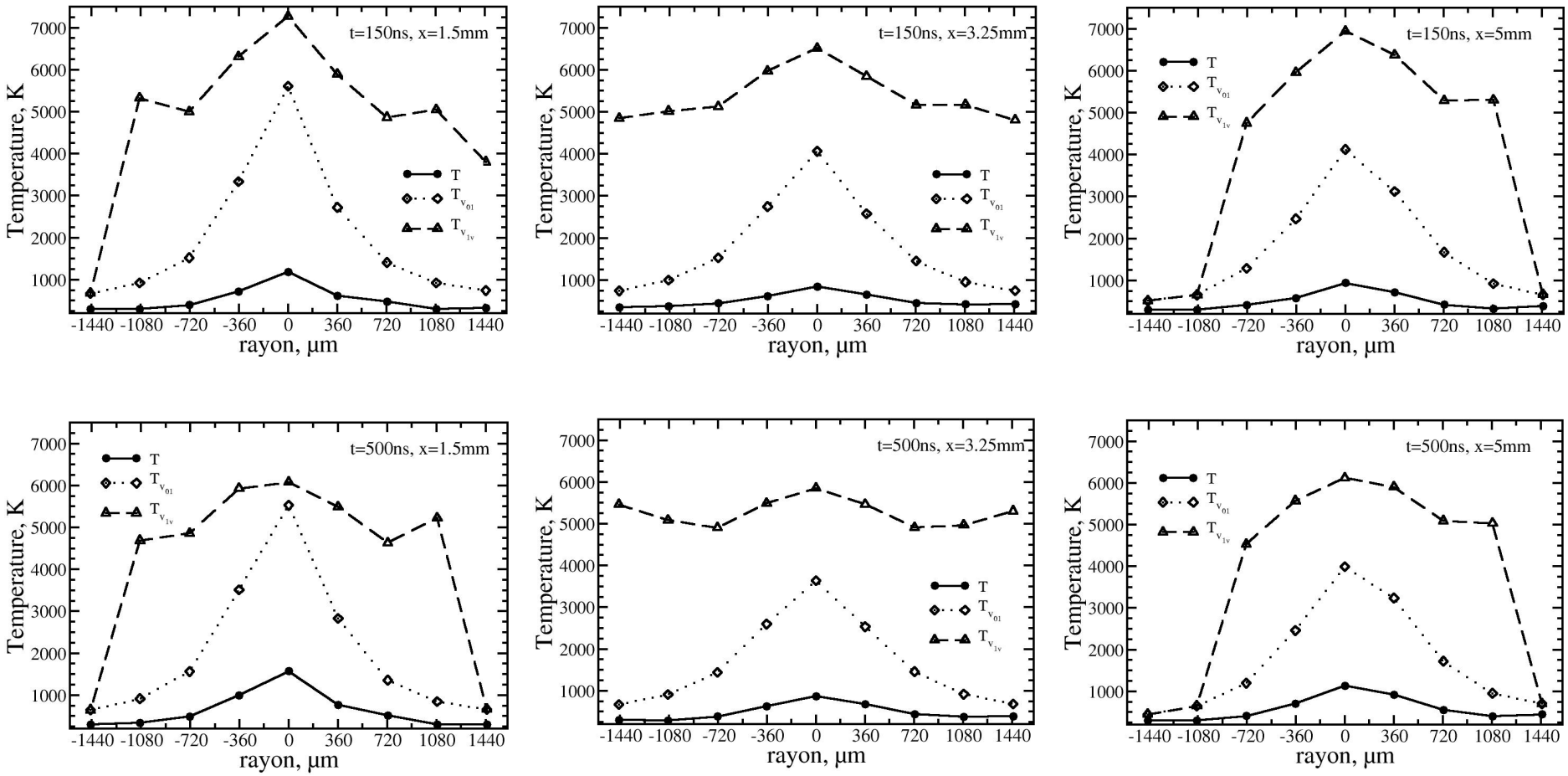
Swan Bands; Alternating Intensities. Physical Review, 1927. **29**(5): 637-649.

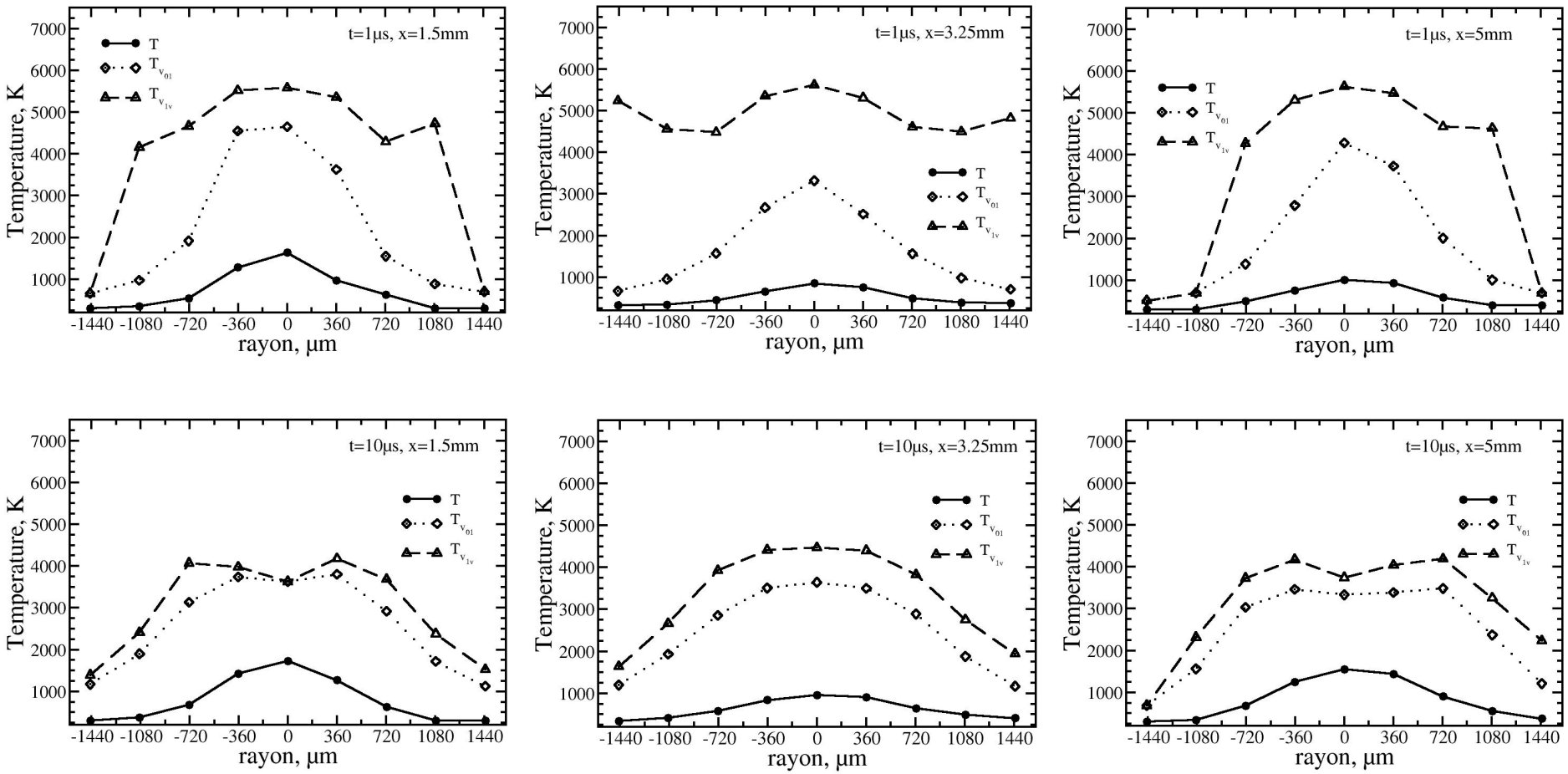
98. Studer D. and Vervisch P., *Raman scattering measurements within a flat plate boundary layer in an inductively coupled plasma wind tunnel.* Journal of Applied Physics, 2007. **102**(3): 033303-8.
99. Valyanskiĭ S.I., Vereshchagin K.A., Vernke V., Volkov A.Y., Paschinin P.P., Smirnov V.V., FabelinsKiĭ V.I., and Chapovskiĭ P.L., *Studies of the kinetics of the vibrational and rotational distribution functions of nitrogen excited by a pulsed discharge.* Soviet Journal of Quantum Electronics, 1984. **14**(9): 1226.
100. Esposito F. and Capitelli M., *The relaxation of vibrationally excited O2 molecules by atomic oxygen.* Chemical Physics Letters, 2007. **443**(4-6): 222-226.
101. Komuro A., Ono R., and Oda T., *Kinetic model of vibrational relaxation in a humid-air pulsed corona discharge.* Plasma Sources Science and Technology, 2010. **19**(6): 069801.
102. Shneider M.N., *Turbulent decay of after-spark channels.* Physics of Plasmas, 2006. **13**(7): 073501-11.
103. Pai D.Z., Lacoste D.A., and Laux C.O., *Nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure—the spark regime.* Plasma Sources Science and Technology, 2010. **19**(6): 065015.
104. Delorme R., *Applications des décharges de type streamer nanoseconde aux domaines de la combustion et de la spectroscopie, 2004, Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen*
105. E. Domingues B.L., F. Frat, P. Vervisch. *Ignition of propane-air and isooctane-air mixtures using nanosecond discharges generated by a plasma igniter* in *Proceedings of the European Combustion Meeting*. 2011. Cardiff University.
106. Fei W., Liu J.B., Sinibaldi J., Brophy C., Kuthi A., Jiang C., Ronney P., and Gundersen M.A., *Transient plasma ignition of quiescent and flowing air/fuel mixtures.* Plasma Science, IEEE Transactions on, 2005. **33**(2): 844-849.
107. Naidis G.V., *Modelling of transient plasma discharges in atmospheric-pressure methane–air mixtures.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(15): 4525.
108. Moreau N., Pasquiers S., Blin-Simiand N., Magne L., Jorand F., Postel C., and Vacher J.R., *Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(28): 285201.
109. Bozhenkov S.A., Starikovskaia S.M., and Starikovskiia A.Y., *Nanosecond gas discharge ignition of H2– and CH4– containing mixtures.* Combustion and Flame, 2003. **133**(1–2): 133-146.

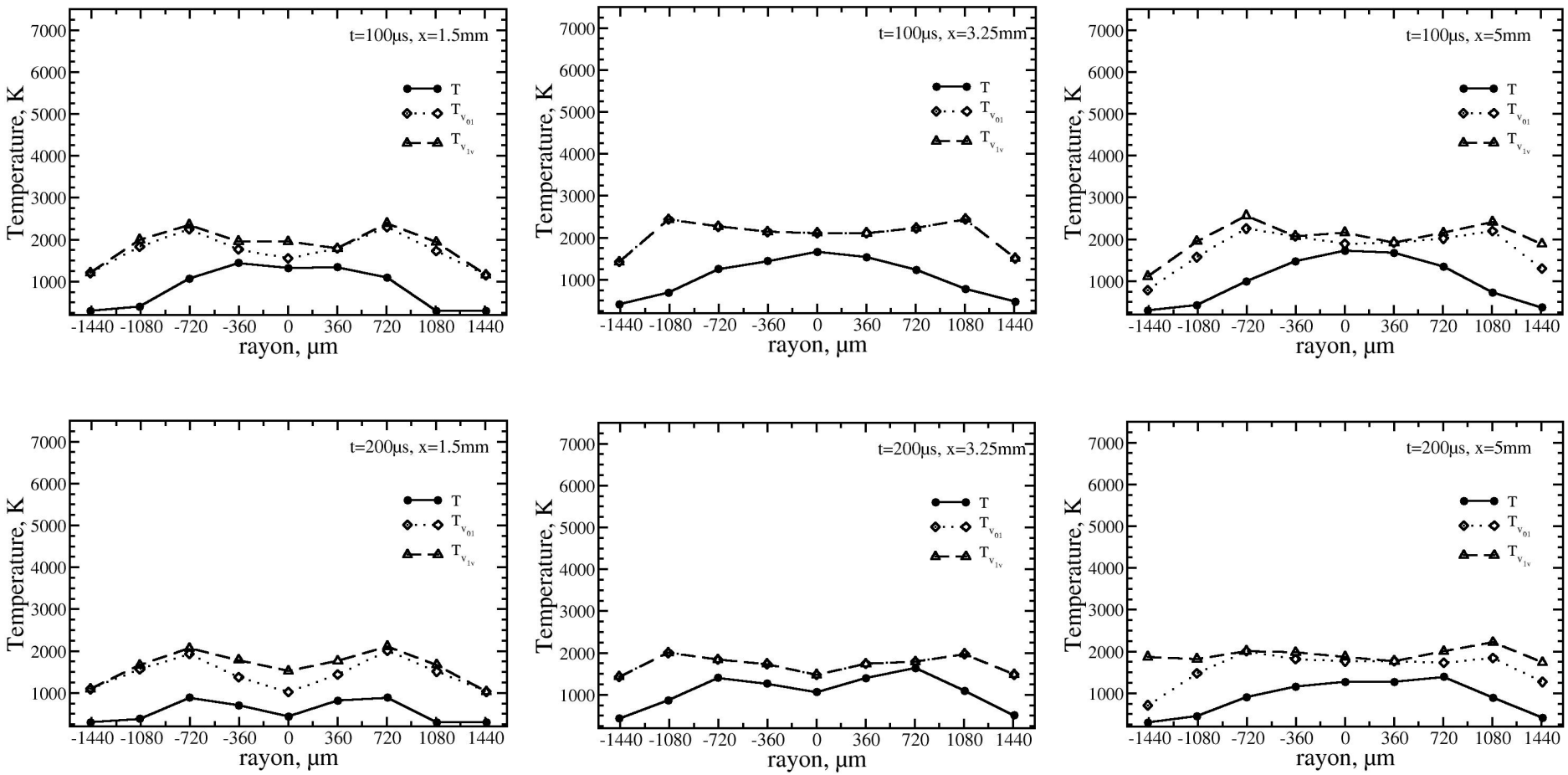
110. Grisch F., Grandin G.-A., Messina D., and Attal-Trétout B., *Laser-based measurements of gas-phase chemistry in non-equilibrium pulsed nanosecond discharges.* Comptes Rendus Mécanique. **337**(6-7): 504-516.
111. Lacour C., *Stabilité de Flammes Laminaires Partiellement Prémélangées - Application aux Brûleurs Domestiques, 2006, Thèse de Doctorat de l'INSA de Rouen*
112. Rogg B., *RUN-1DL: The Cambridge Universal Laminar Flame Code*. 1991, University of Cambridge.
113. Boquillon J.P., Péalat M., Bouchardy P., Collin G., Magre P., and Taran J.P., *Spatial averaging and multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering temperature-measurement error.* Opt. Lett., 1988. **13**(9): 722-724.
114. Bradley D., Lawes M., Scott M.J., Sheppard C.G.W., Greenhalgh D.A., and Porter F.M., *Measurement of temperature PDFS in turbulent flames by the CARS technique.* Symposium (International) on Combustion, 1992. **24**(1): 527-535.
115. Seeger T., Weikl M.C., Beyrau F., and Leipertz A., *Identification of spatial averaging effects in vibrational CARS spectra.* Journal of Raman Spectroscopy, 2006. **37**(6): 641-646.

Annexe A

Evolution spatio-temporelle des températures de $N_2(X)$ durant la post-décharge d'air


t=150ns, x=1.5mm
t=150ns, x=3.25mm
t=150ns, x=5mm
t=500ns, x=1.5mm
t=500ns, x=3.25mm
t=500ns, x=5mm
Temperature, K
rayon, µm
T
$T_{v_{01}}$
$T_{v_{1v}}$
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440


t=1µs, x=1.5mm
t=1µs, x=3.25mm
t=1µs, x=5mm
t=10µs, x=1.5mm
t=10µs, x=3.25mm
t=10µs, x=5mm
T
$T_{v_{01}}$
$T_{v_{1v}}$
Temperature, K
rayon, µm
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440


t=100µs, x=1.5mm
t=100µs, x=3.25mm
t=100µs, x=5mm
t=200µs, x=1.5mm
t=200µs, x=3.25mm
t=200µs, x=5mm
T
$T_{v_{01}}$
$T_{v_{1v}}$
Temperature, K
rayon, µm
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440

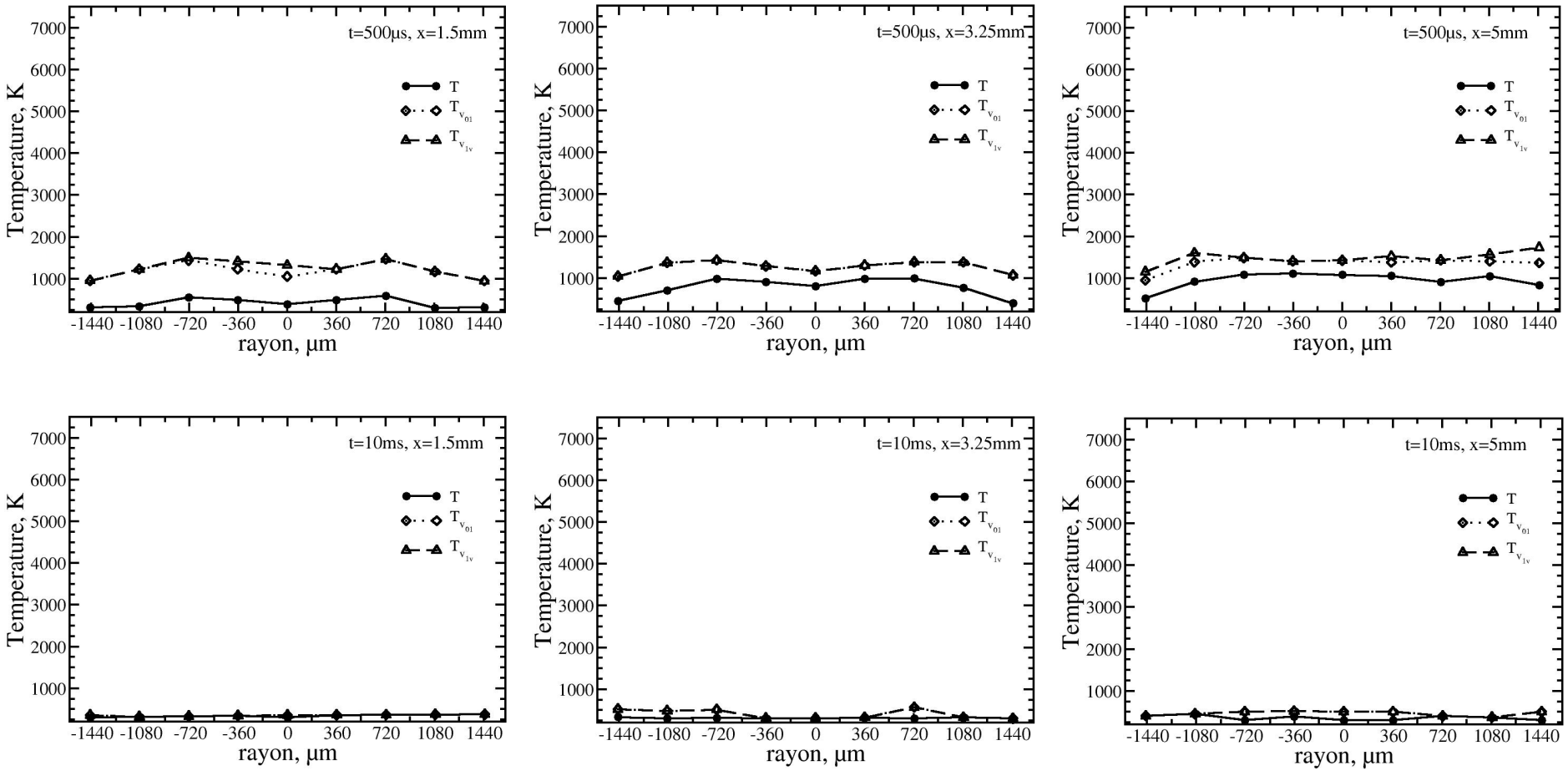
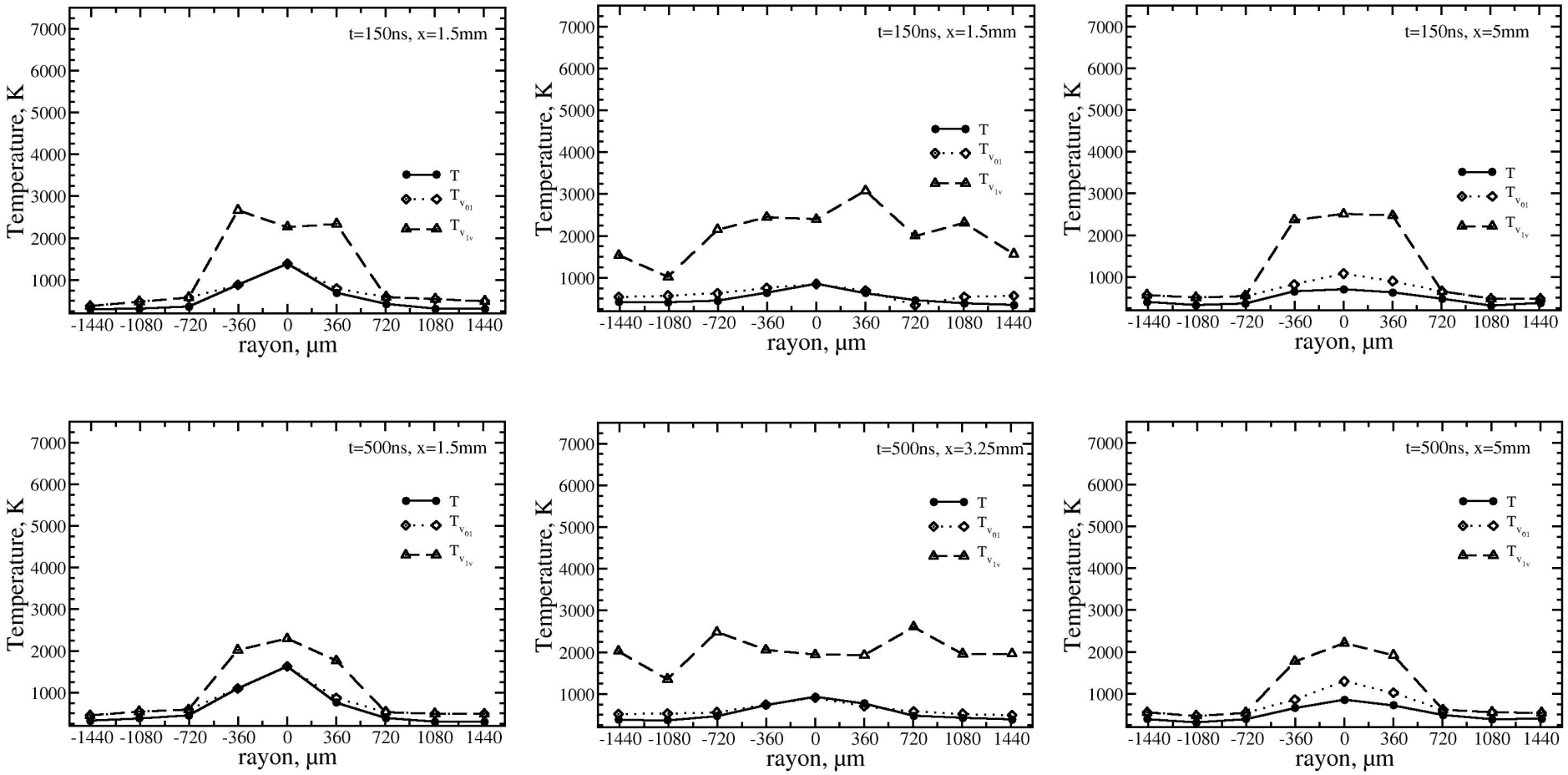
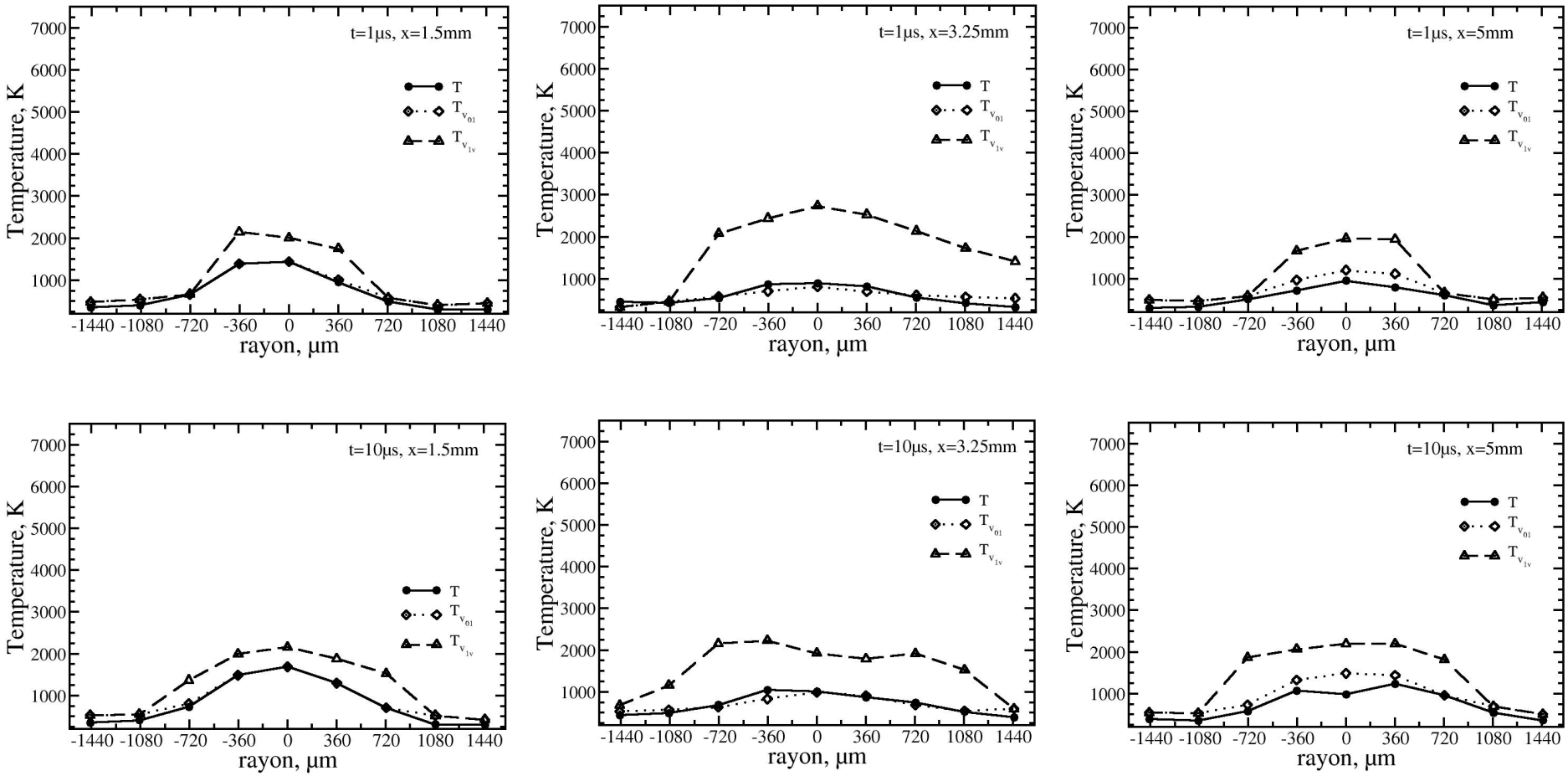


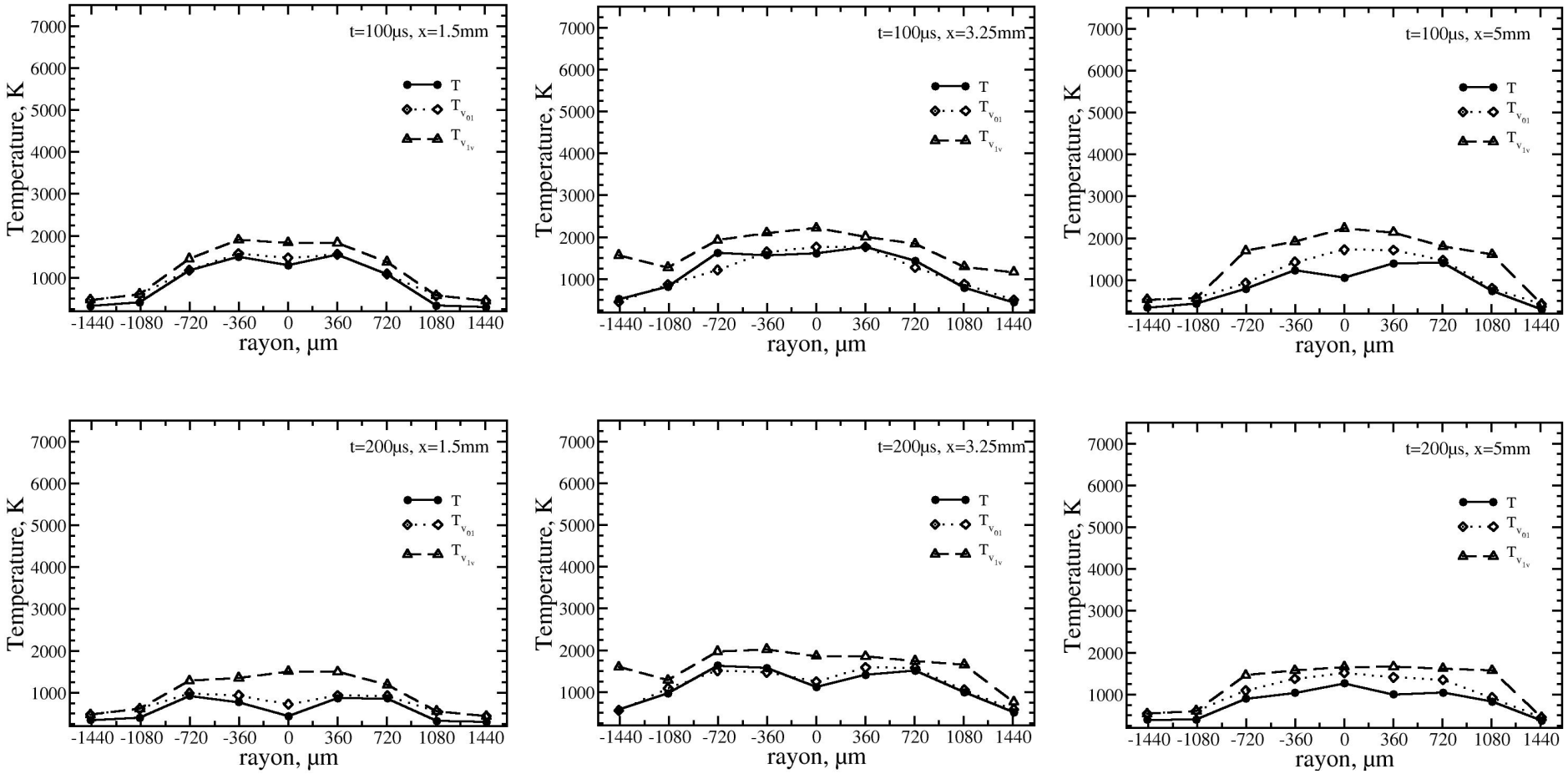
Figure A-1: Evolution spatio-temporelle des températures de $N_2(X)$ durant la post-décharge.

Annexe B

Evolution spatio-temporelle des températures de $O_2(X)$ durant la post-décharge d'air


t=150ns, x=1.5mm
t=150ns, x=1.5mm
t=150ns, x=5mm
t=500ns, x=1.5mm
t=500ns, x=3.25mm
t=500ns, x=5mm
Temperature, K
rayon, µm
T
$T_{v_{01}}$
$T_{v_{1v}}$
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440


t=1µs, x=1.5mm
t=1µs, x=3.25mm
t=1µs, x=5mm
t=10µs, x=1.5mm
t=10µs, x=3.25mm
t=10µs, x=5mm
Temperature, K
rayon, µm
T
$T_{v_{01}}$
$T_{v_{1v}}$
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440


t=100µs, x=1.5mm
t=100µs, x=3.25mm
t=100µs, x=5mm
t=200µs, x=1.5mm
t=200µs, x=3.25mm
t=200µs, x=5mm
Temperature, K
rayon, µm
T
$T_{v_{01}}$
$T_{v_{1v}}$
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440

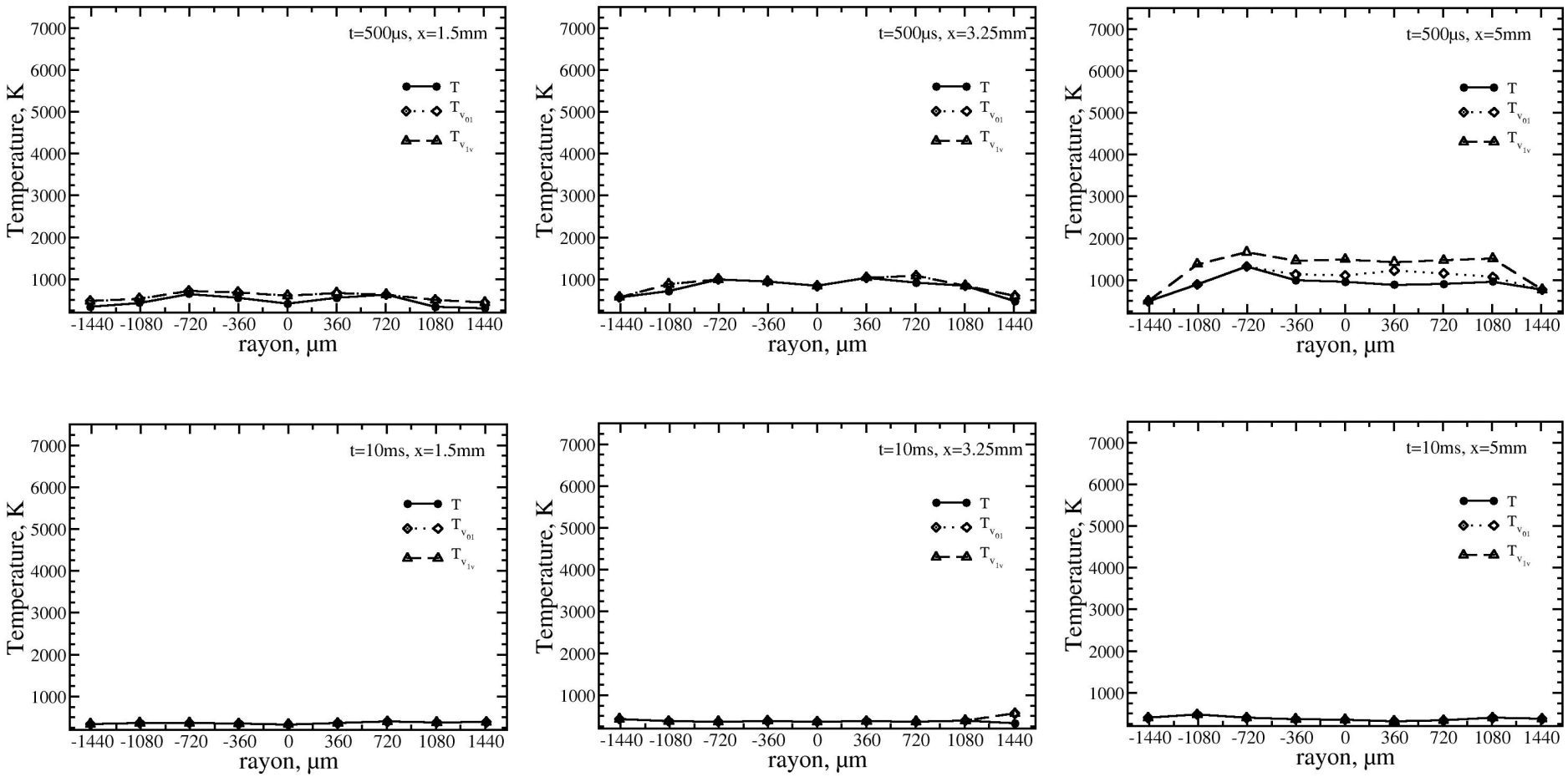
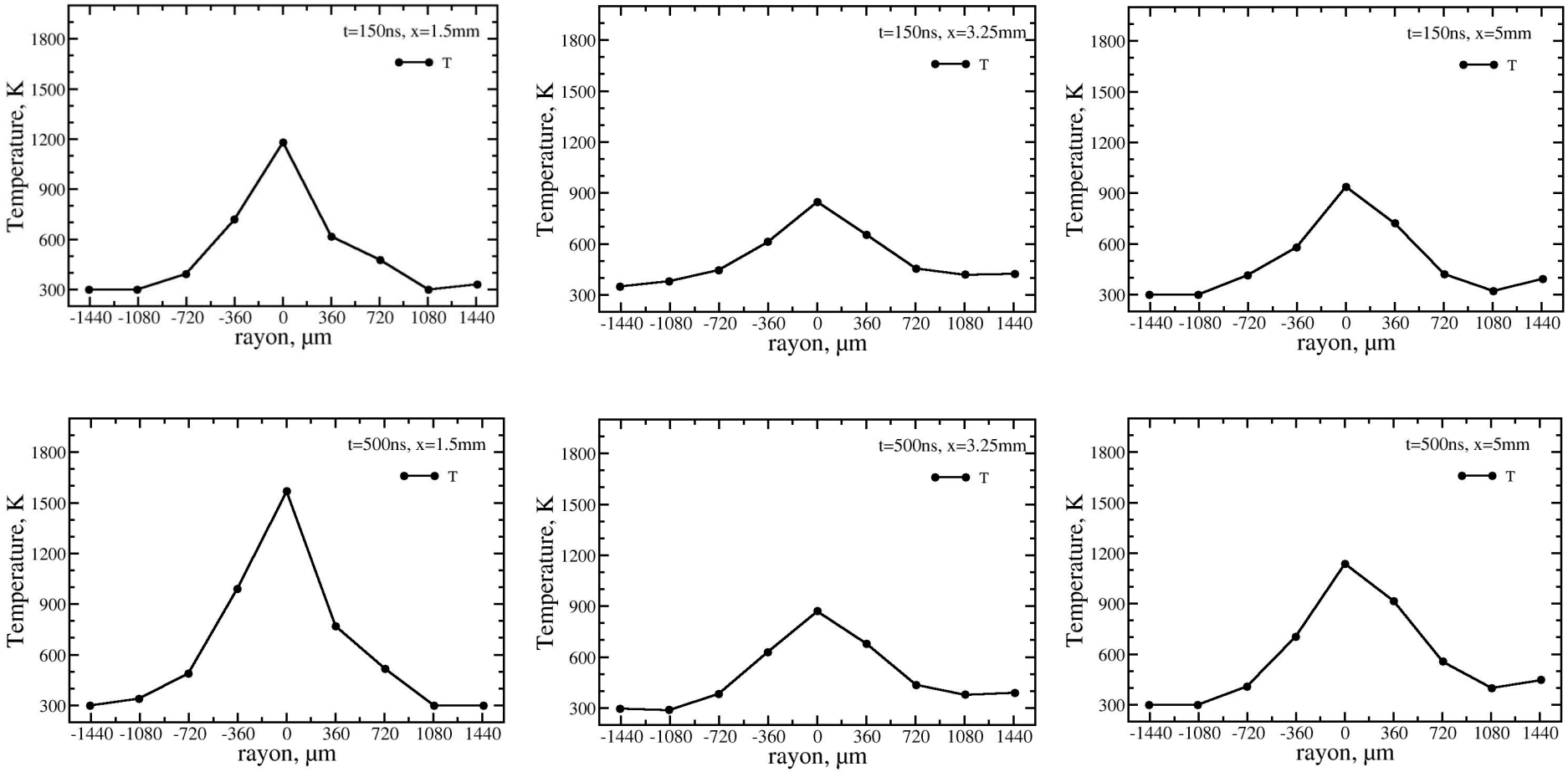
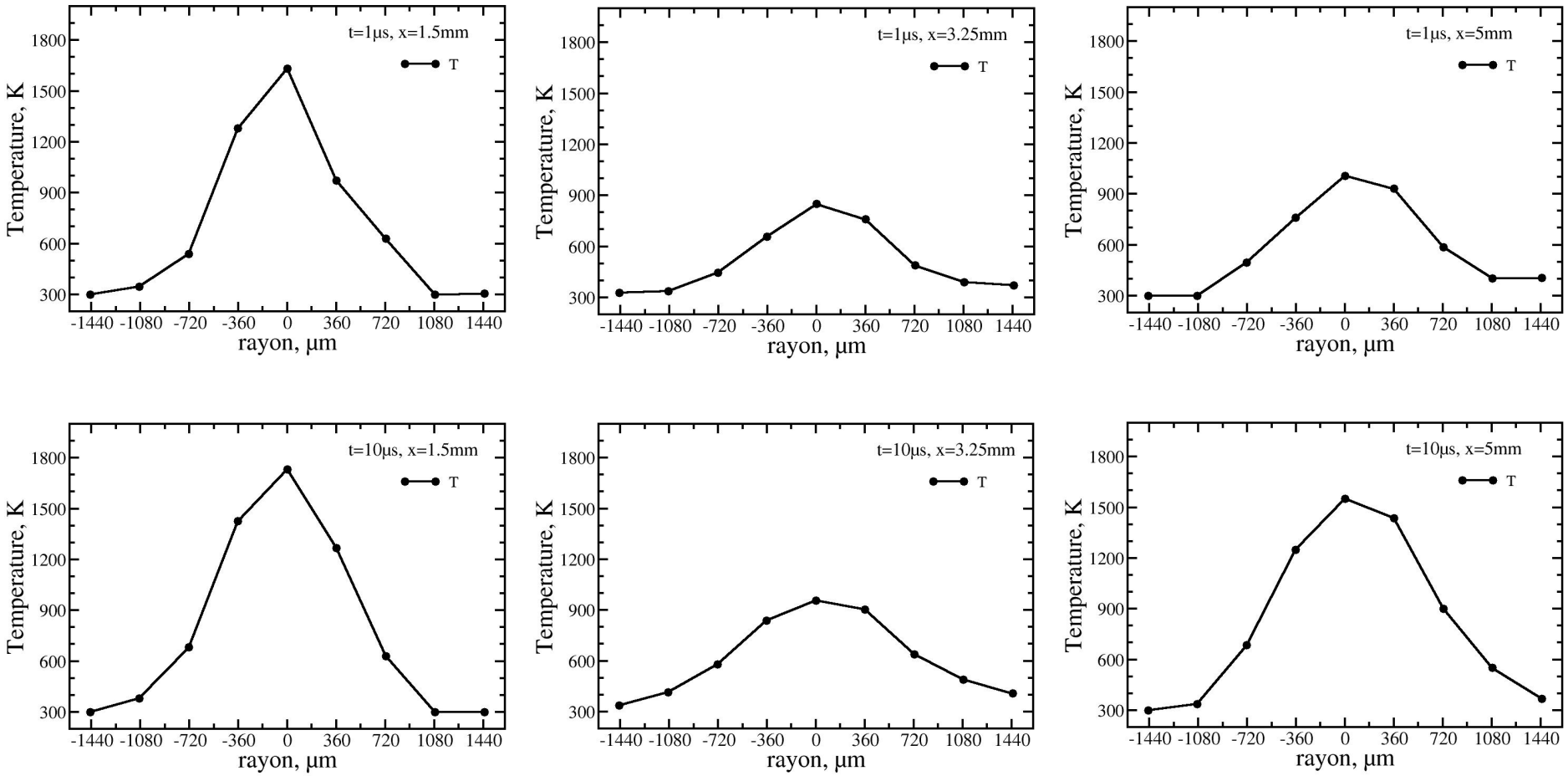


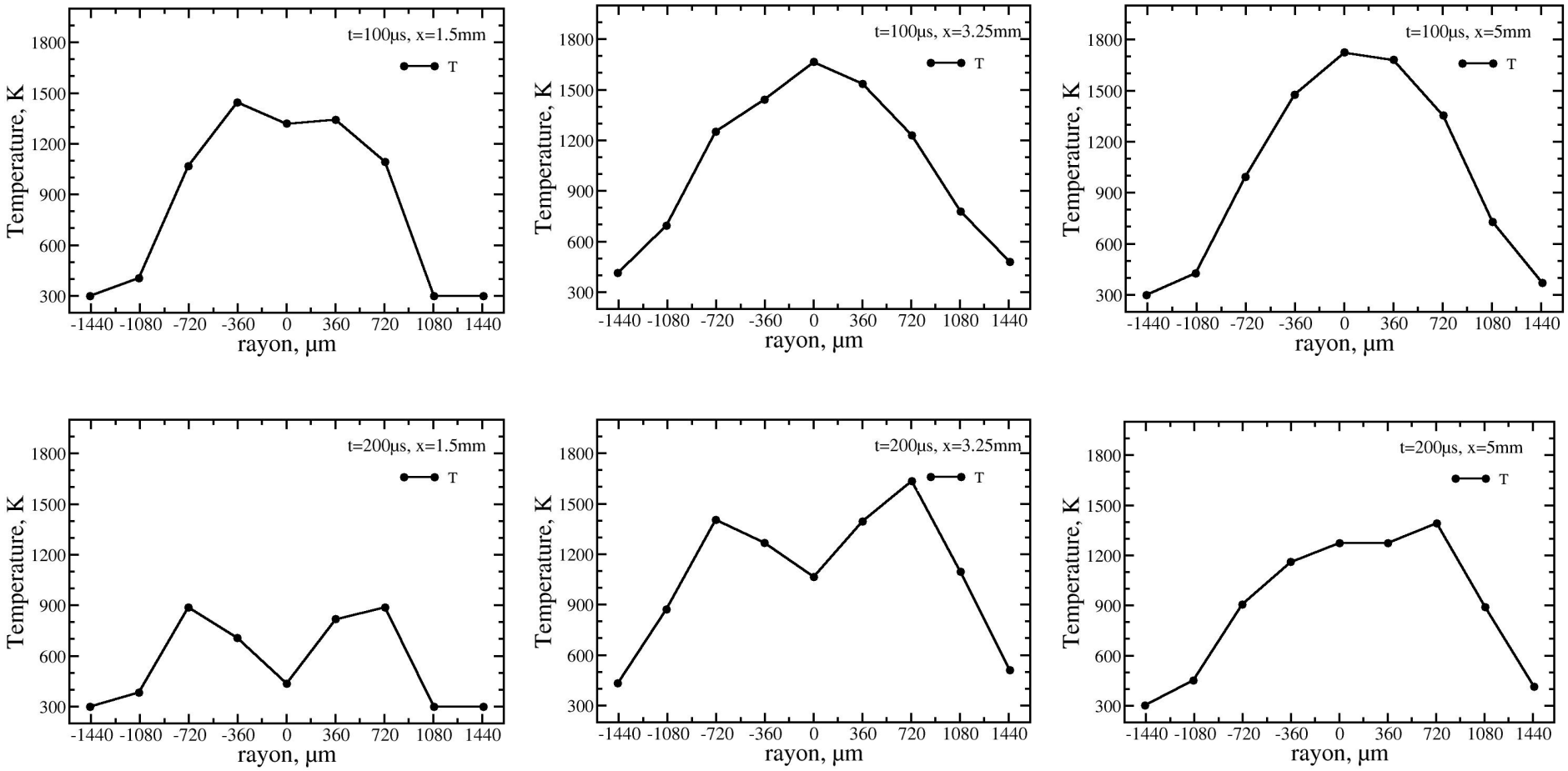
Figure B-1: Evolution spatio-temporelle des températures de $O_2(X)$ durant la post-décharge d'air.

Annexe C

Evolution spatio-temporelle de la température durant la post-décharge d'air


t=150ns, x=1.5mm
t=150ns, x=3.25mm
t=150ns, x=5mm
t=500ns, x=1.5mm
t=500ns, x=3.25mm
t=500ns, x=5mm
T
Temperature, K
rayon, µm
300
600
900
1200
1500
1800
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440


t=1µs, x=1.5mm
t=1µs, x=3.25mm
t=1µs, x=5mm
t=10µs, x=1.5mm
t=10µs, x=3.25mm
t=10µs, x=5mm
T
Temperature, K
rayon, µm
300
600
900
1200
1500
1800
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440


t=100µs, x=1.5mm
t=100µs, x=3.25mm
t=100µs, x=5mm
t=200µs, x=1.5mm
t=200µs, x=3.25mm
t=200µs, x=5mm
T
Temperature, K
rayon, µm
300
600
900
1200
1500
1800
-1440 -1080 -720 -360 0 360 720 1080 1440

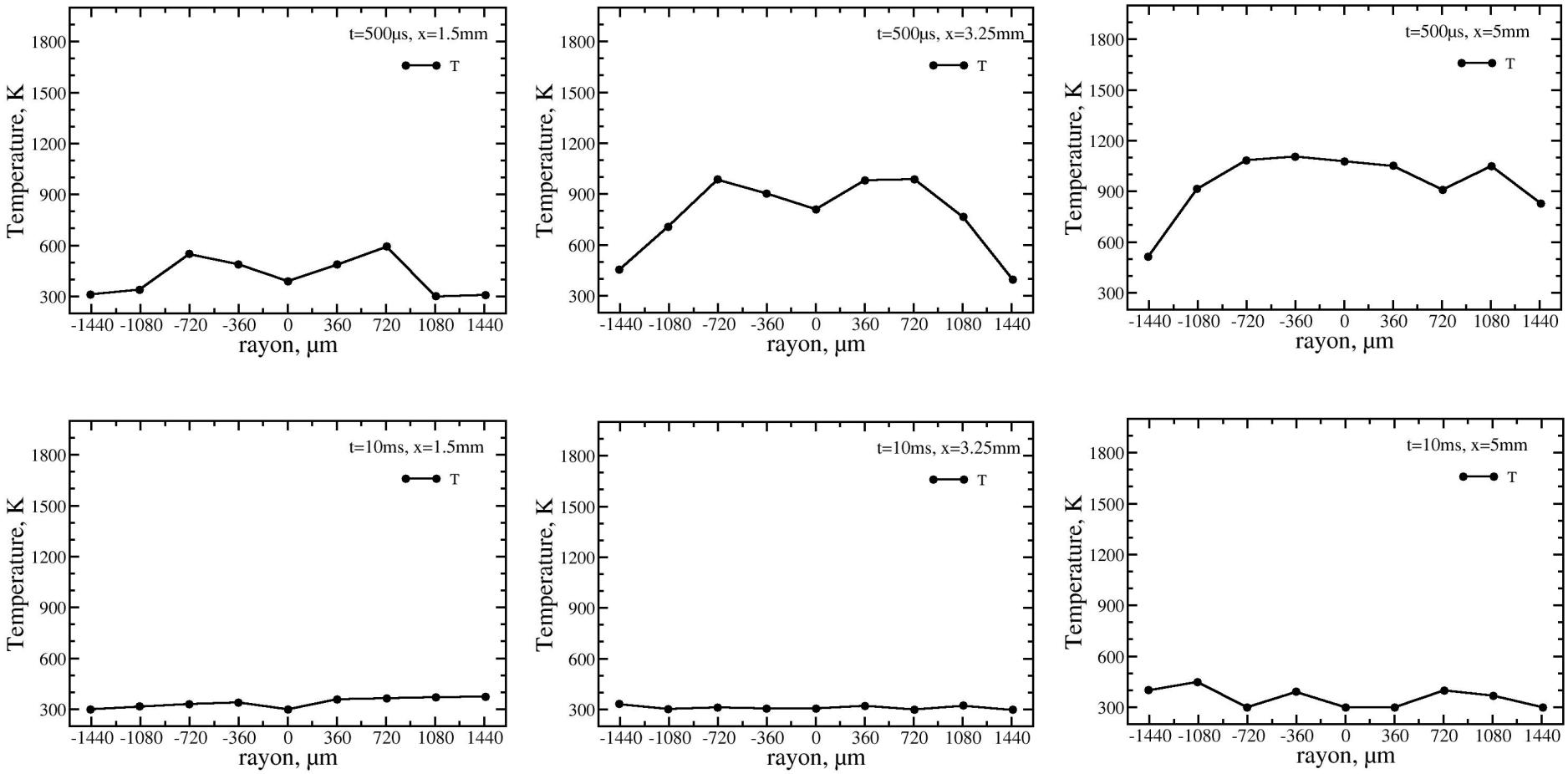


Figure C-1: Evolution spatio-temporelle de la température durant la post-décharge d'air.

Annexe D

Evolution spatio-temporelle des différents modes de stockages d'énergie en joule par molécule de N_2

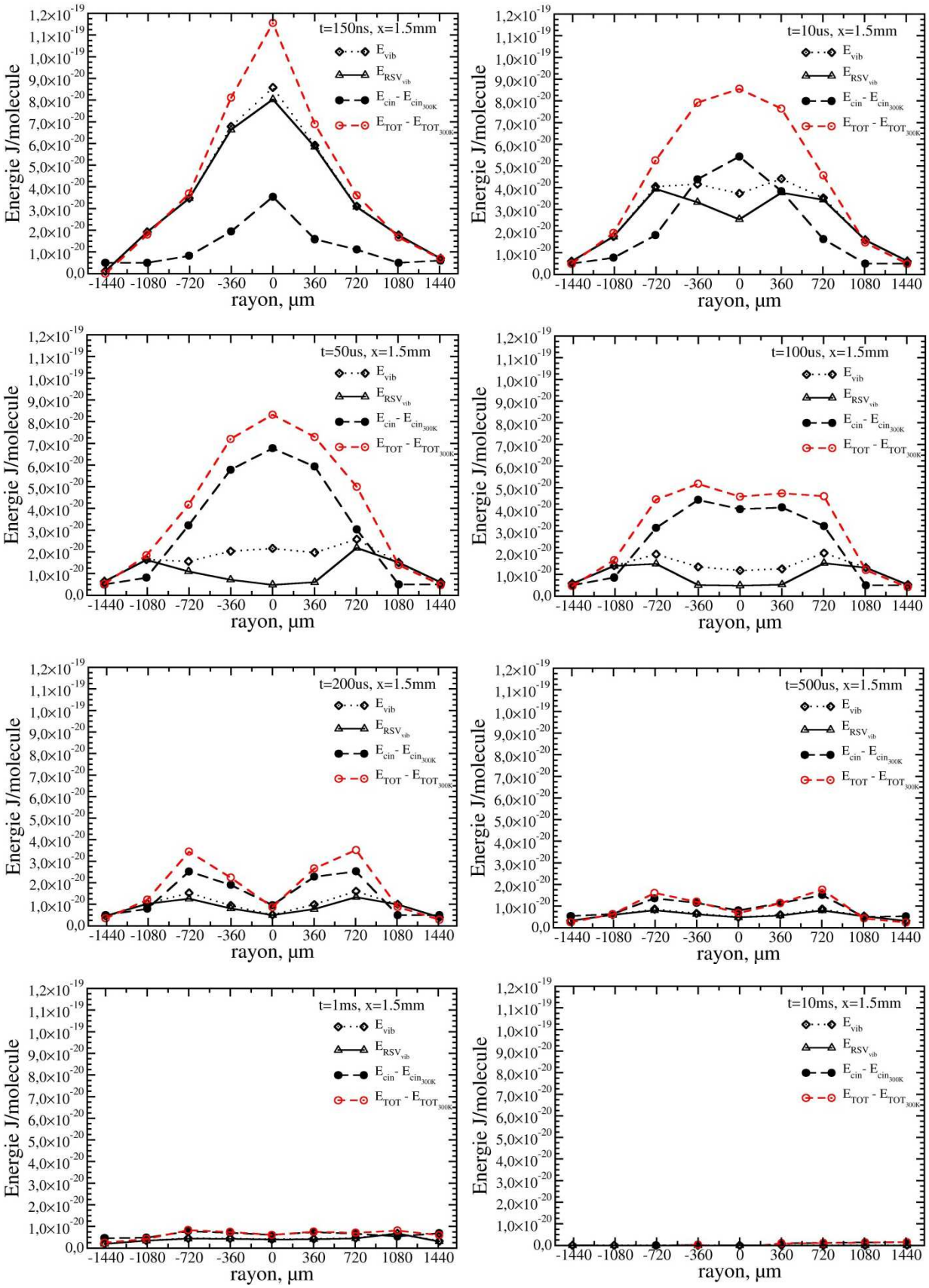


Figure D-1 : Evolution spatiotemporelle des différents modes de stockage d'énergie en joule par molécule de N_2 à x=1.5 mm de la pointe.

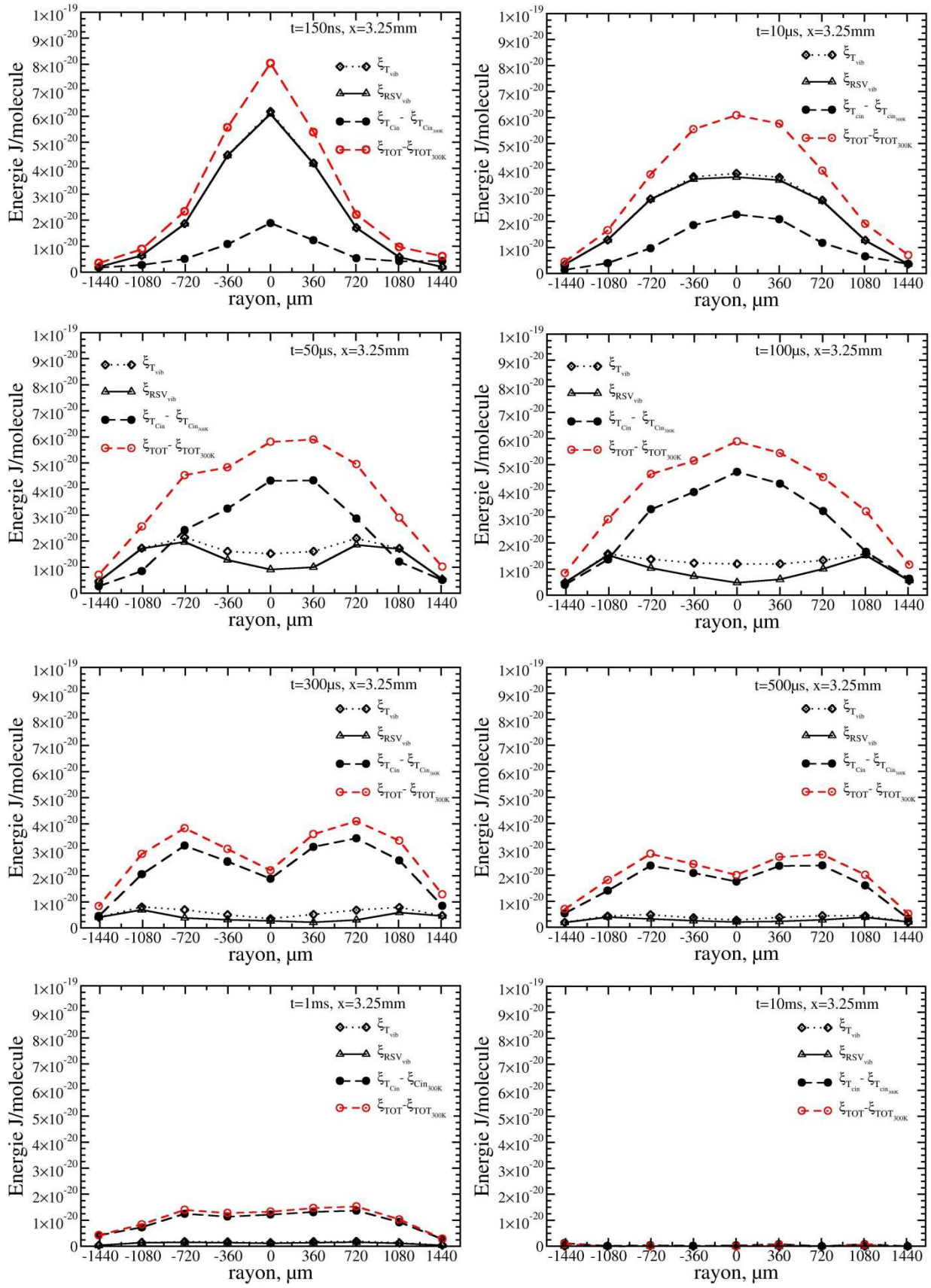


Figure D-2: Evolution spatiotemporelle des différents modes de stockage d'énergie en joule par molécule de N_2 à x=3.25 mm de la pointe.

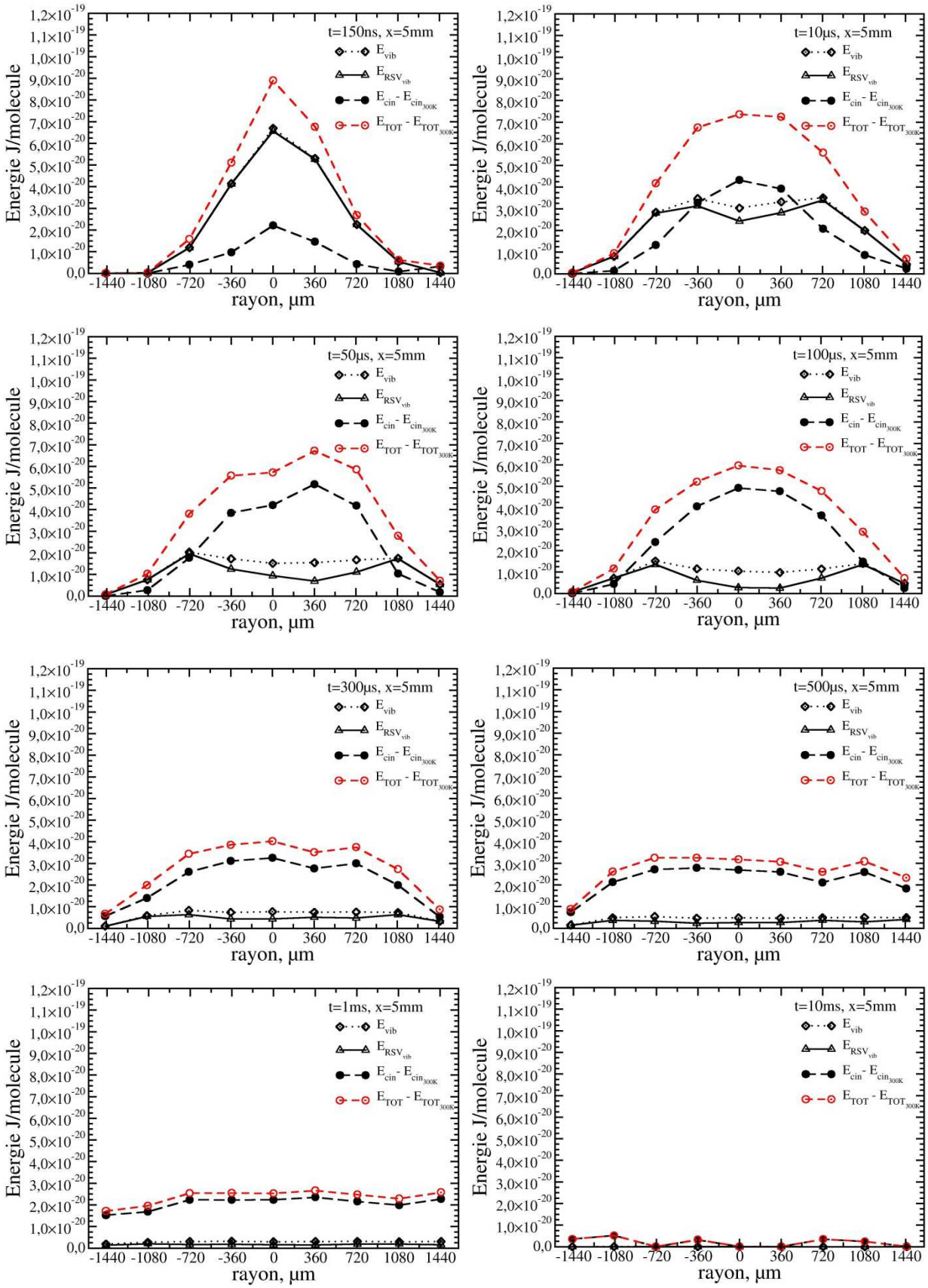


Figure D-3: Evolution spatiotemporelle des différents modes de stockage d'énergie en joule par molécule de N_2 à x=5 mm de la pointe.

Table des Figures

FIGURE 1-1 : SPECTRE RAMAN MOYEN DE N_2(X) ACQUIS DANS LES GAZ BRULES D'UNE FLAMME DE BEC BUNSEN A $\varphi = 1$..... 6
FIGURE 1-2 : SPECTRE RAMAN MOYEN DE N_2(X) OBTENUE DURANT UNE POST-DECHARGE NANOSECONDE [21]. 6
FIGURE 1-3 : ILLUSTRATION DU FORT HORS-EQUILIBRE DE LA REPARTITION RO-VIBRATIONNELLE DE N_2(X) DANS LA POST-DECHARGE D'UN STREAMER PAR LA COMPARAISON DU SPECTRE EXPERIMENTAL AVEC UN SPECTRE THEORIQUE CALCULE AVEC UNE FONCTION DE DISTRIBUTION DE BOLTZMANN POUR LES POPULATIONS DE ROTATION ET DE VIBRATION. 7
FIGURE 1-4 : PROCESSUS DE DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR LES MOLECULES. 8
FIGURE 1-5 : NIVEAUX D'ENERGIE DE VIBRATION ET DE ROTATION POUR LE MODELE D'OSCILLATEUR HARMONIQUE TOURNANT..... 10
FIGURE 1-6: COURBES D'ENERGIES POTENTIELLES DE $N2$ ET $N2+$ 12
FIGURE 1-7 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA DIFFUSION RAMAN RO-VIBRATIONNELLE..... 16
FIGURE 1-8 : COMPARAISON ENTRE UN SPECTRE EXPERIMENTAL DE N_2 FROID EXCITE A 532 NM (EN CERCLE) AVEC DES SPECTRES SYNTHETIQUES CALCULES A 300 K AVEC LA BRANCHE Q SEULE (TRAIT NOIR) ET AVEC LES BRANCHES Q, S ET O (TRAIT ROUGE). LES SPECTRES SYNTHETIQUES SONT CALCULES AVEC LES VALEURS DE a' ET γ' USUELS (VALEURS EN GRAS SUR LE TABLEAU 1-4). 23
FIGURE 1-9 : COMPARAISON ENTRE UN SPECTRE EXPERIMENTAL DE O_2 FROID EXCITE A 532 NM (EN CERCLE) AVEC DES SPECTRES SYNTHETIQUES CALCULES A 300K AVEC LA BRANCHE Q SEULE (TRAIT NOIR) ET AVEC LES BRANCHES Q, S ET O (TRAIT ROUGE). LES SPECTRES SYNTHETIQUES SONT CALCULES AVEC LES VALEURS DE a' ET γ' USUELS (VALEURS EN GRAS SUR LE TABLEAU 1-4). 23
FIGURE 1-10 : ECARTS A L'OSCILLATEUR HARMONIQUE DU TENSEUR DE POLARISABILITE PUREMENT VIBRATIONNEL DE BULDAKOV ET AL. [46] EN FONCTION DU NOMBRE QUANTIQUE V POUR LES MOLECULES DE N_2 (EN NOIR) ET O_2.(ROUGE). LES SYMBOLES EN FORME DE CARREE ET TRIANGLE REPRESENTE L'ECART DE LA PART ISOTROPE ET ANISOTROPE RESPECTIVEMENT..... 25
FIGURE 1-11 : PROFILS DES DIFFERENTES DISTRIBUTIONS RENCONTREES DANS LES MILIEUX REACTIFS AVEC $Trot = 300\,K$, $Tv01 = 2000\,K$ ET $Tv1v = 6000\,K$. 29
FIGURE 2-1 : REPONSE DU SYSTEME OPTIQUE DE COLLECTION ACQUIS EN ECLAIRANT UNE FEUILLE DE PAPIER PLACEE AU POINT FOCAL DU SYSTEME OPTIQUE DE COLLECTION AVEC UN LASER HE-NE. 35
FIGURE 2-2 : COMPARAISON ENTRE LA FONCTION D'APPAREIL EXPERIMENTALE ET LE MEILLEUR AJUSTEMENT GAUSSIEN..... 36
FIGURE 2-3: INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CAMERA UTILISEE SUR LA FONCTION D'APPAREIL. LES SPECTRES DE N_2 A FROID GENERES AVEC UN LASER A 532 NM SONT ACQUIS AVEC UN RESEAU 1200TRAIT/MM AVEC UNE FENTE D'ENTREE REGLEE A 50 µM ET UNE CAMERA ICCD (TRAIT NOIR) ET UNE CCD RETROECLAIREE (TRAIT ROUGE). 36
FIGURE 2-4 : COMPARAISON DE SPECTRES DE LUMIERE MONOCHROMATIQUE D'HE-NE ACQUIS AU POINT A (VOIR FIGURE 2-5) AVEC LA FONCTION DE VOIGT ASYMETRIQUE DONT LES PARAMETRES SONT OBTENUS PAR INVERSION. 37

FIGURE 2-5: ILLUSTRATION DES POINTS DE MESURES. A SE SITUE A L'AXE OPTIQUE DE COLLECTION ET CORRESPOND A LA POSITION LA PLUS NETTE SUR LA CAMERA, B EST SITUE SUR LE BORD ET EST MOINS NETTE PAR RAPPORT AU POINT A. 38
FIGURE 2-6 : COMPARAISON ENTRE UN SPECTRE RAMAN DE N_2 EXPERIMENTAL A FROID GENERE AVEC UN LASER A 532 NM ACQUIS EN A (TRAIT NOIR) ET UN SPECTRE SYNTHETIQUE (TRAIT ROUGE) CALCULE A 300 K A PARTIR DE LA FONCTION D'APPAREIL EXTRAITE EN A AVEC LE LASER HE-NE. 38
FIGURE 2-7 : COMPARAISON ENTRE UN SPECTRE RAMAN DE N_2 EXPERIMENTAL A FROID GENERE AVEC UN LASER A 532 NM ACQUIS EN B (TRAIT NOIR) ET UN SPECTRE SYNTHETIQUE (TRAIT ROUGE) CALCULE A 300 K A PARTIR DE LA FONCTION D'APPAREIL EXTRAITE EN B AVEC LE LASER HE-NE. 38
FIGURE 2-8 : COMPARAISON D'UN SPECTRE EXPERIMENTAL DE $N2$ A FROID GENERE AVEC UN LASER A 532 NM ACQUIS AU POINT A AVEC LE SPECTRE SYNTHETIQUE A 300K OBTENU AVEC LA FONCTION DE VOIGT ASYMETRIQUE EXTRAITE PAR INVERSION. 39
FIGURE 2-9 : COMPARAISON D'UN SPECTRE EXPERIMENTAL DE $N2$ A FROID GENERE AVEC UN LASER A 532 NM ACQUIS AU POINT B AVEC LE SPECTRE SYNTHETIQUE A 300K OBTENU AVEC LA FONCTION DE VOIGT ASYMETRIQUE EXTRAITE PAR INVERSION. 39
FIGURE 2-10: FONCTION D'APPAREIL DE VOIGT ASYMETRIQUE EXTRAITE EN MINIMISANT LE SPECTRE RAMAN DE N_2 A FROID AU POINT A (TRAIT CONTINU), COMPAREE AU SPECTRE D'HE-NE ACQUIS EXPERIMENTALEMENT (CERCLE). 40
FIGURE 2-11: FONCTION D'APPAREIL DE VOIGT ASYMETRIQUE EXTRAITE EN MINIMISANT LE SPECTRE RAMAN DE N_2 A FROID AU POINT B (TRAIT CONTINU), COMPAREE AU SPECTRE D'HE-NE ACQUIS EXPERIMENTALEMENT (CERCLE)..... 40
FIGURE 2-12 : SENSIBILITE DE $\chi 2$ PAR RAPPORT AUX VARIATIONS DE T, $Tv01$ ET $Tv1v$ CALCULEE POUR UN SPECTRE THEORIQUE A DES VALEURS DE $T = 938\ K, Tv01 = 4159\ K\ et\ Tv1v = 6941\ K$. 42
FIGURE 2-13 : SENSIBILITE DE $\chi 2$ PAR RAPPORT AUX VARIATIONS DE T CALCULEE POUR UN SPECTRE THEORIQUE A T=2100 K. 42
FIGURE 2-14 : EXEMPLE ILLUSTRANT UNE COMPARAISON ENTRE UN SPECTRE EXPERIMENTAL EN CERCLE ET UN SPECTRE SYNTHETIQUE CALCULE AVEC LES TEMPERATURES $Tv = 2113K, et\ T = 1665K$ (TRAIT PLEIN) AVEC LES ECARTS (TRAIT POINTILLE). 44
FIGURE 2-15 : DISTRIBUTION DE T DEDUITE A PARTIR 200 SPECTRES « VIRTUELS » PAR BOOTSRAP..... 45
FIGURE 2-16 : DISTRIBUTION DE Tv DEDUITE A PARTIR DE 200 SPECTRES « VIRTUELS » PAR BOOTSRAP. 45
FIGURE 2-17 : COMPARAISON ENTRE LA DISTRIBUTION DES ECARTS ENTRE LE SPECTRE EXPERIMENTAL ET LE MEILLEUR AJUSTEMENT AVEC UN AJUSTEMENT GAUSSIEN. 46
FIGURE 2-18 : COMPARAISON ENTRE LE SPECTRE EXPERIMENTAL ET LES SPECTRES THEORIQUES CALCULES A DES VALEURS DE T EXTREMES DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE OBTENU PAR BOOTSRAP. LES TRAITS POINTILLES REPRESENTENT LES RESIDUELS CORRESPONDANTS ENTRE L'EXPERIENCE ET LA THEORIE CALCULEE AVEC LES TEMPERATURES EXTREMES..... 46
FIGURE 2-19 : COMPARAISON ENTRE LE SPECTRE EXPERIMENTAL ET LES SPECTRES THEORIQUES CALCULES A DES VALEURS DE Tv EXTREMES DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE OBTENU PAR BOOTSRAP. LES TRAITS POINTILLES REPRESENTENT LES RESIDUELS CORRESPONDANTS ENTRE L'EXPERIENCE ET LA THEORIE CALCULEE AVEC LES TEMPERATURES EXTREMES..... 46
FIGURE 2-20 : ECARTS ENTRE SPECTRE EXPERIMENTAL ET SPECTRE SYNTHETIQUE EN FONCTION DE L'INTENSITE..... 47
FIGURE 2-21 : SENSIBILITE DE LA RMSE PAR RAPPORT AUX VARIATIONS DE TEMPERATURES T_v ET T. 49
FIGURE 2-22 : COMPARAISON ENTRE LE SPECTRE EXPERIMENTAL ET LES SPECTRES THEORIQUES CALCULES A DES VALEURS DE T EXTREMES DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE OBTENU PAR RMSE. LES TRAITS POINTILLES REPRESENTENT LES RESIDUELS CORRESPONDANTS ENTRE L'EXPERIENCE ET LA THEORIE CALCULEE AVEC LES TEMPERATURES EXTREMES..... 50
FIGURE 2-23 : COMPARAISON ENTRE LE SPECTRE EXPERIMENTAL ET LES SPECTRES THEORIQUES CALCULES A DES VALEURS DE Tv EXTREMES DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE OBTENU PAR RMSE. LES TRAITS POINTILLES REPRESENTENT LES RESIDUELS CORRESPONDANTS ENTRE L'EXPERIENCE ET LA THEORIE CALCULEE AVEC LES TEMPERATURES EXTREMES..... 50
FIGURE 3-1 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL RAMAN USUEL POUR LES MILIEUX REACTIFS..... 52
FIGURE 3-2 : ABSORPTION PAR LA BANDE DE SWAN DE C_2 DU RAYONNEMENT LASER A 532 NM SUR UNE FLAMME DE C_2H_4/AIR EN FONCTION DE LA RICHESSE [64]..... 54
FIGURE 3-3 : ILLUSTRATION DU PHENOMENE DE CLAQUAGE OPTIQUE [10]. 55
FIGURE 3-4 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN DISPOSITIF ETIREUR : M MIROIR, BS SEPARATEUR DE FAISCEAU, LE TRAIT EPAIS DECRIT LE TRAJET DU FAISCEAU, L_i CORRESPOND A LA BOUCLE I [10]. 56
FIGURE 3-5 : EXEMPLE DE DUREES MESUREES DES IMPULSIONS LASERS, ORIGINALE (TRAIT BLEU) ET ETIREE (TRAIT ROUGE) [10]..... 56
FIGURE 3-6 : SCHEMA DU LASER ND : YAG LONG PULSE. M : MIROIR, P : CELLULE DE POCKELS, Φ : DIAPHRAGME. 57
FIGURE 3-7: SCHEMA DE PRINCIPE DE LA CELLULE DE WHITE [67]. 58
FIGURE 3-8 : DUREE DE L'IMPULSION LASER OBTENUE GRACE A L'ETIREMENT PAR LA CELLULE DE WHITE [67] 58

FIGURE 3-9 : SCHEMA DE PRINCIPE DU LASER LONG PULSE AGILITE 59
FIGURE 3-10 : EXEMPLE DE PROFIL TEMPOREL DE L'IMPULSION LASER LONG PULSE AGILITE. 59
FIGURE 3-11 : SCHEMA DU SYSTEME A DOUBLE PASSAGE [10] 60
FIGURE 3-12 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET ELEMENTS CONSTITUTIFS D'UNE CAMERA ICCD [10]. 62
FIGURE 4-1: SCHEMA DU DISPOSITIF PLASMA : ELECTRODES EN POINTE-PLAN ET ENCEINTE METALLIQUE AVEC DES ACCES. 67
FIGURE 4-2 : SCHEMA ELECTRIQUE DE LA SONDE DE TENSION. 68
FIGURE 4-3 : COURBES DE COURANT, DE TENSION INTRODUITE PAR IMPULSION DE DECHARGE. 68
FIGURE 4-4 PHOTO DE LA DECHARGE NANOSECONDE. 69
FIGURE 4-5 : SENSIBILITE DU DISPOSITIF UV OBTENUE AVEC LA LAMPE DE DEUTERIUM. 72
FIGURE 4-6 : SENSIBILITE DU DISPOSITIF VISIBLE OBTENUE AVEC LA LAMPE DE TUNGSTENE. 72
FIGURE 4-7 : SCHEMA DU TROISIEME MONTAGE OPTIQUE POUR L'ACQUISITION DES SPECTRES D'EMISSION A HAUTE RESOLUTION SPECTRALE. 73
FIGURE 4-8 : EVOLUTION TEMPORELLE DE L'EMISSION NORMALISEE DE LA BANDE (0-0) DU 2.PG (TRAIT PLEIN) ET DE L'EMISSION NORMALISEE DU 1.PG INTEGREE SUR LA GAMME SPECTRALE ALLANT DE 530 A 600 NM (TRAIT POINTILLE), AU MILIEU DE L'ESPACE INTER-ELECTRODE. 74
FIGURE 4-9 : EVOLUTIONS TEMPORELLES DE L'EMISSION DU 2.PG (0-0) ASSOCIEES A DIFFERENTES LOCALISATIONS DANS L'ESPACE INTER-ELECTRODES. 76
FIGURE 4-10 : EVOLUTIONS TEMPORELLES DE L'EMISSION DU 1.PG (DE 530 A 600 NM) ASSOCIEES A DIFFERENTES LOCALISATIONS DANS L'ESPACE INTER-ELECTRODES. 76
FIGURE 4-11 : EVOLUTION TEMPORELLE DE L'EMISSION SPONTANEE (UV-VIS) DE LA DECHARGE AU POINT X=3.25NM ET R=0 MM. LES SPECTRES SONT NORMALISES SUR L'INTENSITE DE LA BANDE N_2(C-B, 0-0) A 20 NS APRES L'APPLICATION DE LA HAUTE TENSION. 79
FIGURE 4-12 : EXEMPLE DE L'EMISSION FAIBLE SIGNAL DU 1.NG DE $N2 + B2\Sigma u + -X2\Sigma g+: 0 - 0$ OBSERVEE A 20 NS APRES L'APPLICATION DE LA HAUTE TENSION. 80
FIGURE 4-13 : EVOLUTION TEMPORELLE DU PROFIL RADIAL DE L'EMISSION DU 2.PG DE N_2 ENTRE 430 ET 500 NM OBTENUE A X=3.25 MM DE LA POINTE. 81
FIGURE 4-14: EVOLUTION TEMPORELLE DU PROFIL RADIAL NORMALISE DE L'EMISSION DU 2.PG DE N_2 ENTRE 430 ET 500 NM OBTENUE A X=3.25 MM DE LA POINTE. 81
FIGURE 4-15 : EXEMPLE DE COMPARAISON ENTRE UN SPECTRE EXPERIMENTAL ET UN SPECTRE THEORIQUE DE LA BANDE 0-0 DU 2.PG OBTENU A 10 NS. 82
FIGURE 4-16 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE ROTATION DE L'ETAT N_2(C) OBTENUE SUR L'AXE. 83
FIGURE 4-17 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL COMPLET. DISPOSITIF OPTIQUE : FOCALISATION ET SYSTEME DE COLLECTION. 86
FIGURE 4-18 : SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL : ELECTRODES POINTE ET PLAN ET POSITION DES MESURES SUR L'ESPACE INTER-ELECTRODE. 87
FIGURE 4-19 : EVOLUTION LE LONG DU FAISCEAU LASER (RAYONS EN ABSCISSE) DU SIGNAL DE DIFFUSION RAMAN DE N_2 DURANT LA POST-DECHARGE OBTENUE A X=1.5 MM. L'AXE DES ORDONNEES CORRESPOND AUX LONGUEURS D'ONDE. 88
FIGURE 4-20: EXEMPLE D'IMAGES MOYENNES (2000 IMPULSIONS LASERS) PHASEES DE DIFFUSION RAMAN DE N_2, 250 NS APRES LA DECHARGE : 9 SPECTRES SONT MESURES A CHAQUE IMPULSION LASER AUX VALEURS DE RAYON INDIQUEES SUR L'AXE DES ABSCISSES, L'AXE DES ORDONNEES REPRESENTE LES LONGUEURS D'ONDE. 89
FIGURE 4-21 : COMPARAISON D'UN SPECTRE EXPERIMENTAL DE N_2 OBTENU A L'INSTANT T=150NS SUR L'AXE DE L'ESPACE INTER-ELECTRODE (R=0MM) ET A X=3.25MM DE LA POINTE AVEC UN SPECTRE THEORIQUE CALCULE AVEC UNE DISTRIBUTION DE BOLTZMANN. 90
FIGURE 4-22 : COMPARAISON D'UN SPECTRE EXPERIMENTAL DE N_2 OBTENU A L'INSTANT T=150NS SUR L'AXE DE L'ESPACE INTER-ELECTRODE (R=0MM) ET A X=3.25MM DE LA POINTE AVEC UN SPECTRE THEORIQUE MEILLEUR AJUSTEMENT CALCULE AVEC UNE DISTRIBUTION DE TREANOR. 91
FIGURE 4-23 : COMPARAISON D'UN SPECTRE EXPERIMENTAL DE N_2 OBTENU A L'INSTANT T=150NS SUR L'AXE DE L'ESPACE INTER-ELECTRODE (R=0MM) ET A X=3.25MM DE LA POINTE AVEC UN SPECTRE THEORIQUE MEILLEUR AJUSTEMENT CALCULE AVEC UNE DISTRIBUTION DE BOLTZMANN A 2 TEMPERATURE DE VIBRATION. 91

FIGURE 4-24 : COMPARAISON D'UN SPECTRE EXPERIMENTAL DE N_2 OBTENU A L'INSTANT T=10 µS SUR L'AXE DE L'ESPACE INTER-ELECTRODE (R=0MM) ET A X=3.25MM DE LA POINTE AVEC DES SPECTRES THEORIQUES MEILLEURS AJUSTEMENTS CALCULES AVEC UNE DISTRIBUTION DE BOLTZMANN A 2 TEMPERATURE DE VIBRATION (TRAIT CONTINU NOIR) ET UNE DISTRIBUTION DE TREANOR (TRAIT ROUGE). 92
FIGURE 4-25 : EVOLUTION RADIALE DES SPECTRES EXPERIMENTAUX DE N_2 COMPARES AUX SPECTRES THEORIQUES A DIFFERENTS INSTANTS DE LA POST-DECHARGE AU CENTRE DE L'ESPACE INTER-ELECTRODE (X=3.25 MM). 95
FIGURE 4-26 : EVOLUTION RADIALE DES SPECTRES EXPERIMENTAUX DE O_2 COMPARES AUX SPECTRES THEORIQUES A DIFFERENTS INSTANTS DE LA POST-DECHARGE AU CENTRE DE L'ESPACE INTER-ELECTRODE (X=3.25 MM). 96
FIGURE 4-27: EVOLUTION TEMPORELLE DES TEMPERATURES DE VIBRATION ET DE TRANSLATION POUR LES MOLECULES DE N_2 SUR L'AXE AUX POSITIONS X=1.5 MM, X=3.25 MM ET X=5 MM. 99
FIGURE 4-28 PROBABILITES DE TRANSITION DES PROCESSUS V-V ET V-T POUR N_2 A DIFFERENTES TEMPERATURES DE TRANSLATION. POUR LES PROCESSUS V-V, LA PROBABILITE DE TRANSITION TRACEE EST CELLE DE $N2v = 0 + N2v + 1 \rightarrow N2v = 1 + N2v$; POUR LES ECHANGES V-T, CELLE DE $N2v + 1 + N2 \rightarrow N2v + N2$ [25]. 100
FIGURE 4-29: EVOLUTION TEMPORELLE DES TEMPERATURES DE VIBRATION ET DE ROTATION POUR LES MOLECULES DE O_2 SUR L'AXE AUX POSITIONS X=1.5 MM, X=3.25 MM ET X=5 MM. 102
FIGURE 4-30 : EVOLUTION TEMPORELLE DES PROFILS RADIAUX DE TEMPERATURES POUR LES MOLECULES DE N_2 (A GAUCHE) ET O_2 (A DROITE) A X=3.25MM. 105
FIGURE 4-31 : EVOLUTIONS TEMPORELLES DES DENSITES DE N_2, O_2 ET O, ET DU TAUX DE DISSOCIATION DE O_2 (AXE DE DROITE) SUR L'AXE A LA POSITION X=5 MM 108
FIGURE 4-32: PROFIL RADIAL DE LA DENSITE DE O ET TAUX DE DISSOCIATION $(1 - \Gamma)$ DE O_2 OBTENUS AU POINT X=5 MM A 150 NS APRES L'APPLICATION DE LA HAUTE TENSION. 109
FIGURE 4-33 : EVOLUTION TEMPORELLE DE LA PRESSION ABSOLUE AU POINT X=5 MM ET R=0 MM. LA PRESSION EST CALCULEE EN PRENANT EN COMPTE LA DISSOCIATION DE O_2 A TRAVERS LE RAPPORT DE DENSITE ENTRE LES MOLECULES DE O_2 SUR CELLE DE N_2 DECRIT AUX EQUATIONS (4-9) ET (4-10). 109
FIGURE 4-34 : EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DE LA PRESSION ENTRE 200NS ET 100 µS A X=5 MM DE LA POINTE. 110
FIGURE 4-35 : ILLUSTRATION DE LA RENTREE D'AIR SUITE A LA DEPRESSION OBSERVEE DURANT LA POST-DECHARGE 111
FIGURE 4-36 : EVOLUTION TEMPORELLE DES ENERGIES EN JOULE PAR MOLECULE DE N_2 A X=3.25 MM ET R=0 MM. 113
FIGURE 4-37: EVOLUTION SPATIOTEMPORELLE DES DIFFERENTS MODES DE STOCKAGE D'ENERGIE EN JOULE PAR MOLECULE DE N_2 A X=3.25 MM DE LA POINTE. 115
FIGURE 5-1 : EVOLUTION TEMPORELLE DE L'EMISSION SPONTANEE (UV-VIS) DE LA DECHARGE DE PROPANE-AIR $\varphi = 0.4$ AU POINT X=3.25NM ET R=0 MM. LES SPECTRES SONT NORMALISES SUR L'INTENSITE DE LA BANDE N_2(C-B, 0-0) A 20 NS APRES L'APPLICATION DE LA HAUTE TENSION. 125
FIGURE 5-2 : COMPARAISON DE SPECTRES EXPERIMENTAUX DE N_2 OBTENUS A 150NS APRES UNE DECHARGE NANOSECONDE DANS L'AIR (TRAIT NOIR) ET DANS UN MELANGE DE PROPANE-AIR $\varphi = 0.4$ (TRAIT ROUGE) AU POINT X=3.25 MM. 126
FIGURE 5-3: EVOLUTION TEMPORELLE DES TEMPERATURES POUR LES MOLECULES DE N_2 SUR L'AXE AUX POSITIONS X=1.5 MM, X=3.25 MM ET X=5 MM DE LA POINTE OBTENUE POUR UNE DECHARGE DANS UN MELANGE PROPANE-AIR ($\varphi = 0.4$). 128
FIGURE 5-4: PRESENCE DE TRACES DE CO SUR LES SPECTRES RAMAN DE N_2 A 1, 5, 10 ET 50 µS APRES L'APPLICATION DE LA HAUTE TENSION DANS UN MELANGE DE PROPANE-AIR $\varphi = 0.4$. 129
FIGURE 5-5: EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DES TEMPERATURES DURANT LA POST-DECHARGE DE PROPANE-AIR. 133
FIGURE 5-6: EVOLUTION DE L'EMISSION DE LA FLAMME D'UN MELANGE STŒCHIOMETRIQUE EN CHAMBRE DE COMBUSTION ALLUMEE PAR LA DECHARGE NANOSECONDE. LA DISTANCE INTER-ELECTRODE EST FIXEE A 6.5 MM. 135
FIGURE 5-7 : EN HAUT : COMPARAISON QUALITATIVE DE L'EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DE LA TEMPERATURE MESUREE DURANT LA POST-DECHARGE D'UN MELANGE PROPANE-AIR A $\varphi = 0.4$ ET DE L'EMISSION DE LA FLAMME D'UN MELANGE PROPANE-AIR A $\varphi = 1.0$ ALLUME PAR LA DECHARGE NANOSECONDE. EN BAS : VITESSES DE PROPAGATION DERIVEES DES FRONTS DE FLAMMES. 136
FIGURE 6-1 : SCHEMA DU BRULEUR DE REFERENCE DE TYPE BUNSEN [111] ET PHOTO DE LA FLAMME LAMINAIRE DE METHANE AIR. 141
FIGURE 6-2 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL : FOCALISATION ET SYSTEME DE COLLECTION 142
FIGURE 6-3 : EXEMPLE DE SPECTRE INSTANTANE EXPERIMENTAL OBTENU DANS LES GAZ BRULES D'UNE FLAMME DE METHANE-AIR. LE SPECTRE EST ACQUIS AVEC LE RESEAU A (1200 TRAITS/MM) ET LA FENTE D'ENTREE EST REGLEE A 200 µM. 143

FIGURE 6-4 EXEMPLE DE SPECTRE INSTANTANE EXPERIMENTAL OBTENU DANS LES GAZ BRULES D'UNE FLAMME DE METHANE-AIR. LE SPECTRE EST ACQUIS AVEC LE RESEAU B (600TRAITS /MM) ET LA FENTE D'ENTREE EST REGLEE A 200 μM. 143
FIGURE 6-5 : EXEMPLES DE SPECTRES EXPERIMENTAUX, INSTANTANE (TRAIT NOIR) ET MOYEN (TRAIT ROUGE), OBTENUS DANS LES GAZ BRULES D'UNE FLAMME DE METHANE-AIR. LE SPECTRE INSTANTANE EST ACQUIS AVEC LE RESEAU A (1200 TRAITS/MM) ET LE SPECTRE MOYEN EST OBTENU EN MOYENNANT 400 SPECTRES. 144
FIGURE 6-6 : EXEMPLE DE COMPARAISON ENTRE UN SPECTRE MOYEN EXPERIMENTAL DE N_2 ET LE SPECTRE SYNTHETIQUE DE MEILLEUR AJUSTEMENT. LE SPECTRE EXPERIMENTAL EST ACQUIS DANS LES GAZ BRULES (Z=24 MM) D'UNE FLAMME DE BEC BUNSEN LAMINAIRE, CH_4-AIR DE RICHESSE 1..... 145
FIGURE 6-7 : CARTOGRAPHIES DE T POUR LA UNE FLAMME DE BEC BUNSEN LAMINAIRE, CH_4-AIR A DIFFERENTES RICHESSES. 146
FIGURE 6-8 : PROFIL RADIAL DE TEMPERATURE MOYENNE D'UNE FLAMME STŒCHIOMETRIQUE CH_4-AIR OBTENU A Z=24 MM DU BRULEUR..... 147
FIGURE 6-9 : EXEMPLES DE COMPARAISON ENTRE UN SPECTRE INSTANTANE EXPERIMENTAL DE N_2 (TRAIT NOIR) ACQUIS AVEC LE RESEAU A (1200 TRAITS/MM) DANS LES GAZ BRULES D'UNE FLAMME DE METHANE-AIR A DIFFERENTES RICHESSES ET UN SPECTRE DE MEILLEUR AJUSTEMENT (TRAIT ROUGE)..... 148
FIGURE 6-10 : EXEMPLES DE COMPARAISON ENTRE UN SPECTRE INSTANTANE EXPERIMENTAL DE N_2 (TRAIT NOIR) ACQUIS AVEC LE RESEAU B (600 TRAITS/MM) DANS LES GAZ BRULES D'UNE FLAMME DE METHANE-AIR A DIFFERENTES RICHESSES ET UN SPECTRE DE MEILLEUR AJUSTEMENT (TRAIT ROUGE)..... 148
FIGURE 6-11 : PDF DE T CALCULEE A PARTIR DE 400 SPECTRES INSTANTANES DE N_2 ACQUIS AVEC LE RESEAU A (1200 TRAITS/MM). L'AJUSTEMENT GAUSSIEN (TRAIT NOIR) PROVIENT DE LA MINIMISATION DE LA PDF EXPERIMENTALE DE T OBTENUE DANS LES GAZ BRULES D'UNE FLAMME DE METHANE-AIR A DIFFERENTES RICHESSES..... 150
FIGURE 6-12 : PDF DE T CALCULEE A PARTIR DE 400 SPECTRES INSTANTANES DE N_2 ACQUIS AVEC LE RESEAU B (600 TRAITS/MM). L'AJUSTEMENT GAUSSIEN (TRAIT NOIR) PROVIENT DE LA MINIMISATION DE LA PDF EXPERIMENTALE DE T OBTENUE DANS LES GAZ BRULES D'UNE FLAMME DE METHANE-AIR A DIFFERENTES RICHESSES..... 150
FIGURE 6-13 : PROFILS DE TEMPERATURES INSTANTANEES COMPARES AUX MESURES DE TEMPERATURES MOYENNES AUX POSITIONS Z=12 MM ET Z=24 MM POUR LES FLAMMES STŒCHIOMETRIQUE ET RICHE, ET AUX POSITIONS Z=10 MM ET Z=20 MM POUR LA FLAMME PAUVRE. LES MESURES MOYENNES SONT OBTENUES EN MOYENNANT 400 SPECTRES INSTANTANES. 152
FIGURE 6-14 : IMAGES INSTANTANEES DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER SUR LE RADICAL OH OBTENUES POUR LA FLAMME STŒCHIOMETRIQUE DE CH_4-AIR [111]..... 153
FIGURE 6-15 : PROFILS DE TEMPERATURES OBTENUES EN COMPARANT DES SPECTRES SIMULANT DES EFFETS DE NIVELLEMENT SPATIAL SUR LE FRONT D'UNE FLAMME LAMINAIRE DE METHANE-AIR STŒCHIOMETRIQUE POUR 3 TAILLES DE VOLUMES DE MESURE (150 μM (TRIANGLE CREUX), 300 μM (CERCLE CREUX) ET 800 μM (CARRE CREUX)) COMPARES AU PROFIL THEORIQUE (TRAIT PLEIN) AINSI QUE LES ECARTS A LA THEORIE (TRIANGLE PLEIN POUR LA TAILLE 150 μM, CERCLE PLEIN POUR CELLE DE 300 μM ET CARREE CELLE DE 800 μM)..... 155
FIGURE 6-16 : COMPARAISON DE SPECTRES SIMULES (CERCLE) EN TENANT COMPTE DES EFFETS DE NIVELLEMENT SPATIAL ET DE SPECTRES THEORIQUES (TRAIT) CALCULES AVEC UNE TEMPERATURE DE ROTATION T. LE SPECTRE SIMULANT LES EFFETS DE NIVELLEMENT EST CALCULE AU POINT D'INFLEXION DU FRONT DE FLAMME DE METHANE-AIR STŒCHIOMETRIQUE, EN TENANT COMPTE DE LA TAILLE DU VOLUME DE MESURE, DE LA DENSITE DE MOLECULES POUR CHAQUE TEMPERATURE ET DU GRADIENT DE TEMPERATURE. 156
FIGURE 6-17 : EXEMPLE DE COMPARAISON D'UN SPECTRE SIMULE EN TENANT COMPTE DES EFFETS DE NIVELLEMENT SPATIAL ET D'UN SPECTRE SYNTHETIQUE CALCULE AVEC UNE TEMPERATURE DE ROTATION T ET DE VIBRATION T_V. LE SPECTRE SIMULANT LES EFFETS DE NIVELLEMENT EST CALCULE AU POINT D'INFLEXION DU FRONT DE FLAMME DE METHANE-AIR STŒCHIOMETRIQUE, EN TENANT COMPTE DE LA TAILLE DU VOLUME DE MESURE (300 μM), DE LA DENSITE DE MOLECULES POUR CHAQUE TEMPERATURE ET DU GRADIENT DE TEMPERATURE..... 157
FIGURE 6-18 : PROFILS DE T_{1T}, T_V, T_{2T} OBTENUS EN COMPARANT DES SPECTRES SIMULANT DES EFFETS DE NIVELLEMENT SPATIAL SUR LE FRONT D'UNE FLAMME LAMINAIRE DE METHANE-AIR STŒCHIOMETRIQUE POUR LA TAILLE 300 μM DE VOLUME DE MESURE COMPARES AU PROFIL THEORIQUE. 158
FIGURE 6-19 : PROFILS DE T_{1T}, T_V, T_{2T} OBTENUS EN COMPARANT DES SPECTRES SIMULANT DES EFFETS DE NIVELLEMENT SPATIAL SUR LE FRONT D'UNE FLAMME LAMINAIRE DE METHANE-AIR STŒCHIOMETRIQUE POUR LA TAILLE 800 μM DE VOLUME DE MESURE COMPARES AU PROFIL THEORIQUE. 158

FIGURE 6-20 : PROFILS DES ECARTS ENTRE T_v ET T (CERCLE PLEIN) ,ENTRE T_v ET T_{1T} (CARRE PLEIN) ET ENTRE T_{1T} ET T (TRAIT ROUGE) OBTENUS EN COMPARANT DES SPECTRES SIMULANT DES EFFETS DE NIVELLEMENT SPATIAL SUR LE FRONT D'UNE FLAMME LAMINAIRE DE METHANE-AIR STŒCHIOMETRIQUE POUR LA TAILLE 300 µM DE VOLUME DE MESURE. 159
FIGURE 6-21 : PROFILS DES ECARTS ENTRE T_v ET T (CERCLE PLEIN) ,ENTRE T_v ET T_{1T} (CARRE PLEIN) ET ENTRE T_{1T} ET T (TRAIT ROUGE) OBTENUS EN COMPARANT DES SPECTRES SIMULANT DES EFFETS DE NIVELLEMENT SPATIAL SUR LE FRONT D'UNE FLAMME LAMINAIRE DE METHANE-AIR STŒCHIOMETRIQUE POUR LA TAILLE 800 µM DE VOLUME DE MESURE 159
FIGURE 6-22 : PROFILS DE T_{1T} (CERCLE), T_{2T} (CARRE) ET T_v (TRIANGLE) RESULTANT DE LA COMPARAISON ENTRE SPECTRES MOYENS EXPERIMENTAUX ACQUIS A Z=24 MM D'UNE FLAMME STŒCHIOMETRIQUE CH_4-AIR AVEC DES SPECTRES SYNTHETIQUES CALCULES AVEC UNE SEULE TEMPERATURE T_{1T} ET AVEC DEUX TEMPERATURES T_v ET T_{2T}. 160
FIGURE 6-23 : PROFILS D'ECARTS $T_{1T} - T_{2T}$ (CERCLE), $T_v - T_{1T}$ (CARRE) ET T_v-T_{2T} (TRIANGLE) RESULTANT DE LA COMPARAISON ENTRE SPECTRES MOYENS EXPERIMENTAUX ACQUIS A Z=24 MM D'UNE FLAMME STŒCHIOMETRIQUE CH_4-AIR AVEC DES SPECTRES SYNTHETIQUES CALCULES AVEC UNE SEULE TEMPERATURE T_{1T} ET AVEC DEUX TEMPERATURES T_v ET T_{2T}..... 160
FIGURE 6-24 : PDFS DE TEMPERATURES INSTANTANEES A Z=24 MM D'UNE FLAMME STŒCHIOMETRIQUE CH_4-AIR SUR DIFFERENTES ZONES RADIALES : R=0, R=6, R=15 ET R=21 MM. 161

Liste des Tableaux

TABLEAU 1-1 : CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES DES MOLECULES EXPRIMEES EN $(cm-1)$ [28]. 13
TABLEAU 1-2 FACTEURS DE CORRECTIONS D'HERMAN WALLIS POUR LES BRANCHES S ET O [46]. 21
TABLEAU 1-3 FACTEURS DE CORRECTIONS D'HERMAN WALLIS POUR LES BRANCHES $Q, Avv+1a, \gamma$ ET $Cvv+1a, \gamma$ SONT EGALES A ZERO.[46]. 21
TABLEAU 1-4 LES VALEURS DE a' ET γ' USUELLEMENT UTILISEES POUR LA DIFFUSION RAMAN SPONTANEE. LES VALEURS EN GRAS SONT LES PLUS USUELLES. 22
TABLEAU 1-5 : PARAMETRES DES TERMES DE LA MATRICE DE POLARISABILITE PUREMENT VIBRATIONNELLE [28, 46]. 24
TABLEAU 2-1 : GAIN EN PRECISION APPORTE PAR LA PROCEDURE D'EXTRACTION IN-SITU DE LA FONCTION D'APPAREIL. 40
TABLEAU 4-1 : REPARTITION DE L'ENERGIE SUR LES DIFFERENTS MODES DE STOCKAGES DE N_2 ET O_2. 118
TABLEAU 6-1 : TEMPERATURES ET INCERTITUDES DES MESURES INSTANTANEES DANS LES GAZ BRULES DES FLAMMES DE METHANE-OBTENUES AIR POUR LES 2 DISPOSITIFS EN FONCTION DE LA RICHESSE. 151

Résumé

Du fait de sa faible efficacité, la diffusion Raman spontanée reste une méthode encore peu utilisée pour l'analyse des écoulements réactifs, en particulier s'ils sont instationnaires comme la combustion turbulente ou les décharges impulsionnelles. Pour de telles situations, une chaîne de mesure a été développée, associée à des procédures d'analyse spécifiques. Cette chaîne de mesure a été évaluée dans deux situations : une flamme de prémélange et une décharge nanoseconde envisagée comme nouveau procédé d'allumage. Les mesures réalisées démontrent la richesse et la nouveauté des résultats que peut apporter la diffusion Raman spontanée pour l'analyse d'écoulements réactifs complexes. La décharge est générée en configuration pointe-plan dans l'air et dans un mélange pauvre de propane-air grâce à l'application à la pointe d'une haute de tension positive de 25 KV d'amplitude et 25 ns de largeur à mi-hauteur à la fréquence de 10 Hz. La modélisation des spectres expérimentaux de diffusion Raman spontanée par les spectres synthétiques minimisés, en prenant en compte le hors-équilibre vibrationnel et les couplages rotation-vibration, a permis d'obtenir les températures de vibration et rotation de N_2 et O_2 durant la post-décharge d'air et propane-air. L'étude du dépôt d'énergie effectuée à partir des mesures de températures et de densités d'espèces majoritaires a permis de caractériser les différents processus de transferts d'énergie qui se produisent lors de l'allumage par décharge nanoseconde. La faisabilité des mesures de températures instantanées pour la combustion turbulente par diffusion Raman spontanée a ensuite été explorée sur des flammes laminaires de méthane-air obtenues sur un brûleur de type bec Bunsen. Dans les gaz brûlés de la flamme la température instantanée est obtenue avec une très bonne précision. Dans les deux situations étudiées, la qualité de la mesure de température est obtenue grâce notamment à une procédure de détermination in-situ de la fonction d'appareil et évaluée par une méthode de détermination des incertitudes. Les résultats permettent d'envisager des mesures simultanées de températures instantanées et de densités d'espèces majoritaires avec le même dispositif expérimental ouvrant ainsi des perspectives intéressantes pour l'analyse d'autres écoulements réactifs.

Mots Clés : Diffusion Raman Spontanée, Diagnostics Laser, Décharge Nanoseconde, Allumage, Combustion Turbulente

Abstract

Because of its low efficiency, spontaneous Raman scattering is still a rarely used method for analysis of reacting flows, especially if they are unsteady as turbulent combustion or pulse discharges. For this purpose, an experimental setup was developed, associated with specific analytical procedures. This setup was evaluated in two cases: a premixed flame and nanosecond discharge as a new ignition method. Measurements demonstrate the originality and the novelty of the results that can bring the spontaneous Raman scattering to the analysis of complex reacting flows. The discharge is generated in a point-plan gap of air and lean propane-air mixture by an application of a positive high voltage pulse of 25 KV and 25 ns to the point electrode at the repetition rate of 10 Hz. Comparisons between experimental Raman spectra with synthetic spectra calculated taking into account the vibrational non-equilibrium and rotation-vibration couplings, yielded vibrational and rotational temperatures of N_2 and O_2 in the afterglow of air and propane-air mixtures. The study of energy deposition made from measurements of temperatures and densities of major species was used to characterize the different processes of energy transfers occurred during ignition by nanosecond discharge. The feasibility of single-shot temperature measurements by spontaneous Raman scattering for turbulent combustion was then explored on laminar flames of methane-air obtained with a Bunsen burner. In the flame burnt gases, single-shot temperature measurements are obtained with very good accuracy. In both cases studied, the quality of temperature measurement is obtained thanks to an in-situ determination of the instrumental function and uncertainties are evaluated. The results make possible to consider simultaneous single-shot temperature and density of major species measurements with the same experimental set-up opening interesting perspectives for the analysis of other reacting flows.

Key words: Spontaneous Raman Scattering, Laser Diagnostics, Nanosecond Discharge, Ignition, Turbulent Combustion