



HAL
open science

Détection de vapeurs d'atomes métalliques par fluorescence induite par laser (LIF) : application à la propulsion solide

Gautier Vilmart

► **To cite this version:**

Gautier Vilmart. Détection de vapeurs d'atomes métalliques par fluorescence induite par laser (LIF) : application à la propulsion solide. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS523 . tel-01698585

HAL Id: tel-01698585

<https://theses.hal.science/tel-01698585>

Submitted on 1 Feb 2018

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.

Détection de vapeurs d'atomes métalliques par Fluorescence Induite par Laser (LIF) : Application à la propulsion solide

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'université Paris-Sud

École doctorale n°572 Ondes et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat: Lasers, molécules, rayonnement atmosphérique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 7 décembre 2017, par

M. Gautier Vilmart

Composition du Jury :

Mme Anne Lafosse Professeur, Université Paris Sud, (ISMO)	Présidente
Mme Katharina Kohse-Höinghaus Professeur, Université de Bielefeld (PCI)	Rapporteur
M. Xavier Mercier Professeur, Université de Lille (PC2A)	Rapporteur
M. Thomas Dreier Professeur, Université de Duisburg-Essen (IVG)	Examineur
Mme Brigitte Attal-Tretout Directrice de recherche, ONERA (DPhIEE)	Directrice de thèse
Mme Nelly Dorval Chercheur, ONERA (DPhIEE)	Co-Directrice de thèse
Mme Nathalie Cesco CNES Direction des lancements	Invitée

Remerciements

Une thèse ne peut se faire sans le concours et le soutien d'un certain nombre d'individus. Qu'ils en soient tous remerciés !

Rendons d'abord à César ce qui lui appartient. Je ne peux qu'exprimer ma gratitude envers Nelly Dorval et Brigitte Attal-Tretout, respectivement mon encadrante et ma directrice de thèse. L'excellence de leur accompagnement n'est pas étrangère à la bonne tenue de ces travaux. Ce fut un plaisir et un privilège de travailler en si bonne compagnie.

Un grand merci aux membres du jury, pour avoir pris le temps de lire et corriger ce manuscrit : Nathalie Cesco, Thomas Dreier, Anne Lafosse, Katharina Kohse-Höinghaus et Xavier Mercier.

Je veux remercier toutes les personnes impliquées de loin comme de près dans mon travail. Les conseils avisés d'Alexandre Bresson nous ont sorti plus d'une fois d'un mauvais pas, sans compter son expertise en Labview. Les discussions avec Michael Scherman ont également souvent été fructueuses. Nous avons toujours pu compter sur l'aide des techniciens de l'équipe DPHY Cédric Blanchard, Jean-Pierre Faleni et Thomas Schimd, que ce soit pour les triviaux déménagements de matériels aux complexes conceptions en CAO. Dans le département DPHY, je remercie également tous ceux à qui j'ai pu emprunter du matériel, parfois pour de (très) longues périodes de temps. Merci donc à l'équipe des atomes froids, Yannick Bidel et Nassim Zahzam, pour une certaine jauge de pression, et pour leur réserve inépuisable de générateurs de courant. Merci également à Julien Jarrige, Clément Zaepffel et Nicolas Fdida pour leurs prêts d'appareils divers. Une pensée également pour Mikael Orain parti à Toulouse et pour Christophe Brossard nouvellement arrivé dans l'équipe et qui aura la (lourde) tâche de continuer les traitements d'images.

Ces travaux de recherche auraient été bien différents sans les collaborations effectuées avec les autres départements de l'ONERA. Du département DMAS, soit donc grandement remerciés Pierre Beauchêne, qui a mis à notre disposition plusieurs pyromètres, nous a conseillé quant à leur utilisation, et nous a permis d'utiliser l'enceinte BALI. Merci également à Vincent Guérineau pour son aide pour l'utilisation du laser à CO₂ et à Jean-Claude Daux. L'application en flamme a été rendu possible grâce à la collaboration avec le département DMPE et grâce au soutien financier du CNES. Merci donc au chef d'unité Yves Fabignon pour cette collaboration. Merci grandement à Robin Devillers avec qui les expériences ont été effectuées, et qui a eu la patience de m'expliquer (et de me réexpliquer) les bases de la combustion de l'aluminium.

La bonne ambiance au sein du département tient aux personnes qui le compose. Merci donc à Malo Cadoret, Jean-Baptiste Dherbecourt, Antoine Godart, Jean-Michel Melkonian, Ajmal Mohamed et Myriam Raybaut, ainsi qu'aux responsables du départements Michel Lefebvre, Olivier le Traon et Jean-François Roussel. Un grand merci aux secrétaires Florence Baumgartner, Sylvie Nicolle, Hélène Meler (bonne retraite !) pour leur aide pour les aspects administratifs.

L'équipe n'est pas complète sans citer tous les doctorants, stagiaires et apprentis. Une pensée donc pour mes compagnons de bureaux qui ont eu à subir mes lunatismes informatiques et mon amour de musiques bizarres Alexis Bonnin, Cédric Diboune, Alexis Levesque, Robert George, Isadora Perrin et Fabien Theron. Fine équipe à laquelle j'ajoute Malik Nafa et Erwan Cadiou, compères de fortunes, les compagnons de tablee Alexandre Aubin, Benjamin Beringue, Lorenzo Byrde, Céline Chappuis, Hermine Danvy, Anastasia Fierling et Gabriel Poullin, ainsi que Guillaume Aoust, Julie Armougom, Delphine Descloux, Alessio Giocomello, Sébastien Manglano, Dominique Mammez, Alice Odier, Thomas Saint-Paul, Rafael Sousa Martins et Guillaume Walter.

Mes derniers remerciements vont à Bruna pour son soutien constant et indéfectible et à ma famille pour m'avoir toujours poussé à faire ce que je voulais, et pour toute cette liberté.

Table des matières

Remerciements	i
Liste des Figures	vii
Liste des Tableaux	xvii
Introduction.....	1
Chapitre 1 Description théorique du processus de Fluorescence Induite par Laser	5
1.1 Quantification du signal de LIF atomique	5
1.2 Équations cinétiques de LIF.....	7
1.2.1 Définition des taux de transferts collisionnels	9
1.2.2 Calcul des taux d'absorption et d'émission stimulée	11
1.2.3 Profils de raies	12
1.2.4 Saturation des raies, paramètre de saturation	15
1.3 Application du modèle	16
1.3.1 Atome d'aluminium	16
1.3.1.1 Choix des transitions.....	16
1.3.1.2 Équations cinétiques.....	22
1.3.1.3 Résolution partielle des densités de population en fonction du temps après l'excitation	24
1.3.1.4 Détermination des densités de population en régime continu....	26
1.3.1.5 Détermination expérimentale des paramètres collisionnels	28
1.3.1.6 Rendement de fluorescence quantique	30
1.3.2 Atome de fer	31
1.3.2.1 Choix des transitions.....	31

1.3.2.2	Calcul des taux de transferts collisionnels.....	34
1.3.2.3	Adaptation du modèle théorique	40
1.3.2.4	Calcul de spectre d'émission	41
Chapitre 2	Montages expérimentaux.....	42
2.1	Génération de vapeurs d'aluminium : bibliographie	43
2.2	Description des enceintes utilisées.....	52
2.2.1	Enceinte cube	52
2.2.2	Enceinte BALI	59
2.3	Systèmes laser.....	62
2.3.1	Expérience cube : Système laser de haute cadence.....	62
2.3.2	Expérience BALI : Système laser à 10 Hz	68
2.4	Montages LIF.....	69
2.4.1	Expérience cube.....	69
2.4.1.1	LIF en ponctuel.....	69
2.4.1.2	LIF en imagerie	73
2.4.2	Expérience BALI	76
2.4.2.1	En émission	76
2.4.2.2	LIF en ponctuel.....	79
Chapitre 3	Spectroscopie LIF de l'aluminium.....	82
3.1	Fluorescence dispersée.....	82
3.2	Détermination des coefficients de transfert collisionnels.....	85
3.2.1	Traitement et fit des profils temporels	86
3.2.2	Méthode 1, détermination de k_e^{tot} , k_d^{tot} et k_{de}	96
3.2.3	Méthode 2, détermination de k_{ed} , k_{ec} , k_{dc} , k_c^{tot} , k_d^{tot} et k_e^{tot}	100
3.3	Dépendance du signal de fluorescence	107
3.3.1	Correction des mesures cube et BALI.....	107
3.3.2	Effet de l'énergie laser dans l'expérience cube.....	110
3.3.2.1	Dans N_2 à 53 mbar.....	110
3.3.2.2	Dans He et Ar à 53 mbar	115
3.3.2.3	En fonction de la pression des gaz tampons	117

3.3.3	Influence de l'énergie laser dans BALI.....	119
3.3.3.1	À pression et température constante.....	119
3.3.3.2	En fonction de la pression du gaz tampon	123
3.4	Profils de raies.....	124
3.4.1	Élargissement par la puissance et la saturation dans l'expérience cube ..	125
3.4.2	Élargissement collisionnel dans l'expérience cube	128
3.4.3	Élargissement Doppler et collisionnel dans BALI.....	131
3.5	Comparaison des spectres expérimentaux et calculés.....	134
3.5.1	Ajustement des paramètres du calcul.....	134
3.5.2	Influence de l'intensité laser sur la simulation.....	139
3.5.3	Influence de la pression sur la simulation	142
3.5.4	Extrapolation à haute température et haute pression	146
Chapitre 4	Imagerie LIF de l'aluminium.....	149
4.1	Préparation de l'imagerie LIF	149
4.2	Banc Chamade.....	152
4.3	Discrimination des signaux de LIF, d'émission et de diffusion laser.....	156
4.4	Traitement préliminaire des images	160
4.4.1	Correction de la nappe laser.....	161
4.4.2	Définition de la région d'intérêt (ROI)	161
4.4.3	Régression de la surface	162
4.5	Résultats.....	164
4.5.1	Effet de la pression	164
4.5.2	Traitement des particules, perspectives	171
4.5.2.1	Champ large : Suivi de particules.....	171
4.5.2.2	Champ restreint : Zoom sur une particule.....	175
4.6	Conclusion.....	178
Chapitre 5	Étude de l'atome de fer : émission, fluorescence et application aux flammes de propergol solide	179
5.1	Résultats en flamme de propergol.....	179
5.1.1	Analyse en émission	179
5.1.2	Imagerie LIF.....	181

5.2	Analyses et simulation des spectres LIF de Fe	182
5.3	Conclusion	191
	Conclusion	193
	Annexe A	197
	Annexe B : Structure de la simulation	199
	Références	201

Liste des Figures

Figure 1.1 Bilan des gains et des pertes pour un état k peuplé par excitation laser	8
Figure 1.2 Spectre synthétique de l'aluminium.....	17
Figure 1.3 Schéma de niveaux d'énergie de l'aluminium mis en jeu lors de l'excitation à 257 nm (haut) et 308 - 309 nm (bas) (pas à l'échelle par souci de visibilité).....	21
Figure 1.4 Schéma de niveaux d'énergie détaillé de l'aluminium mis en jeu dans le schéma d'excitation/détection retenu.	22
Figure 1.5 Spectre synthétique du fer entre 215 nm et 400 nm. Les transitions partant des niveaux a^5D et a^5F sont représentées (418 transitions).	32
Figure 1.6 Schéma de niveaux d'énergie de Fe mis en jeu dans le schéma d'excitation/détection retenu.	33
Figure 1.7 Schémas d'énergie inférieure à $42\,500\text{ cm}^{-1}$ a) des 146 niveaux du fer ; b) des 17 niveaux de l'aluminium (b))	41
Figure 2.1 Densité d'atomes d'aluminium en fonction de la température selon la loi de Clausius-Clapeyron [104]	44
Figure 2.2 Réflectances de l'aluminium, l'or et l'argent en fonction de la longueur d'onde [109].....	46
Figure 2.3 Ordre d'apparition des mécanismes d'interaction laser-matériau en fonction de la fluence laser	47
Figure 2.4 Récapitulatif bibliographique des températures d'inflammation des particules d'aluminium en fonction de leurs tailles [133].....	49
Figure 2.5 a) Dessin CAO de l'enceinte; b) Photo de l'enceinte	53
Figure 2.6 a) Générateur de puissance Re-Vap 1200 (MeiVac); b) Système d'évaporation thermique Re-Vap 900W (MeiVac).....	54
Figure 2.7 Sources d'évaporation : a) Creuset en alumine placé dans un filament de tungstène 3 en forme de panier (Meivac); b) Nacelle de tungstène recouverte d'alumine (Meivac)	55
Figure 2.8 Courbes de courant-tension pour les deux sources d'évaporation utilisées dans nos études.....	55
Figure 2.9 Transmission des hublots montés sur l'enceinte cube.....	56

Figure 2.10 Positionnement du thermocouple par rapport à la nacelle. Le thermocouple est entouré en rouge.	57
Figure 2.11 Température du creuset mesurée sous vide par le thermocouple en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur de puissance sous vide. La courbe est corrigée d'un offset de 173 K.	58
Figure 2.12 a) Schéma et b) Photo de l'enceinte BALI.....	60
Figure 2.13 Porte-échantillon de l'enceinte BALI, avec un échantillon de Al_2O_3 entamé.....	61
Figure 2.14 Profil spatial du laser EdgeWave à 10 kHz mesuré en champ proche. Donnée fournie par EdgeWave.....	63
Figure 2.15 Courbes des puissances moyennes en sortie du laser EdgeWave en fonction du courant d'alimentation des diodes laser à 4, 7 et 10 kHz.	64
Figure 2.16 Schéma optique du laser Sirah Credo. N.B.: le télescope en entrée de l'étage de doublage en fréquence n'est pas représenté. Cf. texte.	65
Figure 2.17 Courbe de puissance moyenne en fonction de la longueur d'onde laser pour le mélange RhB + Rh101 dilués dans l'éthanol et pompé à 60 A ($E_{pompe} = 97$ W) et 10 kHz.....	66
Figure 2.18 Mesures temporelles de l'impulsion laser UV pour un courant des diodes laser de 60 A.....	67
Figure 2.19 Fluctuations de l'énergie de l'impulsion laser UV à 309 nm pour un courant des diodes laser de 51 A et 10 kHz.....	68
Figure 2.20 Montage LIF en ponctuel dans le cube évaporateur.....	69
Figure 2.21 a) Distribution spectrale du monochromateur avec une fente de 1 mm en sortie et la fluorescence des raies 1, 2 et 3 ; b) Distribution spectrale du monochromateur avec des fentes de 0,1 mm en entrée et en sortie et la fluorescence des raies 1, 2 et 3 ; c) Distribution spectrale du monochromateur avec une fente de 1 mm en sortie et la fluorescence des raies 4 et 5 ; d) Distribution spectrale du monochromateur avec des fentes de 0,25 mm en entrée et en sortie et la fluorescence des raies 4 et 5	71
Figure 2.22 Réponse spectrale normalisée de la voie de détection de l'expérience cube.....	73
Figure 2.23 Montage LIF en imagerie dans le cube évaporateur.....	74
Figure 2.24 Courbes de sensibilités spectrales a) de l'intensificateur IRO ; b) de la caméra HSS6.	75
Figure 2.25 Courbe de gain de l'intensificateur IRO.....	75

Figure 2.26 Montage en émission (expérience BALI)	77
Figure 2.27 Comparaison de spectres d'émission obtenus dans le panache d'évaporation d'un échantillon de Al_2O_3 dans 1 bar de Ar pour plusieurs températures de surface. Réseau 600 traits, temps d'exposition= 50 μs , moyenne sur 1000 spectres.....	78
Figure 2.28 Spectre d'émission obtenu dans le panache d'évaporation d'un échantillon de AlN dans 1 bar de Ar. Tension laser CO ₂ = 0,440 V (1930 K), fente de 100 μm , réseau 1200 traits, temps d'exposition= 200 μs , moyenne sur 1000 spectres.....	79
Figure 2.29 Montage de LIF (expérience BALI)	80
Figure 2.30 Réponse spectrale normalisée de la voie de détection de l'expérience BALI	81
Figure 3.1 Spectre de fluorescence dispersée après excitation de la raie 3 (308,3048 nm) à 5 mbar de N ₂ , pour $E_{las} = 14$ nJ et T=1200 K. Le spectre est corrigé de la réponse spectrale de la partie détection.....	83
Figure 3.2 Spectre de fluorescence dispersée après excitation de la raie 2 (309,3608 nm) à 20 mbar de N ₂ , pour $E_{las} = 14$ nJ et T=1200 K. Le spectre est corrigé de la réponse spectrale de la partie détection.....	83
Figure 3.3 Spectre de fluorescence dispersée après excitation de la raie 2 à 133 mbar de Ar, pour $E_{las} = 1,5$ μJ et T=1200 K, après vaporisation laser d'une cible de AlN. Le spectre est corrigé de la réponse spectrale de la partie détection.	85
Figure 3.4 Profils temporels du signal LIF pour une excitation de la raie 2 (309,3608 nm) sur l'état e ($^2D_{5/2}$) et une détection à 309 nm sur les raies 1 et 2. T=1200 K	87
Figure 3.5 Simulation d'une double exponentielle décroissante	88
Figure 3.6 Simulation d'une double exponentielle décroissante avec et sans bruit (bruit de 10^{-3}).....	89
Figure 3.7 Relaxation de la fluorescence à 309 nm après excitation de la raie 2 tracée en échelle semi-logarithmique. Les courbes en pointillés sont des fits par une simple exponentielle.....	90
Figure 3.8 Simulation d'une double exponentielle décroissante. Les valeurs utilisées pour le calcul sont :.....	92
Figure 3.9 Profils temporels expérimentaux (trait plein) et calculés (pointillés) par une fonction EMG, pour trois pressions de N ₂ , pour une excitation de l'état e ($^2D_{5/2}$) via la raie 2, et détection à 309 nm des raies 1 et 2. T=1200 K	94

- Figure 3.10 Fit de la décroissance de la Figure 3.9 à 10 mbar (courbe noire) avec une valeur de constante de temps ω ajustée à 5 % près. 95
- Figure 3.11 Profils temporels expérimentaux (trait plein) et calculés (pointillés) par une fonction EMG, pour trois pressions de N_2 , pour une excitation de l'état d ($^2D_{3/2}$) via la raie 3, et détection à 308 nm sur la raie 3. T=1200 K..... 96
- Figure 3.12 Variation des constantes de temps ω extraites des profils temporels de fluorescence recueillies pour les deux configurations 1 et 2. Les barres d'erreur correspondent à 5 % d'incertitude. T=1200 K..... 97
- Figure 3.13 Comparaison entre les profils temporels expérimentaux (trains pleins) et simulés (traits pointillés) pour une excitation de l'état e via la raie 2 et détection de la fluorescence à 309 nm via les raies 1 et 2 et à 308 nm via la raie 3 99
- Figure 3.14 Variation des constantes de temps ω extraites des profils temporels de fluorescence après excitation de l'état e ($^2D_{5/2}$) via la raie 2 (309.3608 nm) et détection à 309 nm via les raies 1, 2 et 3. L'énergie laser est de 15 nJ. Chaque point est une moyenne sur 32 tirs laser. T=1200 K 100
- Figure 3.15 Profils temporels expérimentaux (trait plein) et calculé (pointillés) par une fonction EMG, pour trois pressions de N_2 , pour une excitation de l'état e ($^2D_{5/2}$) via la raie 2, et détection à 308 nm sur la raie 3. T=1200 K..... 101
- Figure 3.16 Profils temporels expérimentaux (trait plein) et calculé (pointillés) par une fonction EMG, pour trois pressions de N_2 , pour une excitation de l'état d ($^2D_{3/2}$) via la raie 3, et détection à 309 nm sur les raies 1 et 2. T=1200 K . 102
- Figure 3.17 Rapport des signaux LIF expérimentaux indirect/direct (points) et calculs (traits pleins) en fonction de la pression de N_2 Les mesures sont corrigées de la réponse spectrale de la voie de détection. T=1200 K..... 103
- Figure 3.18 Influence de la valeur des coefficients sur l'erreur du fit. En bas, l'échelle des ordonnées est dilatée 106
- Figure 3.19 Exemple de profils spectraux enregistrés dans N_2 à 53 mbar et T=1200 K avec une intensité laser de 70 -100 $W.cm^{-2}$: a) Raie 3 ; b) Raies 1 et 2. La fluorescence est détectée à résonance. L'intensité laser (en rouge) est également enregistrée..... 108
- Figure 3.20 Spectre d'excitation réalisé dans N_2 à 53 mbar et T=1200 K.. 109
- Figure 3.21 Procédure de décorrélation (traits pointillés bleus pour la raie 1 et rouges pour la raie 2) appliquée à deux spectres expérimentaux enregistrés avec une intensité laser de 15 μJ (gauche), et de 7 nJ (droite). 110
- Figure 3.22 Spectre de fluorescence d'excitation des raies 1 et 2 à 53 mbar dans N_2 et T=1200 K pour 10 énergies laser E_{las} . a) Spectres réalisés pour E_{las} variant de

15 μJ à 0,4 nJ ; b) pour E_{laser} supérieures à 1 μJ ; c) pour E_{laser} variant de 100 nJ à 1 μJ ; d) pour E_{laser} inférieure à 100 nJ. 111

Figure 3.23 Spectre de fluorescence d'excitation de la raie 3 à 53 mbar dans N_2 et $T=1200$ K pour 11 énergies laser E_{laser} : a) Spectres réalisés pour E_{laser} variant de 17,5 μJ à 0,2 nJ ; b) pour E_{laser} supérieures à 1 μJ ; c) pour E_{laser} variant de 90 nJ à 1 μJ ; d) pour E_{laser} inférieure à 90 nJ. 112

Figure 3.24 Courbes de saturation en échelle log-log pour les 3 raies d'excitation dans 53 mbar de N_2 et $T=1200$ K. Une droite de pente 1 est tracée (trait noir) pour comparaison..... 113

Figure 3.25 Courbe de saturation en échelle log-log des raies 1,2 et 3 dans He à 53 mbar et $T=1200$ K..... 115

Figure 3.26 Courbes de saturation en échelle log-log des raies 1, 2 et 3 à 53 mbar de Ar et $T=1200$ K..... 116

Figure 3.27 Courbes de saturation en échelle log-log des raies 1, 2 et 3 enregistrées pour $T=1200$ K et a) 13 mbar de N_2 ; b) 133 mbar de N_2 ; c) 13 mbar de Ar ; d) 133 de Ar 118

Figure 3.28 Spectres d'excitation normalisés des raies 1 et 2 à 533 mbar de Ar et $T=2500$ K, pour 4 énergies laser 119

Figure 3.29 Rapports des amplitudes raies 2/raie 1 en fonction de l'intensité laser obtenus à 533 mbar d'Ar et 2500 K (points rouge). Les rapports obtenus à 13 mbar et 1200 K dans l'expérience cube sont présentés (points noirs). 120

Figure 3.30 Spectres d'excitation normalisés des raies 1 et 2 à 533 mbar de N_2 et 2500 K pour 4 énergies laser 121

Figure 3.31 Rapports des amplitudes raies 2/raie 1 en fonction de l'intensité laser obtenus à 533 mbar de N_2 et 2500 K (points rouge). Les rapports obtenus à 13 mbar et 1200 K dans l'expérience cube sont présentés (points noirs). 122

Figure 3.32 Variation du signal de fluorescence avec la pression de N_2 (bande passante de 4 nm) à 309 nm pour une excitation laser à 309,3608 nm (raie 2) et $T=2500$ K. L'intensité laser utilisée est de 1,35 kW.cm^{-2} , la raie 2 est donc en régime légèrement saturé en dessous de 533 mbar (Figure 3.31). 123

Figure 3.33 Spectres d'excitation normalisés des raies 1 et 2 à 53 mbar dans N_2 et $T=1200$ K pour 4 énergies laser. 125

Figure 3.34 Influence de l'intensité laser sur la largeur (FWHM) des raies 1, 2 et 3 pour $T=1200$ K et à : a) 53 mbar de N_2 ; b) 133 mbar de N_2 ; c) 53 mbar de Ar ; d) 133 mbar de Ar ; e) 53 mbar de He ; f) 133 mbar de He 126

Figure 3.35 Calcul de la largeur de la raie 2 (largeur FWHM) élargie par puissance laser pour une intensité laser de 10^4 W.cm^{-2} en fonction du temps. Le profil temporel du laser expérimental est reporté en pointillés rouge. 128

Figure 3.36 a) Spectres d'excitation normalisés enregistrés pour $T=1200 \text{ K}$ et 13, 53 et 133 mbar de N_2 ; Largeurs des raies 1, 2 et 3 en fonction de la pression de : b) N_2 ; c) Ar ; d) He. Les largeurs des raies 1, 2, et 3 sont mesurées pour une intensité laser entre 60 et 90 W.cm^{-2} 129

Figure 3.37 Calcul de l'élargissement par saturation selon le modèle de Levine [54] pour une raie atomique Gaussienne et Lorentzienne 130

Figure 3.38 Largeur des raies 1 et 2 en fonction de la pression de N_2 enregistrées avec une intensité laser de $1,35 \text{ kW.cm}^{-2}$ et pour $T=2500 \text{ K}$ 132

Figure 3.39 Largeur collisionnelle Lorentzienne des raies 1 et 2 en fonction de la pression de N_2 à $I_{\text{exp}}=1,35 \text{ kW.cm}^{-2}$ et pour $T=2500 \text{ K}$ 132

Figure 3.40 a) Position spectrale des points théoriques, à 309,3068 nm, 309,3636 nm et 309,3737 nm sur un spectre expérimental enregistré avec une intensité $I_{\text{exp}} 70 \text{ W.cm}^{-2}$ b) Simulation du taux d'absorption en fonction du temps des raies 1 ou 2 pour les trois longueurs d'onde d'excitation choisies ; $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $P = 53 \text{ mbar} (\text{N}_2)$, $T=1200 \text{ K}$ 136

Figure 3.41 Variation de la densité de population des états en fonction du temps ; $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $P = 53 \text{ mbar} (\text{N}_2)$, $T=1200 \text{ K}$. Le laser est centré sur a) 309,3606 nm, b) 309,3737 nm, c) 309,3636 nm 137

Figure 3.42 Comparaison entre le spectre expérimental à 53 mbar de N_2 ($T = 1200 \text{ K}$) et enregistré avec $I_{\text{exp}} = 65 \text{ W.cm}^{-2}$ avec deux spectres simulés avec $I_{\text{theo}} = 65$ et 330 W.cm^{-2} 138

Figure 3.43 Comparaison entre les profils temporels de signal mesurés (traits pleins) et simulés (pointillés), à 53 mbar de N_2 et $T = 1200 \text{ K}$, pour un laser centré sur la raie 2, avec $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ 139

Figure 3.44 a) Position spectrale des points étudiés théoriquement, à 309,3068 nm, 309,3636 nm et 309,3737 nm sur un spectre expérimental enregistré avec $I_{\text{exp}}= 150 \text{ kW.cm}^{-2}$; b) Simulation du taux d'absorption en fonction du temps des raies 1 ou 2 pour les trois longueurs d'onde d'excitation choisies; 140

Figure 3.45 Variation de la densité de population des états en fonction du temps ; $I_{\text{theo}} = 15 \text{ kW.cm}^{-2}$, $P = 53 \text{ mbar} (\text{N}_2)$, $T=1200 \text{ K}$. Le laser est centré sur a) 309,3606 nm, b) 309,3737 nm, c) 309,3636 nm 141

Figure 3.46 Ajustement de spectres calculés sur les spectres expérimentaux obtenus avec $I_{\text{exp}} = 70 \text{ W.cm}^{-2}$, 30 kW.cm^{-2} et 150 kW.cm^{-2} à 53 mbar de N_2 et $T = 1200 \text{ K}$ 142

Figure 3.47 Comparaison des spectres expérimentaux et simulés enregistrés à 13, 53 et 133 mbar de N₂ pour $I_{\text{exp}} = 70 \text{ W.cm}^{-2}$, $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ avec $T = 1200 \text{ K}$ 143

Figure 3.48 Spectre expérimental et simulé dans 1030 mbar (haut) et 533 mbar (bas) de N₂ à 2500 K avec $I_{\text{exp}} = 1,27 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $I_{\text{theo}} = 1,3 \text{ kW.cm}^{-2}$ respectivement. 144

Figure 3.49 Calcul de la décroissance de l'amplitude du signal LIF avec la pression de N₂ à 2500 K. Les points expérimentaux de la Figure 3.32 sont reportés pour comparaison 145

Figure 3.50 Rapports de densités de population et des amplitudes de fluorescence à 15 bar et 3000 K 147

Figure 3.51 Rendement quantique de fluorescence de la raie 2 à $T = 2500 \text{ K}$ dans N₂..... 148

Figure 4.1 Images de la répartition du signal LIF de l'aluminium à 53 mbar de N₂, après excitation via la raie 2 (309,3608 nm) avec une intensité de 16 kW.cm^{-2} , et détection à 394-396 nm (gain de 60 %). La puissance du générateur électrique de chauffage de la nacelle est de : a) 407 W ; b) 630 W. La dynamique de signal est de 0 – 1000 coups. 150

Figure 4.2 Comparaison des profils horizontaux : moyenne de signal entre 0 et 2 mm de hauteur, (Figure 4.1) pour plusieurs puissances électriques de chauffage 151

Figure 4.3 a) Comparaison des spectres enregistrés avec $I_{\text{exp}}=16$ et 17 kW cm^{-2} respectivement dans les deux géométries d'excitation : Nappe laser et faisceau colinéaire non focalisé. b) Profils spectraux enregistrés avec la configuration imagerie (partie 2.4.1.2.) pour plusieurs puissances électriques de chauffage 152

Figure 4.4 Enceinte CHAMADE 153

Figure 4.5 Vues de l'échantillon placé au centre de l'enceinte (à gauche) et du porte-échantillon (à droite). Sur la vue de gauche, le rectangle représente la nappe laser qui tangente la base du porte-échantillon. Sur l'image à droite, une mire micrométrique est collée sur la tranche de l'échantillon 153

Figure 4.6 Banc PLIF à haute cadence implanté devant l'enceinte CHAMADE156

Figure 4.7 Comparaison des images instantanées (non corrigées), obtenues lors de trois essais de combustion d'échantillons de butalane (0b) chargée en nano et micro particules d'aluminium à $P= 3 \text{ bar}$. La dynamique de signal est de 0-700 coups. Le laser vient de la droite. 157

Figure 4.8 Comparaison des images instantanées (i) d'émission (ii) LIF + émission (iii) LIF corrigée, obtenues avec un délai de 100 μ s sur un échantillon de butalane (0b) chargée en nano et micro particules d'aluminium à P= 10 bar. La dynamique de signal est de 0-2500 coups.....	158
Figure 4.9 Spectre d'émission moyenné à 10 bars d'une flamme de butalane (0b).	159
Figure 4.10 Comparaison des images instantanées (non corrigées) de signal d'émission et LIF (100 μ s plus tard) obtenues lors de la combustion d'un échantillon de butalane (08) chargée en particules d'aluminium de 60 μ m à P= 12 bar. La dynamique de signal est de 0-3000 coups.....	160
Figure 4.11 a) Image moyennée de la fluorescence de l'acétone liquide. Profil vertical de la nappe en moyennant sur 8 pixels (à droite).	161
Figure 4.12 Région d'intérêt choisie sur l'image LIF de la Figure 4.8 pour obtenir le profil vertical de signal LIF de Al	162
Figure 4.13 Évolution temporelle du profil vertical LIF instantané corrigé dans les conditions de la Figure 4.8. Courbe bleu à la limite entre zone avec signal et zone sans signal : Position approximative de la surface de l'échantillon. Courbe blanche : régression linéaire de la position de la surface. Les images sont corrigées de la forme de la nappe et du fond d'émission	163
Figure 4.14 Évolution temporelle du profil vertical LIF instantané corrigé dans les conditions de la Figure 4.13 et compensé de la régression de la surface de l'échantillon.	164
Figure 4.15 Évolution temporelle du profil vertical LIF instantané corrigé durant la combustion de la butalane (0b) à 3 bar ; b) Zoom entre 400 et 600 ms...	165
Figure 4.16 Évolution temporelle du profil vertical LIF instantané corrigé durant la combustion de la butalane (0b) à 8 bar.....	165
Figure 4.17 Comparaison des profils verticaux de signal LIF maximal moyennés sur un intervalle temporel de 25 ms à 3 et 8 bars et 20 ms à 10 bar pendant la combustion de la butalane (0b). Moyennes des profils verticaux (traits pleins) et écarts-types (zones colorées).	166
Figure 4.18 Normalisation des profils verticaux de la figure 1.16.....	168
Figure 4.19 Évolution temporelle du signal instantané à 1 mm, 3,5 mm et 8 mm au-dessus de la surface de l'échantillon à 3 bar. Les courbes en trait plein sont lissées sur 20 points.	169
Figure 4.20 Variations du signal d'émission total à 396 nm, du fond d'émission et de l'émission de Al au-dessus du fond en fonction du temps. La régression de la surface n'est pas compensée.....	170

- Figure 4.21 Évolution temporelle du signal instantané à 1 mm, 3,5 mm et 8 mm au-dessus de la surface de l'échantillon à 10 bars. Les courbes en trait plein sont lissées sur 20 points. 170
- Figure 4.22 Enchaînement de quatre images LIF non corrigées de l'émission séparées de 0,2 ms et enregistrées lors de la combustion d'un échantillon de butalane (08) à 12 bar. La dynamique est de 0-3000 coups. 171
- Figure 4.23 Enchaînement des quatre images d'émission intercalées entre les images LIF de la figure 1.23. 172
- Figure 4.24 Trajectoire d'une goutte/agglomérat d'aluminium fluoresçant détecté dans un échantillon de butalane (08) à 12 bar. Image LIF à 460 ms. 173
- Figure 4.25 Position verticale de la goutte/agglomérat dans la flamme en fonction du temps..... 174
- Figure 4.26 Vitesse de la goutte/agglomérat au cours du temps 175
- Figure 4.27 Séquence d'images LIF (non corrigée de l'émission) lors de la combustion d'un échantillon de butalane (08) à 10 bar. Le trait blanc donne la surface de l'échantillon. La dynamique est de 0-200 coups. 176
- Figure 4.28 Séquence d'images d'émission intercalées entre les images LIF de la figure 1.28..... 177
- Figure 4.29 Position verticale de la goutte fluorescente en fonction du temps 177
- Figure 4.30 Vitesse de l'agglomérat fluorescent au cours du temps 178
- Figure 5.1 Spectres d'émission d'un propergol PA/PBHT/nanoparticules Fe-C à 3,5 bar ; a) entre 270 et 360 nm ; b) entre 230 et 410 nm. Les spectres sont des moyennes sur 10 spectres instantanés enregistrés avec un temps d'exposition de 200 μ s et une cadence de 3 Hz. La résolution du spectromètre est de 1 nm, et sa dispersion de 0,417 nm.pixel⁻¹. Les spectres sont corrigés du fond de la caméra et de la courbe de transmission du dispositif. Les spectres simulés de Fe sont reportés pour comparaison. 180
- Figure 5.2 Imagerie LIF du fer sur un propergol PA/Al/PBHT/butacène et un propergol AP/HPBT/butacène brûlant à 10 bar dans He. Le champ de l'image est de 30×16 mm² 182
- Figure 5.3 Profil spectral mesuré du laser KrF. Les pics de Dirac des raies de Fe sont reportés. Leurs amplitudes sont données par le taux d'absorption W multiplié par la fraction de population f_{pop} dans l'état d'origine. 183

Figure 5.4 Schéma des niveaux d'énergie des 8 raies de fluorescence (rouges) induites par l'excitation laser (bleu) dans la région spectrale 248 nm – 305 nm	184
Figure 5.5 Spectre de fluorescence expérimental (trait noir) de Fe après excitation à 248,3271 nm ($a^5D_4 - x^5F_5$) et spectre calculé (pointillé rouge) des 8 transitions résonnantes et directes.	185
Figure 5.6 Comparaison entre le spectre de fluorescence dispersé expérimental et un spectre calculés sur les domaines : a) 240 – 260 nm ; b) 292 – 315 nm ; c) 223 – 243 nm ; d) 260 – 290 nm. P = 300 mbar et T = 2000 K.....	186
Figure 5.7 Comparaison entre le spectre de fluorescence dispersé expérimental et un spectre calculé en prenant $q = 0,25$. P=300 mbar et T = 2000 K.....	188
Figure 5.8 Schéma des niveaux d'énergie impliqués dans le spectre de la Figure 5.7. L'excitation laser est en bleu et la fluorescence en pointillés.....	188
Figure 5.9 Comparaison entre le spectre de fluorescence dispersé expérimental et un spectre calculé en prenant $q = 0,25$ sur les domaines : a) 240 – 260 nm ; b) 292 – 315 nm ; c) 223 – 243 nm ; d) 260 – 290 nm. P = 300 mbar et T = 2000 K.	189
Figure 5.10 Comparaisons entre spectres expérimentaux et simulés. Les spectres a), b) et c) sont extraits de [155], et le spectre d) de [87].....	190
Figure 0.1 Structure du programme de simulation des spectres	199

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 Comparaison de l'efficacité des schémas d'excitation/détection. Données spectroscopiques issues de [47].....	18
Tableau 1.2 Rapports signal sur bruit pour différents schémas d'excitation/détection indirects normalisés à 100 pour le schéma le plus intense 257,857/309 nm [72]	19
Tableau 1.3 Données spectroscopiques extraites de [47] et durées de vie extraites de [73].....	23
Tableau 1.4 Données spectroscopiques extraites de [47], durée de vie [78]	32
Tableau 1.5 Coefficients de transferts collisionnels totales k^{tot} (unité : 10^{-10} $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) des états $z^5D^{\circ}_J$ ($J=0 - 4$) dans différents gaz tampons. Données issues de [76]	34
Tableau 1.6 Coefficients de transferts collisionnels individuels intramultiplet (k_{ik} , termes non-diagonaux) et totaux (k^{tot} , termes diagonaux en gras) des états $z^5D^{\circ}_J$ dans He (unité : 10^{-11} $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$). Données issues de [76].....	35
Tableau 1.7 Coefficients de transferts collisionnels individuels intramultiplet (k_{ik} , termes non-diagonaux) et totaux (k^{tot} , termes diagonaux en gras) des états $z^5D^{\circ}_J$ dans O_2 (unité : 10^{-11} $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$). Données issues de [76].....	35
Tableau 1.8 Coefficients de transferts collisionnels individuels (k_{ik} , termes non-diagonaux) et totaux (k^{tot} , termes diagonaux) des états $z^3D^{\circ}_J$ et $z^3F^{\circ}_J$ dans He (unité : 10^{-11} $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$). Données issues de [77].....	36
Tableau 1.9 Coefficients de transferts collisionnels individuels (k_{ik} , termes non-diagonaux) et totaux (k^{tot} , termes diagonaux) des états $z^3D^{\circ}_J$ et z^3F° dans Ar (unité : 10^{-11} $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$). Données issues de [77].....	36
Tableau 1.10 Coefficient de transferts collisionnels totaux k^{tot} (unité : 10^{-10} $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) de l'état $w^5F^{\circ}_4$ dans une flamme $H_2/O_2/Ar$ pour deux températures. Données issues de [87].....	36

Tableau 1.11 Tableau récapitulatif des coefficients de transferts collisionnels totaux (10^{-10}	38
Tableau 1.12 Valeur de rayon (pm) pour quelques espèces moléculaires et atomiques. Pour les molécules, le rayon des atomes constituants est additionné à la distance interatomique [48].....	40
Tableau 2.1 Températures de fusion et d'ébullition pour le procédé de vaporisation laser.....	47
Tableau 2.2 Bibliographie des seuils de fluence laser pour l'ablation de Al, Al ₂ O ₃ et AlN avec différentes sources laser.	48
Tableau 2.3 Critères de sélection de la méthode de production de l'aluminium atomique.....	51
Tableau 2.4 Caractéristiques des lasers. Le laser Sirah Credo est caractérisé par le fabricant à 283 nm, pour l'imagerie de OH.	62
Tableau 2.5 Caractéristiques des lasers Quantel YG 781C et TDL 50.....	69
Tableau 2.6 Valeurs d'atténuation des filtres.....	70
Tableau 3.1 Récapitulatif des valeurs des seuils ($W.cm^{-2}$), et des exposants I^{a1} ($I < I_{seuil}$) et I^{a2} ($I > I_{seuil}$) pour les trois raies en fonction de la pression et du gaz tampon.....	117

Introduction

La technique de fluorescence induite par laser (LIF) est une méthode devenue très classique pour les diagnostics in situ des espèces chimiques minoritaires des écoulements gazeux réactifs. Elle a été très utilisée pour les mesures des espèces radicalaires produites en flammes, écoulements hypersoniques, plasmas, etc. au cours des 30 dernières années. Il existe donc une bibliographie très riche sur les diverses applications de la technique et sur son évolution technologique pour la rendre plus performante en termes de sensibilité, de rapidité et de résolution temporelle [1–4]. Actuellement, la LIF en imagerie (PLIF) à haute cadence est en plein essor grâce aux nouvelles technologies de diodes laser et de caméras CMOS pour l'étude des phénomènes instationnaires et transitoires. La PLIF ultra-rapide a été surtout développée sur le radical OH [5–8]. La technique LIF sur les atomes est développée depuis plusieurs années à l'ONERA, dans mon unité de recherche : sources laser et métrologie (SLM). Les objectifs de ces recherches sont, par exemple, la caractérisation des jets de propulseurs électriques par la mesure de vitesse des atomes Cs ou des ions Xe⁺ [9,10], et l'étude in situ du rôle catalytique de gouttelettes de nickel, cobalt et fer pendant la croissance des nanotubes de carbone dans un réacteur de synthèse par vaporisation laser [11].

Dans ce mémoire, nous nous intéressons aux atomes d'aluminium et de fer. Le but de la thèse est de détailler la spectroscopie de ces deux atomes naturellement présents dans les flammes de propulseurs solides, pour disposer à terme d'une méthode de diagnostics nouvelle et plus performante à haute pression et haute température. Une grande partie des recherches a donc consisté à mettre au point une stratégie de mesures robuste en s'appuyant sur la théorie de la fluorescence et sur les propriétés particulières de ces espèces. L'ensemble des informations de la littérature a d'abord été rassemblé, puis un code de calcul des spectres de Al et Fe a été développé grâce aux mesures de profils spectraux et temporels de fluorescence. Cela constitue la partie la plus importante de mon travail de thèse. Un phénomène particulièrement important conditionne la mesure de concentration, c'est la diminution du signal de fluorescence par collisions appelé quenching. Une partie importante de mon travail est donc consacrée à la mesure et au calcul de ces pertes par quenching. Dans la dernière partie du mémoire, nous décrivons une expérience proche des conditions réelles démontrant expérimentalement les avantages de notre technique. Le choix de ces atomes permet en effet de réaliser une investigation fine de ces combustions.

La propulsion solide est une des techniques de propulsion des missiles et des fusées qui permet de délivrer des poussées très importantes. Plusieurs types de propergols solides existent suivant leurs compositions chimiques. Les propergols usuels sont les propergols composites aluminisés comprenant un combustible (l'aluminium, 19 % de la masse du propergol pour le futur Ariane 6) et un oxydant (le perchlorate d'ammonium, PA, NH_4ClO_4 , 69 %) dans un liant, par exemple le PBHT (polybutadiène hydrotéléchélique, 12 %) [12]. Des additifs catalytiques à base de fer comme des particules Fe_2O_3 ou des molécules ferrocéniques peuvent être ajoutés aux compositions de propergols pour améliorer leurs performances [13].

La composition chimique des propergols solides évolue sans cesse afin d'améliorer leurs performances. Cela passe par une meilleure compréhension des mécanismes de combustion. En ce qui concerne l'aluminium, malgré de nombreuses recherches consacrées à la compréhension des phénomènes intervenant dans la combustion des particules d'aluminium, tous les phénomènes ne sont pas compris [14]. Les modèles actuels reproduisent la cinétique des réactions élémentaires dans la phase gazeuse autour des particules d'aluminium en fusion. Le modèle le plus élaboré [15] prend par exemple en compte 9 réactions d'oxydation de l'aluminium. Cependant les données expérimentales utiles à la validation de ces cinétiques sont encore très rares de nos jours. Citons, P. Bucher, R.A. Yetter, F.L. Dryer (Université de Princeton) et Parr et Hanson-Parr (Naval Air Warfare Center, China Lake) qui ont réalisé des mesures sur l'intermédiaire réactionnel AIO il y a près de 20 ans [16–19]. Ces mesures ont été effectuées sur des gouttes isolées en combustion dans des environnements contrôlés de gaz oxydants et à pression atmosphérique, dans des conditions assez éloignées des conditions réelles. Ces flammes ont été relativement peu étudiées optiquement. Parmi les méthodes utilisées, on compte l'émission [20,21], l'absorption dans l'UV/visible [22,23] et l'infrarouge [24,25], la diffusion Raman Anti-Stokes cohérente (CARS) [26–28] et la LIF [29–32]. Ces flammes sont en effet multiphasiques (particules solides et liquides, et gaz), turbulentes et très lumineuses, ce qui engendre un fond d'émission très important qui peut complètement noyer les signaux, c'est le cas des radicaux CN, NH, NO, OH, CH en LIF [30,31].

Notre choix s'est donc porté sur les atomes, dont les moments de transitions sont plus forts que ceux des molécules, pour gagner en signal et rendre possible les mesures in situ.

La fluorescence de l'atome d'aluminium permettra de le détecter dans les flammes de propergols fortement chargés en particules d'aluminium. Grâce à sa grande sensibilité et sa sélectivité intrinsèque, on pourra ainsi discriminer les particules réactives d'aluminium fondues des particules d'alumine inertes. Un des paramètres théoriques les plus importants pour la simulation de ces flammes est le temps de combustion, qui est le temps que met une goutte pour brûler [14]. Ce paramètre est habituellement ajusté par le calcul. On verra que la LIF de Al a un grand potentiel pour mesurer ce temps qui peut être très court, d'où la nécessité de mettre en œuvre un système laser/caméra haute cadence. La technique sera donc être utilisée pour « suivre » les particules d'aluminium fondues en imagerie rapide.

Le fer, catalyseur présent naturellement dans la flamme, est le premier atome auquel nous nous sommes intéressés. Il sera utilisé pour la visualisation de toute la zone de flamme, pour mettre en

évidence les gradients de température, et les éventuelles instabilités de fonctionnement du moteur. Citons dans ce domaine, la démonstration de visualisation de structures tourbillonnaires sur un montage de simulation d'écoulement en gaz froid faite à l'ONERA pour l'étude de l'instabilité pariétale des moteurs à propergol solide [33].

Depuis peu, il existe un fort regain d'intérêt sur ces flammes analysées à l'aide de diagnostics optiques in situ [32,34,35]. Ce regain d'intérêt s'explique par les progrès des lasers (impulsions de plus en plus brèves et rapides), des cadences d'acquisitions des caméras de plus en plus rapides pour analyser ces flammes. Les équipes de Sandia Albuquerque [28,34] ont utilisées la technique CARS femtoseconde et l'université de Purdue [6–8,32,36–38] a développé l'imagerie LIF de OH à haute cadence (5 kHz). Les équipes d'Urbana-Champaign et de l'université McGill ont aussi étudié des flammes avec des particules de Al en suspension [35]. A l'ONERA, une méthode d'ombroscopie [39,40] permet la visualisation des gouttes d'aluminium. Nos investigations de l'aluminium atomique sont donc au cœur de ces nouvelles recherches.

La structure du manuscrit est la suivante :

Le premier chapitre présente le modèle utilisé pour calculer les densités de populations des états électroniques des atomes mis en jeu dans les processus LIF au cours du temps. Ce modèle sera utilisé pour reproduire les profils temporels et spectraux des signaux de fluorescence de Al et Fe. La spectroscopie de l'aluminium et du fer est détaillée ainsi que les choix des schémas d'excitation-détection. Enfin, les méthodes de détermination des coefficients de transferts collisionnels sont présentées, expérimentales pour Al et théorique pour Fe.

Le deuxième chapitre est consacré aux descriptions des différents dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés au cours de ces travaux de thèse. Deux expériences de génération de vapeurs d'aluminium atomique ont été mises en œuvre pour la mise au point de la technique LIF qui seront nommées : cube et BALI. Ces deux expériences diffèrent par leur méthode de génération des vapeurs d'aluminium, ainsi que par leur température et pression de fonctionnement. Les deux bancs lasers et les différents dispositifs de détection qui ont servi pour les mesures temporelles, spectrales et d'images 2D sont présentés. La caractérisation complète du nouveau montage LIF haute cadence est détaillée.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux de la LIF de l'aluminium obtenus dans les deux expériences cube et BALI. L'analyse des profils temporels de fluorescence permet de déterminer les coefficients de transferts collisionnels. L'analyse des spectres d'excitation en fonction de l'intensité laser, de la pression et de la nature du gaz permet de déterminer d'une part le seuil de saturation des raies, et d'autre part leur forme spectrale ainsi que les coefficients d'élargissements collisionnels des transitions. Le modèle présenté dans le chapitre 1 est utilisé pour reproduire les spectres et pour extrapoler le niveau de signal à plus hautes pression et température.

L'application de la LIF de Al à deux types de flammes de propergols chargés en particules d'aluminium ultrafines (tailles nanométriques et micrométriques) ou avec des grosses particules

(60 μm) est présentée dans le quatrième chapitre. La méthode de discrimination du signal LIF et de l'émission propre de la flamme et des gouttes est discutée pour corriger les signaux enregistrés.

Enfin, le chapitre 5 est consacré à l'application du modèle théorique à l'atome de fer au spectre de fluorescence expérimental obtenu lors d'une expérience de vaporisation laser de cibles de carbone contenant des traces de fer. Le modèle est ensuite utilisé pour extrapoler approximativement le taux de quenching du signal dans les conditions de flammes de propergols.

Chapitre 1 Description théorique du processus de Fluorescence Induite par Laser

1.1 Quantification du signal de LIF atomique

La fluorescence induite par laser (LIF) est l'émission spontanée émise par des atomes ou des molécules qui ont été portés dans un état électronique excité par une radiation laser. On distingue deux types d'expériences de spectroscopie LIF : les expériences de fluorescence dispersée, et les expériences d'excitation de fluorescence. Dans le premier cas, l'excitation se fait à longueur d'onde fixe (λ_{exc}) et la fluorescence est détectée en balayant la longueur d'onde de détection (λ_{det}) sur un intervalle spectral. Dans le second cas, la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est balayée sur un intervalle spectral, et la fluorescence est détectée à longueur d'onde λ_{det} fixe. Nous serons amenés à considérer les deux types d'expériences. Nous nous intéresserons aussi à des expériences de LIF résolues temporellement, c'est-à-dire des expériences pendant lesquelles le profil temporel de la fluorescence émise est enregistré. Commençons par quantifier théoriquement la quantité de signal $S_{LIF}(t)$ émise dans ce cas.

La fluorescence S_{LIF}^{ki} émise par une transition *individuelle* entre deux états électroniques i (d'énergie inférieure) et k (d'énergie supérieure) est proportionnelle au produit de la concentration d'atomes dans l'état excité N_k (atome.cm⁻³) et du coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{ki} (s⁻¹). La distribution spectrale de la fluorescence émise est décrite par un profil spectral normalisé en aire Φ_{ki} (s⁻¹). La densité de population de l'état excité N_k change pendant le temps de l'expérience : elle augmente pendant l'excitation laser, et diminue pendant la désexcitation. Suivant que la longueur d'onde laser est plus ou moins centrée sur la raie atomique, l'excitation est aussi plus ou moins efficace. La variation temporelle du signal LIF émise à la longueur d'onde λ après excitation à la longueur d'onde λ_{exc} s'écrit donc :

$$S_{LIF}^{ki}(t, \lambda_{exc}, \lambda) = K N_k(\lambda_{exc}, t) A_{ki} \Phi_{ki}(\lambda) \quad (1.1)$$

où K est une constante dépendant des paramètres expérimentaux (volume d'observation, système optique de collection, efficacité quantique du système de détection, etc.). Nous ne cherchons pas à calculer la valeur absolue de signal, donc nous n'explicitons pas cette constante. Calculons

maintenant la quantité de signal en fonction du temps réellement mesurée. Pour cela, il faut d'abord considérer le fait que plusieurs transitions peuvent être détectées lors de l'expérience. Selon la largeur spectrale du laser d'excitation utilisé et le spectre électronique de l'atome sondé, un ou plusieurs états peuvent être excités et fluorescer à différentes longueurs d'onde. Un seul état excité peut aussi émettre des radiations à plusieurs longueurs d'onde. D'autre part, on utilise en pratique un spectromètre ou un filtre bande passante qui permettent de faire une sélection spectrale, en rejetant certaines longueurs d'onde émises et en intégrant d'autres. Ces filtres sont centrés sur une longueur d'onde centrale λ_{det} (nm) et possèdent un profil spectral $\xi_{\lambda_{det}}$ (où l'indice indique la longueur d'onde centrale de détection) avec une bande passante BP (nm). Ils intègrent alors toutes les radiations contenues dans l'intervalle $\Delta\lambda_{det} = [\lambda_{det}-BP/2, \lambda_{det}+BP/2]$. Plus précisément, on calcule une intégrale de recouvrement entre les profils spectraux du spectromètre ou du filtre et celui de chaque raie atomique. Le signal LIF provenant des raies excitées après l'impulsion laser en fonction du temps et détecté dans une bande passante centrée sur la longueur d'onde λ_{det} s'écrit [41] :

$$S_{LIF}(t, \lambda_{exc}, \lambda_{det}) = K \sum_k N_k(\lambda_{exc}, t) \left(\sum_{i < k} A_{ki} \int_{\lambda} \phi_{ki}(\lambda) \xi_{\lambda_{det}}(\lambda) d\lambda \right) \quad (1.2)$$

Cette équation sera utilisée pour reproduire les profils temporels du signal de fluorescence présentés section 3.

Les spectres de fluorescence sont intégrés temporellement. Pour cela, on utilise un système intégrateur-moyen Boxcar, comme cela sera détaillé section 2. Celui-ci a pour effet d'intégrer temporellement les signaux pendant une durée Δt , la largeur de la porte du Boxcar. La quantité de signal S_{LIF} après excitation à la longueur d'onde λ_{exc} et détectée dans une bande passante centrée à la longueur d'onde λ_{det} est alors :

$$S_{LIF}(\lambda_{exc}, \lambda_{det}) = K \sum_k \left(\int_{\Delta t} N_k(\lambda_{exc}, t) dt \right) \left(\sum_{i < k} A_{ki} \int_{\lambda} \phi_{ki}(\lambda) \xi_{\lambda_{det}}(\lambda) d\lambda \right) \quad (1.3)$$

où la seule différence avec l'expression (1.2) est que la densité de population des états excités est intégrée sur la durée Δt . Cette expression est commune pour les spectres de fluorescence dispersée et d'excitation. Dans le premier cas, la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est fixe et la longueur d'onde de détection λ_{det} est scannée, ce qui implique que l'intégrale temporelle des densités de population $\int_{\Delta t} N_k(\lambda_{exc}, t) dt$ est constante, et qui entraîne une convolution entre les profils spectraux de la raie atomique et du détecteur. Dans le deuxième cas, la longueur d'onde de détection λ_{det} est fixe et la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est scannée, ce qui entraîne que l'intégrale de recouvrement spectral est constante et que l'intégrale temporelle des densités de population $\int_{\Delta t} N_k(\lambda_{exc}, t) dt$ évolue en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} .

Dans ces équations, les coefficients d'Einstein d'émission spontanée A_{ki} sont connus, et le profil spectral du spectromètre ξ est facilement mesurable. Il faut donc calculer les densités de population N_k en fonction du temps t et de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} , et déterminer les profils spectraux des raies atomiques Φ_{ki} . C'est ce que nous verrons dans la partie suivante.

1.2 Équations cinétiques de LIF

Comme nous venons de le voir, le signal LIF est proportionnel à la densité de population de l'état qui fluoresce. Pour pouvoir quantifier ce signal, il est donc indispensable d'accéder aux densités de population des niveaux quantiques de l'atome. Plusieurs théories décrivent l'interaction matière-rayonnement lors de l'excitation laser, avec différents niveaux de précisions. On peut citer en ordre croissant de précision et complexité le modèle d'Einstein, les équations de Bloch optiques, et l'électrodynamique quantique [42]. Le modèle choisi dans la thèse est celui d'Einstein, qui est plus simple mais suffisant pour modéliser le processus LIF.

Le but de ce modèle est de modéliser l'évolution temporelle des densités de population des niveaux quantiques de l'atome. Chaque densité de population N_k (atome.cm⁻³) du niveau quantique d'énergie k est décrite par une équation différentielle en temps. La variation de la densité de population de l'état pendant un intervalle de temps dt est la somme des gains moins la somme des pertes qui adviennent pendant cet intervalle de temps. Dans le système que nous étudions, on suppose que le nombre total d'atomes ne change pas au cours du processus LIF. Les temps caractéristiques d'excitation-relaxation des atomes étudiés est au plus de 20 ns. Cela suppose que dans ce laps de temps, la cinétique chimique est suffisamment lente pour ne pas changer significativement le nombre d'atomes. Dans ce cas, les processus changeant la densité de population des états sont de deux types : radiatifs et non-radiatifs (collisionnels). Les processus radiatifs sont l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée. L'absorption de l'état i vers k est caractérisé par le taux d'absorption W_{ik} (s⁻¹), l'émission spontanée de l'état k vers i par le taux d'émission spontanée A_{ki} (s⁻¹), et l'émission stimulée de k vers i par le taux d'émission stimulée W_{ki} (s⁻¹). La perte d'énergie par collisions de l'état k à l'état i est caractérisée par le taux de transfert collisionnel Q_{ki} (s⁻¹). Ces quatre taux représentent la probabilité qu'un atome de subir un changement d'état suite à l'un de ces processus. Le bilan des gains et des pertes donne de façon générale : [41]

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_{i \neq k, W_{ik} \neq 0} W_{ik} N_i + \sum_{i > k} A_{ik} N_i + \sum_{i \neq k} Q_{ik} N_i - \left(\sum_{i \neq k, W_{ki} \neq 0} W_{ki} N_k + \sum_{i < k} A_{ki} N_k + \sum_{i \neq k} Q_{ki} N_k \right) \quad (1.4)$$

Les trois premiers termes sont les gains, respectivement par absorption (d'états plus bas en énergie, pour $i < k$) ou par émission stimulée (d'états plus haut en énergie, pour $i > k$), par émission spontanée (d'états plus hauts en énergie, pour $i > k$), et par collisions (principalement d'états plus hauts

en énergie). Les trois termes suivants sont les pertes, respectivement par émission stimulée (vers des états plus bas en énergie, pour $i < k$) ou absorption (vers des états plus haut en énergie, pour $i > k$), par émission spontanée (vers des états plus bas en énergie, pour $i < k$), et par collisions (principalement vers des états plus bas en énergie). Ces échanges sont représentés Figure 1.1.

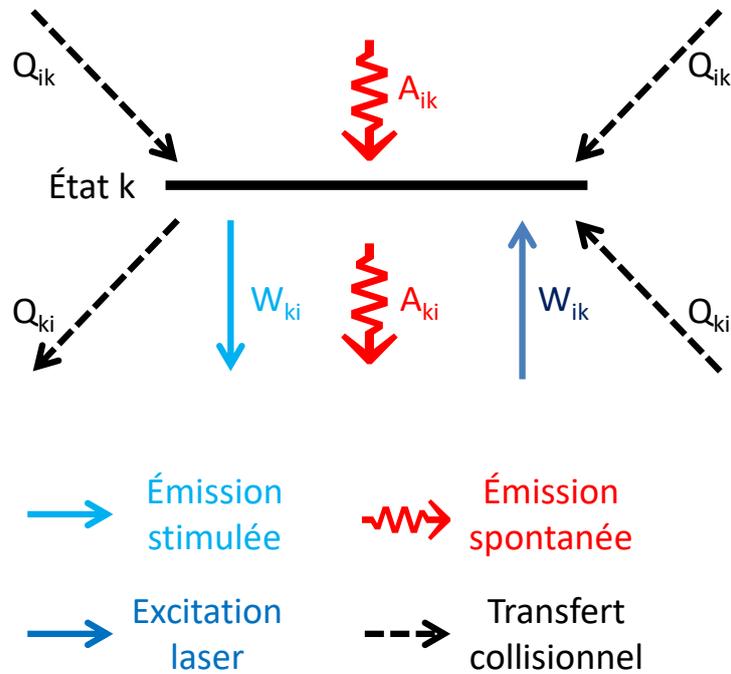


Figure 1.1 Bilan des gains et des pertes pour un état k peuplé par excitation laser

Chaque niveau quantique est décrit par une équation (1.4). Pour décrire un système à n états, nous avons donc au final n équations différentielles couplées. Le fer possède par exemple beaucoup de niveaux d'énergie (176 niveaux sont considérés dans la section 1.3.2.1 pour décrire le processus de LIF). Le système d'équations sera donc résolu numériquement. La LIF de l'atome d'aluminium ne mettant en jeu que 5 états, il est aussi possible de résoudre le système d'équations analytiquement en se plaçant en régime permanent. Ce calcul est explicité dans la partie 1.3.1.3. Le système sera également résolu numériquement afin de vérifier les solutions analytiques.

Une fois les densités de population N_k calculées en fonction du temps t avec le système d'équations (1.4), elles sont injectées dans l'équation (1.2) pour le calcul des profils temporels, et dans l'équation (1.3) pour le calcul des spectres. Pour la fluorescence dispersée, l'équation (1.3) est résolue successivement pour chaque longueur d'onde de détection λ_{det} dans l'intervalle scanné par le spectromètre. Pour le calcul de spectres d'excitation, le système d'équations (1.4) doit être successivement résolu et injectés dans l'équation (1.2) pour chaque longueur d'onde d'excitation λ_{exc} de l'intervalle scanné par le laser. Nous verrons dans la partie 1.2.2 comment la dépendance

de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est prise en compte dans le calcul des taux d'absorption et d'émission stimulée W .

Parmi les taux mis en jeu dans l'équation (1.4), seuls les coefficients d'Einstein A sont donnés dans la littérature. Les taux d'absorption et d'émission stimulée W sont calculés, comme cela sera exposé dans la partie 1.2.2. Les taux de transferts collisionnels Q sont quant à eux calculés dans le cas du fer (partie 1.3.2.2), et mesurés dans le cas de l'aluminium (partie 1.3.1.5).

1.2.1 Définition des taux de transferts collisionnels

Les collisions de l'atome excité avec les espèces environnantes peuvent être divisées en deux catégories [43]:

- Les collisions élastiques, sans changement d'état quantique. Si la collision a lieu au moment où l'atome rayonne, elle produit un déphasage du rayonnement qui affecte le profil spectral de la raie.
- Les collisions inélastiques, avec changement d'état quantique (donc d'énergie). Ce type de collision engendre une redistribution de la densité de population de l'état excité sur d'autres états. Les taux Q caractérisent ces transferts collisionnels. Ce sont ces transferts que nous traitons dans cette partie.

Une collision inélastique peut être décrite de la même façon qu'une réaction chimique [43]. Pour un atome métallique dans un état excité (A_i) de densité de population N_i dans un environnement constitué de molécules (M) de concentration $[M]$, on peut écrire la réaction bimoléculaire suivante :



où A_k de densité de population N_k est l'atome métallique dans un état d'énergie k différent de l'état initial excité i . Comme pour les réactions chimiques, on peut définir une vitesse de réaction bimoléculaire (molecule.cm⁻³.s⁻¹) directe v_{\rightarrow} et inverse v_{\leftarrow} :

$$v_{\rightarrow} = k_{ik} N_i [M] \quad (1.6)$$

$$v_{\leftarrow} = k_{ki} N_k [M] \quad (1.7)$$

Ces deux équations font intervenir les coefficients de vitesse de réaction bimoléculaire directe k_{ik} et inverse k_{ki} (molécule⁻¹.cm³.s⁻¹). On peut noter que l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ (où h est la constante de Planck et ν la fréquence du photon) et l'émission spontanée peuvent également être décrites comme des réactions unimoléculaires :



La vitesse de réaction unimoléculaire inverse v_{\leftarrow} qui correspond au processus d'émission spontanée est dans ce cas :

$$v_{\leftarrow} = k_{ki}N_k = A_{ki}N_k \quad (1.9)$$

Dans ce cas, le coefficient de vitesse de réaction unimoléculaire k_{ki} (s^{-1}) est équivalent au coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{ki} . Il est homogène en unité à un taux (s^{-1}), ce qui n'est pas le cas des coefficients de vitesse de réaction bimoléculaire en $\text{molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. Pour pouvoir comparer un processus par rapport à l'autre, il est plus simple et plus pratique d'avoir tous les paramètres sous forme de taux. On définit donc les taux de réaction unimoléculaire apparents direct Q_{ik} et inverse Q_{ki} (s^{-1}) comme :

$$Q_{ik} = k_{ik}[M] \quad (1.10)$$

$$Q_{ki} = k_{ki}[M] \quad (1.11)$$

Q et k sont renommés les taux de transferts collisionnels et les coefficients de transferts collisionnels. Il est également utile de définir la somme de l'ensemble des transferts collisionnels *diminuant* la densité de population d'un niveau i . Dans ce cas, le taux de transferts collisionnels total est défini comme :

$$Q_i^{tot} = \sum_{k \neq i} Q_{ik} = \sum_{k \neq i} k_{ik}[M] = k_i^{tot}[M] \quad (1.12)$$

où k_i^{tot} ($\text{molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de transferts collisionnels total. Il est aussi courant dans la littérature scientifique d'introduire la section efficace de collisions inélastiques σ (m^2), définie comme :

$$\sigma_{ik} = \frac{k_{ik}}{v_{th}} \quad (1.13)$$

où v_{th} ($\text{m}.\text{s}^{-1}$) est la vitesse thermique des atomes. Les taux directs et inverses à l'équilibre thermodynamique sont liés par la loi d'action de masse. À l'équilibre thermodynamique :

$$\begin{aligned} v_{\rightarrow} &= v_{\leftarrow} \\ Q_{ik}N_i &= Q_{ki}N_k \end{aligned} \quad (1.14)$$

Soit :

$$\frac{Q_{ik}}{Q_{ki}} = \frac{k_{ik}}{k_{ki}} = \frac{N_k}{N_i} \quad (1.15)$$

Avec la loi de Boltzmann, en supposant que l'état i est inférieur en énergie à l'état k , on trouve que :

$$\frac{Q_{ik}}{Q_{ki}} = \frac{k_{ik}}{k_{ki}} = \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (1.16)$$

où $\Delta E = E_k - E_i$ (cm^{-1}) est l'écart en énergie entre les états i et k , k_B est la constante de Boltzmann ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), g_i et g_k les poids statistiques des états i et k et T est la température (K). Cette loi qui régit l'équilibre des populations explique pourquoi la désexcitation par transferts collisionnels est beaucoup plus forte que l'excitation par transferts collisionnels, qui devient négligeable pour des écarts en énergie suffisamment grands devant $k_B T$, pour $\Delta E \gg k_B T$.

La loi de Boltzmann n'est applicable que si les gaz tampons respectent la statistique de Maxwell-Boltzmann, c'est-à-dire s'ils sont en équilibre thermodynamique.

Les coefficients de transferts collisionnels dépendent de la température. Dans la gamme de températures dans laquelle nous travaillons, ($T > 1200$ K), la littérature scientifique indique que les sections efficaces de collisions inélastiques σ dépendent que de la température pour les atomes Na et Ce [44,45]. En exprimant la dépendance en température de la vitesse thermique, on trouve dans ce cas que la dépendance en température des coefficients de transferts collisionnels s'exprime comme :

$$k_{ik}(T) = k_{ik}(T_{ref}) \sqrt{\frac{T}{T_{ref}}} \quad (1.17)$$

où T_{ref} est une température de référence. Notons que cette expression ne convient que pour les coefficients individuels k_{ik} et non pour les coefficients totaux k_k^{tot} .

Comme dit précédemment, les taux de transferts collisionnels Q sont calculés dans le cas du fer (partie 1.3.2.2), et mesurés dans le cas de l'aluminium (partie 1.3.1.5).

1.2.2 Calcul des taux d'absorption et d'émission stimulée

Les taux d'absorption et d'émission stimulée sont liés par la relation [41]:

$$W_{ik} = \frac{g_k}{g_i} W_{ki} \quad (1.18)$$

Calculons d'abord le taux d'absorption W_{ik} dans le cas d'un laser continu. Suivant Hilborn et. al [46], le taux d'absorption de l'état i vers l'état k sous l'action d'un laser continu d'intensité I ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) centrée sur la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est :

$$W_{ik}(\lambda_{exc}) = \frac{B_{ik} I}{c} \int g_{\lambda_{exc}}(\nu) \phi_{ki}(\nu) d\nu \quad (1.19)$$

où ν est la fréquence lumineuse, c (cm.s^{-1}) est la célérité de la lumière, B_{ik} est le coefficient d'Einstein d'absorption ($\text{J}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-2}$), $g_{\lambda_{exc}}$ (Hz^{-1}) le profil spectral du laser (centré sur la longueur d'onde d'excitation λ_{exc}), et Φ (Hz^{-1}) le profil spectral de la raie atomique sondée. Les deux profils spectraux sont normalisés en aire :

$$\int g_{\lambda_{exc}}(\nu)d\nu = \int \phi_{ki}(\nu)d\nu = 1 \quad (1.20)$$

Dans notre cas, le laser n'est pas continu mais impulsionnel. Le taux d'absorption W_{ik} dépend donc du profil temporel du laser noté g , facilement mesurable avec une photodiode rapide. De plus, la raie atomique peut s'élargir sous l'effet de l'impulsion laser par élargissement par puissance laser, comme nous le verrons dans la prochaine partie. En prenant en compte la dépendance temporelle, le taux d'absorption s'écrit :

$$W_{ik}(t, \lambda_{exc}) = \frac{B_{ik}I}{c} \int g_{\lambda_{exc}}(t, \nu)\phi_{ki}(t, \nu)d\nu \quad (1.21)$$

Le taux d'absorption dépend ainsi de l'intensité de l'impulsion laser à l'instant t , du coefficient B_{ik} caractérisant la sensibilité de la raie au rayonnement, et d'une intégrale de recouvrement entre les distributions spectrales du laser et de la raie atomique. L'intensité laser est calculée à partir de l'énergie par impulsion mesurée et de la surface du faisceau laser, et les coefficients B_{ik} qui sont facilement calculables. Ils sont exprimés en fonction des coefficients d'Einstein d'émission spontanée A_{ki} [46] disponibles dans les bases de données des raies atomiques [47,48] :

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} \frac{c^3 A_{ki}}{8\pi h \nu_{ik}^3} \quad (1.22)$$

où ν_{ik} (Hz) est la fréquence centrale de la raie atomique. Pour calculer le taux d'absorption W_{ik} , il reste à calculer l'intégrale de recouvrement, ce qui requiert de connaître les profils spectraux du laser et de la raie. Celui du faisceau laser est a priori connu, mais celui de la raie est inconnu, il faut donc le déterminer. Pour cela, on peut enregistrer le profil spectral de la raie, mais celui-ci est affecté (convolué) par les profils du laser et du détecteur (équation (1.3)) ce qui peut rendre la détermination du profil de la raie imprécise. Si la largeur laser est plus petite ou équivalente à celle de la raie (ce qui est notre cas), il est nécessaire de calculer le profil de la raie. Cela sera exposé dans la partie suivante.

1.2.3 Profils de raies

Le but de cette partie est d'exprimer le profil spectral des raies Φ_{ki} intrinsèque, c'est-à-dire indépendamment des profils instrumentaux ($g_{\lambda_{exc}}$ et $\xi_{\lambda_{det}}$) qui interviennent dans la mesure en excitation ou en fluorescence dispersée. Les raies atomiques ne sont pas purement monochromatiques, elles ont une certaine largeur spectrale. On distingue généralement les élargissements inhomo-

gènes qui proviennent de la distribution statistique d'un processus qui touche chaque atome différemment des élargissements homogènes qui touchent chacun des atomes individuellement. Dans la première catégorie on trouve l'élargissement Doppler, et dans la deuxième l'élargissement naturel, l'élargissement par collisions, et l'élargissement par puissance laser. Dans le cas de fortes intensités laser quand les raies sont saturées, leurs profils spectraux sont également déformés et élargis. Nous détaillerons ce phénomène dans la partie suivante. Détaillons d'abord chacune des autres sources d'élargissement.

Élargissement inhomogène :

- Élargissement Doppler : La vitesse des atomes rayonnant ou absorbant un photon par rapport à l'observateur entraîne un décalage spectral par effet Doppler. Chaque atome ayant une vitesse et un sens de propagation qui lui est propre, la somme de chaque décalage de chaque atome entraîne un élargissement.

Il est décrit par un profil Gaussien, dont la largeur totale à mi-hauteur Γ_G (Hz) (G pour Gaussien) s'écrit [41]:

$$\Gamma_G = 2\sqrt{\ln(2)} \frac{v_{ik}}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (1.23)$$

où m est la masse de l'atome (kg), v_{ik} est la fréquence centrale de la transition (Hz), c est la célérité de la lumière ($m.s^{-1}$) et k_B est la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$).

Élargissements homogènes :

Dans notre cas, l'élargissement homogène provient principalement du principe d'incertitude d'Heisenberg qui stipule qu'on ne peut connaître parfaitement l'énergie E_k et la durée de vie τ_k d'un état. Une autre source d'élargissement homogène est le déphasage induit par les collisions élastiques. La largeur totale à mi-hauteur de l'élargissement homogène Γ est directement lié à la durée de vie de l'état excité τ_k et à l'élargissement par collisions élastiques Γ_e [49] :

$$\Gamma = \tau_k^{-1} + \Gamma_e \quad (1.24)$$

La durée de vie naturelle donne l'élargissement homogène minimal, et plusieurs phénomènes augmentent l'élargissement.

- Élargissement naturel : Il s'agit du laps de temps nécessaire pour que la population de l'état se soit relaxée par émission spontanée. La largeur naturelle est directement liée à la durée de vie naturelle de l'état excité τ_{Natk} , elle-même liées à la probabilité de relaxation par émission spontanée de l'état : pour un état k , $\tau_{Natk}^{-1} = \sum_k A_{ki}$.

- Élargissement par collisions inélastiques : Nous reprenons ici la distinction faite au début de cette partie entre collisions élastiques et inélastiques. Dans le deuxième cas, le changement d'état quantique induit par la collision diminue la durée de vie effective de l'état. Pour un état k , l'inverse de la durée de vie de l'état augmente de la somme des transferts collisionnels dépeuplant l'état k , $\sum_k Q_{ki}$, soit en exprimant la dépendance en densité de molécule du gaz tampon N_{pert} : $\sum_k k_{ki} N_{pert}$.
- Élargissement par collisions élastiques : Une collision élastique induit un déphasage de la radiation émise par l'atome, ce qui se traduit par un élargissement spectral. Usuellement, cela se calcule par $\Gamma_e = \gamma_e N_{pert}$, où γ_e est le coefficient d'élargissement collisionnel élastique ($\text{molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et N_{pert} est la densité de gaz tampon ($\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$). La dépendance en température du coefficient d'élargissement collisionnel élastique γ_e est donnée dans [41]:

$$\gamma_e(T) = \gamma_e(T_{ref}) \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^\beta \quad (1.25)$$

où β est une constante dépendant de l'atome et de son partenaire de collision (typiquement de 0,5).

- Élargissement par puissance laser (champ fort): Dans le cas d'un fort champ électromagnétique, l'émission stimulée augmente, ce qui diminue la durée de vie effective de l'état comme dans le cas des collisions inélastiques. Pour un état k , l'inverse de la durée de vie de l'état augmente de la somme des taux d'émissions stimulées dépeuplant l'état, $\sum_i W_{ki}$.

La durée de vie de l'état k est donc réduite à [49] :

$$\tau_k^{-1} = \sum_i A_{ki} + Q^{tot} + \sum_i W_{ki} \quad (1.26)$$

Les élargissements homogènes sont décrits par un profil Lorentzien. En prenant en compte toutes les sources d'élargissement, on trouve donc que :

$$\Gamma_L = \tau_k^{-1} + \Gamma_e = \sum_i A_{ki} + (k^{tot} + \gamma_e) N_{pert} + \sum_i W_{ki} \quad (1.27)$$

Nous séparons collisions inélastiques et élastiques puisque nous cherchons à connaître les taux de collisions inélastiques Q . Cependant il n'est généralement pas possible de pouvoir distinguer les types d'élargissement collisionnels. Dans ce cas, l'élargissement par collisions est donné par le produit entre un coefficient d'élargissement collisionnel total (γ_c) prenant en compte les deux contributions et la densité de gaz tampon, soit $\gamma_c N$ où γ_c est défini comme :

$$\gamma_c = k^{tot} + \gamma_e \quad (1.28)$$

Dans le cas où l'intensité laser est faible, c'est-à-dire quand la raie atomique n'est pas élargie et déformée par la saturation, le profil de raie est décrit par un profil de Voigt qui résulte de la convolution des profils Gaussien et Lorentzien. Pour ce calcul, nous utilisons une pseudo-fonction de Voigt (la somme d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne) issue de [50]. La largeur à mi-hauteur Γ_V (Hz) de ce profil peut être calculée à partir de la largeur à mi-hauteur Lorentzienne Γ_L et Gaussienne Γ_G à l'aide de la relation suivante [51] :

$$\Gamma_V = 0,5346\Gamma_L + \sqrt{0,2166\Gamma_L^2 + \Gamma_G^2} \quad (1.29)$$

Comme exprimé précédemment, le phénomène de saturation peut changer la largeur et la forme spectrale de la raie excitée. Le phénomène de saturation est présenté dans le paragraphe suivant.

1.2.4 Saturation des raies, paramètre de saturation

Augmenter l'intensité laser augmente le taux d'absorption W_{ik} dans l'équation (1.19). Quand plus d'atomes sont excités, N_i augmente et le signal LIF (S_{LIF}) donc augmente aussi (équation (1.3)). Plus précisément, trois comportements du signal de LIF avec l'intensité laser I peuvent être distingués [52] :

- À basses intensités, le signal LIF varie linéairement avec l'intensité laser I (régime linéaire).
- À hautes intensités, le signal LIF tend vers une valeur limite indépendante de l'intensité laser I (régime saturé).
- Entre ces deux comportements asymptotiques, le signal LIF augmente de façon non linéaire avec l'intensité laser I (régime partiellement saturé).

La saturation s'explique par le fait qu'à haute intensité, tous les atomes susceptibles d'être excités le sont. Augmenter le taux d'absorption n'augmente plus le nombre d'atomes excités, et le signal LIF sature. La saturation d'une transition entre deux niveaux d'énergie i et k est caractérisée par le paramètre de saturation S_{ik} , défini comme le taux d'absorption W_{ik} divisé par la somme du taux radiatif (A_{kj}) et du taux de désexcitation collisionnelle totale de l'état excité Q_k^{tot} [53]:

$$S_{ik} = \frac{W_{ik}}{\sum_j A_{kj} + Q_k^{tot}} \quad (1.30)$$

Le régime linéaire correspond à $S \ll 1$, et la saturation complète est atteinte pour $S \gg 1$. Le régime intermédiaire est atteint pour $S \approx 1$. On appellera par la suite l'intensité laser pour laquelle $S=1$ l'intensité seuil de la raie (I_{seuil} , $W \cdot \text{cm}^{-2}$). Comme nous le verrons dans la partie 1.3.1.1, dans le cas de l'aluminium, les forces d'absorption des transitions électroniques sélectionnées dans cette

étude sont très intenses ($f \sim 0,16$). En conséquence, le seuil de saturation est rapidement atteint avec des intensités lasers faibles (quelques centaines de $W.cm^{-2}$). Cet effet n'est donc pas à négliger.

La saturation a un effet important sur la forme spectrale des raies. Au centre de la raie, l'intégrale de recouvrement avec la raie laser dans l'équation (1.19) est plus grande que dans les ailes. En conséquence, le taux d'absorption est plus fort au centre de la raie que dans les ailes. Cela entraîne que le centre de la raie sature plus rapidement que les ailes, ce qui déforme le profil spectral de la raie et augmente sa largeur à mi-hauteur.

La déformation par saturation d'un profil de raie décrit par un profil de Voigt est difficile à modéliser, en partie parce qu'elle n'est pas représentable par des fonctions usuelles. Le modèle développé dans cette thèse permet cependant de reproduire les spectres saturés. En effet, les spectres d'excitation sont calculés en scannant la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} sur l'intervalle spectral décrivant la raie, ce qui signifie qu'on recalcule le taux d'absorption W_{ik} pour chaque point de l'intervalle grâce à l'équation (1.19). Comme celui-ci est calculé en prenant compte de l'intégrale de recouvrement entre les raies laser et atomique (équation (1.19)), on retrouve bien un taux d'absorption plus faible dans les ailes qu'au centre de la raie. Une méthode pour calculer le profil d'une raie déformée par saturation est également donnée par Levine [54]. Le profil déformé est calculé à partir du profil non saturé, grâce aux solutions analytiques du système d'équations (1.4), qu'il faut donc avoir déterminés. Cette méthode permet d'assigner à chaque point du profil une nouvelle position spectrale, mais elle nécessite de très bien connaître les ailes de la raie non saturée, ce qui limite son potentiel. Elle a été testée pour la saturation des raies de l'aluminium mais elle donne un moins bon accord avec l'expérience.

Nous avons jusqu'ici décrit de façon générale les équations et les modèles retenus pour calculer le signal de LIF, que nous appliquons désormais aux deux atomes d'aluminium et du fer.

1.3 Application du modèle

1.3.1 Atome d'aluminium

1.3.1.1 Choix des transitions

Un des buts de la thèse est de développer une méthode de diagnostics in situ des flammes de propergols aluminisés en utilisant la fluorescence des atomes d'aluminium gazeux. À notre connaissance, des mesures des atomes d'aluminium par LIF dans des conditions de flammes n'ont encore jamais été effectuées.

L'aluminium est un métal appartenant au groupe 13 du tableau périodique ainsi qu'à la famille des métaux du bloc p. Sa configuration électronique est $[Ne] 3s^2 3p^1$.

Les critères de sélection des transitions sont fondés sur les données spectroscopiques tirées de la bibliographie. Comme mentionné en introduction, les flammes de propergol composite de type PA/PBHT sont très lumineuses, avec un continuum d'émission important qui augmente avec la

pression. Ce continuum d'émission est encore fortement augmenté en présence de particules d'aluminium. Cela s'explique par la montée significative de la température de typiquement 2300 K (sans aluminium) à environ 3500 K (avec de l'aluminium), ainsi que par l'incandescence des particules en combustion. Ce fond est moins fort dans l'ultraviolet, où nous travaillerons donc préférentiellement pour les mesures de fluorescence. Le spectre synthétique des transitions de l'aluminium entre 210 nm et 400 nm est présenté Figure 1.2. Chaque raie est représentée par un pic de Dirac dont l'amplitude est le produit de la force d'oscillateur (f_{ik}) et du poids statistique du niveau d'énergie inférieure (g_i). La position spectrale et les facteurs $g_i f_{ik}$ proviennent de la base de données de Kurucz [47]. Entre 210 nm et 240 nm, le spectre comporte un grand nombre de raies dont les deux plus intenses sont situées à 226,9797 nm ($^2P^{\circ}_{3/2} - ^2D_{5/2}$) et à 237,3122 nm ($^2P^{\circ}_{3/2} - ^2D_{5/2}$). Cependant, on sait aussi que des composants habituels des flammes comme CO_2 , H_2O et O_2 ont de fortes absorptions entre 210 et 250 nm [55,56]. Au final, nous choisirons donc des transitions entre 250 nm et 400 nm pour l'excitation et la détection. Entre 240 nm et 400 nm, le spectre est composé de raies plus parsemées sur le domaine spectral. Les transitions les plus intenses (avec des $g_i f_{ik} > 0,1$) sont : 257,586 nm ($^2P^{\circ}_{3/2} - ^2D_{5/2}$), 308,305 nm ($^2P^{\circ}_{1/2} - ^2D_{3/2}$), 309,361 nm ($^2P^{\circ}_{3/2} - ^2D_{5/2}$), 394,512 nm ($^2P^{\circ}_{1/2} - ^2S_{1/2}$) et 396,152 nm ($^2P^{\circ}_{3/2} - ^2S_{1/2}$).

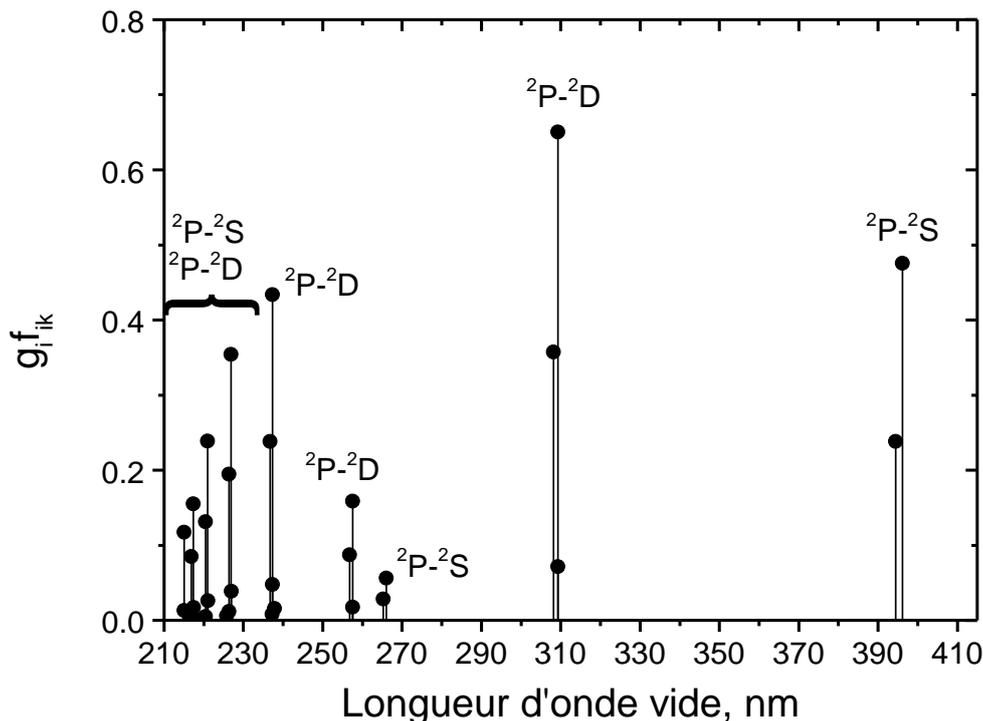


Figure 1.2 Spectre synthétique de l'aluminium

Toutes ces transitions ont déjà été utilisées dans des mesures par LIF des vitesses et des concentrations relatives des atomes d'aluminium, principalement pour le suivi de l'ablation d'une surface d'aluminium et pour le suivi de dépôt de couches minces. Le doublet 394/396 nm est le plus utilisé, avec excitation laser à 394 nm et détection à 396 nm [57–68]. Dans le cas des flammes de propergol contenant beaucoup de particules qui peuvent diffuser le faisceau laser (diffusion de Mie et de Rayleigh), il est nécessaire pour étudier ces milieux d'avoir un écart spectral important entre

l'excitation et la détection. De ce fait, les doublets de l'aluminium (308/309 nm, 394/396 nm) ne sont pas utilisables directement, de même que les transitions à résonance (excitation et détection à la même longueur d'onde) [62,69,70]. Il est donc préconisé de choisir un processus LIF indirect (en cascade) où l'état qui fluoresce est différent de l'état excité.

Deux schémas d'excitation/détection indirecte sont présentés dans la littérature :

- 257,587 nm / 394-396 nm : Ce schéma a été utilisé par Goehlich et al. [71] dans une expérience de suivi de dépôt de couches minces. Ils donnent un rapport de 0,3 entre la fluorescence à 394-396 nm (indirecte) et à 257 nm (résonante) pour une pression de 10^{-5} mbar et des températures d'atomes importantes ($>60\ 000$ K), sachant que ce rapport dépend de la pression et de la nature des espèces environnantes car l'état qui fluoresce est peuplé par collisions.
- 257,587 nm / 309,3608-309,374 nm : Utilisé par Le Bihan et al. [72] pour mesurer la concentration d'aluminium dans l'eau de mer. Les atomes sont produits par atomisation électrothermique d'un échantillon d'eau de mer dans un four à 2773 K.

Pour choisir un schéma de LIF indirect, nous avons comparé théoriquement dans le Tableau 1.1 l'efficacité des différents schémas d'excitation/détection en calculant le produit des facteurs $f_{ik}g_i$ de la transition d'excitation et de la somme des facteurs $A_{ki}g_k$ des états du multiplet excité (toutes les transitions du multiplet excité sont intégrés dans la fenêtre de détection pour avoir le plus de signal possible). Cela permet de comparer à la fois l'efficacité de l'absorption et de la fluorescence, mais en considérant que 100% des atomes excités subissent un transfert collisionnel vers les états qui fluorescent. Ce taux de 100 % n'est pas réaliste puisqu'il néglige le quenching vers l'état fondamental qui peut être fort. Cette méthode de comparaison n'est donc pas parfaite, mais cela donne tout de même les ordres de grandeur. Les transitions d'excitation utilisées dans le Tableau 1.1 ont la plus grande force d'absorption pour chaque multiplet. Par exemple, pour le multiplet 2D à 308/309 nm, la transition $^2P^{\circ}_{3/2} - ^2D_{5/2}$ à 309,3608 nm est choisie ($gf = 0,65$) par rapport aux deux autres transitions $^2P^{\circ}_{1/2} - ^2D_{3/2}$ à 308,305 nm ($gf = 0,36$) et $^2P^{\circ}_{3/2} - ^2D_{3/2}$ à 309,3737 nm ($gf = 0,07$).

$g_i f_{ik} \sum g_k A_{ki} (10^7 \text{ s}^{-1})$	Détection (nm)			
		265-266	308-309	394-396
Excitation (nm, vide)	257,587	1,3	7,2	4,8
	266,118	--	2,6	1,7
	309,361	--	--	20

Tableau 1.1 Comparaison de l'efficacité des schémas d'excitation/détection. Données spectroscopiques issues de [47].

Ainsi, en se basant uniquement sur les probabilités d'absorption et de fluorescence des transitions, les deux schémas d'excitation/détection les plus efficaces théoriquement sont : 257,587/308-309 nm et 309,3608/394-396 nm.

Dans leur étude, Le Bihan et al. ont également comparé expérimentalement différents schémas d'excitation/détection indirects (Tableau 1.2).

	Détection (nm)				
		308,305	309,36-309,37	394,512	396,264
Excitation (nm)	226,992	2	2	1	1
	256,875	20	27	9	15
	257,587	50	100	11	22
	257,617	27	54	15	20
	309,361	--	--	30	45
	396,264	--	--	30	--

Tableau 1.2 Rapports signal sur bruit pour différents schémas d'excitation/détection indirects normalisés à 100 pour le schéma le plus intense 257,857/309 nm [72]

Ce Tableau 1.2 compare les rapports signal sur bruit avec une bande de détection qui ne filtre qu'une seule transition de fluorescence. Le meilleur rapport signal sur bruit est obtenu pour le schéma 257,587 / 309,36-309,37 nm. Ce rapport est pris comme référence de 100. D'après les auteurs, la détection à 309 nm est avantageuse par rapport à celle à 394-396 nm, du fait d'un fond d'émission de corps noir moins important. Leur étude comparative trouve également que les schémas de transitions les plus favorables sont 257,587/309 nm et 309,361/396 nm.

Nous avons donc choisi le schéma 308 - 309 nm/394 - 396 nm dans cette thèse. Un des avantages de ce schéma est qu'il simplifie le modèle théorique et qu'il diminue le nombre de données spectroscopiques à déterminer. En effet le multiplet 2D qui fluoresce à 308 - 309 nm est plus bas énergétiquement que le multiplet γ^2D qui fluoresce à 257 nm. ($29\ 000\ \text{cm}^{-1}$ contre $39\ 000\ \text{cm}^{-1}$). Comme on peut le déduire du Tableau 1.2, la redistribution collisionnelle issue de l'excitation de cet état touche tous les autres états plus bas énergétiquement. Pour que le modèle soit suffisamment précis, il aurait donc fallu modéliser la densité de population de tous ces états peuplés par cascades collisionnelles, soit 10 états, ce qui se traduit par 10 équations différentielles couplées dans le système d'équations (1.4). Cela est représenté dans la Figure 1.3 (haut). Sur ce schéma des niveaux d'énergie de l'aluminium figurent à gauche les niveaux d'énergie peuplés par l'excitation laser et à droite ceux peuplés par transferts collisionnels (et émission spontanée pour les états $^2P^\circ$ à $33\ 000\ \text{cm}^{-1}$). Les transitions radiatives sont notées par des flèches. Pour être complet, tous les niveaux d'énergie en dessous de $41\ 000\ \text{cm}^{-1}$ sont représentés, y compris les niveaux 2P à $29\ 000\ \text{cm}^{-1}$ et $^2P^\circ$ à $40\ 270\ \text{cm}^{-1}$ qui sont peuplés et relaxent uniquement par collisions, et qui de ce fait peuvent être négligés dans la modélisation théorique. Pour ne pas surcharger la figure, les 90 transferts collisionnels possibles entre états ne sont pas représentés.

L'excitation à 308 - 309 nm illustré dans la Figure 1.3 (bas) met en jeu moins d'états : 7 états, en négligeant les états 2P à $29\ 000\ \text{cm}^{-1}$ peuplés et dépeuplés par collisions, ce qui représente 42 transferts collisionnels.

Le schéma 308 - 309 / 394 - 396 nm est donc bien plus simple à modéliser.

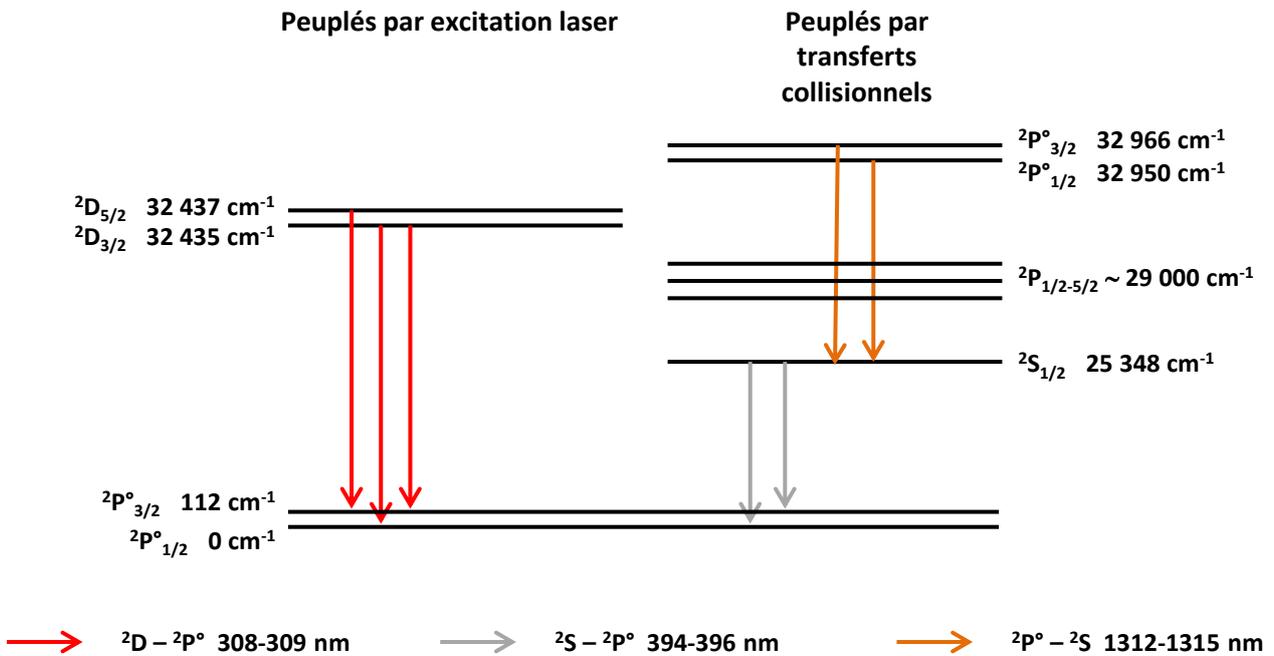
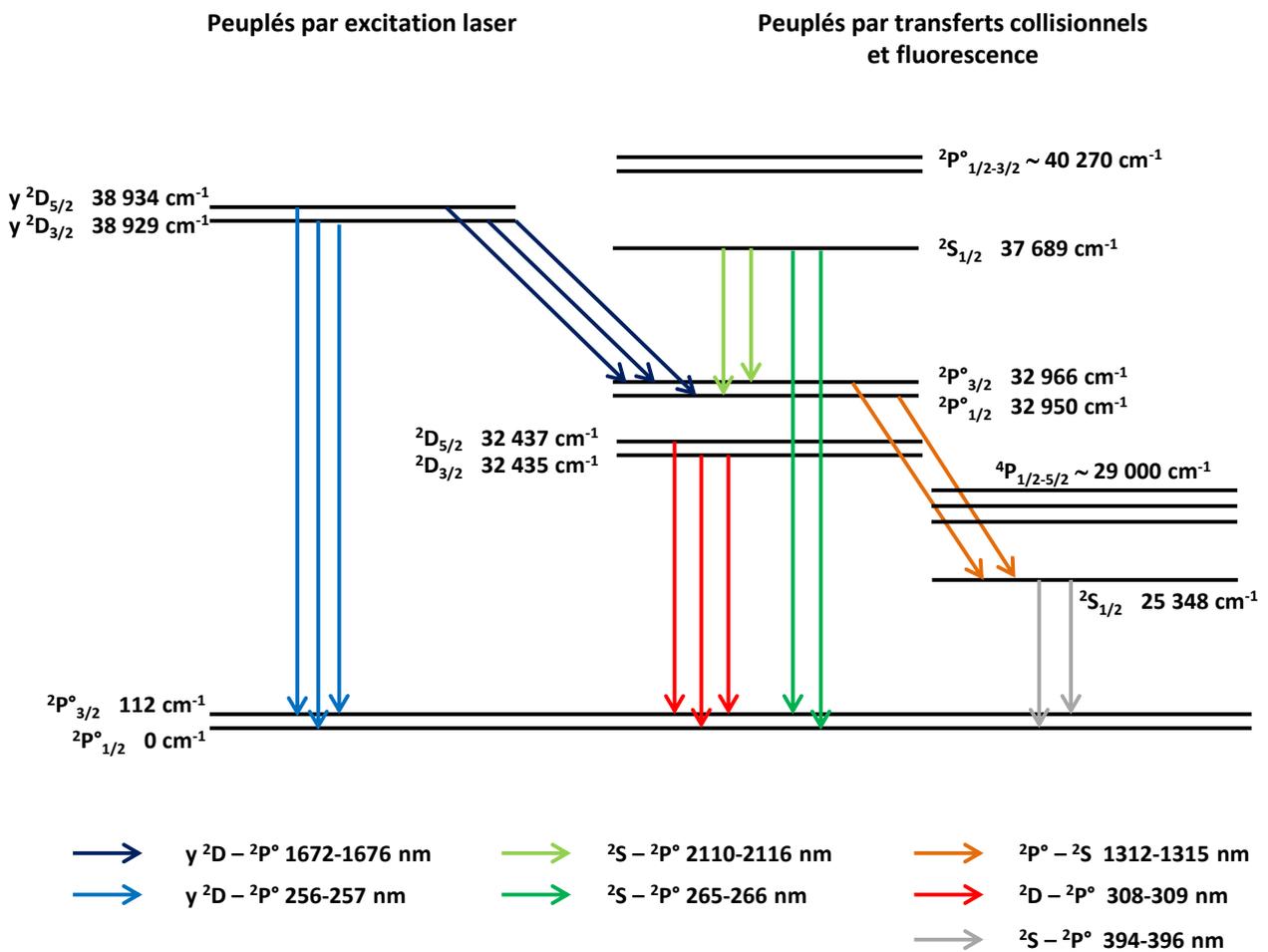


Figure 1.3 Schéma de niveaux d'énergie de l'aluminium mis en jeu lors de l'excitation à 257 nm (haut) et 308 - 309 nm (bas) (pas à l'échelle par souci de visibilité).

N°	Transitions	Longueur d'onde vide (nm)	Taux d'émission spontanée $g_k A_{ki}$ (10^8 s^{-1})	Force d'absorption $g_i f_{ik}$	Énergie du niveau inférieur E_i (cm^{-1})	Appellation	Énergie du niveau supérieur E_k (cm^{-1})	Appellation	Durée de vie radiative τ (ns)
1	$^2P_{3/2}^\circ \rightarrow ^2D_{3/2}$	309,3737	0,5	0,32	112,061	b	32435,435	d	13,2
2	$^2P_{3/2}^\circ \rightarrow ^2D_{5/2}$	309,3608	4,5	0,83	112,061	b	32436,778	e	13,2
3	$^2P_{1/2}^\circ \rightarrow ^2D_{3/2}$	308,3048	2,5	0,64	0	a	32435,435	d	13,2
4	$^2P_{3/2}^\circ \leftarrow ^2S_{1/2}$	396,2641	2	0,54	112,061	b	25347,756	c	6,58
5	$^2P_{1/2}^\circ \leftarrow ^2S_{1/2}$	394,5122	1	0,72	0	a	25347,756	c	6,58

Tableau 1.3 Données spectroscopiques extraites de [47] et durées de vie extraites de [73]

En plus de la transition intense $^2P_{3/2}^\circ - ^2D_{5/2}$ à 309,3608 nm (raie 2), nous présenterons aussi des spectres d'excitation des raies $^2P_{3/2}^\circ - ^2D_{3/2}$ et $^2P_{1/2}^\circ - ^2D_{3/2}$ à 309,3737 nm (raie 1) et 308,3048 nm (raie 3). Les raies 1 et 2 sont très proches ($\Delta\lambda = 129 \text{ pm}$) et la raie 2 est 9 fois plus forte. Les raies 2 et 3 sont plus espacées ($\Delta\lambda = 1,056 \text{ nm}$) et la raie 2 est 1,8 fois plus forte.

Par souci de clarté dans le paragraphe suivant, les niveaux d'énergie sont désignés par une lettre (a, b, c, d, e) en ordre croissant en énergie, comme indiqué dans le Tableau 1.3. Les transitions sont également numérotées (1, 2, 3, 4, 5) comme indiqué dans le Tableau 1.3.

Parmi les trois transitions d'excitation décrites dans le paragraphe précédent, nous ne détaillerons les équations résultant uniquement de l'excitation de la transition 2 ($^2P_{3/2}^\circ - ^2D_{5/2}$) à 309,3608 nm. Les équations pour les deux autres transitions sont explicitées dans l'annexe A. Les atomes initialement dans l'état b sont excités par laser dans l'état e. Celui-ci peut se désexciter par émission spontanée ou émission stimulée (vers l'état b) où par transferts collisionnels vers tous les états. L'état d est très proche en énergie de l'état e : ils ne sont espacés que de $1,34 \text{ cm}^{-1}$. Comme le montre l'équation (1.16), plus les états sont proches et plus l'excitation collisionnelle (k_{de}) est comparable à la désexcitation (k_{ed}). Il n'est donc pas exclu que la densité de population de l'état d augmentant, l'état e puisse être excité par collisions. Les deux processus d'excitation et de relaxation collisionnelles (k_{ed} et k_{de}) sont donc à prendre en compte. L'état c est séparé de 7090 cm^{-1} des états d et e. Le processus d'excitation collisionnelle des états e et d depuis cet état (k_{ce} et k_{cd}) est donc beaucoup moins probable ; il est néanmoins pris en compte dans le modèle. Enfin, l'excitation par collisions des états e, d et c depuis les états fondamentaux a et b (k_{ae} , k_{ad} , k_{ac} , k_{be} , k_{bd} , k_{bc}) est négligeable ($E > 25\,000 \text{ cm}^{-1}$), et n'est pas considéré dans le modèle.

Les transitions radiatives sont détaillées dans Tableau 1.3. Pour les états peuplés par collisions, les transitions radiatives sont les suivantes : l'état d peut se désexciter par émission spontanée vers l'état a ($^2P_{1/2}^\circ - ^2D_{3/2}$ à 308,3048 nm, raie 3) et vers l'état b ($^2P_{1/2}^\circ - ^2D_{3/2}$ à 309,3737 nm, raie 1) ; l'état c vers l'état a ($^2P_{1/2}^\circ - ^2S_{3/2}$ à 396,2641 nm, raie 5) et vers l'état b ($^2P_{3/2}^\circ - ^2S_{3/2}$ à 394,5122 nm, raie 4). Les raies 4 et 5 sont celles que nous chercherons à utiliser pour des diagnostics LIF en flamme. Il est donc particulièrement important de pouvoir quantifier le transfert collisionnel effectif entre les états e et d excités par le laser et l'état c peuplé par collisions (k_{ec} et k_{dc}).

Les 5 équations cinétiques des états présentés dans la Figure 1.4 associés au processus LIF de l'atome d'aluminium sont issues du système d'équations (1.4) :

$$\begin{aligned}
\frac{dN_e}{dt} &= W_{be}N_b + Q_{de}N_d + Q_{ce}N_c - (A_2 + Q_e^{tot} + W_{eb})N_e \\
\frac{dN_d}{dt} &= Q_{ed}N_e + Q_{cd}N_c - (A_1 + A_3 + Q_d^{tot})N_d \\
\frac{dN_c}{dt} &= Q_{ec}N_e + Q_{dc}N_d - (A_4 + A_5 + Q_c^{tot})N_c \\
\frac{dN_b}{dt} &= (A_2 + Q_{eb} + W_{eb})N_e + (A_1 + Q_{db})N_d + (A_4 + Q_{cb})N_c + Q_{ab}N_a \\
&\quad - (Q_b^{tot} + W_{be})N_b \\
\frac{dN_a}{dt} &= Q_{ea}N_e + (A_3 + Q_{da})N_d + (A_5 + Q_{ca})N_c + Q_{ba}N_b - Q_a^{tot}N_a
\end{aligned} \tag{1.31}$$

La résolution de ce système d'équations différentielles est faite numériquement grâce à un programme que nous avons développé dans le langage Python. La structure de celui-ci est explicitée dans l'annexe B. Pour cela, la connaissance des taux de transferts collisionnels est indispensable. Comme les coefficients de transferts collisionnels directs (k_{ik}) et inverses (k_{ki}) sont liés par l'équation (1.16) que les coefficients totaux k_i^{tot} sont liés aux coefficients individuels k_{ik} , cela fait en tout 10 coefficients collisionnels à déterminer. Pour l'atome d'aluminium, ils ont été déterminés expérimentalement avec deux méthodes différentes. La première méthode a consisté à mesurer l'évolution des profils temporels en fonction de la pression, comme ce sera détaillé dans la partie 1.3.1.5 (méthode 1). Cette méthode ne permet que de mesurer les coefficients de transferts collisionnels totaux k_e^{tot} , et k_d^{tot} ainsi que k_{ed} . Pour cela, nous aurons besoin des solutions analytiques en régime impulsionnel du système d'équation (1.31), qui sont accessibles après quelques simplifications exposées dans la prochaine partie. Une deuxième méthode est également utilisée pour confirmer ces valeurs ainsi que pour déterminer la distribution des transferts collisionnels vers l'état c. Cette deuxième méthode a consisté à comparer les intensités de fluorescence de chaque raie individuelle en séparant les différentes voies de fluorescence (méthode 2). Cela sera également détaillé dans la partie 1.3.1.5. La détermination des coefficients de transferts collisionnels individuelles k grâce à cette méthode est facilitée par l'utilisation des solutions analytiques en régime continu de l'équation (1.31), qui permettent de diminuer le nombre de paramètres libres. Nous calculerons ces solutions analytiques dans la prochaine partie.

1.3.1.3 Résolution partielle des densités de population en fonction du temps après l'excitation

On s'intéresse dans cette partie uniquement à la relaxation des états excités lorsque l'excitation par laser est terminée. Les deux états $J=5/2$ et $J=3/2$ du multiplet 2D étant très proches en énergie ($1,34 \text{ cm}^{-1}$), les transferts collisionnels (intramultiplets) entre les deux états doivent être importants, même à basse pression. Dans cette hypothèse, si on excite par laser l'état $J=5/2$, l'état $J=3/2$ est également peuplé pendant l'excitation laser. Pendant sa relaxation subséquente (radiative et collisionnelle), la densité de population de l'état $J=5/2$ est aussi influencée par les transferts colli-

sionnels de l'état $J=3/2$. La durée de la relaxation ainsi que son amplitude dépendent donc des densités de population des deux états et de l'importance des transferts collisionnels (k_{ed} , k_{de}) entre les deux états.

Reprenons les équations cinétiques (1.31) des deux états e et d, une fois l'excitation laser terminée. Dans ce cas, on a $W=0$. Pour simplifier les solutions suivantes, on suppose également que les taux de transferts collisionnels des états c vers les états e et d sont négligeables (ce qui est justifié au vu des écarts d'énergie entre les états d, e et c). Dans ce cas, les équations cinétiques (1.31) des deux états e et d se réduisent à :

$$\begin{aligned}\frac{dN_e}{dt} &= Q_{de}N_d - (A_2 + Q_e^{tot})N_e \\ \frac{dN_d}{dt} &= Q_{ed}N_e - (A_1 + A_3 + Q_d^{tot})N_d\end{aligned}\quad (1.32)$$

Sasso et al. [74] ont travaillé sur l'atome de césium qui possède un schéma de niveaux proche de celui de l'aluminium (5 niveaux d'énergie, dont les deux niveaux de plus hautes énergies sont couplés). Ils donnent les solutions d'un tel système d'équations pour une excitation de l'état le plus haut en énergie (ici e) [74] :

$$\begin{aligned}N_e(t) &= H_{e+} e^{-\omega_+ t} + H_{e-} e^{-\omega_- t} \\ N_d(t) &= H_{d+} e^{-\omega_+ t} + H_{d-} e^{-\omega_- t}\end{aligned}\quad (1.33)$$

où les quatre paramètres H sont des amplitudes définissant l'importance de chaque exponentielle données par :

$$\begin{aligned}H_{e+} &= -\frac{N_e(0)}{\omega_+ - \omega_-}(\omega_- - A_2 - Q_e^{tot}) - \frac{N_d(0)Q_{de}}{\omega_+ - \omega_-} \\ H_{e-} &= \frac{N_e(0)}{\omega_+ - \omega_-}(\omega_+ - A_2 - Q_e^{tot}) + \frac{N_d(0)Q_{de}}{\omega_+ - \omega_-} \\ H_{d+} &= -\frac{N_d(0)}{\omega_+ - \omega_-}(\omega_- - A_1 - A_3 - Q_d^{tot}) - \frac{N_e(0)Q_{ed}}{\omega_+ - \omega_-} \\ H_{d-} &= \frac{N_d(0)}{\omega_+ - \omega_-}(\omega_+ - A_1 - A_3 - Q_d^{tot}) + \frac{N_e(0)Q_{ed}}{\omega_+ - \omega_-}\end{aligned}\quad (1.34)$$

où $N_e(0)$ et $N_d(0)$ sont les densités de population des niveaux e et d après excitation laser, et où les constantes de temps ω_+ et ω_- sont données par :

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} (A_1 + A_2 + A_3 + Q_d^{tot} + Q_e^{tot}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(Q_d^{tot} - Q_e^{tot})^2 + 4Q_{de}Q_{ed}}\quad (1.35)$$

où on a utilisé le fait que dans le cas de l'aluminium, $A_1 + A_3 \approx A_2$.

Les niveaux e et d relaxent ainsi au cours du temps en suivant une loi en *double* exponentielle (somme de deux exponentielles) dont les constantes de temps ω_+ et ω_- dépendent des taux de transferts collisionnels des *deux* états. Les équations (1.33) sont valables pour une excitation de l'état e ou de l'état d, seules les valeurs de $N_e(0)$ et $N_d(0)$ changent.

Notons que les équations (1.33) sont obtenues en séparant excitation et relaxation, c'est-à-dire en supposant une excitation beaucoup plus rapide que la relaxation, ce qui, mathématiquement, revient à considérer un Dirac comme fonction d'excitation. Dans notre cas, cette hypothèse n'est pas vérifiée : la durée de l'impulsion laser est de 5 ns alors que la durée de vie radiative des états est de 13 ns (Tableau 1.3). Cela pourra entraîner des déviations par rapport à ces équations.

1.3.1.4 Détermination des densités de population en régime continu

Pour trouver les solutions analytiques du système d'équations (1.31), il est nécessaire de se placer en régime continu, c'est-à-dire un régime où l'équilibre entre les différents processus d'excitation/relaxation s'est établi et qui ne varie donc plus au cours du temps. Comme nous utilisons des lasers impulsionnels de courtes durées (ns), il n'est pas évident que le régime continu soit atteint en si peu de temps.

Il faut en effet que l'excitation soit complète pendant la durée de l'impulsion laser pour que ce régime soit atteint. Omenetto et al. [75] donne l'expression du temps d'excitation caractéristique pour des systèmes de 2 et 3 niveaux d'énergie. En généralisant son expression pour notre système à 5 niveaux d'énergie, on trouve que le temps caractéristique d'excitation du niveau e τ_e^{exc} (ns) s'exprime comme :

$$\tau_e^{exc} = (A_2 + Q_e^{tot} + Q_{de} + Q_{ce} + W_{be} + W_{eb})^{-1} \quad (1.36)$$

Si $\tau_e^{exc} < 5$ ns, qui est la durée d'impulsion laser utilisée pour nos mesures, on peut dire que l'on a atteint le régime continu. Exprimons le temps caractéristique d'excitation τ_e^{exc} en fonction du paramètre de saturation de la raie 2, S_2 , avec l'équation (1.30), afin de mettre en évidence le lien entre temps d'excitation et saturation. Le paramètre de saturation est donnée par :

$$S_2 = \frac{W_{be}}{A_2 + Q_e^{tot}} \quad (1.37)$$

En utilisant les équations (1.18) et (1.37), le temps d'excitation caractéristique peut s'exprimer sous la forme :

$$\tau_e^{exc} = ((A_2 + Q_e^{tot})(1 + 2,5 S_2))^{-1} \quad (1.38)$$

où, en première approximation, les taux d'excitations par collisions Q_{de} et Q_{ce} sont considérés comme étant négligeables.

Séparons les différents cas de pression et de saturation :

- À basse pression et faible saturation :

On a $A_2 \gg Q_e^{\text{tot}}$, et $S \ll 1$, donc $\tau_e^{\text{exc}} = A_2^{-1} = 13,2$ ns. La condition $\tau_e^{\text{exc}} < 5$ ns n'est pas remplie, et le régime continu n'est pas atteint.

- À haute pression et faible saturation :

On a $S \ll 1$, donc $\tau_e^{\text{exc}} = (A_2 + Q_e^{\text{tot}})^{-1}$. La condition $\tau_e^{\text{exc}} < 5$ ns est remplie si $Q_e^{\text{tot}} > 1,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. En prenant $k_e^{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui est une valeur typique pour l'atome de fer [76], $Q_e^{\text{tot}} > 1,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ pour une pression de 45 mbar.

- À basse pression et forte saturation :

On a $A_2 \gg Q_e^{\text{tot}}$, donc $\tau_e^{\text{exc}} = A_2(1+2,5 S_2)$. La condition $\tau_e^{\text{exc}} < 5$ ns est remplie si $S_2 > 0,7$. Cela correspond à une raie partiellement saturée, cette condition est presque toujours remplie dans notre cas.

- À haute pression et haute saturation

Dans ce cas, la condition $\tau_e^{\text{exc}} < 5$ ns est facilement remplie.

En pratique, nous travaillons presque toujours dans des conditions pour lesquelles le régime continu est atteint.

En régime continu, les dérivées temporelles dans l'équation (1.31) deviennent nulles, et la résolution des équations donnent la densité de population des 3 niveaux excités en fonction de la densité de population de l'état initial b :

$$\begin{aligned} N_e^{(2)} &= \frac{W_{be}N_b^{(2)}}{W_{eb} + A_2 + Q_e^{\text{tot}} - Q_{de}R_{de} - Q_{ce}R_{ce}} \\ N_d^{(2)} &= \frac{W_{be}N_b^{(2)}R_{de}}{W_{eb} + A_2 + Q_e^{\text{tot}} - Q_{de}R_{de} - Q_{ce}R_{ce}} \\ N_c^{(2)} &= \frac{W_{be}N_b^{(2)}R_{ce}}{W_{eb} + A_2 + Q_e^{\text{tot}} - Q_{de}R_{de} - Q_{ce}R_{ce}} \end{aligned} \quad (1.39)$$

où l'exposant (2) indique que nous calculons les densités de population des états après excitation de la raie 2. Les constantes R_{de} et R_{ce} dépendent de la pression et de la température et sont définies respectivement comme les rapports entre les densités de population des états d et e, et c et e :

$$R_{de} \equiv \frac{N_d^{(2)}}{N_e^{(2)}} = \frac{Q_{ed}(A_4 + A_5 + Q_c^{tot}) + Q_{ec}Q_{cd}}{(A_2 + Q_d^{tot})(A_4 + A_5 + Q_c^{tot}) - Q_{dc}Q_{cd}} \quad (1.40)$$

$$R_{ce} \equiv \frac{N_c^{(2)}}{N_e^{(2)}} = \frac{Q_{ec}(A_2 + Q_d^{tot}) + Q_{ed}Q_{dc}}{(A_2 + Q_d^{tot})(A_4 + A_5 + Q_c^{tot}) - Q_{dc}Q_{cd}} \quad (1.41)$$

Dans les expressions (1.40) et (1.41), le coefficient de transfert collisionnel total de l'état d k_d^{tot} (soit Q_d^{tot}/P) est supposé avoir été déterminé par la méthode 1. En tenant compte du fait que les coefficients inverses et directs sont liés par l'équation (1.16), les deux rapports (1.40) et (1.41) font intervenir quatre coefficients collisionnels inconnus (k_{ec} , k_{ed} , k_{dc} , k_c^{tot}). Les densités de population des mêmes niveaux après excitation de la raie 3 ($2P^{\circ}_{1/2-2}D_{3/2}$) en fonction de la densité de population de l'état a $N_a^{(3)}$ sont présentées dans l'Annexe A.

Nous avons donc une description théorique de l'évolution de la densité de population des états (et donc du signal LIF) dépendant de la densité de population de l'état b $N_b^{(2)}$ qui varie en fonction des conditions expérimentales (pression, température et intensité laser). Pour obtenir les variations des densités de population des états excités en absolu, il faudrait expliciter la densité de population de l'état b $N_b^{(2)}$ en fonction de ces paramètres. Son expression est relativement compliquée, car elle prend en compte un plus grand nombre de paramètres collisionnels (k_a^{tot} , k_b^{tot} , k_{eb} , k_{db} , k_{cb} , k_{ea} , k_{da} , k_{ca} , k_{ba}). De plus, cela n'est pas nécessaire pour pouvoir remonter aux valeurs des coefficients collisionnels mises en jeu dans les équations (1.40) et (1.41) (k_{ec} , k_{ed} , k_{dc} , k_c^{tot}). En effet, les rapports des densités de population R_{de} et R_{ce} font disparaître la densité de population de l'état b $N_b^{(2)}$ (tout comme les taux d'absorption W_{be} et d'émission stimulée W_{eb}). C'est la raison pour laquelle il est plus judicieux de travailler avec des rapports de signaux LIF plutôt qu'avec des signaux absolus.

D'un point de vue expérimental, il est également préférable de travailler avec des rapports de signaux LIF. En effet, les changements de pression et de température peuvent affecter le taux d'évaporation (et donc le nombre total d'atomes) et rendre la comparaison des mesures effectuées dans différentes conditions expérimentales difficiles.

1.3.1.5 Détermination expérimentale des paramètres collisionnels

Comme nous l'avons mentionné précédemment, deux méthodes complémentaires sont utilisées pour déterminer les paramètres de transferts collisionnels : la mesure des profils temporels des signaux LIF en fonction de la pression (méthode 1), et la mesure des variations des rapports de signaux en fonction de la pression (méthode 2).

Méthode 1 : Mesure des profils temporels de fluorescence des états excités

Exprimons les constantes de temps ω_+ et ω_- en fonction de la pression :

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} (A_1 + A_2 + A_3) + \frac{1}{2} \frac{P}{k_B T} \left(k_d^{tot} + k_e^{tot} \pm \sqrt{(k_d^{tot} - k_e^{tot})^2 + 4k_{de}k_{ed}} \right) \quad (1.42)$$

Ce sont des fonctions linéaires avec la pression. En mesurant ces valeurs pour plusieurs pressions et en effectuant une régression linéaire, on peut remonter aux deux pentes a_+ et a_- . Leur soustraction donne :

$$a_+ - a_- = \frac{1}{2k_B T} \sqrt{(k_d^{tot} - k_e^{tot})^2 + 4k_{de}k_{ed}} \quad (1.43)$$

Une simplification supplémentaire consiste à négliger le carré de la différence des coefficients de transferts totaux : $(k_d^{tot} - k_e^{tot})^2 \ll 4k_{de}k_{ed}$. Cette hypothèse devra être vérifiée, mais elle est valable dans le cas de l'atome de césium [74] et pour certains états du fer [77]. Avec cette simplification et en utilisant l'équation (1.16), on a :

$$a_+ - a_- = \frac{k_{ed}}{k_B T} \sqrt{\frac{g_e}{g_d} e^{-\frac{E_e - E_d}{k_B T}}} \quad (1.44)$$

L'addition des pentes a_+ et a_- donne :

$$a_+ + a_- = \frac{1}{k_B T} (k_d^{tot} + k_e^{tot}) \quad (1.45)$$

La somme des deux coefficients totaux étant fixée, leurs valeurs respectives peuvent ensuite être déterminées par une simulation des profils temporels avec les équations (1.33), avec comme seul paramètre ajustable le rapport k_e^{tot}/k_d^{tot} . Au final, cette méthode de mesure des profils de fluorescence temporels des états excités permet de déterminer 3 paramètres collisionnels : k_e^{tot} , k_d^{tot} ainsi que k_{ed} .

L'enregistrement des profils temporels permet de mesurer ω_+ et ω_- (équation (1.35)).

Cette méthode permet donc de mesurer directement les taux de transferts collisionnels totaux, mais elle ne donne pas précisément la distribution des transferts collisionnels vers les autres états. Pour cela, il faut mesurer les rapports de signaux pour chaque transition individuelle en fonction de la pression.

Méthode 2 : Rapport de signaux

En affinant suffisamment la bande passante du spectromètre comme cela sera décrit dans la partie 2.4.1.1, il est possible de séparer la fluorescence de la transition 3 (308,3048 nm) de la fluorescence des transitions 1 et 2 (309,3737 et 309,3608 nm). De la même façon, on peut séparer les transitions de fluorescence à 394,2641 nm et 396,5122 nm. Après excitation de la raie 2, le rapport des maxima des profils temporels des signaux enregistrés à 308 et 309 nm donne :

$$\frac{S_{LIF}(t_{max}, raie\ 2,308)}{S_{LIF}(t_{max}, raie\ 2,309)} = \frac{A_3 N_d^{(2)}}{A_1 N_d^{(2)} + A_2 N_e^{(2)}} = \frac{A_3 R_{de}}{A_1 R_{de} + A_2} \quad (1.46)$$

où les signaux LIF (S_{LIF}) sont donnés par l'équation (1.2) évalués à l'instant t_{max} qui correspond au maximum de l'impulsion de fluorescence.

On calcule de la même façon le rapport des signaux enregistrés à 396 nm et 309 nm :

$$\frac{S_{LIF}(t_{max}, raie\ 2,396)}{S_{LIF}(t_{max}, raie\ 2,309)} = \frac{A_5 N_c^{(2)}}{A_1 N_d^{(2)} + A_2 N_e^{(2)}} = \frac{A_5 R_{ce}}{A_1 R_{de} + A_2} \quad (1.47)$$

Le même traitement est effectué après excitation de la raie 3 à 308,3048 nm. On trouve dans ce cas pour le rapport 309 nm sur 308 nm :

$$\frac{S_{LIF}(t_{max}, raie\ 3,309)}{S_{LIF}(t_{max}, raie\ 3,308)} = \frac{A_1 N_d^{(3)} + A_2 N_e^{(3)}}{A_3 N_d^{(3)}} = \frac{A_1}{A_3} + \frac{A_2}{A_3} R_{ed} \quad (1.48)$$

Pour le rapport des signaux à 396 et 308 nm :

$$\frac{S_{LIF}(t_{max}, raie\ 3,396)}{S_{LIF}(t_{max}, raie\ 3,308)} = \frac{A_5 N_c^{(3)}}{A_3 N_d^{(3)}} = \frac{A_5}{A_3} R_{cd} \quad (1.49)$$

Dans les quatre équations (1.46), (1.47), (1.48) et (1.49), les coefficients de transferts collisionnels k_e^{tot} et k_d^{tot} sont déterminés à partir des mesures de durée de vie. Il reste donc quatre coefficients à déterminer : k_{ed} , k_{ec} , k_{cd} et k_c^{tot} .

Au final, sur les 10 coefficients de transferts collisionnels inconnus, les deux méthodes permettent d'en déterminer 6 : k_{ed} , k_{ec} , k_{cd} et k_c^{tot} , k_e^{tot} et k_d^{tot} . Il manque le coefficient k_{ba} , et les coefficients de quenching vers les états fondamentaux k_{eb} , k_{ea} , k_{db} et k_{da} . Ces derniers sont toutefois normés : comme les coefficients de transferts totaux d'un état sont égaux à la somme des transferts individuels partant de cet état (équation (1.12)), on a par exemple pour l'état e : $k_e^{tot} - k_{ed} - k_{ec} = k_{eb} + k_{ea}$. Cela impose une condition sur les coefficients de quenching : la somme des coefficients k_{eb} et k_{ea} doit être égale à la différence entre le coefficient total et la somme des coefficients connus, et les coefficients k_{ea} et k_{eb} ne peuvent être plus grands que cette valeur.

1.3.1.6 Rendement de fluorescence quantique

Le rendement quantique de fluorescence Y est habituellement utilisé afin de caractériser l'efficacité d'une transition. Il représente la quantité de signal perdu à cause des transferts collisionnels : sans collision et pour un état ne possédant qu'une seule transition directe, on aurait

$Y = 1$. Il est défini pour une excitation de la raie 2 et détection à 394-396 nm dans le régime linéaire comme :

$$S_{LIF}(t_{\max}, \text{raie 2, 396}) = K N_b W_{be} Y \quad (1.50)$$

où K est une constante dépendant des paramètres expérimentaux (volume d'observation, système optique de collection, efficacité quantique du système de détection, etc.).

Pour une détection de la raie à 396, on a de plus :

$$S_{LIF}(t_{\max}, \text{raie 2, 396}) = K N_c (A_4 + A_5) \quad (1.51)$$

Ainsi, en utilisant les solutions analytiques en régime continu (équations (1.39)), dans lesquelles W_{eb} est négligeable comme on est dans le régime linéaire, on trouve :

$$Y = \frac{(A_4 + A_5) R_{ce}}{A_2 + Q_e^{tot} - Q_{de} R_{de} - Q_{ce} R_{ce}} \quad (1.52)$$

1.3.2 Atome de fer

1.3.2.1 Choix des transitions

Le fer est un métal de transition appartenant au groupe 8 du tableau périodique. Sa configuration électronique est $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$. Son grand nombre d'électrons non appariés entraîne un très grand nombre de transitions électroniques. Entre 215 et 400 nm, il possède ainsi plus de 4000 transitions. La Figure 1.4 montre les 418 transitions partant des niveaux a^5D et a^5F (états fondamentaux a^5D_4 (0 cm^{-1}), a^5D_3 ($415,933 \text{ cm}^{-1}$), a^5D_2 ($704,007 \text{ cm}^{-1}$), a^5D_1 ($888,132 \text{ cm}^{-1}$) et a^5D_0 ($978,074 \text{ cm}^{-1}$)) et a^5F (a^5F_5 ($6928,268 \text{ cm}^{-1}$), a^5F_4 ($7376,764 \text{ cm}^{-1}$), a^5F_3 ($7728,060 \text{ cm}^{-1}$), a^5F_2 ($7985,785 \text{ cm}^{-1}$), et a^5F_1 ($8154,714 \text{ cm}^{-1}$)).

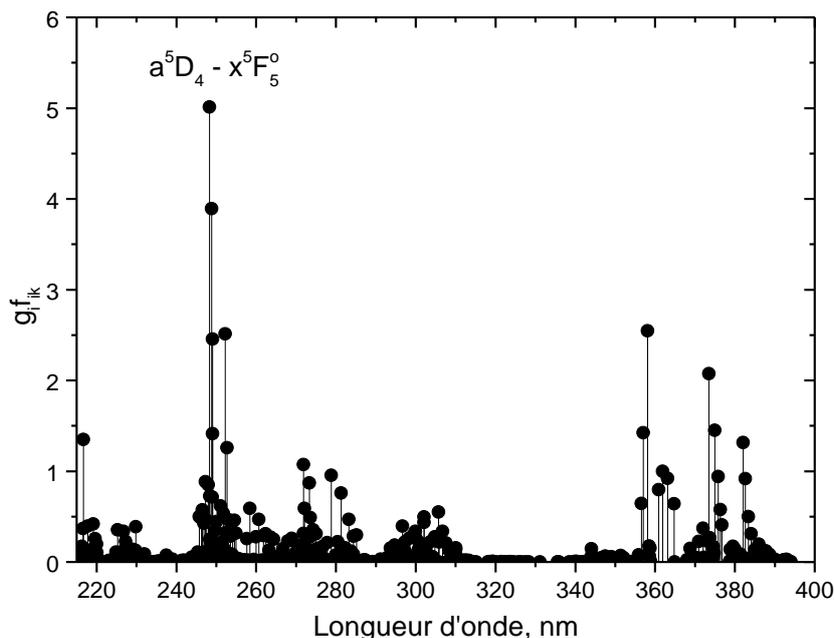


Figure 1.5 Spectre synthétique du fer entre 215 nm et 400 nm. Les transitions partant des niveaux a^5D et a^5F sont représentées (418 transitions).

Cela représente 418 transitions. Une excitation autour de 250 nm est privilégiée pour les raisons évoquées dans le paragraphe 1.3.1.1 précédent. La longueur d'onde d'excitation à 248,3271 nm qui correspond à la transition $a^5D_4 - x^5F_5^o$ est choisie pour notre étude LIF du fer.

C'est la transition la plus intense dans cette gamme spectrale. La fluorescence directe est détectée à 304 nm ($a^5F_4 - x^5F_5^o$) et 299 nm ($a^5F_5 - x^5F_5^o$) comme cela est représenté sur la Figure 1.6. Cette dernière est la plus intense des 17 transitions entre 248 nm et 1,35 μm qui émanent de l'état excité $x^5F_5^o$. Les transitions de loin les plus fortes sont dans l'UV à 248,3271 nm, 304,0427 nm ($a^5F_4 - x^5F_5^o$) et 299,9512 nm ($a^5F_5 - x^5F_5^o$). Leurs constantes spectroscopiques sont données dans le Tableau 1.4. Il est important de noter que contrairement à l'aluminium, dans le cas du fer, il est possible de choisir un schéma d'excitation/fluorescence direct (depuis l'état excité) avec un écart spectral entre les deux états importants (ici d'environ 50 nm).

Transitions	Longueur d'onde air (nm)	Taux d'émission spontanée $g_k A_{ki}$ (10^8 s^{-1})	Force d'absorption $g_{f_{ik}}$	Énergie du niveau inférieur E_i (cm^{-1})	Énergie du niveau supérieur E_k (cm^{-1})	Durée de vie radiative τ (ns)
$a^5D_4 \rightarrow x^5F_5^o$	248,3271	54	5,0	0	40257,307	2
$a^5F_5 \leftarrow x^5F_5^o$	299,9512	2,5	0,34	6927,266	40257,307	2
$a^5F_4 \leftarrow x^5F_5^o$	304,0427	0,3	0,05	7376,76	40257,307	2

Tableau 1.4 Données spectroscopiques extraites de [47], durée de vie [78]

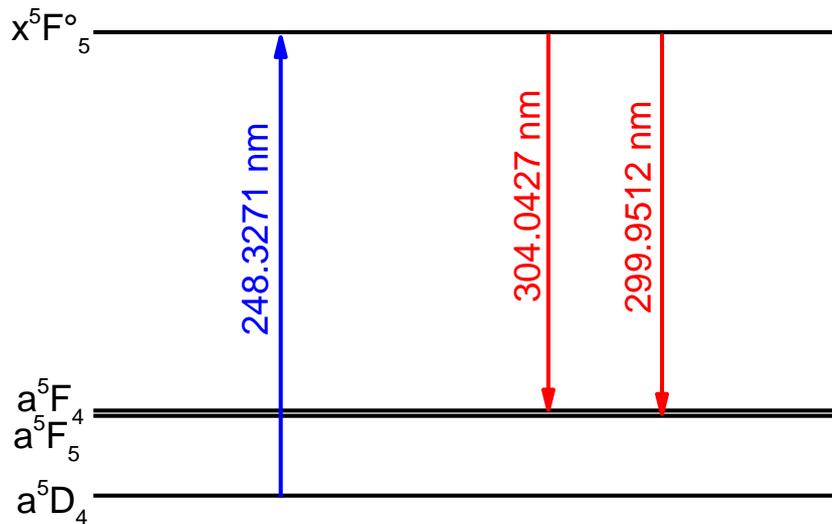


Figure 1.6 Schéma de niveaux d'énergie de Fe mis en jeu dans le schéma d'excitation/détection retenu.

Cependant, le grand nombre d'états proches énergétiquement de l'état excité $x^5F_5^o$ favorise la redistribution collisionnelle. Comme nous le verrons, plus les états sont proches, plus la probabilité de transferts est forte. On peut donc s'attendre à ce que le schéma présenté des niveaux d'énergie mis en jeu soit incomplet.

Ce schéma d'excitation/détection (248 nm/ 300 – 304 nm) a déjà été utilisé pour l'étude LIF du catalyseur fer dans le procédé de vaporisation laser de cibles carbone/fer pour la croissance de nanotubes de carbone à l'ONERA [79–81]. La longueur d'onde d'excitation du fer à 248,3271 nm avait été utilisée car deux autres catalyseurs (le cobalt et le nickel) étaient excités à des longueurs d'onde très voisines. Une première application de l'imagerie LIF du fer dans des flammes de propergols solides a ensuite été réalisée à l'ONERA en utilisant un laser excimer KrF à 248 nm [82–84].

Dans le cas d'études de flammes, quelques travaux de mesure LIF ont été publiés par différentes équipes. Kitagawa et al. [85] ont utilisé l'imagerie LIF sur l'atome de fer comme traceur fluorescent des réactions redox se produisant localement dans une flamme propane/airensemencée avec une solution chimique de nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3$) à 1 bar et 2000 K. L'atome de fer est excité à 293,69 nm et la fluorescence est récoltée à 374,948 nm et 368,7456 nm.

Kim et al. [86] ont étudié la réduction des émissions de particules de suie en ensemencant des flammes de diffusion (isooctane/oxygène) avec des additifs à base de fer (400 ppm de $Fe(CO)_5$) à 1 bar et 1800 K au maximum. Plusieurs schémas ont été testés : 295,39 nm/372,8-376,4-378,8 nm, 296,69 nm/373,5 nm, et 297,31 nm/375-375,8 nm. La deuxième configuration, plus intense, a été choisie.

Hecht et al. [87] ont utilisé la LIF de Fe pour l'étude de la synthèse de nanoparticule d'oxyde de fer dans une flamme hydrogène/oxygène/argon stabiliséeensemencée de particules de $Fe(CO)_5$ à 0,3 bar et ~ 1000 K. Le fer atomique est excité à 225,079 nm et la fluorescence directe détectée à

266,6812 nm et 269,9106 nm. La mesure de concentration en fer est calibrée par des mesures d'absorption de la raie à 248,3271 nm. Cela leur permet d'obtenir une cartographie de la concentration absolue de Fe.

Enfin, Tian et al. [88] et Staude et al. [89] présentent une flamme propane/oxygène/argon dopée avec des vapeurs de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ à 70 mbar et ~ 2000 K. Le but de leur étude est de développer une technique LIF prenant en compte l'absorption de la fluorescence émise afin de remonter à la concentration absolue de Fe dans la flamme sans utiliser de calibration. Le schéma sélectionné est 296,7 nm/373,5 nm.

1.3.2.2 Calcul des taux de transferts collisionnels

Les données sur les taux de transferts collisionnels des états électroniques du fer sont rares. Celles que nous avons trouvées dans la littérature scientifique concernent des états électroniques différents de celui qui est mis en jeu dans le schéma excitation/détection utilisé dans notre étude LIF.

Nizamov et Dagdigian [76] ont déterminé expérimentalement les coefficients de transferts collisionnels totaux k^{tot} des états $z^5D^{\circ}_J$, avec $J=0-4$, situés dans entre 25899 et 26550 cm^{-1} . Les transitions vers les états fondamentaux a^5D_J ($J=0-4$) sont localisées entre 382-393 nm. Les vapeurs de fer sont générées par photolyse laser de vapeurs de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ prémélangés avec le gaz hélium. Cette méthode de photolyse permet de choisir dans quel état excité les atomes de fer seront générés. Les auteurs ont mesuré la décroissance temporelle du signal de fluorescence des états excités z^5D° pour plusieurs gaz tampons (He, Ar, N_2 , O_2 , H_2 et CH_4) à basses pressions (0,3-20 Torr) et à température ambiante. Leurs résultats reportés dans le Tableau 1.5.

Gaz tampon	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
He	0,48	0,96	0,56	0,26	0,36
Ar	0,37	0,47	0,77	0,72	1,35
N_2	2,71	3,18	3,64	3,61	3,82
O_2	3,49	3,65	4,56	4,56	4,43
H_2	6,38	7,34	8,33	7,92	8,28
CH_4	4,93	6,25	5,2	4,94	4,15

Tableau 1.5 Coefficients de transferts collisionnels totales k^{tot} (unité : $10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) des états $z^5D^{\circ}_J$ ($J=0 - 4$) dans différents gaz tampons. Données issues de [76]

Des coefficients k^{tot} entre 3 et 8 $10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ sont mesurés lorsque les partenaires de collision sont des gaz moléculaires. Dans le cas de gaz nobles (Ar et He), les coefficients sont d'un ordre de grandeur plus petit. Pour les gaz moléculaires, cela correspond à des taux de transferts collisionnels totaux Q^{tot} de 1 à 3 10^{10} s^{-1} à 1 bar et 300 K. Ils se sont aussi intéressés aux transferts individuels k_{ik} à l'intérieur du même multiplet (intramultiplet) z^5D° dans He et dans O_2 , en mesurant la décroissance biexponentielle d'un état peuplé par collisions à partir d'un état préparé par photolyse. Leurs résultats sont reportés dans les Tableau 1.6 et Tableau 1.7. Les termes diagonaux en gras sont les coefficients k^{tot} issus du Tableau 1.5, et les termes non-diagonaux sont les coefficients individuels k_{ik} .

He		J final				
		0	1	2	3	4
J initial	0	4,8	1,71	3,15	--	--
	1	--	9,6	9,1	1,71	--
	2	--	2,8	5,6	2,54	--
	3	--	--	--	2,6	0,56
	4	--	--	--	--	3,6

Tableau 1.6 Coefficients de transferts collisionnels individuels intramultiplet (k_{ik} , termes non-diagonaux) et totaux (k^{tot} , termes diagonaux en gras) des états z^5D_J dans He (unité : 10^{-11} molecule $^{-1}$.cm 3 .s $^{-1}$). Données issues de [76].

O ₂		J final				
		0	1	2	3	4
J initial	0	35	3,5	0,8	--	--
	1	--	36,5	3,1	0,9	--
	2	--	--	45,6	0,6	--
	3	--	--	--	45,6	0,7
	4	--	--	--	--	44,3

Tableau 1.7 Coefficients de transferts collisionnels individuels intramultiplet (k_{ik} , termes non-diagonaux) et totaux (k^{tot} , termes diagonaux en gras) des états z^5D_J dans O₂ (unité : 10^{-11} molecule $^{-1}$.cm 3 .s $^{-1}$). Données issues de [76].

Les coefficients de transferts intramultiplets k_{ik} sont du même ordre de grandeur pour les deux gaz tampons, entre 0,2 et 3 10^{-11} molecule $^{-1}$.cm 3 .s $^{-1}$. Dans le cas de He, pour les états $J=0-2$, la somme des coefficients individuels k_{ik} est égale (à 10 % près) à au coefficient total k^{tot} , ce qui indique que l'ensemble des transferts collisionnels se font à l'intérieur du multiplet. Ce n'est pas le cas pour $J=3-4$, où la somme des transferts collisionnels individuelles k_{ik} ne représente que 40 % du coefficient total k^{tot} , les 60% restant ne sont pas attribués. Dans O₂, pour chaque état, la somme des coefficients collisionnels individuels k_{ik} ne représente que 10 % du coefficient totale k^{tot} . Cette importante différence peut être expliquée par le fait que le fer réagit avec O₂ ($\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{O}$) avec une constante de vitesse $k_{\text{réaction}}$ qui est mesurée en même temps que le coefficient de transfert collisionnel (on mesure $k_{\text{réaction}} + k^{\text{tot}}$).

Goo et al. [77] ont étudié les cinétiques des états z^3D_J (avec $J=1-3$) et z^3F_J ($J=2-4$) dans quelques Torr (< 5 Torr) de gaz tampons He et Ar à température ambiante. Les transitions vers les états fondamentaux de ces états sont entre 315 et 325 nm. Les vapeurs de fer sont générées par photolyse laser de vapeurs de Fe(CO)₅ prémélangés avec He. Les états z^3D° et z^3F° sont très proches en énergie et possèdent la même configuration électronique [$3d^6 4s 4p$], avec un moment orbital angulaire différent. Cela a pour conséquence de coupler ces deux états (collisional mixing) [77]. Des mesures de durées de vie des états excités en fonction de la pression sont fittées grâce à un modèle à 6 niveaux d'énergie, et permettent de donner des taux de transferts entre les 6 différents niveaux. Leurs résultats sont donnés dans les Tableau 1.8 et Tableau 1.9. Les auteurs trouvent des

coefficients de transferts collisionnels totaux entre $2 - 6,5 \cdot 10^{-10}$ molecule⁻¹.cm³.s⁻¹ dans He, et entre 0,7 et $6 \cdot 10^{-10}$ molecule⁻¹.cm³.s⁻¹ dans Ar. Dans He, cela correspond à des taux de transferts collisionnels totaux Q^{tot} de 0,5 et $1,5 \cdot 10^{10}$ s⁻¹ à 1 bar et 300 K. Les états couplés ont des coefficients importants d'environ $5 \cdot 10^{-10}$ molecule⁻¹.cm³.s⁻¹, les autres sont un ou deux ordres de grandeur en dessous.

He		État final					
		$z^3D^{\circ}_3$	$z^3D^{\circ}_2$	$z^3D^{\circ}_1$	$z^3F^{\circ}_4$	$z^3F^{\circ}_3$	$z^3F^{\circ}_2$
État initial	$z^3D^{\circ}_3$	65,7	0,8	0	61	0,6	0
	$z^3D^{\circ}_2$	13	37,9	0,8	13	9	0,6
	$z^3D^{\circ}_1$	0	4	34	0	24	4
	$z^3F^{\circ}_4$	45	0,6	0	49,3	0,4	0
	$z^3F^{\circ}_3$	11	12	6	11	41	0
	$z^3F^{\circ}_2$	0	5,5	8	0	7	21

Tableau 1.8 Coefficients de transferts collisionnels individuels (k_{ik} , termes non-diagonaux) et totaux (k^{tot} , termes diagonaux) des états $z^3D^{\circ}_j$ et $z^3F^{\circ}_j$ dans He (unité : 10^{-11} molecule⁻¹.cm³.s⁻¹). Données issues de [77].

Ar		État final					
		$z^3D^{\circ}_3$	$z^3D^{\circ}_3$	$z^3D^{\circ}_3$	$z^3D^{\circ}_3$	$z^3D^{\circ}_3$	$z^3D^{\circ}_3$
État initial	$z^3D^{\circ}_3$	58,5	0,3	0	40	0,2	0
	$z^3D^{\circ}_2$	4	16,6	0,4	4	3,3	0,2
	$z^3D^{\circ}_1$	0	1,8	15,7	0	8,5	1,5
	$z^3F^{\circ}_4$	28	0,2	0	46,4	0,2	0
	$z^3F^{\circ}_3$	6	4	2,3	6	30,3	0
	$z^3F^{\circ}_2$	0	1,8	1,8	0	1,2	6,5

Tableau 1.9 Coefficients de transferts collisionnels individuels (k_{ik} , termes non-diagonaux) et totaux (k^{tot} , termes diagonaux) des états $z^3D^{\circ}_j$ et $z^3F^{\circ}_j$ dans Ar (unité : 10^{-11} molecule⁻¹.cm³.s⁻¹). Données issues de [77].

Hecht et al. ont mesuré la durée de vie de l'état $w^5F^{\circ}_4$ à 30 mbar dans une flamme H₂/O₂/Arensemencée de particules de Fe(CO)₅ [87]. La transition vers a^5D_4 est à 225,1132 nm. La durée de vie de l'état passe de la durée de vie radiative dans le vide de 23 ns [47,48] à $6,4 \text{ ns} \pm 3 \text{ ns}$ à 30 mbar et 1200 K. Cela correspond à un coefficient de transfert collisionnelle totale k^{tot} de $6,25 \pm 4 \cdot 10^{-10}$ molecule⁻¹.cm³.s⁻¹. La même mesure à 800 K donne une durée de vie de $7,5 \text{ ns} \pm 3 \text{ ns}$, soit un coefficient de transfert collisionnelle totale de $3,21 \pm 2 \cdot 10^{-10}$ molecule⁻¹.cm³.s⁻¹. Comme on le voit, les incertitudes sont très importantes. Les valeurs sont reproduites dans le Tableau 1.10.

H2/O2/Ar	800 K	1200 K
$w^5F^{\circ}_4$	$3,21 \pm 2$	$6,25 \pm 4$

Tableau 1.10 Coefficient de transferts collisionnels totaux k^{tot} (unité : 10^{-10} molecule⁻¹.cm³.s⁻¹) de l'état $w^5F^{\circ}_4$ dans une flamme H₂/O₂/Ar pour deux températures. Données issues de [87].

Le Tableau 1.11 récapitule toutes les valeurs de coefficients k^{tot} issus de ces trois articles. Les longueurs d'onde données sont celles des transitions depuis les états fondamentaux. Les valeurs issues de Goo dans He sont un ordre de grandeur plus important que dans Nizamov. Cela peut s'expliquer par le fort couplage entre les états voisins dans Goo. Les taux de transferts collisionnels totaux de Hecht sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Nizamov dans des gaz moléculaires, mais sont obtenus à 800 K et 1200 K contre 300 K.

Comme on peut le voir, les valeurs des coefficients de transferts collisionnels dépendent fortement du gaz tampon (gaz noble ou moléculaire), des autres états proches en énergie qui peuvent introduire un couplage, ainsi que du nombre quantique J. Cela implique que les valeurs issues de ces études ne sont pas applicables à un état différent. Il faut donc déterminer expérimentalement ou par le calcul les coefficients de transferts collisionnels pour l'état x^5F_5 que nous excitons à 248 nm. Leurs mesures de durées de vie sont difficiles du fait de la courte durée de vie radiative de cet état de 2 ns ([78]), et ne sont donc pas possibles avec les lasers nanosecondes dont nous disposons.

État	λ (nm)	J	Énergie (cm ⁻¹)	τ (ns)	Gaz tampon	k^{tot}	T (K)	Reference
z^5D°	385-392	4	25899,987	80	He	0,36	300	[76]
					Ar	1,35		
					N ₂	3,82		
					O ₂	4,43		
					H ₂	8,28		
					CH ₄	4,15		
		3	26140,177	87	He	0,26	300	[76]
					Ar	0,72		
					N ₂	3,61		
					O ₂	4,56		
					H ₂	7,92		
		2	26339,691	89	He	0,56	300	[76]
					Ar	0,77		
					N ₂	3,64		
					O ₂	4,56		
					H ₂	8,33		
		1	26479,376	79	He	0,96	300	[76]
					Ar	0,47		
					N ₂	3,18		
					O ₂	3,65		
H ₂	7,34							
0	26550,476	89	He	0,48	300	[76]		
			Ar	0,37				
			N ₂	2,71				
			O ₂	3,49				
			H ₂	6,38				
z^3D°	319-325	3	31322,611	290	He	6,57	300	[77]
					Ar	5,85		
		2	31686,346	158	He	3,79	300	[77]
					Ar	1,66		
		1	31937,316	332	He	3,4	300	[77]
					Ar	1,57		
z^3F°	319-325	4	31307,243	754	He	4,93	300	[77]
					Ar	4,64		
		3	31805,067	841	He	4,1	300	[77]
					Ar	3,03		
		2	32133,986	1200	He	2,1	300	[77]
					Ar	6,5		
w^5F°	225-227	4	44415,07	22,9	H ₂ /O ₂ /Ar	3,21 ± 2	800	[87]
						6,25 ± 4	1200	[87]

Tableau 1.11 Tableau récapitulatif des coefficients de transferts collisionnels totaux (10^{-10} molecule⁻¹.cm³.s⁻¹)

Il existe plusieurs théories plus ou moins complexes et sophistiquées pour décrire le processus de désexcitation collisionnelle.

En théorie quantique des champs, il faut calculer la matrice W (relaxation) à partir de la matrice S (Scattering), dans laquelle les termes diagonaux donnent les élargissements et les décalages collisionnels, et les termes non-diagonaux les transferts induits par collisions [90]. Le calcul de la matrice S est cependant extrêmement complexe. La matrice W est donc habituellement calculée par des équations semi-empiriques (et non théorique) déterminées sur la base de résultats expérimentaux qui dépendent des espèces mises en jeu [91]. Dans notre cas, de telles équations n'existent pas, par manque de données expérimentales.

Dans la théorie du complexe activé, la collision est décrite comme une réaction chimique où l'énergie mise en jeu doit être supérieure à l'énergie d'activation qui prend en compte le positionnement dans l'espace de l'atome métallique et de la molécule gazeuse. Cette étude théorique d'une réaction chimique comporte l'étape de détermination théorique des surfaces d'énergie potentielle qui gouvernent la réaction. Les surfaces de potentiel sont calculées à l'aide de méthodes théoriques *ab initio* (Hartree –Fock) [92] ou semi-empirique.

Dans le cas de ces deux théories, les calculs sont complexes et prendraient une place trop importante dans le cadre de la thèse. C'est pourquoi pour traiter le problème des collisions bimoléculaires que subissent les atomes métalliques excités par photon laser nous suivons la théorie semi-classique des collisions (théorie issue de la théorie cinétique des gaz), beaucoup plus simple et donnant des résultats certes moins précis mais suffisants dans le cadre de cette étude.

Elle permet d'exprimer une des deux constantes non explicites de la loi d'Arrhenius : le facteur préexponentiel, l'autre constante étant l'énergie d'activation ΔE_a (cm^{-1}). L'atome métallique excité et le perturbateur sont assimilés à des sphères dures. La théorie prévoit qu'une collision peut entraîner une réaction si l'énergie cinétique des deux espèces en collision est supérieure à l'énergie d'activation et si leur orientation spatiale est favorable. Le taux de la réaction Q_{ik} (s^{-1}) est défini comme [43,93] :

$$Q_{ik} = q N_{\text{pert}} \sigma_0 v_{\text{gaz}} e^{-\frac{\Delta E_a}{k_B T}} \quad (1.53)$$

où q est le facteur stérique, N_{pert} la densité du gaz tampon ($\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$), σ_0 la section efficace de collision (cm^2) et v_{gaz} est la vitesse thermique des gaz ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Physiquement, cette expression revient à faire le produit de la fréquence de collisions entre un atome et les molécules gazeuses du milieu ($N_{\text{gaz}} \sigma_0 v_{\text{gaz}}$) avec la fraction des collisions dont l'énergie est supérieure à l'énergie d'activation (le terme exponentiel), et avec le facteur stérique, qui représente le fait que toutes les collisions avec suffisamment d'énergie n'entraînent pas forcément une réaction.

En effet, l'efficacité de la réaction peut dépendre des orientations de l'atome métallique et du partenaire de collision pendant la collision, ce qui n'est pas pris en compte puisqu'on a fait l'hypothèse que les deux espèces en collision sont des sphères dures. De façon plus générale, le

facteur stérique permet d'utiliser l'équation (1.53) lorsque l'expérience s'écarte de façon notable de la valeur prédite sans correction, que ce soit à cause de raisons géométriques ou en raison de l'influence de l'état quantique de l'atome (nombre J), qui n'est pas pris en compte dans la théorie. Le facteur stérique quantifie l'écart à la réalité, il se détermine uniquement par rapport à l'expérience. Il est habituellement inférieur à 1, parfois de plusieurs ordres de grandeur [94].

La section efficace de collision σ_0 est calculée de façon simpliste :

$$\sigma_0 = \pi(r_{Fe} + r_{Pert})^2 \quad (1.54)$$

où r_{Fe} est le rayon de l'atome de fer et r_{Pert} est le rayon du perturbateur. Quelques valeurs de rayons qui seront employées pour les simulations des spectres de LIF du fer (Chapitre 5) sont données dans le Tableau 1.12.

He	C	C ₂	C ₃	Fe
28	76	163	293	132

Tableau 1.12 Valeur de rayon (pm) pour quelques espèces moléculaires et atomiques. Pour les molécules, le rayon des atomes constituants est additionné à la distance interatomique [48].

L'énergie d'activation ΔE_a quant à elle ne peut être déterminée qu'en connaissant les surfaces d'énergie potentielle. À défaut, nous ne pouvons donner qu'une valeur limite basse. En effet, l'énergie d'activation ne peut être que supérieure à la différence d'énergie entre les deux états mis en jeu dans le transfert d'énergie de l'atome métallique excité. Pour calculer le transfert entre ces états i et k ($i < k$), on considère $\Delta E_a = E_k - E_i$.

1.3.2.3 Adaptation du modèle théorique

Après excitation de l'état $x^5F^{\circ}_5$, nous ne savons pas a priori quels états seront peuplés par transferts collisionnels. Comme nous l'avons vu précédemment, plus deux états sont proches en énergie, et plus le transfert collisionnel entre eux est privilégié. Pour un atome possédant beaucoup d'états d'énergie, un électron peut donc être transférer d'état en état en perdant petit à petit de l'énergie. Il est important de simuler la totalité des états du fer d'énergie inférieure à l'état excité par laser pour bien reproduire cet effet « cascade ». En effet, si on considère uniquement un petit nombre d'états pour simplifier le modèle (comme dans la Figure 1.6), les atomes peuvent être « bloqués » artificiellement sur un état, ce qui augmente erronément la fluorescence éventuelle de cet état.

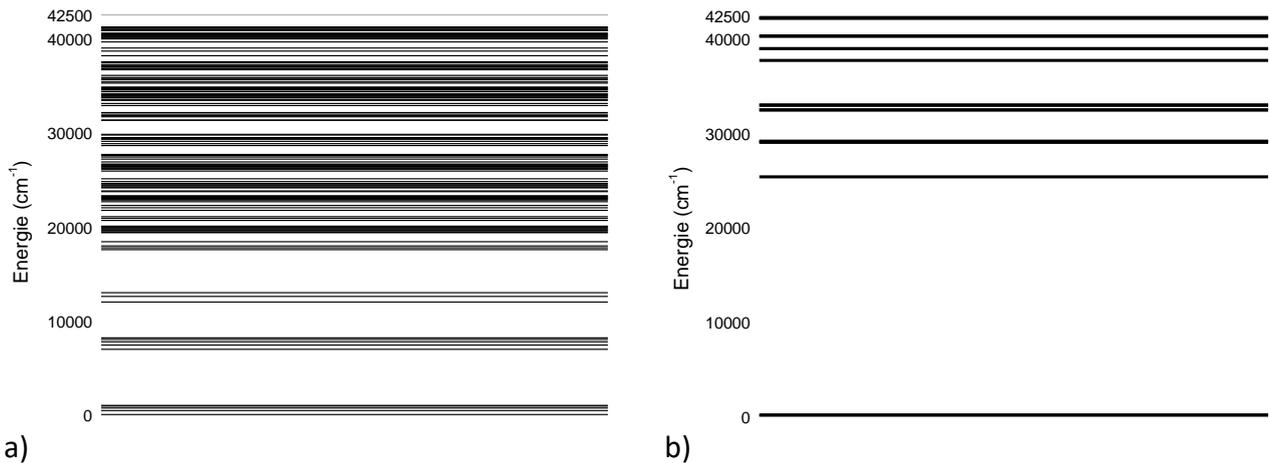


Figure 1.7 Schémas d'énergie inférieure à $42\,500\text{ cm}^{-1}$ a) des 146 niveaux du fer ; b) des 17 niveaux de l'aluminium (b))

Contrairement à l'aluminium, où l'état excité e à $32\,437\text{ cm}^{-1}$ est le huitième en ordre croissant d'énergie, celui du fer à $40\,257\text{ cm}^{-1}$ est le 129ème. Même si l'excitation collisionnelle n'est pas favorable par rapport à la relaxation, elle est tout de même possible. Nous modéliserons donc les états dont l'énergie est comprise entre $40\,247\text{ cm}^{-1}$ et $42\,500\text{ cm}^{-1}$ en plus des niveaux inférieurs à $40\,257\text{ cm}^{-1}$. Cela correspond à 146 niveaux d'énergie, comme représenté Figure 1.7. À titre de comparaison, le schéma des niveaux d'énergie de l'aluminium est également ajouté.

Au vu du nombre important de niveaux d'énergie pour le fer comparé à l'aluminium, il n'est pas possible de donner de résultats analytiques au système d'équations cinétiques de LIF (équations (1.4)). Le système d'équation est donc construit et résolu numériquement. On utilise ensuite l'équation (1.3) pour calculer les spectres de fluorescence dispersée et en excitation.

1.3.2.4 Calcul de spectre d'émission

Nous serons aussi amenés à calculer des spectres d'émission spontanée des atomes de fer enregistrés dans une flamme de propergols solides dopés en fer à 3 bar. Les processus d'excitation du fer dans ce type de flamme ne sont pas connus. Les états excités peuvent être peuplés par effet thermique, par collisions et par réactions chimiques. Pour calculer les spectres d'émission, nous avons fait l'hypothèse que la flamme était en équilibre thermodynamique local, et nous avons supposé que la densité de population des états excités suit la distribution thermique de Boltzmann. Pour le calcul du spectre, on utilise donc l'équation (1.3) dans laquelle la densité de population est égale à la densité de population thermique à la température de la flamme.

Comme nous le verrons, cela permet d'identifier avec justesse les raies observées, mais cela ne permet aucunement d'en déduire des données quantitatives.

Chapitre 2 Montages expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présentons et caractérisons les deux montages expérimentaux utilisés pendant la thèse pour la mise au point de la technique LIF de diagnostic des atomes d'aluminium gazeux, comprenant deux enceintes d'évaporation d'aluminium différentes ainsi que deux systèmes lasers. Après une étude bibliographique des moyens de générer des vapeurs atomiques d'aluminium (partie 2.1), deux méthodes de production de l'aluminium gazeux ont été sélectionnées : évaporation par chauffage thermique et chauffage par laser CO₂ continu. Une enceinte d'évaporation thermique par chauffage résistif a été conçue, montée et en partie caractérisée. Dans la suite du manuscrit, cette enceinte est appelée « cube ». Elle sera décrite en détails dans la partie 2.2.1. Une enceinte de vaporisation laser continu à laquelle nous avons eu accès dans le cadre d'une collaboration avec le département DMSC (Département Matériaux Structuraux et Composite) de l'ONERA est décrit dans la partie 2.2.2, appelée enceinte BALI. Un des objectifs de la thèse est de réaliser des mesures LIF à haute cadence. Nous avons donc pris en main et caractérisé le nouveau système laser à colorant à haute cadence de répétition (4 - 10 kHz, partie 2.3.1). Un laser à colorant à basse cadence (10 Hz) a été utilisé dans l'enceinte BALI. Nous rappelons ses caractéristiques dans la partie 2.3.2 (laser TDL 50). Enfin, nous décrivons les montages expérimentaux employés dans les deux expériences, en mode ponctuel (parties 2.4.1.1, 2.4.2.2), en mode imagerie (partie 2.4.1.2) et en spectroscopie d'émission dans l'expérience BALI (partie 2.4.2.1).

Mettre au point la méthode LIF demande avant tout d'avoir un flux d'atomes d'aluminium constant au volume de mesure pendant des intervalles de temps de plusieurs dizaines de minutes. Cette nécessité de travailler dans des conditions stables sur de longues périodes de temps a conditionné notre choix des méthodes de génération des vapeurs d'aluminium atomique. Les deux méthodes sélectionnées et mises en œuvre dans ce travail ont des conditions thermodynamiques (de température et de pression) de fonctionnement différentes ; l'une fonctionne à basse pression et moyenne température (enceinte cube) et l'autre à 1 bar et haute température (enceinte BALI). Il peut donc être bénéfique d'utiliser ces deux moyens de production d'atomes dont les conditions de fonctionnement en pression et température sont complémentaires. En effet, la détermination des paramètres collisionnels inconnus est possible grâce à la réduction de la durée de vie des états avec la pression, ce qui impose de travailler à basse pression. Comme les durées de vie radiatives des états excités de l'aluminium (13 ns pour les deux états 2D_j et 6 ns pour l'état $^2S_{1/2}$) sont à peine

plus longues que l'impulsion laser (5 ns), et qu'elles diminuent avec la pression, l'impulsion laser devient rapidement prédominant. L'enceinte cube a donc été conçue dans le but de travailler à faible pression au début de la thèse (de $5 \cdot 10^{-2}$ à 133 mbar) et à moyenne température (autour de 1200 K). L'enceinte BALI nous a ensuite permis de travailler à plus hautes pressions (1 bar) et température (autour de 2500 K).

2.1 Génération de vapeurs d'aluminium : bibliographie

La génération des vapeurs d'aluminium est principalement utilisée pour le dépôt de couches minces. Parmi ces méthodes, on compte la pulvérisation cathodique [57,62,63], l'évaporation (thermique par chauffage résistif et par faisceau d'électrons) [95], et l'ablation laser [96]. D'autres méthodes ont été mises au point pour étudier la combustion de particules d'aluminium : des flammes de poudres de particules [97], et des tubes à chocs [98].

Il nous faut idéalement une source d'atomes stable et régulière capable d'opérer à la fois dans des conditions de faibles pressions (quelques mbar) pour l'étude temporelle du signal LIF, et également dans des conditions de pressions élevées (1 bar) pour évaluer la sensibilité de la technique LIF. Deux procédés ne remplissent pas ces conditions : la pulvérisation cathodique (température trop élevée) et les tubes à chocs (source avec des fluctuations importantes). Parmi les trois autres méthodes (évaporation thermique, ablation laser, et flamme de poudres d'aluminium), il n'est pas évident de savoir laquelle remplit toutes les conditions. Elles sont donc dans un premier temps toutes envisagées.

Une étude bibliographique non exhaustive a été effectuée pour ces trois méthodes.

Évaporation

Dans le cas de l'aluminium, c'est une technique très utilisée dans l'industrie, particulièrement dans la microélectronique, dans la production de traitements optiques (miroirs), de fibres optiques, d'écrans plats, de cellules solaires... [95] À ce titre, elle a été largement étudiée [95,99–101]. Ses principaux avantages sont un faible coût et une relative facilité de mise en œuvre.

Deux méthodes d'évaporation sont couramment utilisées : l'évaporation thermique et l'évaporation par faisceau d'électrons (electron beam physical vapor deposition, EB-PVD). Dans la première méthode, le matériau est chauffé par chauffage résistif au-dessus de son point de fusion, ce qui le fait fondre. Les sources d'évaporation utilisées sont habituellement des filaments, des nacelles ou des creusets, généralement en tungstène, en tantale ou en molybdène. Une température maximale de 1800 °C peut être atteinte, si suffisamment de puissance électrique est fournie par l'alimentation [102]. Dans la deuxième technique, le matériau est bombardé par un flux d'électrons qui au contact de l'échantillon lui transmet son énergie sous forme thermique, ce qui le chauffe et le fait fondre. La température maximale obtenue est d'au moins 3500 °C.

Dans les deux cas, dès que le point de fusion est atteint, les atomes sont libérés de la surface liquide quand leur énergie de vibration thermique dépasse l'énergie de liaison entre eux dans le

solide initial (théorie de Polany et Wigner [103]). La concentration d'atomes évaporés est calculée par la loi de Clausius-Clapeyron dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. Selon cette loi, la tension de vapeur superficielle au-dessus de la surface liquide vaut $P_{ref}10^{A+B/T}$ avec $P_{ref} = 101,325$ kPa, $A = 5,911$ et $B = -16211$ dans le cas de l'aluminium [104]. La courbe donnant la densité d'atomes gazeux en fonction de la température est tracée Figure 2.1. Pour une température de 1200 K, on a une densité d'atomes évaporés de $2 \cdot 10^{11}$ atomes.cm⁻³, ce qui est suffisant pour obtenir un signal confortable en LIF qui sera facilement détectable au vu des forts taux d'émission spontanée des transitions choisies. A la température de fusion (933 K), la densité d'atomes est d'environ $2 \cdot 10^7$ atomes.cm⁻³.

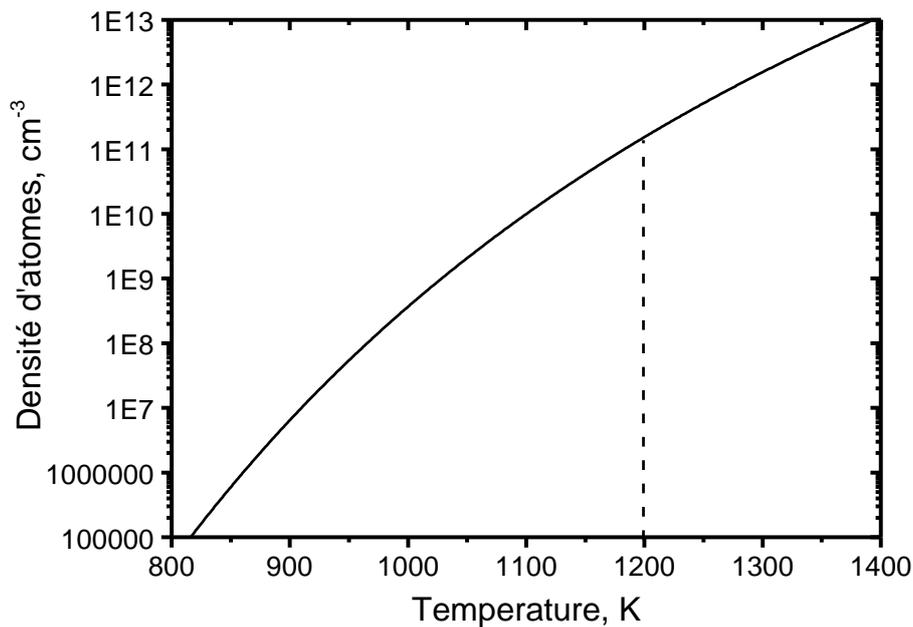


Figure 2.1 Densité d'atomes d'aluminium en fonction de la température selon la loi de Clausius-Clapeyron [104]

La pression dans l'enceinte change le taux d'évaporation, mais ne change pas fondamentalement le processus d'évaporation si on utilise un gaz inerte. Rien n'empêche donc d'utiliser cette technique pour des pressions de quelques millibar, voire plus. Dans le cas de dépôt de couche mince, il faut s'assurer que la distance entre la cible du dépôt et la source d'atomes soit inférieure au libre parcours moyen des atomes évaporés, c'est-à-dire à la distance moyenne parcourue par les atomes avant de subir une collision. Dans le cas d'une distribution des vitesses de Maxwell, le libre parcours moyen l (m) est calculé par la formule suivante [105] :

$$l = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (2.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹), T est la température (K), d est le diamètre du gaz environnant (m), et P la pression (Pa). À 1200 K, pour une pression d'air résiduel ($d=360$ pm) de 1 mbar, on trouve un libre parcours moyen d'environ 300 μ m [106]. Pour les pressions qui nous

intéressent, les atomes subiront des collisions, et leurs trajectoires ne seront pas rectilignes mais en lignes brisées. Les atomes formeront un nuage diffus sans suivre de directions particulières, ce qui pose problème pour la production de couches minces, mais est plutôt favorable pour les mesures LIF puisque cela augmente plutôt les chances de détecter les atomes dans le volume de mesure. Cependant, plus on monte en pression, plus le libre parcours moyen diminue, et plus les atomes resteront confinés à la surface, ce qui limite le domaine de pressions utilisables pour nos mesures.

Ablation laser

C'est également une méthode très utilisée dans l'industrie (automobile et aéronautique entre autres), pour découper, ou souder des plaques d'aluminium. C'est aussi une technique utilisée pour déposer des couches minces [70]. L'ablation laser consiste à irradier un matériau avec un rayonnement laser. L'énergie des photons est déposée dans l'échantillon. Le mécanisme d'absorption d'énergie dépend principalement de la nature du matériau, de la quantité d'énergie laser, de sa longueur d'onde et de la durée de son impulsion si le laser est impulsif [107]. Dans la discussion suivante, seuls les effets apparaissant lors de l'interaction des impulsions laser de durées nanosecondes (ou plus) et le matériau sont décrits.

Sur un métal comme l'aluminium, l'absorption d'énergie laser est essentiellement due aux électrons libres (Bremsstrahlung inverse). L'énergie des électrons est ensuite transférée aux phonons du matériau. Dans un matériau diélectrique comme l'alumine polycristallin Al_2O_3 , l'absorption se fait principalement via les niveaux vibrationnels ou électroniques du matériau. Ces états peuvent ensuite transmettre leur énergie aux phonons. Le temps nécessaire au transfert d'énergie des électrons excités aux phonons (temps de thermalisation) dépend du type de matériau : pour les métaux, ce temps est de l'ordre de 10^{-10} s, pour les isolants 10^{-6} s. L'absorption de photon par les électrons et le transfert d'énergie vers les phonons se produisent sur une épaisseur dépendante du matériau. Pour les métaux, cette épaisseur est très faible (de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} cm pour un laser à CO_2 à 10,6 μm). Pour les diélectriques, la profondeur d'absorption est de 10^{-4} à 10^{-2} cm [108]. La profondeur d'absorption dépend largement du taux de réflectivité du matériau. Pour l'aluminium, la réflectivité est particulièrement importante (> 90 %) sur une large gamme de longueurs d'onde (entre 200 nm et 5 μm , Figure 2.2), contrairement à d'autres métaux comme l'or ou l'argent (Figure 2.2) qui absorbent sur une grande partie de la gamme.

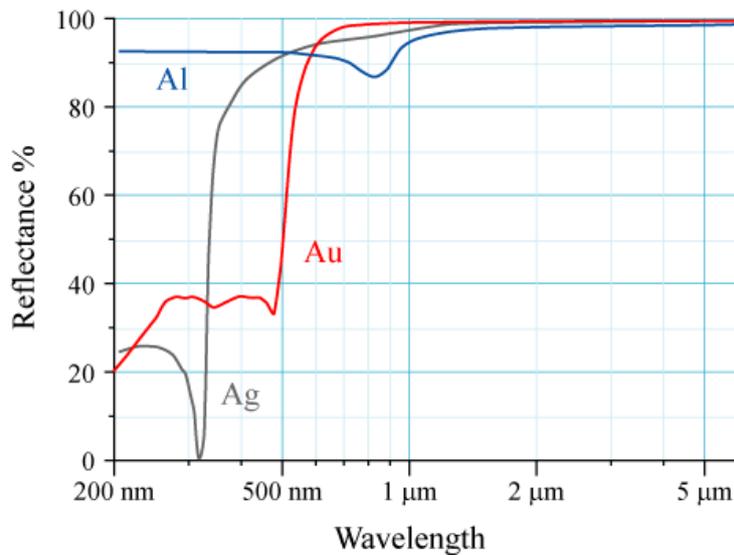


Figure 2.2 Réflectances de l'aluminium, l'or et l'argent en fonction de la longueur d'onde [109]

Lorsque le taux de déposition d'énergie laser W_{laser} est petit devant le taux de thermalisation W_{th} , on peut considérer que toute l'énergie absorbée est convertie en chaleur (processus photothermique). Dans le cas contraire, l'énergie peut être suffisante pour briser les liaisons du matériau (processus photochimique). En général, l'interaction laser-matière est un mélange de ces deux processus [110]. On voit donc que le taux de déposition d'énergie laser est un paramètre important. Les lasers impulsionnels, ayant une durée courte ($< \text{ns}$) peuvent atteindre des puissances surfaciques très importantes, et ainsi déposer de grandes quantités d'énergie. Ce sont donc les lasers usuellement utilisés pour l'ablation laser. Cependant, on peut aussi utiliser des lasers continus intenses comme certains lasers à CO_2 .

On peut définir trois régimes de réponse du matériau en fonction de la fluence laser ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$), séparé par deux seuils de fluences F_1 et F_2 définis [111].

En dessous de F_1 , l'échantillon s'échauffe mais la température a le temps de se dissiper. À partir de F_1 (seuil d'ablation), la chaleur accumulée est suffisante pour que l'échantillon fonde et qu'il commence à s'évaporer et à se sublimer. En augmentant l'énergie laser, il commence à bouillir. F_1 est donc le seuil à partir duquel l'ablation photothermique commence. On note qu'un plasma peut se former pour cette gamme d'énergie laser, à cause de l'interaction entre la matière ablatée et le laser (ionisation et photodissociation). À partir de F_2 , seuil de « l'explosion de phase », le liquide atteint sa température critique. Les bulles dans le liquide en ébullition grandissent très rapidement, ce qui fait « exploser » le matériau en fusion (explosion de phase [112]). La quantité de matière ablatée augmente ainsi considérablement à partir de cette fluence. Dans le cas où le taux de déposition d'énergie laser est supérieur au taux de thermalisation (plutôt dans le cas des diélectriques), des mécanismes d'ablation photochimiques s'ajoutent aux mécanismes photothermiques. On peut citer l'ionisation directe du matériau et l'explosion coulombienne [112]. L'ordre d'apparition de ces phénomènes en fonction de la fluence laser est représenté sur la Figure 2.3.

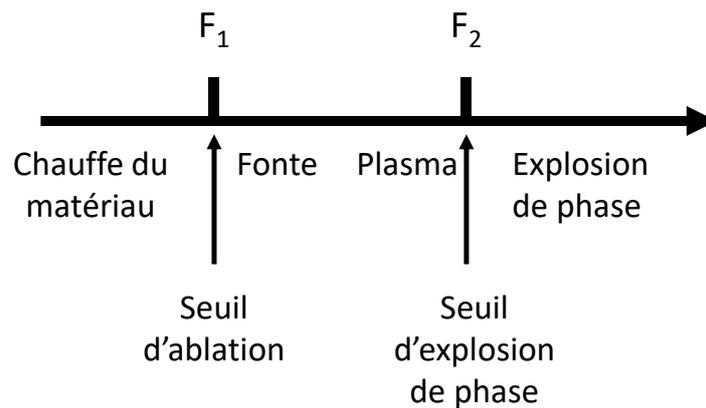


Figure 2.3 Ordre d'apparition des mécanismes d'interaction laser-matériau en fonction de la fluence laser

Dans notre cas, la présence d'un plasma serait désavantageuse car les électrons libres du plasma absorbent fortement la lumière laser, et les atomes ionisés ou excités du plasma diminuent la densité d'atomes neutres et en conséquence le signal LIF. Nous chercherons donc plutôt à travailler au seuil F_1 . Nous avons donc recherché F_1 dans la littérature scientifique pour l'aluminium pur, l'alumine Al_2O_3 (sous forme polycristalline), et le nitrure d'aluminium AlN . Le Tableau 2.1 donne les températures de fusion et d'ébullition des trois matériaux, et le Tableau 2.2 les seuils F_1 d'ablation pour différents lasers impulsions et continus (et donc différentes longueurs d'onde et durée d'impulsion pour les lasers impulsions). Avec les lasers impulsions, le seuil de fluence se situe autour de 1 J.cm^{-2} pour l'aluminium pur, autour de $0,6 \text{ J.cm}^{-2}$ pour Al_2O_3 et entre $0,1 - 0,5 \text{ J.cm}^{-2}$ pour AlN . Pour Al , on observe que le seuil diminue à courte longueur d'onde. Pour AlN , Günster et al. [113] a fait varier la longueur d'onde de son laser entre 200 et 1000 nm (source laser OPO) sans voir la fluence seuil changer beaucoup. Notons que dans les études utilisant des lasers impulsions, la plupart des auteurs se sont intéressés au seuil d'ablation pour une impulsion laser unique et ne prennent pas en compte l'accumulation des tirs laser qui diminue F_1 [114]. Pour les lasers continus dans l'infrarouge, le seuil d'ablation se situe entre $1 - 6 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$ pour Al , vers $5 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$ pour Al_2O_3 et entre $1,6 - 4 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$ pour AlN .

	Al	Al_2O_3 polycristallin	AlN
$T_{\text{fusion}} \text{ (K)}$	933	2345	2473
$T_{\text{ebullition}} \text{ (K)}$	2743	3250	2790

Tableau 2.1 Températures de fusion et d'ébullition pour le procédé de vaporisation laser

Les matériaux Al_2O_3 et AlN semblent de meilleurs choix pour le procédé de vaporisation laser, malgré leurs températures de fusion bien plus grandes que celles de l'aluminium (Tableau 2.1). Cela peut s'expliquer par la forte réflectivité du métal aluminium comme indiqué précédemment : l'énergie laser ne pénètre pas aussi bien dans l'aluminium que pour les autres échantillons. Gilgenbach et al. [115] compare la concentration d'aluminium créée après ablation d'une surface d'aluminium ou d'alumine par un laser impulsions KrF (248 nm). La concentration est mesurée

grâce à une méthode d'interférométrie créant des hologrammes. Il indique que la concentration d'aluminium mesurée est 10 à 20 fois supérieure pour Al_2O_3 que pour Al. Al_2O_3 semble donc plus favorable pour générer des vapeurs d'aluminium par la technique d'ablation laser.

Comme pour la méthode d'évaporation, le libre parcours moyen des atomes créés diminue avec la pression. Sous un bar d'argon, les atomes d'aluminium créés par ablation laser d'une cible d'aluminium (avec une fluence $F=7 \text{ J.cm}^{-2}$) sont détectés par absorption jusqu'une distance maximale de 0,9 mm au-dessus de la cible [116], au lieu de 5 mm dans le vide. Notons que ces expériences sont effectuées sous pression de gaz statique. Avec un flux dynamique, les atomes seraient probablement entraînés (phénomène de transport) et mesurables à plus grande distance au-dessus de la cible

Auteur	Échantillon	Laser	$\lambda_{\text{ablation}}$ (nm)	Fluence seuil F_1	τ_{pulse} (ns)
[116]	Al	KrF	248	1 J.cm^{-2}	40
[117]	Al	XeCl	308	$1,3 \text{ J.cm}^{-2}$	30
[118]	Al	MOPA	511 578	$1,5 \text{ J.cm}^{-2}$	30
[114]	Al_2O_3	XeCl	308	$0,7 \text{ J.cm}^{-2}$	41
[119]	Al_2O_3	KrF	248	$0,6 \text{ J.cm}^{-2}$	20
[113]	AlN	OPO	200-1000	$0,1-0,2 \text{ J.cm}^{-2}$	7
[120]	AlN	ArF KrF XeF	193 248 351	$0,5 \text{ J.cm}^{-2}$?
[121]	Al	CO_2	$10,6 \cdot 10^3$	$\sim 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$	continu
[122]	Al	Nd :YAG	1064	$2 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$	continu
[123]	Al	CO CO_2	$5 \cdot 10^3$ $10,6 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$ $6,6 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$	continu
[124]	Al_2O_3	CO_2	$10,6 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$	continu
[125]	AlN	CO_2	$10,6 \cdot 10^3$	$1,6 - 4 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$	continu

Tableau 2.2 Bibliographie des seuils de fluence laser pour l'ablation de Al, Al_2O_3 et AlN avec différentes sources laser.

Flamme de poudres d'aluminium

Cette méthode consiste à créer un flux laminaire de particules d'aluminium en combustion. Une fois allumées (à l'aide d'un chalumeau propane-oxygène ou d'un fil de tungstène chauffé électri-

quement [97]), les poudres brûlent de façon auto-entretenue dans l'air [126–128]. Une autre façon de faire consiste à ensemercer une flamme (par exemple CH_4/air) créée préalablement par un flux de poudres de particules d'aluminium, puis à couper les gaz de la flamme originale [129]. La température à atteindre pour initier la combustion des particules dépend de leurs tailles. Les particules sont recouvertes d'une très fine couche d'alumine entre 2 et 5 nm d'épais responsable de la passivation de la particule. L'inflammation de la particule se produit lorsque la couche d'oxyde rompt. La température à laquelle survient la rupture de la couche d'oxyde dépend de la taille de la particule. Pour des diamètres supérieurs à 100 μm , la couche d'oxyde rompt à des températures proches de la température de fusion de l'alumine (2345 K). Pour des diamètres entre 1 et 100 μm , la température d'inflammation de la particule peut être inférieure à la température de fusion de Al_2O_3 , entre 1300 et 2300 K [130]. Enfin, pour des nanoparticules, la température de fusion est abaissée à environ 900 K [131], la rupture de la couche d'oxyde se produisant sans doute sous l'effet de contraintes mécaniques [132]. Un récapitulatif de la dépendance de la température d'inflammation en fonction de la taille des particules est donnée sur la Figure 2.4 [133].

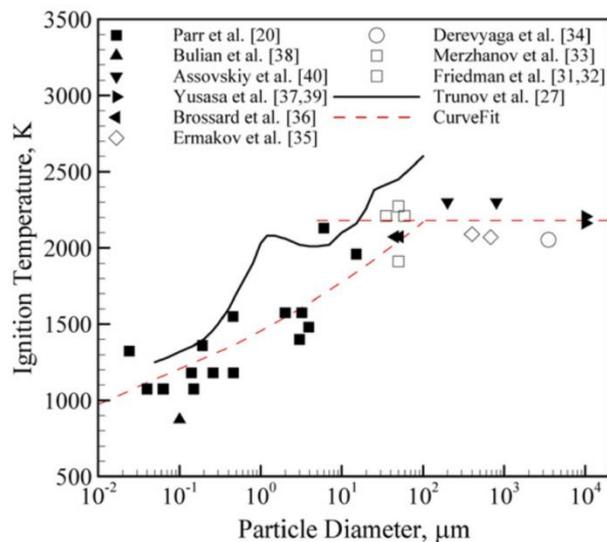


Figure 2.4 Récapitulatif bibliographique des températures d'inflammation des particules d'aluminium en fonction de leurs tailles [133]

La grande difficulté de ce genre de méthode est de parvenir à obtenir des flammes laminaires avec une répartition de la densité de particules uniforme et reproductible [97]. En effet, les particules d'aluminium ont tendance à sédimenter et à s'agglomérer, ce qui influence les mécanismes de combustion [129]. Des dispositifs complexes de dispersion de poudres sont donc nécessaires pour empêcher l'agglomération, et oblige à utiliser des particules fines de quelques microns.

À notre connaissance, l'inflammation de particules pour l'étude de la combustion de l'aluminium a été utilisée par six équipes [97,126–129,134,135]. Toutes ces études ont été réalisées à pression atmosphérique. Cassel et al. [128], Ballal et al. [126], Shoshin et al. [135] et Risha et al. [127] ont conçu des brûleurs générant des flammes de poudres de Al. Goroshin et al. [97], Shoshin et al. [135] et Lomba et al. [129] ont travaillé avec des flammes ensemercées :

- Flammes Al-O₂-N₂ et Al-O₂-He [97]
- Flamme Al-O₂ [135]
- Flammes Al-CH₄-air [129]

Les méthodes employées pour disperser les poudres et empêcher l'agglomération diffèrent selon les équipes :

Dans l'article de Cassel et al. [134] les poudres sont placées dans un récipient dont le fond est agité électromagnétiquement, et elles sont dispersées par des jets d'air. Dans leur article suivant [128], le récipient ainsi que le fond du récipient contenant les poudres sont en rotation pour empêcher l'agglomération. Le gaz de dispersion des poudres est introduit par une aiguille.

Dans l'article de Ballal et al. [126], les auteurs utilisent une vis sans fin pour introduire la poudre dans une « chambre de tourbillons » (swirl chamber) où des jets de gaz turbulents la dispersent et empêchent la formation d'agrégats.

Dans l'article de Goroshin et al. [97], la poudre est introduite par un piston dans une chambre où un flux de gaz turbulent la disperse et empêche la formation d'agrégats. Ce même type de technique est utilisé par Risha et al. [127].

L'aérosol est créé dans l'article de Shoshin et al. [135] par un système électromagnétique. Les électrodes d'un condensateur chargent les particules, qui attirées par l'autre électrode se mettent en mouvement. Au contact de la seconde électrode, leurs charges changent de signe, et sont attirées par la première électrode. Les particules sont ainsi toujours en mouvement, ce qui assure une dispersion homogène des particules sans agglomération. L'aérosol de particules est ensuite transporté dans la flamme par un flux de gaz porteur.

Enfin, la thèse de Lomba [129] présente un système utilisant un générateur d'aérosols commercial. La poudre est contenue dans un récipient en agitation et tombe par une fente sur un tapis roulant, puis une brosse transporte la poudre dans une chambre où un flux d'air la disperse et l'entraîne dans un éjecteur venturi qui disperse à nouveau la poudre.

Toutes ces méthodes de génération d'aérosol et de dispersion des poudres avant de les enflammer sont très délicates à mettre en œuvre. C'est également une technique relativement dangereuse. C'est pourquoi la flamme de poudre d'aluminium nous a semblé peu pratique pour générer des vapeurs d'aluminium atomique dans des conditions stables et répétables.

Dans ces études, les températures de flammes dépendent de la taille des particules et du montage expérimental. Dans l'article de Goroshin et al. [136] les auteurs mesurent les profils de températures en fonction de la hauteur de flamme pour différentes compositions de flammes (Al-O₂-N₂ et Al-O₂-He) pour des particules de tailles 5,6 μm en suivant l'émission de corps noir et le spectre d'émission du radical AlO. Il trouve des températures entre 3000 et 3500 K. Dans l'article de Shoshin et al. [135] les auteurs mesurent la température de flamme (Al-O₂) avec un pyromètre à trois

longueurs d'onde pour des particules de 10-30 μm . Ils trouvent une température autour de 2800 K. Des températures entre 1500 K et 2000 K sont mesurées dans [127] pour des particules de 5-8 μm . Le moyen de mesure n'est pas indiqué. Enfin, dans la thèse de Lomba [129], la température de flamme (Al-CH₄-air) est mesurée en suivant l'émission de corps noir et les spectres d'émission de AlO. Il trouve des températures entre 2700 et 3000 K avec des particules comprises entre 7 et 18 μm .

Conclusion de la partie bibliographique

Trois méthodes de génération de vapeurs d'aluminium atomique sont présentées : par évaporation (thermique ou par faisceau d'électrons), par ablation laser (impulsionnel et continu) et par une flamme de poudres. Le choix de la méthode de production d'atomes pour l'étude de caractérisation et calibration du signal LIF de Al dépend de plusieurs facteurs :

- Conditions thermodynamiques
- Présence préexistante d'équipements dans le laboratoire
- Facilité de mise au point
- Coût et sécurité

Ces paramètres sont résumés dans le tableau Tableau 2.3.

Méthode	Pression (bar)	Température (K)	Équipement préexistant	Facilité de mise en œuvre	Coût en équipement	Risques
Évaporation thermique	< 1	< 2100	non	très simple	faible	faible
Évaporation par faisceau d'électrons	< 1	< 3800	non	très simple	élevé	faible
Ablation laser pulsé	≤ 1	> 4000	oui	simple	faible	faible
Ablation laser continu	≤ 1	> 4000	laser à CO ₂ Enceinte	simple	faible	modéré
Flamme de poudres	1 bar	1500 – 3500	non	difficile	modéré	élevé

Tableau 2.3 Critères de sélection de la méthode de production de l'aluminium atomique

- Les méthodes d'évaporation thermique et d'ablation laser sont utilisables à très basses pressions jusque 1 bar. Cependant, en augmentant la pression, le libre parcours moyen des atomes devient très faible, les atomes restent confinés à la surface de l'échantillon. Ces méthodes peuvent donc être utilisées pour la détermination des taux de transferts collisionnels, ou pour des études en fonction de la nature du gaz tampon. En ce qui concerne les flammes de poudres, toutes les expériences ont été réalisées à 1 bar d'air. Sans doute

est-il possible de monter en pression, mais cela n'est pas démontré. Notons que la méthode d'évaporation thermique ne permet pas de travailler sous atmosphère oxydante (air, CO₂, CO, ...) car l'oxydation de la surface liquide d'aluminium empêche l'évaporation d'atomes d'aluminium, du moins pour des températures inférieures à la température de fusion de la couche d'aluminium oxydée (2100 K).

- Les méthodes d'évaporation et d'ablation laser permettent de contrôler la température de l'échantillon finement, de la température ambiante jusqu'à une valeur de 2100 K pour l'évaporation thermique, 3800 K pour l'évaporation par faisceau d'électrons, et au-delà pour l'ablation laser. Pour déterminer les températures de fonctionnement, il faut également prendre en compte la nature de l'échantillon. Même s'il est possible d'utiliser de l'aluminium pur pour les méthodes d'ablation laser, la forte réflectivité de l'aluminium nécessite des énergies laser importantes. Il est donc préférable d'utiliser des échantillons d'alumine ou d'AlN qui sont ablatés avec de moindres flux laser. Ainsi, les méthodes d'évaporation sont plus favorables pour travailler à plus basse température.
- Au démarrage de la thèse, nous ne possédions au laboratoire ni source d'évaporation ni flamme de poudres. En ce qui concerne l'ablation laser, nous possédions plusieurs lasers Nd:YAG impulsionnels capables de fournir des fluences suffisantes. Nous pouvons également avoir accès à un laser à CO₂ (10,6 μm) continu dans le cadre d'une collaboration avec le département DMSC de l'ONERA, qui dispose également d'une enceinte adaptable pour des diagnostics optiques.
- Les méthodes d'évaporation sont sans doute les solutions les plus simples à mettre en œuvre. Elles consistent à introduire la source d'évaporation dans une enceinte. Des sources montées sur une bride à vide de type CF (conflat) existent dans le commerce. Les méthodes d'ablation laser sont relativement simples à mettre en œuvre : il faut disposer de la source laser et de l'enceinte équipée d'accès optiques. Les flammes de poudres sont en revanche complexes à mettre en œuvre, puisqu'elles nécessitent la fabrication d'un brûleur et d'un système de dispersion des poudres.

Au final, nous choisissons comme méthode **l'évaporation thermique par chauffage résistif (enceinte cube)** et **l'ablation laser continu (enceinte BALI)**. La première méthode est choisie afin de pouvoir travailler à basse pression et basse température et en raison de sa facilité de mise en œuvre et de son faible coût. La deuxième méthode permet de travailler à plus hautes températures et pression.

2.2 Description des enceintes utilisées

2.2.1 Enceinte cube

La base de l'enceinte est un cube en titane de 10×10×10 cm³ existant au laboratoire qui a l'avantage de posséder 6 accès de diamètre 36 mm sur lesquels viennent se brider des raccords à vide standard (en CF40) (Figure 2.5a)). À partir de cet élément central, nous avons conçu l'assemblage

des éléments nécessaires au procédé d'évaporation et aux mesures optiques grâce à un dessin CAO réalisé pendant le stage de courte durée d'Alessio Giacomello, Figure 2.5.a. Une croix CF 40, est montée sur l'accès du bas. La source d'évaporation thermique est introduite par le bas de la croix. Les deux autres accès de la croix sont utilisés pour l'introduction de gaz et pour le passage étanche d'un thermocouple. Une croix (DN25) est bridée en haut du cube pour la connexion d'une pompe, de deux jauges de pressions, et en haut pour le montage d'un hublot permettant de contrôler l'état de surface de l'échantillon d'aluminium pendant l'expérience. Enfin, les quatre accès latéraux sont équipés de hublots : deux sont utilisés pour le passage du faisceau laser, et deux pour collecter la fluorescence. L'ensemble est monté sur un système de translation verticale.

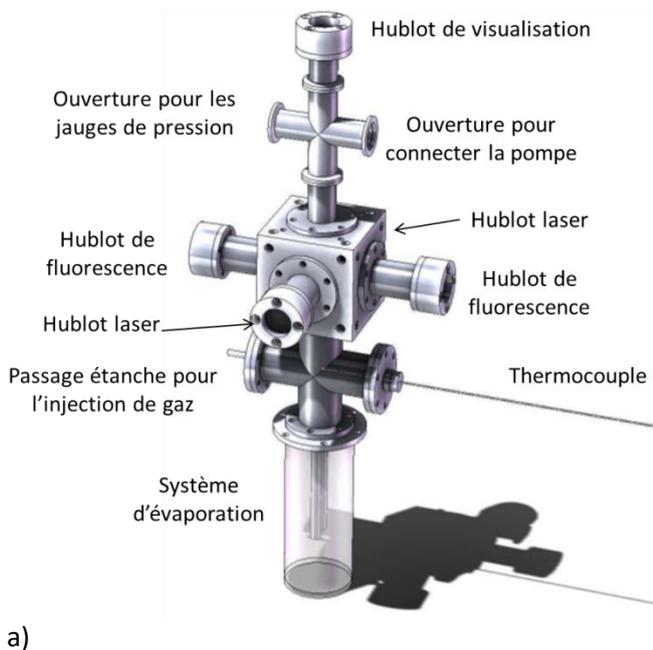


Figure 2.5 a) Dessin CAO de l'enceinte; b) Photo de l'enceinte

Nous avons approvisionné les éléments à vide (croix CF40 et DN25, adaptateur CF40 – DN25), et nous avons fait réaliser les brides spécifiques aux hublots par l'entreprise Façons Mécaniques. Nous nous sommes également équipés d'un système d'évaporation thermique (Re-Vap™ 1200, MeiVac) (Figure 2.6.b)) ainsi que d'une source de puissance de 1200 W (Figure 2.6.a)). Ce système d'évaporation a été choisi parce qu'il est monté sur une bride CF40 facilement intégrable à l'enceinte, et qu'il a les bonnes dimensions.

Le système d'évaporation thermique consiste en deux cylindres en cuivre assurant la propagation du courant électrique montés de façon étanche sur un joint CF 40. À leurs sommets, un système de rondins fendus permet de tenir la source d'évaporation et de régler sa hauteur (Figure 2.6.b). Comme ils étaient trop courts, nous avons fait usiner des rondins plus hauts afin de pouvoir mon-

ter la surface de la source d'évaporation à la hauteur des hublots. Deux sources d'évaporation ont été utilisées :

- Un creuset en alumine de diamètre et de profondeur de 12,7 mm placé dans un panier composé de trois fils de tungstène (diamètre individuel 0,76 mm) enroulés
- Une nacelle en tungstène recouvert d'alumine, dont le trou a un diamètre de 11 mm et une profondeur de 3,2 mm.

Les deux sources sont présentées Figure 2.7.



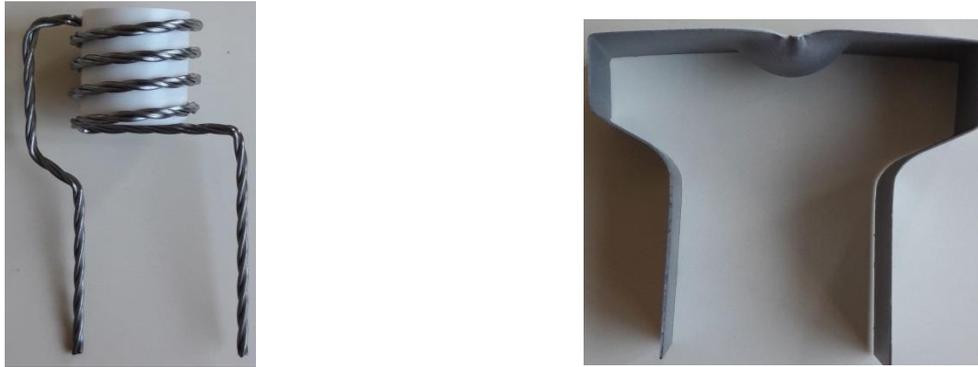
a)



b)

Figure 2.6 a) Générateur de puissance Re-Vap 1200 (MeiVac); b) Système d'évaporation thermique Re-Vap 900W (MeiVac)

Des lopins d'aluminium (99.999% de pureté, $3 \times 3 \text{ mm}^2$, Neyco) sont placés dans la source d'évaporation, et sont fondus par effet Joule. La température est contrôlée par la puissance électrique délivrée par le générateur. L'évaporation des atomes se produit dès que la température de fusion est atteinte.



a)

b)

Figure 2.7 Sources d'évaporation : a) Creuset en alumine placé dans un filament de tungstène 3 en forme de panier (Meivac); b) Nacelle de tungstène recouverte d'alumine (Meivac)

Le générateur de puissance peut fonctionner en régulation de courant ou en régulation de tension. En mode courant, la tension s'adapte à la résistance du filament ou de la nacelle, comme présenté Figure 2.8. La résistance du filament varie au cours des utilisations successives : elle tend à augmenter. Le générateur peut délivrer un courant jusqu'à 200 A, et une tension maximale de 6 V. Dans la pratique, avec le filament, la valeur de 6 V est rapidement atteinte (pour typiquement 40 A) ce qui bride la puissance du générateur à 240 W. Dans le cas de la nacelle, la résistance est plus importante et requiert une plus grande puissance électrique, comme cela est indiqué Figure 2.8. Par exemple, à 3 V, on a 160 A, ce qui équivaut à une puissance délivrée de 480 W, contre 90 W pour le filament. Sa résistance étant plus importante, la tension n'atteint pas rapidement le maximum de 6 V, ce qui fait que des puissances importantes (800 W) peuvent être atteintes.

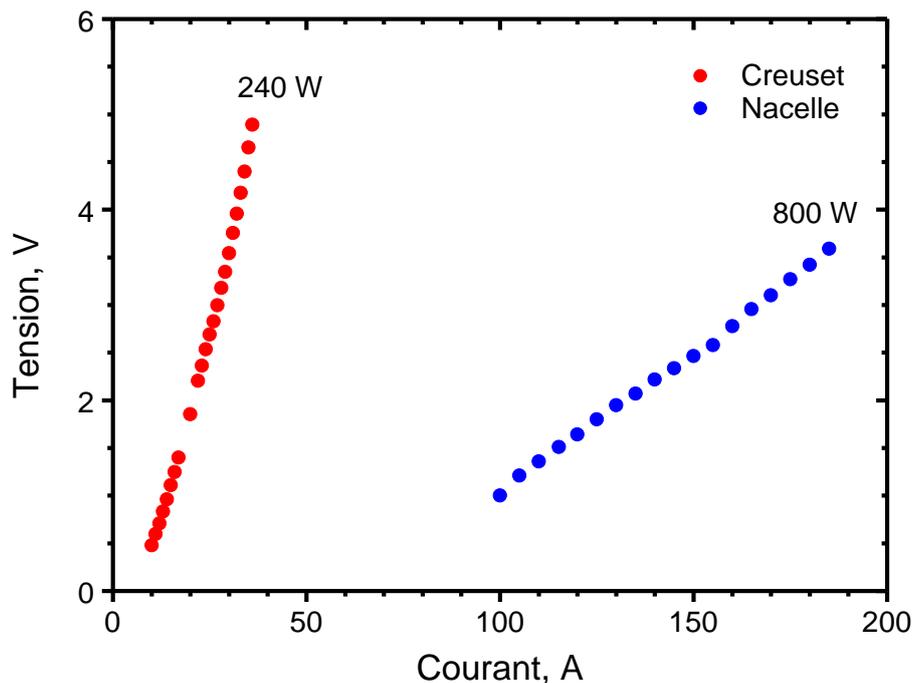


Figure 2.8 Courbes de courant-tension pour les deux sources d'évaporation utilisées dans nos études

Détaillons maintenant les autres éléments de l'enceinte. Les hublots (diamètre : 35 mm, épaisseur 15 mm) sont montés sur des brides déportées par rapport à l'ouverture de l'enceinte de 10 cm afin que les vapeurs métalliques ne se condensent pas dessus (Figure 2.5). Les brides ont été conçues sur mesure pour l'enceinte et usinées par l'entreprise Façons Mécaniques. Le diamètre utile du hublot une fois montée est de 28 mm. Les hublots utilisés pour le passage du faisceau laser sont en Suprasil I recouverts d'un traitement antireflet (300-350 nm). Ceux de la voie de détection et le hublot de visualisation sont en silice fondue UV non traitée avec un antireflet. Les courbes de transmission UV-visible des hublots sont données Figure 2.9.

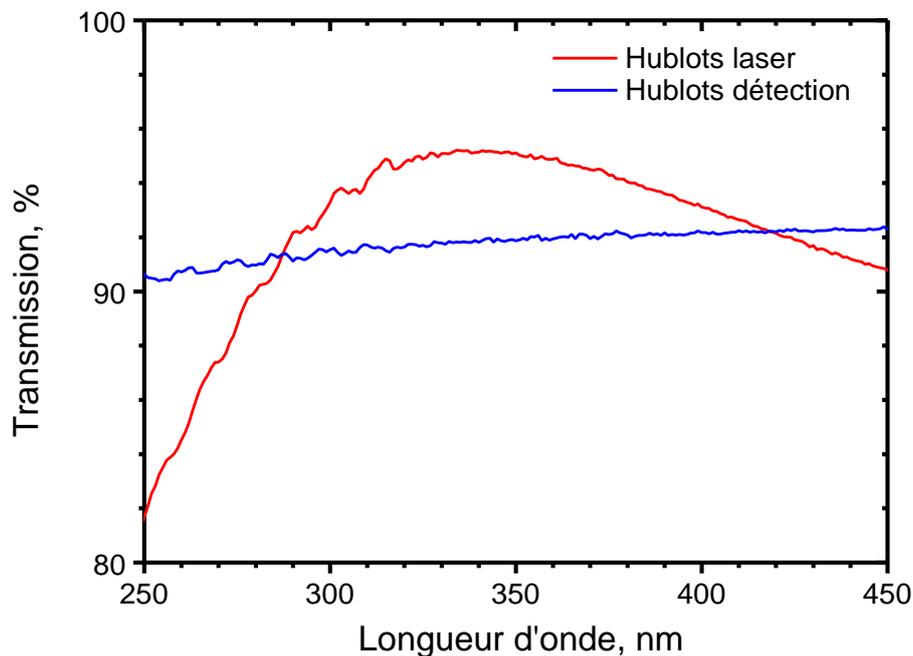


Figure 2.9 Transmission des hublots montés sur l'enceinte cube

L'enceinte est pompée par une pompe rotative à deux étages (Alcatel) qui permet d'obtenir un vide de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. La pression est mesurée par une jauge Pirani (Leybold). La pression absolue est mesurée par un capteur piézoélectrique (MKS series 902) fonctionnant dans la gamme 0 - 1000 Torr.

Nos expériences sont réalisées en flux dynamique en introduisant un gaz circulant du bas vers le haut de l'enceinte. Ce flux de gaz permet de confiner la vapeur d'aluminium au centre, ce qui augmente la densité d'atomes au volume de mesure et empêche le dépôt d'aluminium sur les hublots. Le gaz est injecté par un passage étanche pratiqué sur la croix située sous le cube (Figure 2.5). Le débit et la pression de gaz sont maintenus constants au moyen d'une vanne pointeau réglant le débit gazeux entrant et au moyen d'une vanne papillon (MKS 253B) avec un contrôleur (MKS 651C) pour le réglage du débit sortant. La vanne papillon est fixée sur la pompe et son angle de fermeture est fixé manuellement.

Au final, ce système permet d'obtenir une pression de gaz stable de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar à 133 mbar. Trois gaz ont été utilisés : Ar (Alphagaz 2, pureté de 99,9999%), He (Alphagaz 2, pureté de 99,9999%) et N_2 (Alphagaz 2, pureté de 99,9999%).

La température est mesurée par un thermocouple de type N (Kayme, gaine en Inconel 600, diamètre de 1,5 mm, soudure chaude) jusqu'à 1530 K. Il est introduit dans le cube par un passage étanche réalisé sur une bride CF40 qui est montée sur la croix CF40 placée en bas du montage. L'extrémité du thermocouple est positionnée à quelques millimètres de la source d'évaporation comme présenté sur la Figure 2.10.

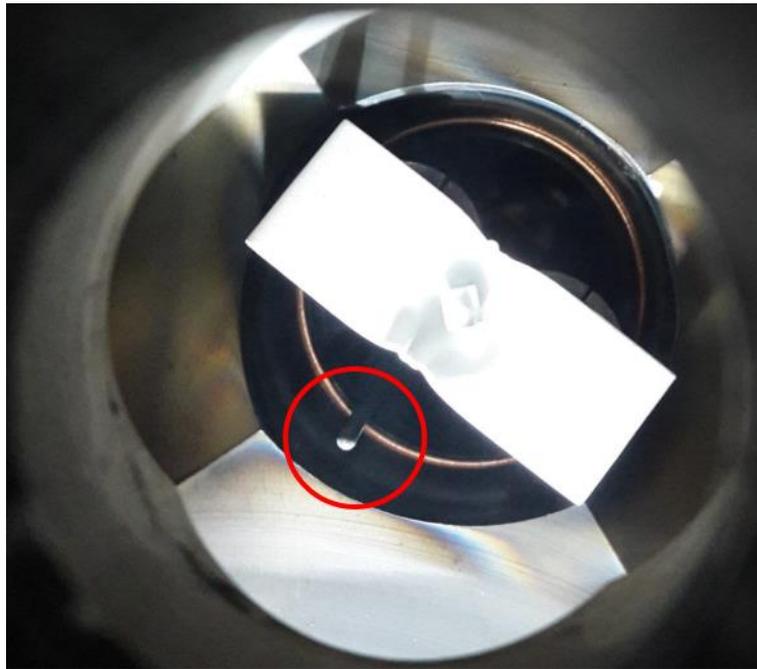


Figure 2.10 Positionnement du thermocouple par rapport à la nacelle. Le thermocouple est entouré en rouge.

La température mesurée est principalement due aux échanges radiatifs et conductifs mais pas convectifs. Remarquons qu'il n'est pas possible de mettre le thermocouple en contact avec la source. En effet, le filament et la nacelle étant conducteurs électriques, le contact avec le thermocouple provoquerait un court-circuit. Si l'on suppose que la température mesurée par le thermocouple est décalée par rapport à la température réelle à l'intérieur de la source, il est possible de corriger la courbe de températures du thermocouple en mesurant une température de référence qui donne ainsi l'offset. Pour cela, on reporte la température de fusion de l'aluminium (933 K) à la puissance électrique du générateur pour laquelle la transition de phase solide-liquide est observée. En effet, la température à laquelle les barreaux d'aluminium fondent est influencée par la couche d'oxyde initiale. Il est donc plus précis de prendre comme mesure de référence la température de solidification de l'aluminium. Par exemple, avec le creuset, le changement de phase est observé pour une puissance de 73 W. À cette puissance, le thermocouple indique 760 K, qui est corrigé à 933 K, soit un offset de 173 K.

La variation de température du creuset avec la puissance du générateur est montrée Figure 2.11 après correction.

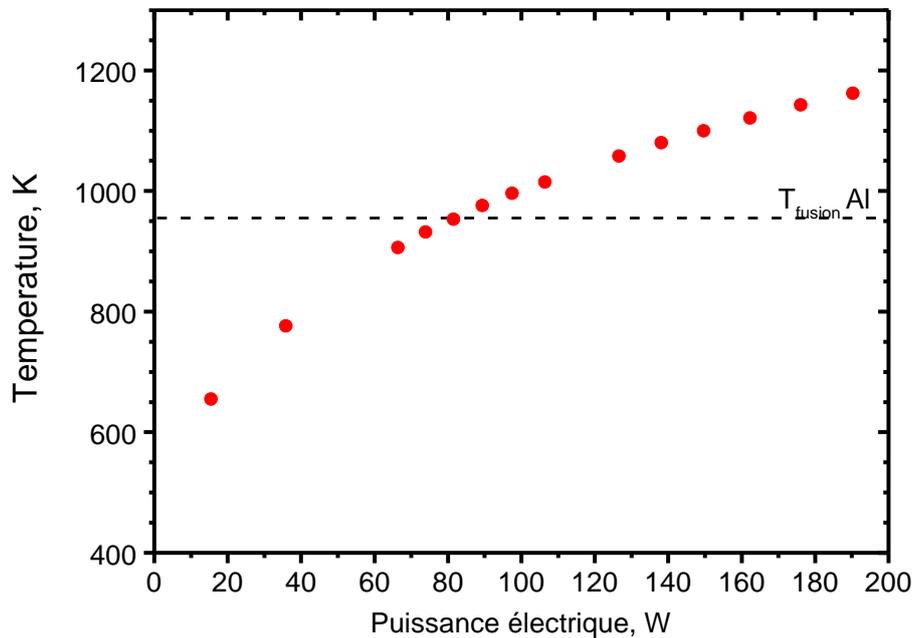


Figure 2.11 Température du creuset mesurée sous vide par le thermocouple en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur de puissance sous vide. La courbe est corrigée d'un offset de 173 K.

Des essais de mesures de température de surface ont été effectués à l'aide de pyromètres optiques. Le but était de mesurer la température du fond du creuset vide. Nous avons utilisé un pyromètre monochromatique (Raytek RAYMM3MLVF1L) à 2,3 μm mesurant la température dans la gamme 373- 973 K. Deux paramètres correctifs doivent être introduits dans l'électronique du pyromètre pour obtenir une mesure de température réelle : la valeur d'émissivité du matériau et la transmission. Pour l'émissivité de l'alumine, la valeur de 0,5 a été trouvée dans la bibliographie [137]. La transmission du hublot en silice fondue au travers duquel les mesures ont été faites a été mesurée dans l'infrarouge ; elle est de 75 % à 2,3 μm . Cependant, les mesures effectuées avec ce pyromètre n'ont pas donné satisfaction car le désaccord avec le thermocouple est assez important (150 K), et la température maximale de mesure est atteinte avant la fonte de l'aluminium. Nous avons donc utilisé un deuxième pyromètre bichromatique (IRCON Modeline, 6R-1120-RE-01-0-0) à fibre optique à 750 nm et 1,05 μm fonctionnant dans la gamme 773 - 1270 K. Les mesures n'ont pas non plus été satisfaisantes, avec des écarts supérieurs à 250 K.

Les mesures pyrométriques sont difficiles dans notre système pour plusieurs raisons. Tout d'abord le creuset est étroit (12,7 mm), et il est difficile de le viser. Le premier pyromètre couvrait à son point focal une aire de 2 mm², et le deuxième une aire de 5 mm². S'il est possible de viser le fond du creuset, la visée est difficile et peut engendrer des erreurs. Ensuite, la paroi du creuset est fine (1 mm), si bien que la lumière du filament le soutenant peut la traverser et être détectée par le pyromètre. Afin de nous affranchir de ce problème, nous avons placé dans le creuset un échantillon de graphite, qui est de plus considéré comme un corps noir, ce qui élimine les incertitudes sur

la valeur d'émissivité (qui est de 1). Les températures mesurées avec du graphite sont plus proches des mesures données par le thermocouple, mais les écarts restent élevés (180 K). On suppose que la lumière émise par le filament est réfléchiée par les parois métalliques de l'enceinte et s'ajoute à l'émission du creuset. En conclusion, les désaccords importants entre mesures pyrométriques et par thermocouple nous font conclure que la mesure pyrométrique n'est pas fiable dans notre enceinte. Aussi, nous avons décidé de ne pas poursuivre dans cette direction. Nous avons conservé la mesure par thermocouple qui donne certes une température fautive mais que nous savons recalibrer par translation (étalonnage) et qui est indicative de la température pour une puissance de générateur donnée.

Avec le filament, nous travaillerons aux alentours de 240 W, c'est à dire la valeur maximale délivrée par le générateur pour ce type de source d'évaporation ($6 \text{ V} \times 40 \text{ A}$). Le chauffage est effectué rapidement (en moins de 2 mn). Sur la Figure 2.11, 240 W correspond à une température de 1200 K, c'est-à-dire environ 300 K au-dessus de la température de fusion de l'aluminium. Avec la nacelle, nous travaillerons typiquement aux alentours de 630 W ($3,5 \text{ V} \times 180 \text{ A}$). Notons que la puissance nécessaire afin d'obtenir cette température varie avec l'utilisation du filament : plus le filament est utilisé, plus sa résistance diminue, et plus il faut augmenter la puissance.

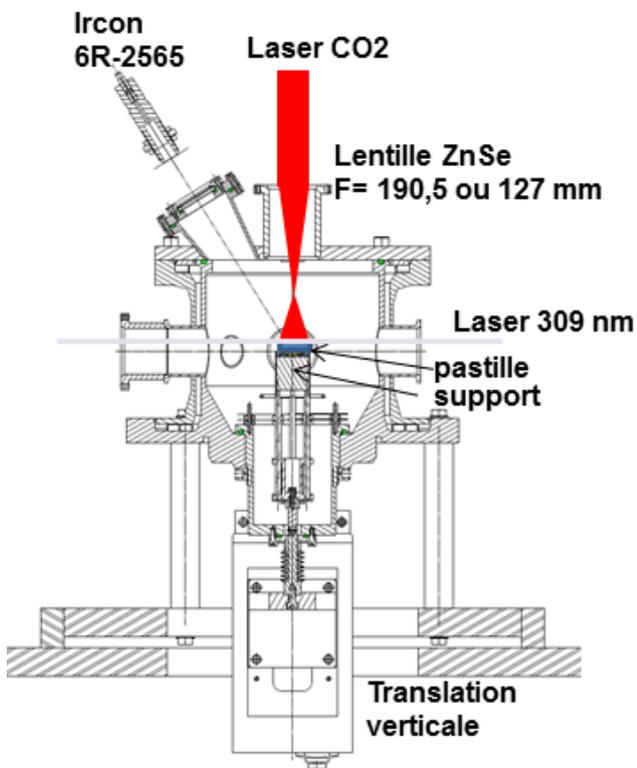
Une estimation de la densité d'atomes d'aluminium évaporés à 1200 K, peut être donnée grâce à la Figure 2.1 : A 1200 K, cela correspond à environ $3 \cdot 10^{11}$ atomes. cm^{-3} .

2.2.2 Enceinte BALI

Nous avons travaillé à plus haute pression (100 – 1000 mbar) et température grâce à l'expérience d'ablation laser CO_2 continu. Le but initial était de caractériser le comportement du signal LIF des atomes d'aluminium évaporés à des températures supérieures à 2000 K (estimée à 2500 K).

L'enceinte existante au département DMSC a été modifiée pour permettre les mesures LIF et l'injection d'un gaz tampon afin de travailler en flux dynamique. Un porte échantillon translatable verticalement par rapport à l'axe du laser d'excitation a également été conçu. Le schéma et une photo de l'enceinte sont présentés Figure 2.12. Un accès optique pratiqué dans la flasque supérieure du réacteur permet le passage du laser à CO_2 perpendiculairement à la surface du matériau à vaporiser. Quatre autres accès (pratiqués dans la paroi du cylindre) sont utilisés pour le passage du laser d'excitation LIF et pour la collection de la fluorescence perpendiculairement à l'axe vertical du laser à CO_2 . Deux autres accès (pratiqués dans la flasque supérieure du réacteur) sont utilisés pour la visée pyrométrique (à 45° de l'axe vertical du réacteur) et pour un contrôle visuel de la surface du matériau chauffé par le laser à CO_2 . Un dernier accès (pratiqué dans la paroi du cylindre) permet le pompage de l'enceinte. L'enceinte est refroidie par circulation d'eau. La lentille de focalisation et les miroirs de renvoi du laser à CO_2 sont également refroidis à 18°C par un circuit d'eau fermé distinct.

Les hublots sont identiques à ceux montés sur le cube évaporateur (voir partie 2.2.1 et Figure 2.9).



a)



b)

Figure 2.12 a) Schéma et b) Photo de l'enceinte BALI

Nous avons principalement travaillé avec des pastilles d'alumine Al_2O_3 (fritté, $D = 10$ ou 6 mm, $e = 3$ mm, couleur blanche) fabriquées à l'ONERA. Des pastilles de nitrure d'aluminium (AlN) commerciales (Neyco, fritté avec liant $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$, pureté 97,5 %, $D = 6$ mm, $e = 5$ mm, couleur grise) ont également été testées.

Les pastilles sont posées sur un support cylindrique creux en alumine. Le fond du support est constitué d'un rond de graphite oxydé et il est rempli par plusieurs ronds de feutres de zircon et fermé en surface par une pastille de SiC ($D = 25$ mm) (Figure 2.13). Ce support est posé sur une tige translatable en hauteur au moyen d'une platine de translation (pas à pas millimétrique). Ce pas est suffisant pour nos réglages optiques, mais il est assez peu précis. Un pas plus fin ($100 \mu\text{m}$) aurait été préférable pour mieux chercher le maximum de signal LIF.



Figure 2.13 Porte-échantillon de l'enceinte BALL, avec un échantillon de Al_2O_3 entamé

Le laser à CO_2 ($10,6 \mu\text{m}$) est un laser continu de puissance maximale 2 kW (CILAS, CI-2000). La taille du faisceau en sortie du laser est de 30 mm. Le faisceau est envoyé vers l'enceinte par un ensemble de 5 miroirs de renvoi en molybdène (II-VI, Allemagne). Le laser est focalisé par deux lentilles de focales différentes selon le diamètre des échantillons (ZnSe , $D = 38 \text{ mm}$) : $F = 190,5 \text{ mm}$ (12LPZ092, CVI Melles Griot) pour les échantillons de 6 mm et $F = 127 \text{ mm}$ (12LPZ059, CVI Melles Griot) pour les échantillons de 10 mm. La surface de l'échantillon est située derrière le point focal (Figure 2.12.a) afin que la surface laser soit équivalente à la surface de l'échantillon. Sur l'impact laser, on observe un point chaud de 3 mm pour la lentille de focale 190,5 mm, et de 7 mm pour la lentille de focale 127 mm. Cela résulte de la répartition spatiale inhomogène de l'énergie dans le faisceau. Le laser à CO_2 (en particulier sa puissance), est piloté par un logiciel développé par l'ONERA. Dans nos expériences, la puissance laser est imposée par une consigne de tension qu'on a fait varier entre 0,310 et 0,8 V selon les conditions expérimentales, ce qui correspond à une puissance laser variant entre 100 et 400 W.

La température de surface est estimée par un pyromètre bichromatique à fibre optique (modline 6R-2565, Ircon) dans la gamme 1000 - 2500°C (Figure 2.12). Les expériences LIF sont effectuées pour des températures de surface supérieures à 2300 K ; les températures de fusion sont de 2345 K pour Al_2O_3 et de 2473 K pour AlN . On observe que la mesure pyrométrique n'est pas vraiment reproductible car elle dépend de façon critique de la focalisation du pyromètre ($F = 100 \text{ mm}$) sur la zone la plus chaude de la pastille. Cette zone est délimitée par le point chaud de l'impact laser qui est plus ou moins bien centré sur la pastille d'un essai à l'autre. Elle peut varier de plus de 100°C si on change la hauteur de la pastille et donc la géométrie de l'illumination.

L'enceinte est pompée par une pompe primaire (à huile, à deux étages, Adixen) jusqu'à un vide d'environ $5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ mesuré par une jauge Pirani (Pfeiffer). Les pastilles d' Al_2O_3 et AlN régressent très lentement compte tenu des faibles puissances utilisées. En conséquence, les temps d'expériences sont longs et les conditions de flux gazeux stables. Ainsi, on a pu enregistrer des spectres pendant plusieurs minutes. Une injection de gaz par un passage étanche sur le bas inférieur du réacteur a été pratiquée. À l'intérieur de l'enceinte, le gaz diffuse au travers d'un anneau

équipé de plusieurs trous qui entoure la pastille. Le flux de gaz est régulé par un régulateur de débit massique de $10 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ (EL-Flow, Bronkhorst). Le débit est maintenu à $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. On utilise de l'azote pur (Aphagaz 2, 99,9999%) et de l'argon N48 (ARCAL PRIME). La pression absolue est mesurée par une jauge Baratron (0-1000 mbar, MKS). Elle est régulée autour d'une valeur de consigne par une vanne papillon (253B, MKS) et un régulateur (651, MKS). Les pressions sont variées de 133 à 1030 mbar.

2.3 Systèmes laser

2.3.1 Expérience cube : Système laser de haute cadence

Pour cette étude, le système laser (Sirah Lasertechnik, Sirah Credo) de haute cadence (4 – 10 kHz) impulsif nanoseconde récemment acquis au laboratoire a été utilisé. C'est un nouveau laser, dont la prise en main et la caractérisation font parties intégrantes de la thèse. À ce titre, les caractéristiques du laser sont approfondies dans cette partie. C'est un laser à colorant accordable en longueurs d'onde et doublé en fréquence. Il est pompé par un laser Nd:YAG doublé en fréquence (532 nm) (INNOSLAB Laser, Modèle IS2011-E, EdgeWave) de haute cadence de répétition (4 – 10 kHz). Ce dernier est pompé par deux diodes lasers. La puissance du laser de pompe est variée en changeant le courant des diodes dans la gamme 36 à 60 A, 35 A étant le courant seuil pour obtenir un effet laser.

Un récapitulatif des caractéristiques du laser de pompe et du laser à colorant données par les fabricants est détaillée dans le Tableau 2.4.

Laser EdgeWave	Laser Sirah Credo
Laser Nd:YAG de pompe	Laser à colorant
$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{fondamental}} = 545\text{-}750 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{SHG}} = 275 - 375 \text{ nm}$
	FWHM = $0,06 \text{ cm}^{-1}$
$t_{\text{pulse}} (10 \text{ kHz}) = 10 \text{ ns} (45 \text{ A}) ; 6,7 \text{ ns} (60 \text{ A})$	$t_{\text{pulse}} = 5 \text{ ns}$
Cadence = 4 à 10 kHz	Cadence = 4 à 10 kHz
$E_{\text{max}} (10 \text{ kHz}) = 10 \text{ mJ} (60 \text{ A})$	$E_{\text{max}} (10 \text{ kHz}, 566 \text{ nm}) = 3 \text{ mJ}$ $E_{\text{max}} (10 \text{ kHz}, 283 \text{ nm}) = 400 \mu\text{J}$
Divergence : 0,25 mrad	Divergence : 0,5 mrad
Taille (h×l) : $3 \times 8 \text{ mm}^2$	Taille (h×l) : $2 \times 0,8 \text{ mm}^2$

Tableau 2.4 Caractéristiques des lasers. Le laser Sirah Credo est caractérisé par le fabricant à 283 nm, pour l'imagerie de OH.

Laser de pompe

Le laser de pompe est un laser Nd:YAG doublé en fréquence émettant à 532 nm des impulsions de durées de 10 à 6 ns en fonction du taux de répétition entre 4 et 10 kHz. L'énergie par impulsion est au maximum de 10 mJ à 10 kHz (pour un courant des diodes de 60A). Le cristal Nd:YAG en forme de 'slab' est pompé par deux diodes dont la température est maintenue constante à $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$ par

un système de refroidissement/régulation à eau. Un modulateur électro-optique Q-switch permet de déclencher les impulsions (temps de pompage de 100 μ s). Le doublage en fréquence est effectué par un cristal LBO thermostaté à $45,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Le profil spatial du faisceau de forme « top-hat » rectangulaire fourni par EdgeWave est présenté dans la Figure 2.14 qui montre l'inhomogénéité du faisceau laser. Les dimensions du faisceau données par le fournisseur (EdgeWave) sont de 8,67 mm en longueur et de 3,1824 mm de hauteur avec une ellipticité de 0,37. La qualité du faisceau est de $M^2_x = 1,66$ et $M^2_y = 1,44$. Le seuil laser est obtenu pour un courant des diodes de 36 A à 10 kHz. Un mesureur de puissance refroidi par ventilation (modèle UP25-250F-H12, Gentec), nous a fourni une puissance moyenne maximale de 97 W à 10 kHz pour un courant d'alimentation des diodes de 60 A. L'énergie correspondante est de 9,7 mJ par impulsion avec une puissance crête de 1,45 MW (durée de 6,7 ns). Les courbes de puissances moyennes en fonction du courant des diodes et du taux de répétition sont présentées sur la Figure 2.15. Lorsque le courant des diodes varie, la puissance du laser se stabilise au bout de 5 minutes, ce qui correspond au temps de stabilisation des diodes à la température de 23 °C. Par exemple, à 56 A, on mesure une puissance moyenne de pompe de 80,3 à 80,75 W (10 kHz). En pratique, à plus haute puissance, nous avons eu des problèmes d'endommagements de certains éléments de pompage du laser à colorant (piqûre dans la cuve amplificatrice et dans le cristal doubleur et son compensateur). Nous avons donc limité dans toutes nos expériences le courant des diodes à 56 A, soit une puissance de pompe de 80 W (8 mJ par impulsion à 10 kHz).

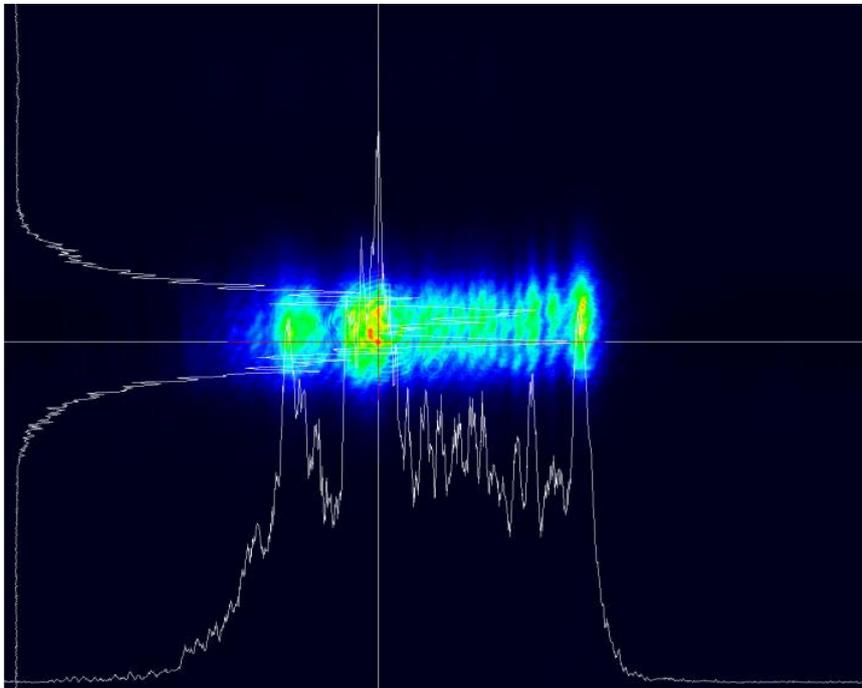


Figure 2.14 Profil spatial du laser EdgeWave à 10 kHz mesuré en champ proche. Donnée fournie par EdgeWave.

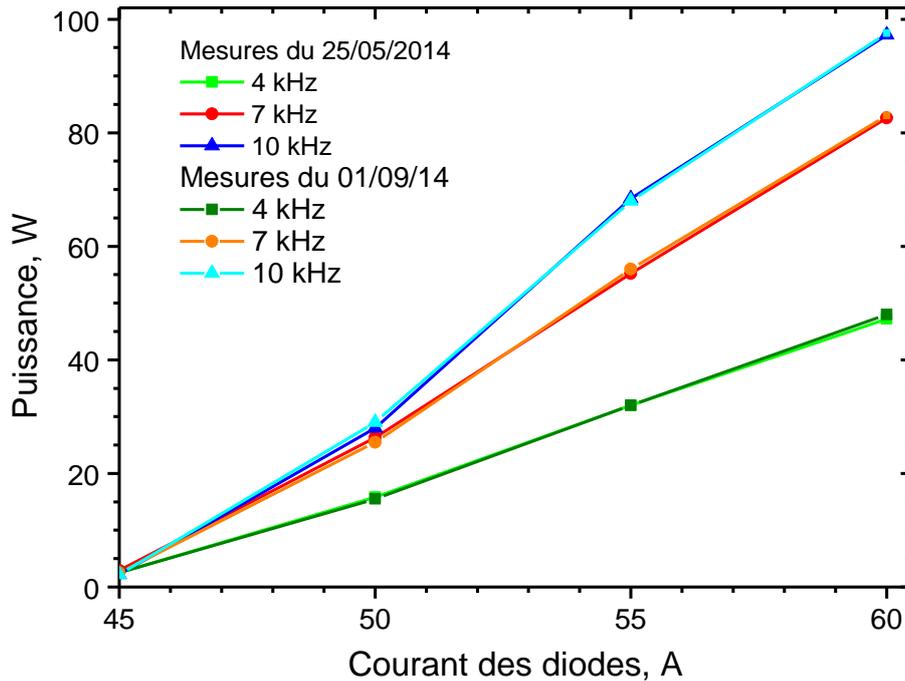


Figure 2.15 Courbes des puissances moyennes en sortie du laser EgdeWave en fonction du courant d'alimentation des diodes laser à 4, 7 et 10 kHz.

Laser de sonde

Le faisceau de pompe est envoyé dans le laser à colorant au moyen d'un miroir. Les trajets optiques des faisceaux pompe et sonde sont schématisés sur la Figure 2.16. Une partie du faisceau pompe (14 %) est prélevée par une lame séparatrice pour être envoyée dans la cuve de colorant de l'oscillateur. Le reste du faisceau pompe est focalisé par une lentille rectangulaire ($f = 120$ mm). La cavité laser est composée d'un réseau de 2400 traits et d'un miroir tournant permettant la sélection de la longueur d'onde du laser et d'un train de prismes permettant l'affinement spectral de la raie laser. Le faisceau émis par l'oscillateur à l'issue du miroir de sortie est de très petite taille de forme allongée verticale ($h = 2$ mm, $l = 1$ mm). Il est ensuite mis en forme par un télescope puis envoyé dans la cuve de colorant amplificatrice pompée par le reste du faisceau de pompe qui est focalisé par une lentille rectangulaire ($f = 120$ mm). Les cuves de colorant sont rectangulaires (inclinaison à l'angle de Brewster) et la couche de colorant a une épaisseur de 2 mm. Le faisceau amplifié passe dans un second télescope et est filtré spatialement par un diaphragme ($D = 5$ mm) placé devant la lentille convergente du télescope (non représentés sur la Figure 2.16). Ce filtrage spatial permet de limiter la lumière laser parasite à l'entrée du cristal (SHG-250, BBO). La taille des fenêtres rectangulaires du cristal est de 10 mm de long par 3 mm de large. En sortie, le faisceau passe à travers un compensateur (compense la déviation du faisceau avec le changement d'angle du cristal), et le faisceau fondamental résiduel est séparé du second harmonique par un système de quatre prismes Pellin-Broca. Le cristal et le compensateur sont placés dans un four thermostaté à $45,3$ °C.

Le spot laser UV est de forme elliptique allongé verticalement et de petite taille, $h = 2 \text{ mm}$ et $l \sim 1 \text{ mm}$. De plus, on observe un fort point chaud au centre qui indique une forme très piquée de la distribution spatiale d'énergie qui rend difficile la génération d'une nappe laser homogène sur toute sa surface. Le laser fondamental est polarisé vertical ($> 98\%$) et le second harmonique est polarisé horizontal.

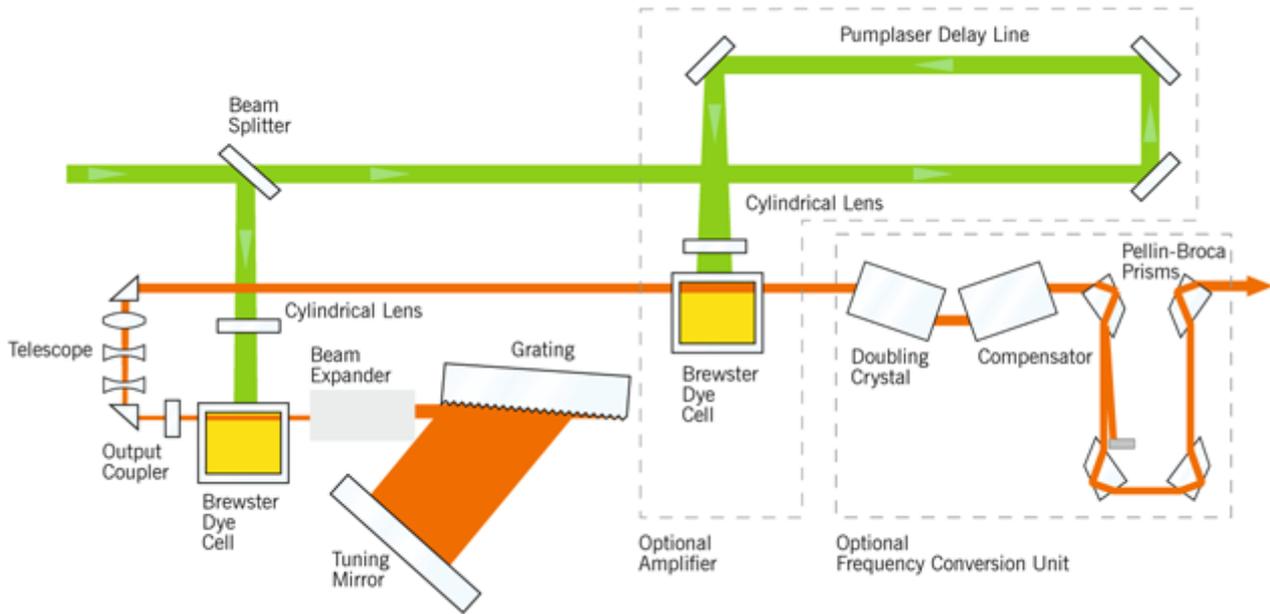


Figure 2.16 Schéma optique du laser Sirah Credo. N.B.: le télescope en entrée de l'étage de doublage en fréquence n'est pas représenté. Cf. texte.

Caractérisation du laser à colorant

La longueur d'onde de 309 nm qui permet d'exciter l'atome d'aluminium ($308,3048 - 309,3608 - 309,3737 \text{ nm}$), est créée grâce à un mélange de colorants rhodamine B (610) et rhodamine 101 (640) dilué dans l'éthanol dont le pic d'émission est à 615 nm (concentrations pour l'oscillateur: $0,255 \text{ g.h}^{-1}$ (Rh B) + $0,06 \text{ g.h}^{-1}$ (Rh 101) et pour l'amplificateur : $0,17 \text{ g.h}^{-1}$ (Rh B) + $0,04 \text{ g.h}^{-1}$ Rh 101)). Le volume total de la solution de colorant doit être de 4 litres pour l'oscillateur et pour l'amplificateur afin d'éviter une photodissociation trop rapide du colorant. Compte tenu de la stabilité (connue) d'une rhodamine pompée par laser à 532 nm , typiquement de 10 W.h^{-1} , la durée de vie moyenne du colorant est de 10 h à 10 kHz (100 W de pompe). Le vieillissement du colorant par photodissociation engendre une baisse de l'énergie et augmente l'inhomogénéité de la tache laser.

L'énergie par impulsion de l'oscillateur est de $300 \mu\text{J}$ ($P_{\text{osc}} = 3 \text{ W}$) et l'énergie par impulsion à 309 nm est de $175 \mu\text{J}$ à 10 kHz et 60 A . La courbe de puissance moyenne en fonction de la longueur d'onde du laser (60 A , 10 kHz) est présentée sur la Figure 2.17.

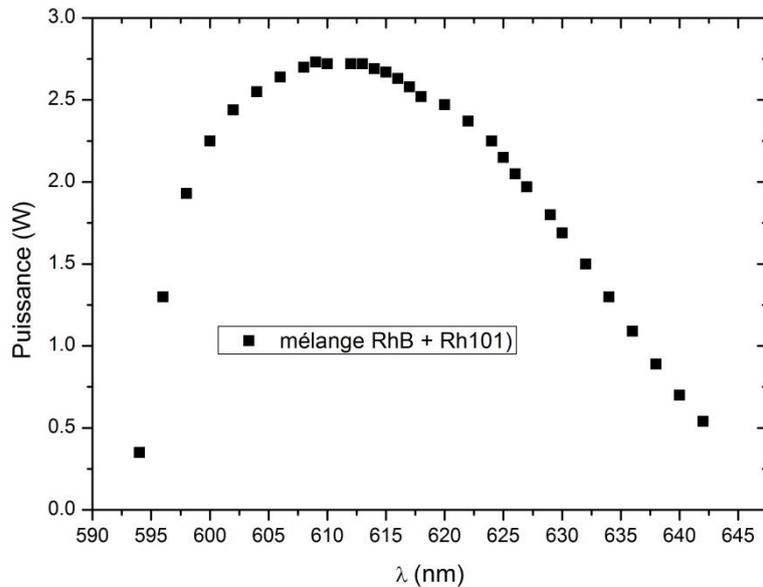


Figure 2.17 Courbe de puissance moyenne en fonction de la longueur d'onde laser pour le mélange RhB + Rh101 dilués dans l'éthanol et pompé à 60 A ($E_{pompe} = 97$ W) et 10 kHz.

La divergence du faisceau laser à colorant est de 2 mrad, ce qui est grand par rapport à la valeur spécifiée de 0,5 mrad. Cependant, dans notre configuration laser, le faisceau fondamental est réglé afin d'optimiser la conversion UV par le cristal, ce qui peut expliquer la plus grande divergence mesurée.

Les variations de la longueur d'onde et de l'accord de phase sont pilotées par un boîtier ou bien par le logiciel Sirah Control. Celui-ci permet aussi de créer une table de calibration ou (appelée « FCU table ») qui permet de synchroniser les moteurs de déplacement du cristal et du réseau lors du balayage de la longueur d'onde. La « FCU table » permet d'automatiser le processus : elle relève la position du cristal en bon accord de phase pour plusieurs longueurs d'onde, et extrapole la position du cristal entre les points relevés pour piloter le déplacement du cristal.

Une mesure de la longueur d'onde fondamentale a été effectuée en sortie de l'oscillateur grâce à un mesureur de longueur d'onde (Angstrom HighFinesse WS-6). La mesure est effectuée pour un faible courant des diodes de 45 A. La largeur de la raie laser est mesurée de $0,08 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM).

Une photodiode (Thorlabs DTE210) associée à un oscilloscope (Tektronix TDS 3052) permet de mesurer la durée de l'impulsion et le jitter du laser UV. Les impulsions sont présentées sur la Figure 2.18. À 4 kHz, nous avons mesuré une durée de 4,8 ns (FWHM) et un jitter de 9,8 ns. À 10 kHz, la durée de l'impulsion est de 5 ns et le jitter de 9 ns. L'asymétrie des impulsions est causée par l'asymétrie de l'impulsion de pompe fourni par le laser EdgeWave.

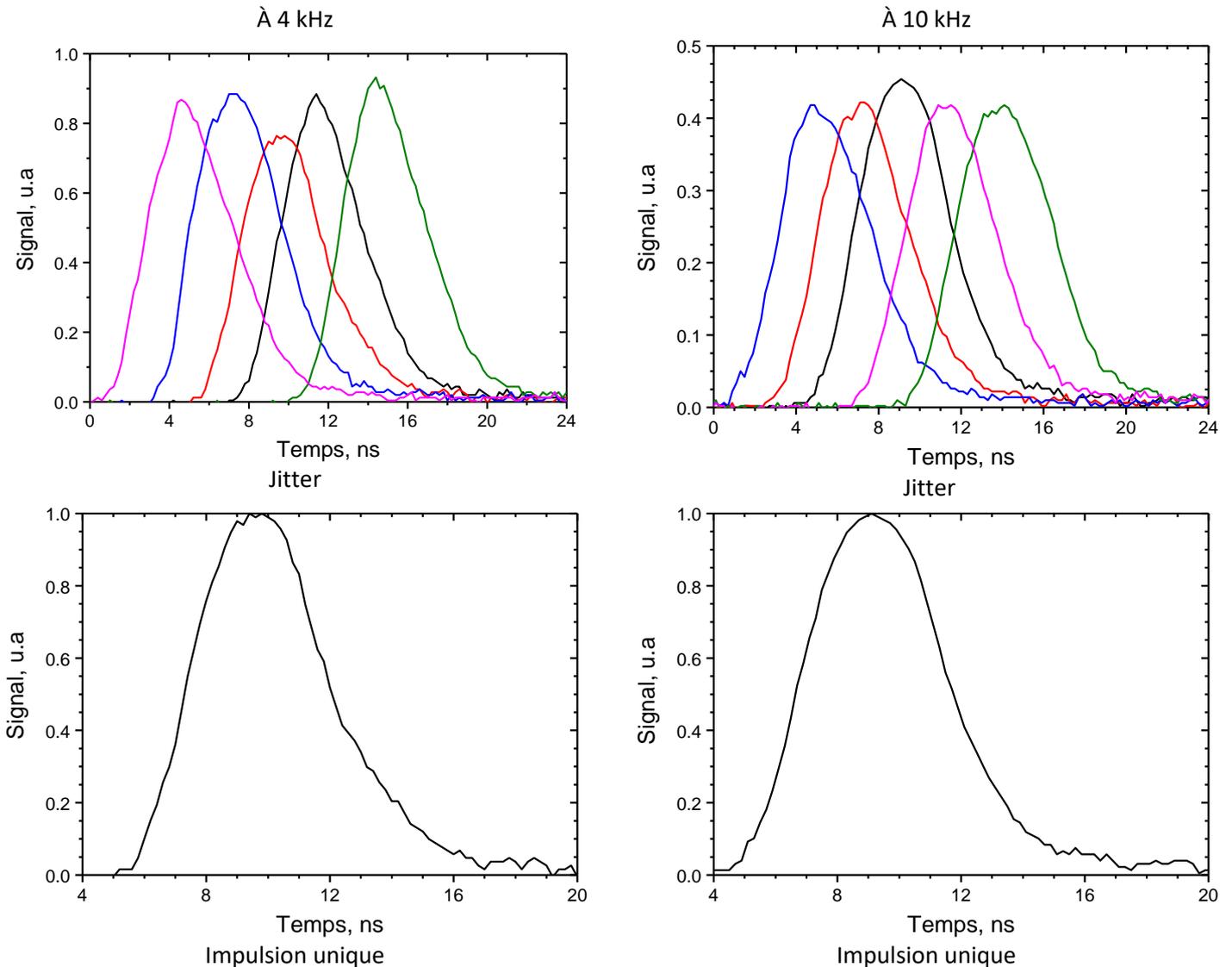


Figure 2.18 Mesures temporelles de l'impulsion laser UV pour un courant des diodes laser de 60 A.

Les fluctuations tirs à tirs ont été enregistrées pour un courant d'alimentation des diodes de 51 A grâce à un détecteur (Orphir PD10-C) qui mesure l'énergie à 10 kHz et enregistre une impulsion sur 100, comme présenté Figure 2.19.a). On trouve des fluctuations d'énergie $\pm 10\%$ (sd), ce qui est comparable avec les lasers à basse cadence.

Les fluctuations de l'énergie laser ont aussi été enregistrées au cours d'un balayage de 200 pm dans le rouge, avec une vitesse de balayage de 1 pm.s^{-1} . Dans la Figure 2.19.b), la courbe rouge est la moyenne temporelle de l'énergie laser (moyenne sur 10 000 coups, soit sur 1 pm dans le rouge). Cette courbe montre des oscillations avec des variations de $\pm 15\%$ avec des oscillations. On explique ces oscillations d'énergie par des désaccords de phase du cristal doubleur sur le domaine de variation des longueurs d'onde définie par la « FCU table ».

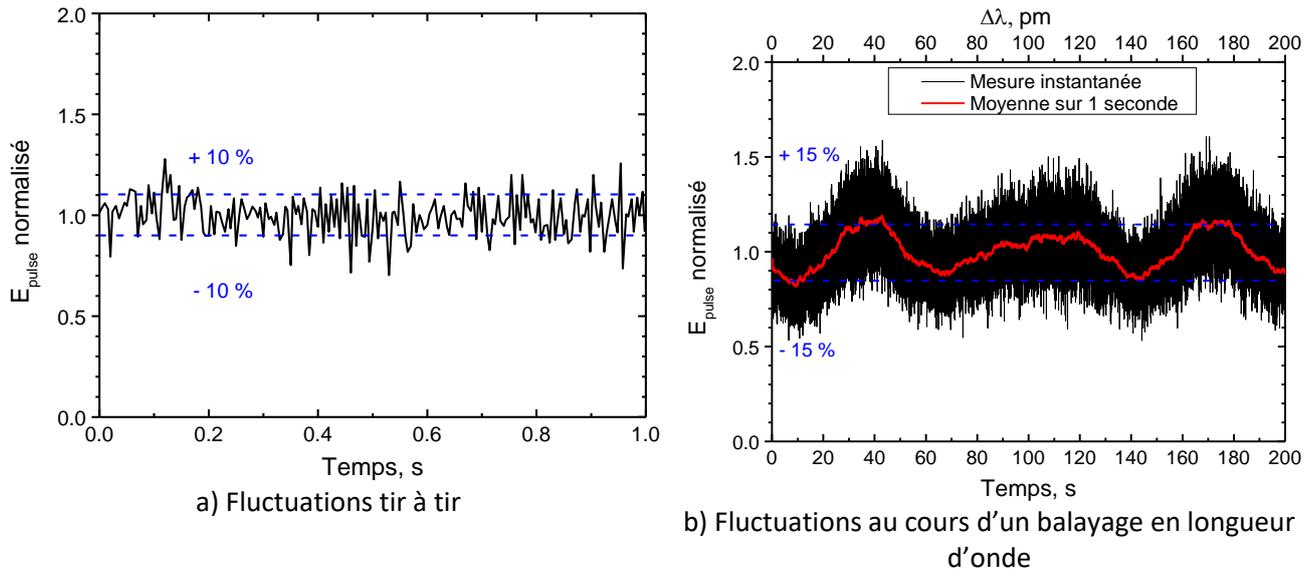


Figure 2.19 Fluctuations de l'énergie de l'impulsion laser UV à 309 nm pour un courant des diodes laser de 51 A et 10 kHz.

2.3.2 Expérience BALI : Système laser à 10 Hz

Un système laser de basse cadence (10 Hz) a été utilisé pour les mesures LIF dans l'enceinte BALI (Quantel TDL50). Ce système est composé d'un laser à colorant doublé en fréquence pompé par un laser Nd:YAG (YG781C, Quantel) doublé en fréquence ($\lambda = 532$ nm, $E = 350$ mJ) et lui-même pompé par flashes. Le même mélange de colorants rhodamine B (610) et rhodamine 101 (640) décrit dans la partie 2.3.1 est utilisé. Le doublage en fréquence est obtenu par un cristal doubleur et un compensateur (DCC2 et QCC1).

Les caractéristiques du faisceau laser UV en sortie sont :

- Une énergie maximale ($E_{\text{las}}^{\text{max}}$) de 8 mJ à 309 nm, les fluctuations d'énergie laser tir-à-tir sont de ± 10 %
- Un diamètre circulaire de 4 mm non focalisé en sortie de laser
- Une impulsion d'une durée de 6 ns (FWHM)
- Une largeur de raie laser égale à $0,14$ cm^{-1} (FWHM) à 309 nm
- Une cadence de répétition de 10 Hz.

Ces caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 2.5.

Laser YG 781C	Laser TDL 50
Laser Nd:YAG de pompe	Laser à colorant de sonde
$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{fondamental}} = 590\text{-}730 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{SHG}} = 295 - 365 \text{ nm}$
	FWHM = $0,14 \text{ cm}^{-1}$ (UV)
$t_{\text{pulse}} (10 \text{ Hz}) = 6 \text{ ns}$	$t_{\text{pulse}} = 6 \text{ ns}$
Cadence = 10 Hz	Cadence = 10 Hz
$E_{\text{max}} (10 \text{ Hz}) = 350 \text{ mJ}$	$E_{\text{max}} (10 \text{ Hz}, 309 \text{ nm}) = 8 \text{ mJ}$
	Taille (d): 4 mm

Tableau 2.5 Caractéristiques des lasers Quantel YG 781C et TDL 50

2.4 Montages LIF

2.4.1 Expérience cube

2.4.1.1 LIF en ponctuel

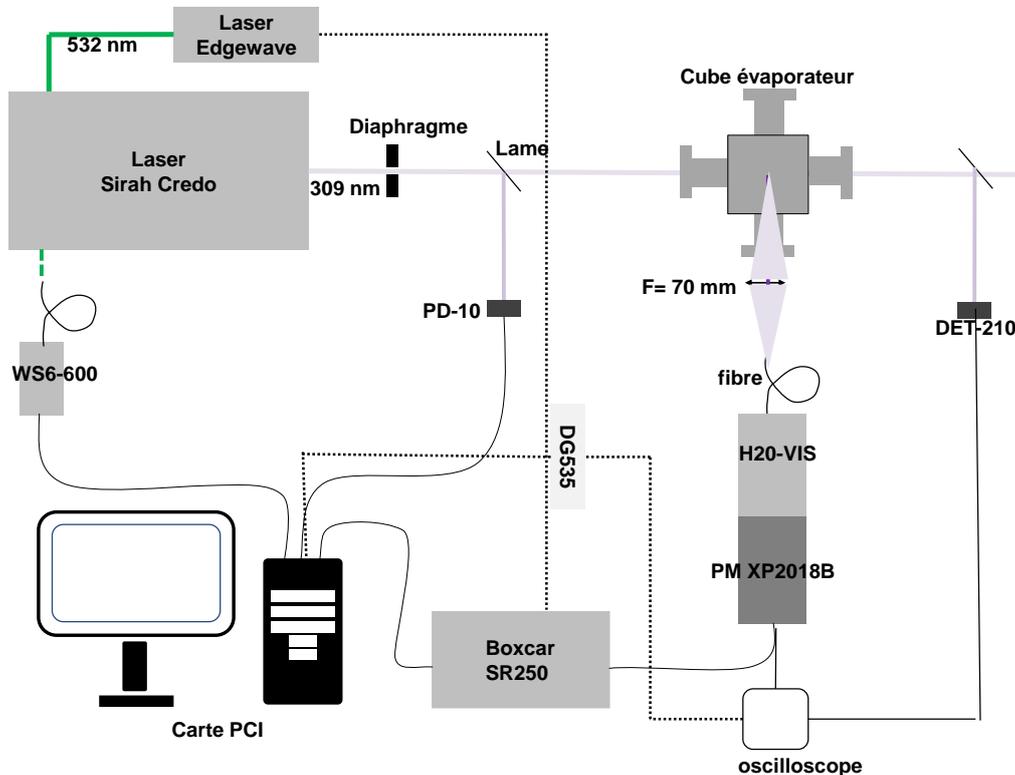


Figure 2.20 Montage LIF en ponctuel dans le cube évaporateur

Le faisceau laser est envoyé dans l'enceinte (Figure 2.20) après atténuation de l'énergie à l'aide de filtres colorés calibrés (RG6). Les filtres utilisés, nommés A, B, C, D et E atténuent de $15 \mu\text{J}$ à quelques nanojoules selon les combinaisons. Les filtres C et D sont équivalents. Ces filtres ont été calibrés à l'aide d'un photodétecteur sensible placé sur le trajet du faisceau laser. Le Tableau 2.6 donne les valeurs d'atténuation (et de leurs combinaisons) mesurées pour deux longueurs d'onde d'excitation.

	A	B	C/D	A×C	E	B×C	C×D	A×C×D	B×C×D
308	3,4	6,9	17	61	87	123	294	880	2040
309	3,1	6,4	16	52	75	104	234	679	1488

Tableau 2.6 Valeurs d'atténuation des filtres

Certaines combinaisons ($A \times B \times C \times E$, $E \times B \times C$, $E \times C \times D$) qui ont été utilisées atténuent trop l'énergie laser pour être directement mesurable. Dans ce cas, l'atténuation totale est donnée par la multiplication de chaque atténuation en utilisant les valeurs mesurées dans le Tableau 2.6. Les valeurs d'atténuation utilisées sont les valeurs d'atténuation des filtres isolés multipliées entre elles.

Le faisceau ainsi atténué est ensuite filtré verticalement grâce à un diaphragme pour le rendre plus homogène. Finalement, le faisceau fait $2 \times 1 \text{ mm}^2$. Une faible partie du faisceau (4 %) est prélevée par une lame et renvoyée sur une photodiode sensible (PD10, OPHIR) afin de contrôler l'énergie en permanence. La hauteur du creuset est préréglée en détectant l'occultation du faisceau laser par la surface du creuset sur une autre photodiode (DET210, Thorlabs) placée à la sortie de l'enceinte (Figure 2.20). La hauteur d'axe tangentielle au creuset est ensuite réglée plus précisément en cherchant le maximum de signal. Une lentille ($F = 70 \text{ mm}$, $D = 25 \text{ mm}$) placée à 90° de l'axe laser collecte la fluorescence qui est guidée dans une fibre optique (Silice UV, $D = 1 \text{ mm}$) vers un monochromateur à réseau holographique concave de 200 mm de focale (Jobin-Yvon H20 visible, $F/4,2$, 1200 traits, dispersion : $4 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$).

Filtrage de la fluorescence à 308 et 309 nm

Les spectres d'excitation sont enregistrés avec une large bande passante pour maximiser le signal. En pratique, la fente de sortie du monochromateur de 1 mm de large donne une bande passante à mi-hauteur de 4 nm . La bande passante est centrée sur la raie 2, elle transmet toute la fluorescence émise sur les raies 1 et 2, et 70 % de celle de la raie 3 (Figure 2.21.a)). La Figure 2.21.a) montre la distribution spectrale du monochromateur, qui est une fonction triangle (fente de 1 mm), et les 3 raies de l'aluminium dont la largeur spectrale a été fixée arbitrairement à 10 pm .

Les deux méthodes de détermination des taux de transferts collisionnels décrits dans la partie 1.3.1.5 nécessitent de bien discriminer la raie 3 des raies 1 et 2. Dans ce but, on utilisera spécialement des fentes plus fines ($0,1 \text{ mm}$ ou $0,05 \text{ mm}$) en entrée et en sortie du monochromateur afin de réduire la bande passante à 400 pm ou 200 pm (Figure 2.21.b)).

Filtrage de la fluorescence à 394 et 396 nm

La fluorescence (indirecte) des raies 4 et 5 à $394\text{-}396 \text{ nm}$ est elle aussi filtrée. La Figure 2.21.c) montre la première bande passante (4 nm), centrée sur la raie 4, utilisée dans le cas des spectres d'excitation. La bande passante est centrée sur la raie 4, qui est la plus intense, et transmet 50 % de la fluorescence de la raie 5. Comme précisé dans la partie 1.3.1.5 pour la méthode 2 de détermination des taux des transferts collisionnels, nous aurons besoin de séparer les deux raies. Dans

ce but, on utilisera spécialement des fentes plus fines, de 0,25 mm afin de réduire la bande passante à 1 nm (Figure 2.21.d).

La fluorescence est ensuite amplifiée par un photomultiplicateur rapide (Philips, XP2018B, temps de montée de 2,5 ns) alimenté entre 1100 et 1500 V.

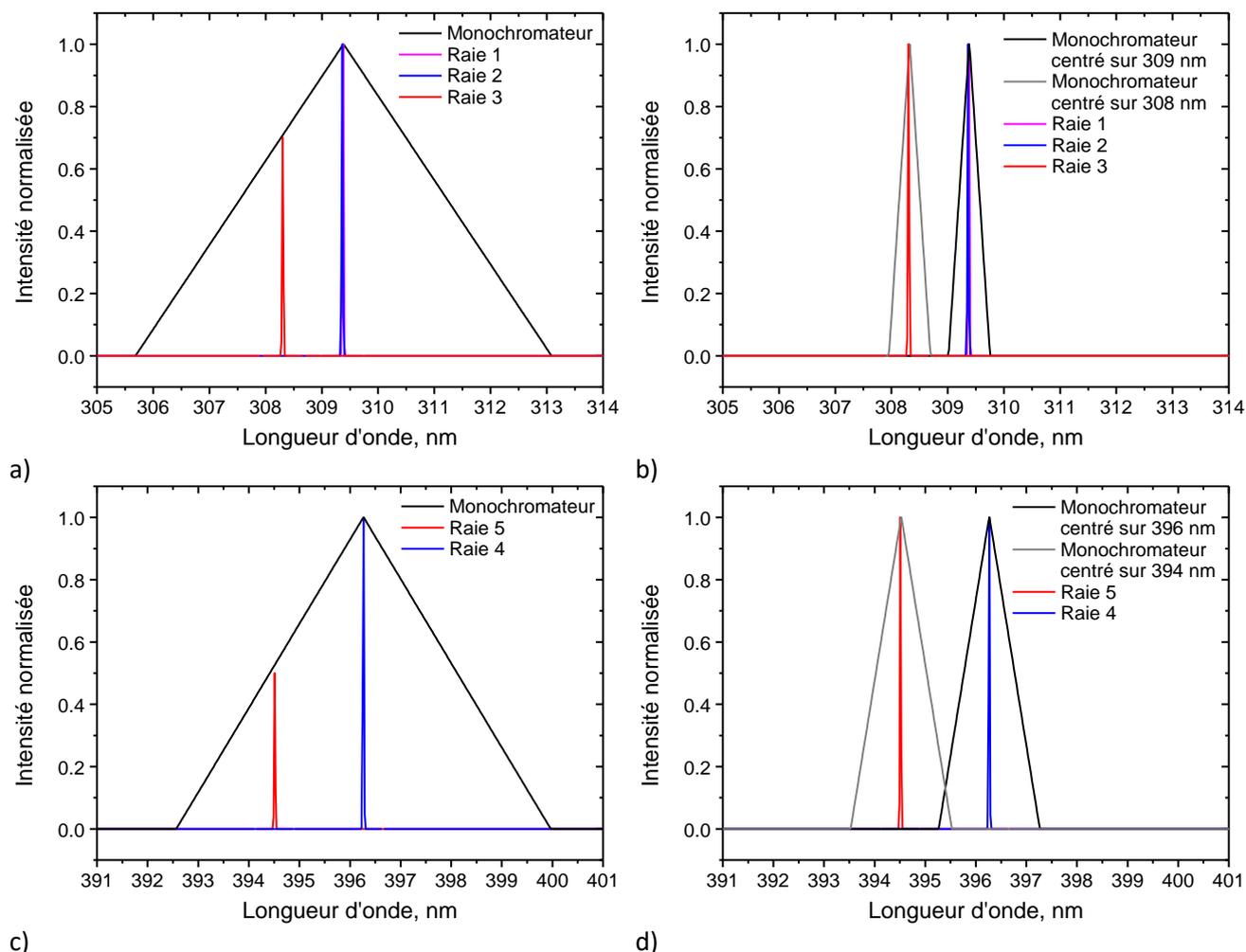


Figure 2.21 a) Distribution spectrale du monochromateur avec une fente de 1 mm en sortie et la fluorescence des raies 1, 2 et 3 ; b) Distribution spectrale du monochromateur avec des fentes de 0,1 mm en entrée et en sortie et la fluorescence des raies 1, 2 et 3 ; c) Distribution spectrale du monochromateur avec une fente de 1 mm en sortie et la fluorescence des raies 4 et 5 ; d) Distribution spectrale du monochromateur avec des fentes de 0,25 mm en entrée et en sortie et la fluorescence des raies 4 et 5

Mesure temporelle du signal

Le signal de fluorescence en sortie de photomultiplicateur est visualisé sur un oscilloscope (DPO 4104B, 1 GHz, Tektronix). Les décroissances temporelles du signal de fluorescence sont enregistrées afin de mesurer les durées de vie des niveaux impliqués dans notre spectroscopie de l'aluminium.

Enregistrement de spectres

L'impulsion de fluorescence est intégrée par un système intégrateur/moyenneur BOXCARS (SR250, SRS) dans une porte de durée 35 ns. On moyenne 10 tirs laser à une cadence de 10 kHz, soit toutes les ms. La gamme de sensibilités utilisée est 20 - 100 mV. Tous les signaux sont transférés par des câbles coaxiaux sur un bornier qui est connecté à une carte PCI-6251 (fréquence de 1.25 MHz sur une voie, 16 bits). Un programme Labview a été développé pendant la thèse pour l'enregistrement des spectres. La cadence d'acquisition du programme Labview est limitée à 10 Hz. La synchronisation est assurée par un générateur de délai/impulsion (DG535, SRS) qui délivre un signal externe de commande du laser et des systèmes de détection.

Les paramètres de balayage pour les spectres d'excitation et de fluorescence sont donnés ci-dessous.

- **Spectre d'excitation**

La vitesse de balayage du laser UV est de $0,5 \text{ pm}\cdot\text{s}^{-1}$. La longueur d'onde du laser est enregistrée pendant le balayage du spectre avec le mesureur de longueurs d'onde (WS6-600, HighFiness). Les trois raies sont trop écartées pour être toutes excitées pendant le même scan. Sur la raie 3 de l'aluminium, le balayage couvre le domaine spectral 308,275 - 308,325 nm, et pour les raies 1 et 2 l'intervalle 309,335-309,425 nm. Le scan dure 100 secondes pour le premier domaine spectral, et 130 secondes pour le second.

- **Spectre de fluorescence dispersée**

Le spectromètre est balayé avec une vitesse de 5 ou 20 $\text{nm}\cdot\text{mn}^{-1}$. Dans le premier cas, les 5 raies sont balayées en deux fois : les raies 1, 2 et 3 sont d'abord balayées avec un scan dans la gamme 306 - 312 nm puis les raies 4 et 5 sont balayées avec un scan dans la gamme 393 - 398 nm. Dans le deuxième cas, l'intervalle 306 - 398 nm est couvert en un seul balayage. Afin de séparer la raie 3 des raies 1 et 2, des fentes de 0,1 mm sont utilisées. Comme le signal à 394 - 396 nm est faible, pour séparer les deux raies mais augmenter le signal, des fentes de 0,25 mm sont utilisées. Pendant le scan sur l'intervalle 306 - 398 nm, le photomultiplicateur est arrêté vers 320 nm afin de changer les fentes.

Correction spectrale

La réponse spectrale de la voie de détection (hublot de collection - lentille de focalisation - fibre - spectromètre - tube photomultiplicateur) a été enregistrée afin de pouvoir corriger des écarts entre le signal reçu à 309 nm et à 394-396 nm. Pour cela, la voie de détection est illuminée par une lampe de calibration continue au deutérium (Ocean Optics, DH-2000-CAL) qui émet une radiation entre 200 et 400 nm. La lumière de la lampe passe par tous les éléments optiques, et le signal en sortie du photomultiplicateur est enregistré. Le signal est corrigé des variations d'intensité spectrale de la lampe (Figure 2.22).

Vu le petit écart spectral entre les raies 1, 2 et 3, et les raies 4, 5, le signal de fluorescence n'est pas corrigé lorsque seules les amplitudes des raies 1, 2 et 3 ou 4 et 5 sont comparées entre elles.

En revanche, lorsqu'il s'agit de comparer les raies 1, 2 ou 3 avec les raies 4 et 5, les amplitudes sont corrigées de la réponse spectrale (Figure 2.22).

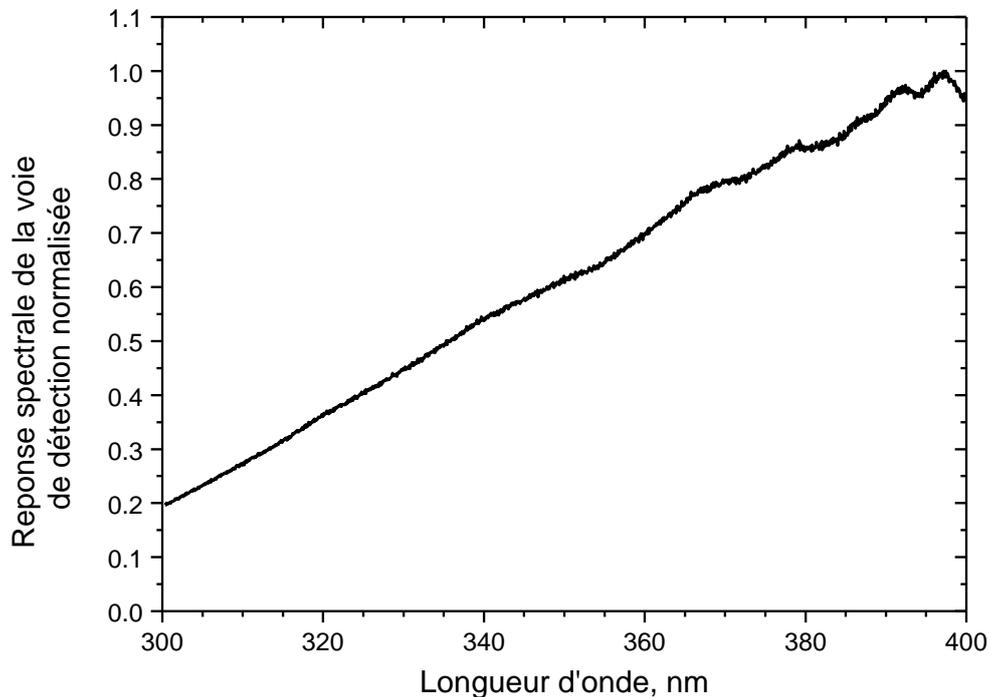


Figure 2.22 Réponse spectrale normalisée de la voie de détection de l'expérience cube

2.4.1.2 LIF en imagerie

L'imagerie LIF est effectuée uniquement dans le cube. Le faisceau laser est agrandi par un télescope ($F = -50$ mm et $F = 200$ mm ; $\times 4$). On filtre spatialement le faisceau afin de n'en conserver qu'une partie intense et homogène. Il est ensuite transformé en une nappe verticale grâce à une succession de trois lentilles : une lentille sphérique convergente ($F = 618$ mm, $D = 50$ mm), une cylindrique divergente ($F = -19$ mm) et une cylindrique convergente ($F = 150$ mm) (Figure 2.23). La nappe laser fait 17 mm de haut et 100 – 150 μm d'épaisseur. La fluorescence est détectée par une caméra rapide CMOS (LaVision HSS6) munie d'un intensificateur (LaVision HS-IRO S20 à deux étages, 25 mm, 12 kV). L'intensificateur permet d'amplifier le signal photo-électrique avant qu'il ne soit enregistré par la caméra, et aussi de l'intégrer dans une porte temporelle variable de 100 ns à 100 ms de limite haute. Son principe de fonctionnement peut être résumé en trois étapes : les photons incidents sont d'abord convertis en électrons par une photocathode S20 multi-alkali (sensible dans le bleu). Les électrons sont ensuite accélérés puis parviennent sur une galette de microcanaux, où de nouveaux électrons sont émis pour chaque électron incident. Ceux-ci sont encore accélérés pour finalement être convertis en photons par collisions sur un écran de phosphore. L'intensificateur a un gain maximal de 17600 coups.photoélectron⁻¹. Le gain de référence (1 coup.photoélectron⁻¹) est de 28%. La Figure 2.24 donne les courbes de sensibilités spectrales de l'intensificateur et de la caméra HSS6. La Figure 2.25 donne la courbe de gain de l'intensificateur. La sensibilité de l'intensificateur est de 18 % à 400 nm.

La dynamique de la CMOS est de 12 bits (0-4096 coups). Un objectif UV Cerco (F= 94 mm, F/4) et des bagues allonge sont montés sur l'intensificateur pour agrandir le champ et donner une image de $17 \times 17 \text{ mm}^2$. Sur cette image, la résolution est de $22 \mu\text{m}/\text{pixel}$ pour une surface de 768×768 pixels (à 10 kHz). À pleine résolution (1024×1024), la fréquence d'acquisition maximale des images est de 5400 Hz. Un filtre passe-bande centré à 394 nm et de 10 nm de largeur (EO, 394/10 nm, $\text{OD} \geq 4$, 50 mm) est placé devant la caméra pour filtrer la fluorescence indirecte (doublet 394/396 nm) de l'aluminium. Contrairement aux mesures ponctuelles, l'énergie laser n'est pas atténuée. L'énergie laser varie entre $2 \text{ et } 5 \mu\text{J}\cdot\text{impulsion}^{-1}$ à l'entrée du cube. La caméra et le système laser sont pilotés par le logiciel DAVIS (9.0), qui gère aussi la déclenche et la synchronisation de l'impulsion laser avec l'ouverture de la porte de l'intensificateur.

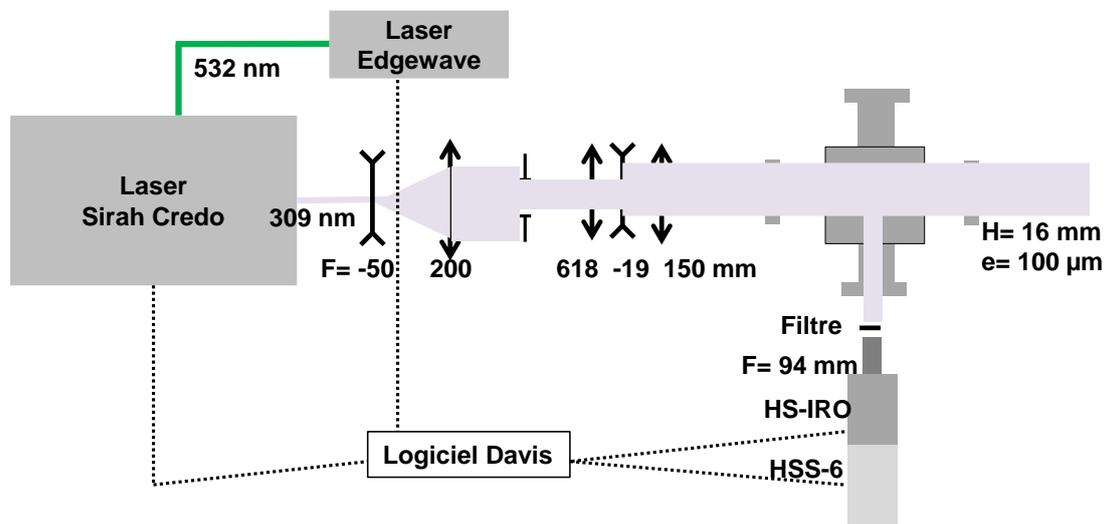
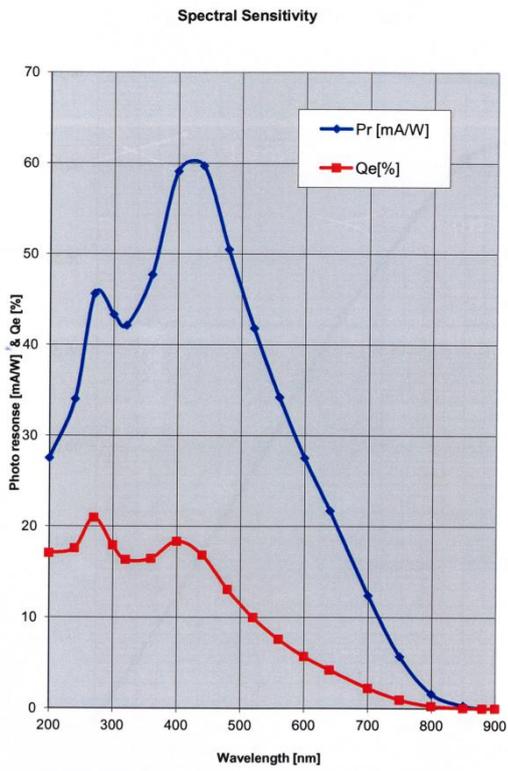
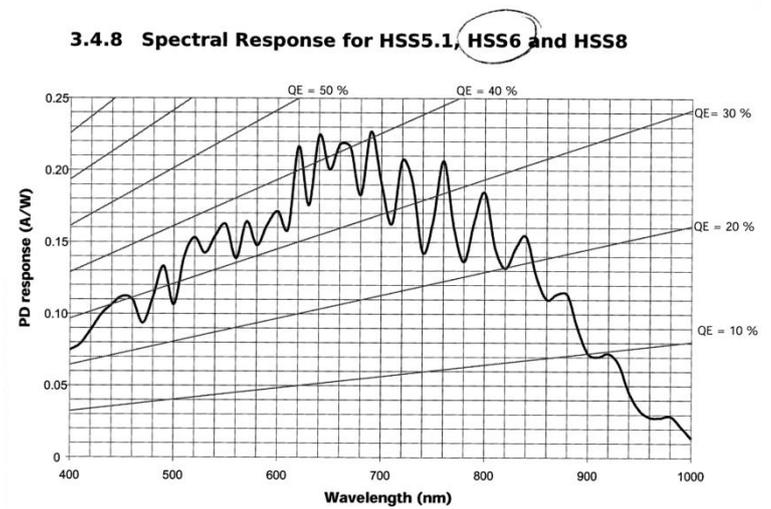


Figure 2.23 Montage LIF en imagerie dans le cube évaporateur



a)



b)

Figure 2.24 Courbes de sensibilités spectrales a) de l'intensificateur IRO ; b) de la caméra HSS6.

Signal / photoelectron

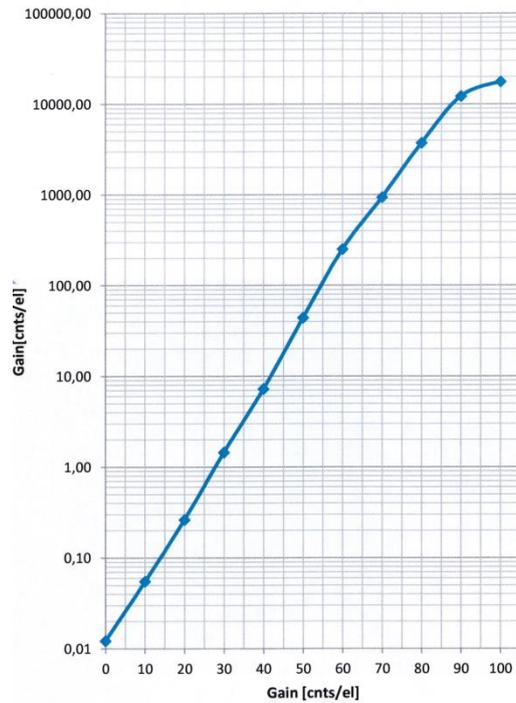


Figure 2.25 Courbe de gain de l'intensificateur IRO.

En résumé, la géométrie d'excitation dans le cube est donnée par :

- Une surface du faisceau rectangulaire de $2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} = 2 \text{ mm}^2$ à l'entrée du cube, non focalisée pour les mesures dites « ponctuelles » spectrales et temporelles
- Une surface du faisceau $17 \text{ mm} \times 0,150 \text{ mm} = 2,55 \text{ mm}^2$, focalisée en nappe pour les mesures en image
- Une énergie maximale de $E_{\text{las}}^{\text{max}} = 100 \text{ } \mu\text{J}$ en sortie de laser. Dans le faisceau après le diaphragme (qui divise l'énergie de l'impulsion par 2), cela correspond à $I_{\text{exp}}^{\text{max}} = 500 \text{ kW.cm}^{-2}$. Dans la nappe, après les optiques et expansion du faisceau par le télescope (qui divisent l'énergie par 5), cela correspond à $I_{\text{exp}}^{\text{max}} = 157 \text{ kW.cm}^{-2}$ dans la nappe après extension par le télescope à l'entrée du cube à 10 kHz et 309 nm
- Une largeur spectrale UV environ égale à $0,15 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM) déterminée par ajustement des profils spectraux mesurés dans le chapitre 3.4
- Une impulsion d'une durée 4,8 ns (FWHM), mesurée dans le chapitre 3.2.1
- Une cadence de répétition de 10 kHz

2.4.2 Expérience BALI

2.4.2.1 En émission

Avant d'implanter le montage LIF sur l'enceinte BALI, nous avons effectué des mesures en spectroscopie d'émission afin de vérifier la présence d'aluminium atomique dans le panache d'évaporation des deux types de pastilles testées (AlN , Al_2O_3) sous argon ou azote dans l'enceinte. Ces tests ont aussi permis de déterminer la puissance optimale du laser à CO_2 permettant de générer correctement la vapeur d'aluminium. Les spectres d'émission ont été réalisés grâce à un spectrographe Czerny-Turner de focale 270 mm équipé d'un réseau de $600 \text{ traits.mm}^{-1}$ (blazé à 400 nm, efficacité= 0,75) et d'un réseau de $1200 \text{ traits.mm}^{-1}$ (blazé à 250 nm, efficacité= 0,3) montés sur une tourelle réglable (SPEX270M, F/4, Jobin-Yvon) (Figure 2.26). La lumière émise est collectée par une lentille ($F = 100 \text{ mm}$, $D = 50 \text{ mm}$) et imagée sur la fente d'entrée avec un grandissement de 1 (longueur 15 mm et hauteur variable entre 50 et 150 μm) pour nos mesures. La fente est horizontale par rapport à la surface de l'échantillon et sa hauteur est réglée au plus près de la surface de la pastille. Une caméra CCD intensifiée (PI-MAX, 512×512 , Roper) est placée en sortie du spectrographe (Figure 2.26) pour enregistrer le signal de fluorescence. L'ouverture de la porte est déclenchée par un signal externe généré par un DG535 à une cadence de 70 Hz. La durée de la porte varie entre 20 et 200 μs selon les conditions expérimentales.

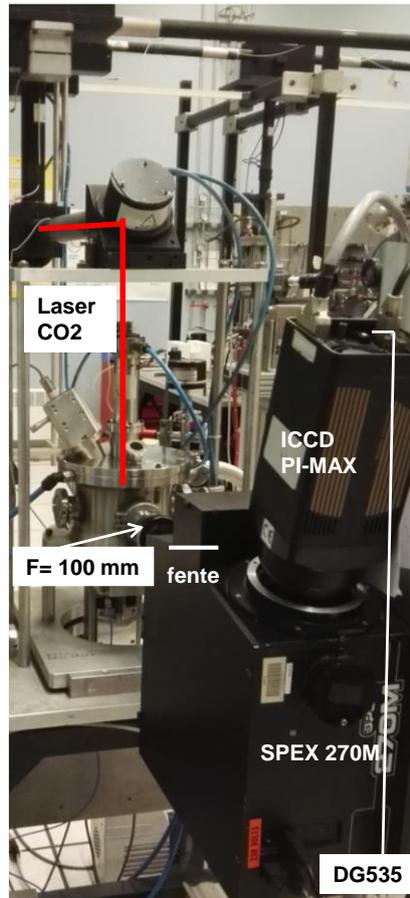


Figure 2.26 Montage en émission (expérience BALI)

Ces expériences d'émission ont mis en évidence le fait que l'aluminium atomique est bien présent dans le panache d'évaporation, comme on peut le voir sur la Figure 2.27. Cette figure montre des spectres d'émission obtenus après ablation d'un échantillon de Al_2O_3 avec 1 bar d'argon, pour plusieurs tensions de laser à CO_2 . Les spectres ont été enregistrés avec le réseau de 600 traits, qui ne permet pas de résoudre les deux raies. À titre indicatif, la température lue par le pyromètre est indiquée. Sur ces spectres, le fond d'émission de corps noir est soustrait. Comme on peut s'y attendre, plus on augmente la tension, plus la température augmente, et plus le signal de corps noir est important. Le signal d'émission de Al est observé alors que la température de fusion de Al_2O_3 n'est pas atteinte, ce qui peut s'expliquer par le fait que le pyromètre ne visait pas le point le plus chaud de l'échantillon.

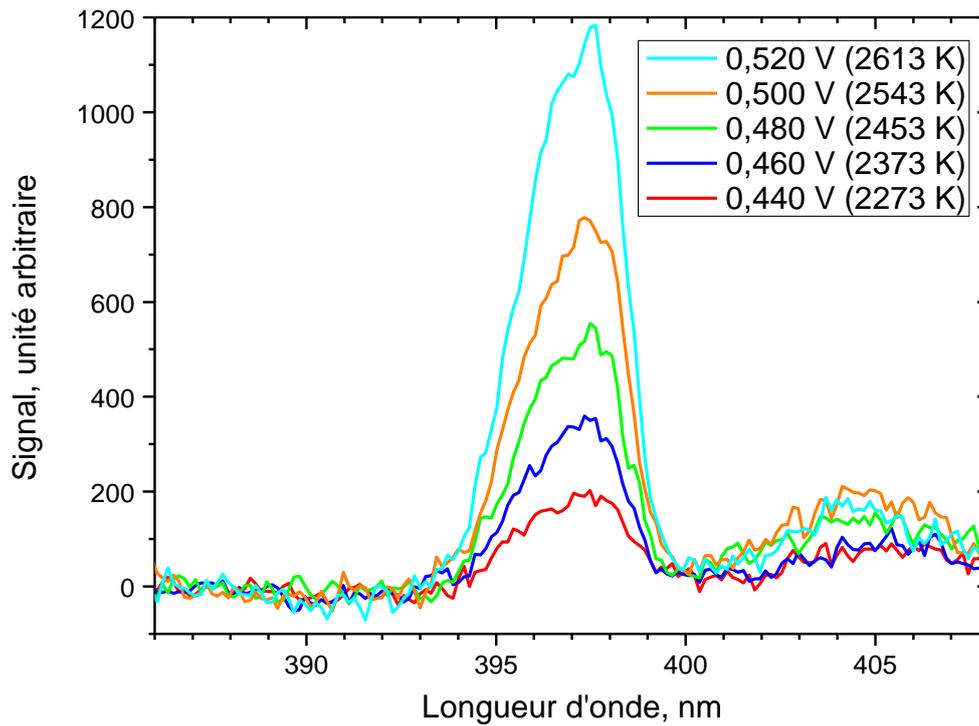


Figure 2.27 Comparaison de spectres d'émission obtenus dans le panache d'évaporation d'un échantillon de Al_2O_3 dans 1 bar de Ar pour plusieurs températures de surface. Réseau 600 traits, temps d'exposition= 50 μs , moyenne sur 1000 spectres

Le réseau de 1200 traits est utilisé afin de résoudre les deux raies 4 et 5. Cela est montré Figure 2.28, pour une température de 1930 K dans le panache obtenu après vaporisation d'un échantillon de AlN avec 1 bar de Ar. Le rapport d'amplitude entre les deux raies est d'environ 1,1, ce qui diffère du rapport théorique de 2 (Tableau 1.3). Nous attribuons cette différence à l'absorption de l'émission avant d'arriver au détecteur. Un calcul estimatif donne une estimation de la densité d'atomes de $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

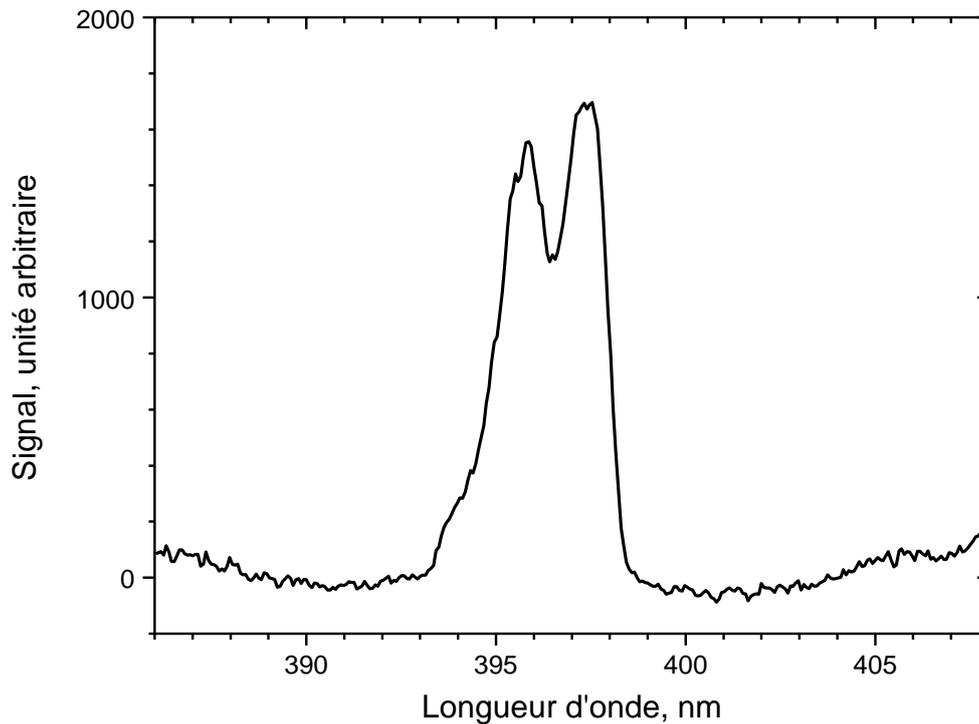


Figure 2.28 Spectre d'émission obtenu dans le panache d'évaporation d'un échantillon de AlN dans 1 bar de Ar. Tension laser CO₂= 0,440 V (1930 K), fente de 100 μ m, réseau 1200 traits, temps d'exposition= 200 μ s, moyenne sur 1000 spectres

2.4.2.2 LIF en ponctuel

Le montage LIF qui est implanté sur l'enceinte BALI (Figure 2.29) utilise les mêmes instruments que celui utilisé sur l'expérience cube, à l'exception du laser d'excitation qui est différent. Il s'agit du système laser Quantel décrit dans la partie 2.3.2. Les tirs sont déclenchés par un signal externe fourni par un DG535, qui contrôle également le système d'acquisition BOXCAR. Le faisceau laser (309 nm) est envoyé dans l'enceinte au moyen d'un périscope constitué de deux miroirs dotés d'un traitement antireflet à 308 nm ($D = 25$ mm). Le faisceau est filtré spatialement par un diaphragme de 1 mm de diamètre avant d'entrer dans l'enceinte. L'énergie laser est atténuée en plaçant des filtres colorés (RG6) pour éviter de trop saturer le signal LIF, (moins de 1 μ J). Le système de détection (Monochromateur + PM) et d'acquisition (BOXCAR + carte PCI) du signal est identique à celui utilisé pour le cube évaporateur (cf. 2.4.1.1), excepté la lentille de collection de la fluorescence qui a une longueur focale plus longue de 100 mm.

En résumé la géométrie d'excitation donne :

- Une surface du faisceau circulaire 0,785 mm² à l'entrée de l'enceinte BALI, non focalisée, pour les mesures dites « ponctuelles » spectrales et temporelles
- Une énergie $E_{\text{las}}^{\text{max}} = 8$ mJ à 309 nm à la sortie du laser, soit $I_{\text{exp}}^{\text{max}} = 170$ MW.cm⁻² à l'entrée de l'enceinte, les fluctuations d'énergie laser tir-à-tir sont de ± 10 %
- Une impulsion d'une durée de 6 ns (FWHM)

- Une largeur de raie laser égale à $0,14 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM) à 309 nm
- Une cadence de répétition de 10 Hz.

La hauteur de la pastille est réglée (i) par rapport à l'axe du faisceau laser excitateur jusqu'à une distance d'approche minimale pour laquelle la diffusion laser est négligeable et (ii) sur la quantité de signal mesurée pendant l'évaporation. La hauteur de la pastille est fixe pendant la durée d'acquisition des mesures, ce qui n'est pas gênant car la régression de la surface est très lente pour les deux types de pastilles. On peut ainsi faire des mesures pendant plusieurs dizaines de minutes.

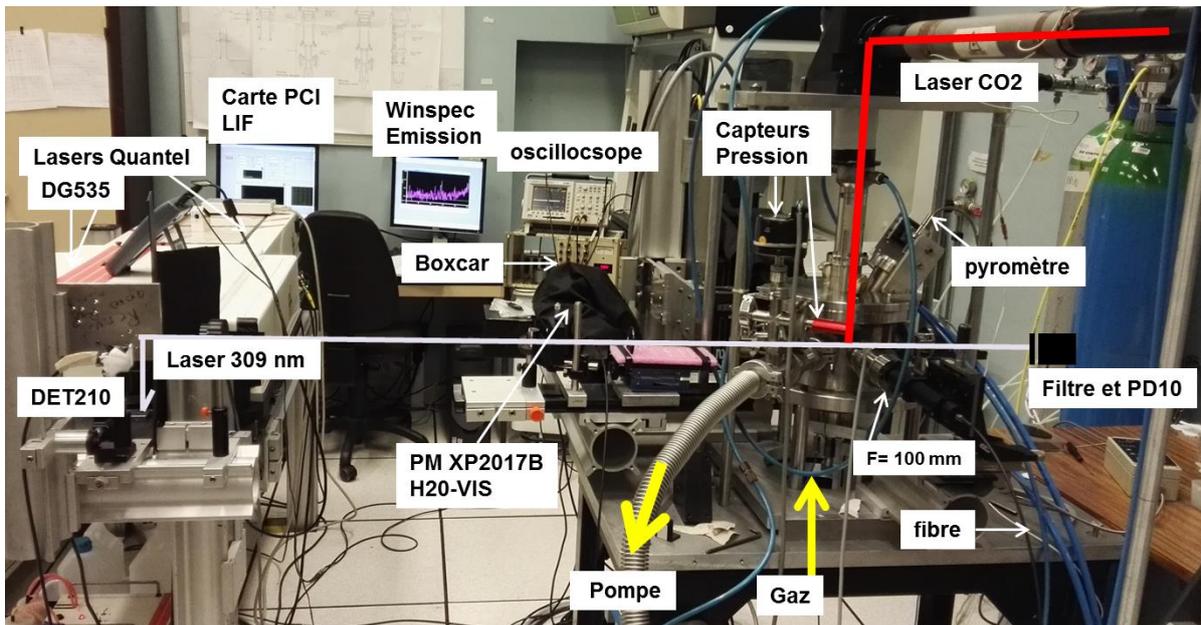


Figure 2.29 Montage de LIF (expérience BALI)

Comme pour l'expérience cube, la réponse spectrale de la voie de détection a été étalonnée à l'aide d'une lampe de calibration au deutérium (Figure 2.30). La meilleure transmission par rapport au cube s'explique par le traitement de la lentille de collection de la fluorescence qui est mieux adapté.

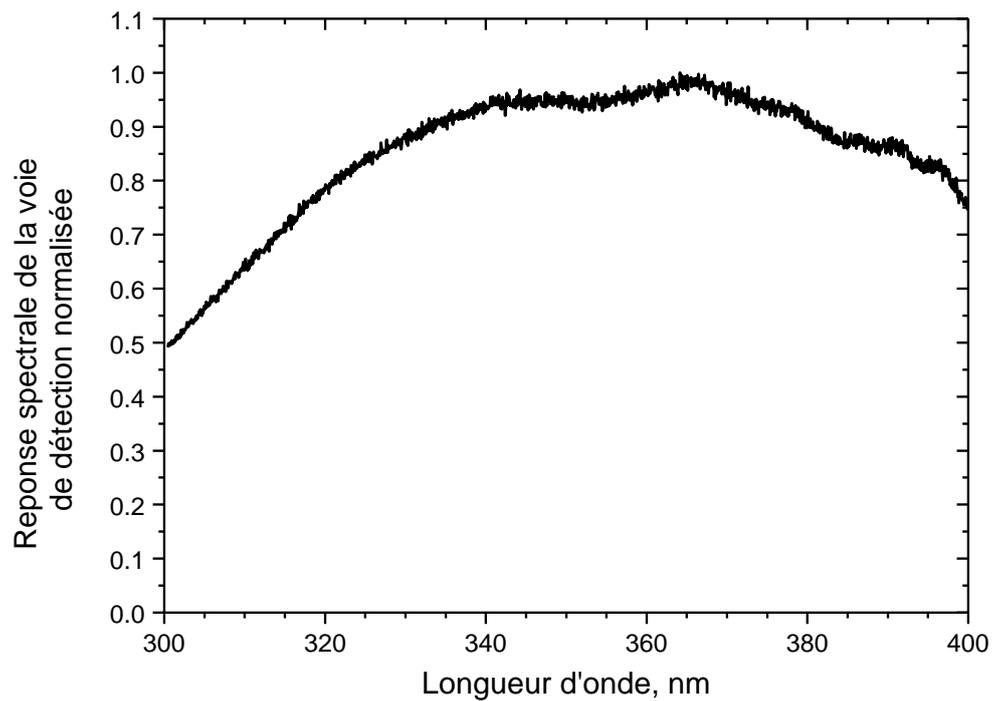


Figure 2.30 Réponse spectrale normalisée de la voie de détection de l'expérience BALI

Chapitre 3 Spectroscopie LIF de l'aluminium

Ce chapitre présente les résultats des mesures de spectroscopie LIF de l'aluminium : la détermination des paramètres collisionnels, les courbes de saturation pour les trois raies et trois gaz (He, Ar et N₂) à trois différentes pressions (13, 53 et 133 mbar). L'influence de la pression et de la nature du gaz sur les élargissements spectraux est étudiée, ainsi que l'influence de la saturation. Les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats calculés en utilisant le modèle décrit dans la partie 1.3.2.1.

3.1 Fluorescence dispersée

Le but de cette partie est de décrire et analyser les différents signaux LIF des atomes d'aluminium que nous avons produit dans les deux systèmes d'évaporation utilisés dans cette thèse (cube et BALI). Des spectres de fluorescence dispersée ont été enregistrés sur un large domaine de longueurs d'onde, entre 300 et 400 nm, pour mettre en évidence ces différents signaux de fluorescence. L'influence de la longueur d'onde d'excitation laser, de l'énergie laser et de la pression est discutée.

Les Figure 3.1 et Figure 3.2 présentent des spectres de fluorescence dispersée enregistrées pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes :

- Sur la raie 3 (308,3048 nm) dans la Figure 3.1
- Sur la raie 2 (309,3608 nm) dans la Figure 3.2.

Les deux spectres sont obtenus dans le système d'évaporation thermique cube à 5 mbar (Figure 3.1) et 20 mbar (Figure 3.2) de N₂. L'énergie laser a été fortement atténuée à 14 nJ. Les raies autour de 308-309 nm sont enregistrées en utilisant des fentes de 0,1 mm, et celles à 394-396 nm avec des fentes de 0,25 mm, soit des résolutions de respectivement 0,4 nm et 1 nm. L'amplitude du signal à 394-396 nm a été corrigée en conséquence afin qu'elle soit comparable à celle obtenue à 309 nm. De plus, l'amplitude du signal a été corrigée en prenant en compte la réponse spectrale du montage optique entre 300 et 400 nm.

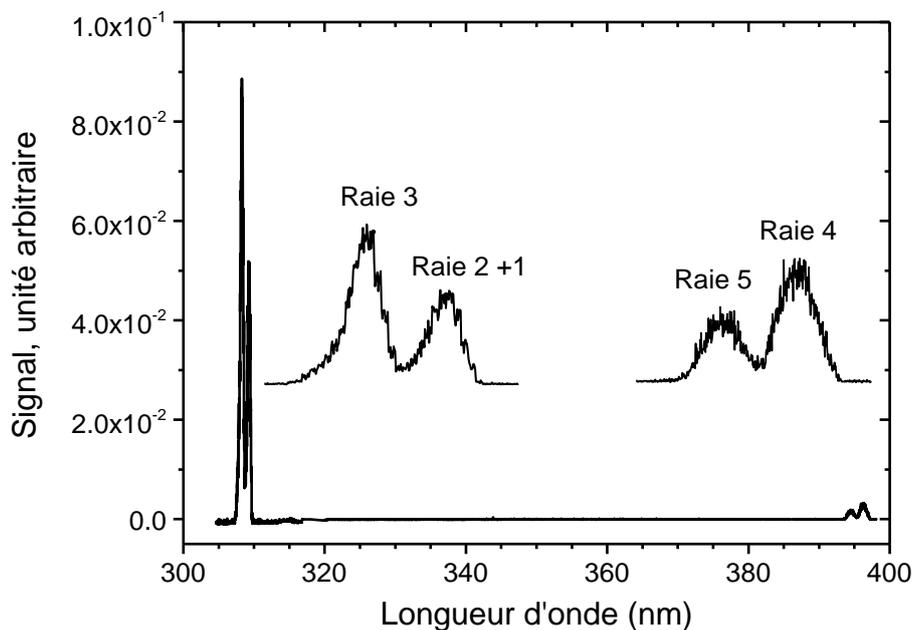


Figure 3.1 Spectre de fluorescence dispersée après excitation de la raie 3 (308,3048 nm) à 5 mbar de N_2 , pour $E_{\text{las}} = 14$ nJ et $T=1200$ K. Le spectre est corrigé de la réponse spectrale de la partie détection.

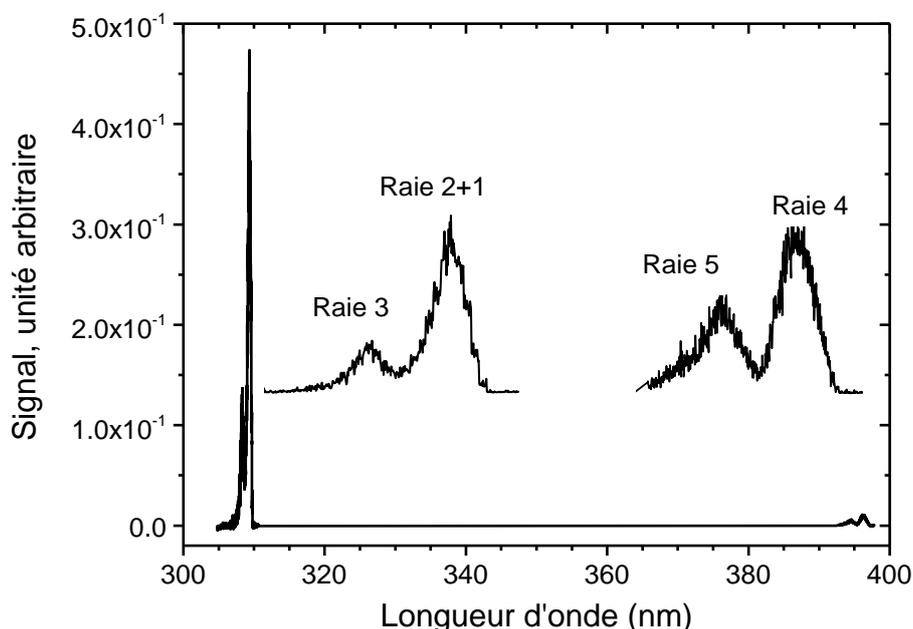


Figure 3.2 Spectre de fluorescence dispersée après excitation de la raie 2 (309,3608 nm) à 20 mbar de N_2 , pour $E_{\text{las}} = 14$ nJ et $T=1200$ K. Le spectre est corrigé de la réponse spectrale de la partie détection.

On observe deux groupes de raies sur ces deux spectres. Les raies proches de l'excitation laser à 308,3048 nm (raie 3) et 309,3608 nm et 309,3737 nm (raies 2 et 1), ainsi que les deux autres raies à 394,5122 nm (raie 5) et 396,2641 nm (raie 4). La résolution de 1 nm permet de résoudre le doublet des raies 4 et 5 ($\Delta\lambda = 1,5$ nm). De plus, la largeur de fente permet de collecter suffisamment

de lumière et donc d'atteindre un bon niveau de signal (Photomultiplicateur + Boxcar). Une résolution plus fine de 0,4 nm est nécessaire afin de séparer la raie 3 des raies 1 et 2 ($\Delta\lambda = 1$ nm). Par contre, les raies 1 et 2 ($\Delta\lambda = 13$ pm) ne sont pas résolues avec notre spectromètre. Ces résolutions grossières élargissent fortement les raies atomiques qui sont bien plus fines dans ces conditions expérimentales.

La fluorescence résonnante est la plus intense (raie 3 pour excitation de la raie 3, et raie 2 pour excitation de la raie 2). Il est important de constater que bien que 20 fois plus faible que la fluorescence à résonance, la fluorescence des raies 4 et 5 est visible à 5 mbar de N_2 . Dans le cas de la Figure 3.2, les trois raies 3, 4 et 5 sont issues du peuplement de leurs états excités par transferts collisionnels (c'est la fluorescence indirecte). Ce transfert est intra multiplet pour la raie 3 ($^2D_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$) et inter multiplet pour les raies 4 et 5 ($^2D_{5/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$). De plus, la raie 3 qui a un coefficient d'Einstein d'émission spontanée plus faible, apparaît comme bien plus intense que les raies 4 et 5 (Tableau 1.3). Cela illustre donc bien le fait que le transfert collisionnel intra multiplet est beaucoup plus efficace que le transfert inter multiplet. Le rapport d'amplitude entre les raies 4 et 5 est égal à 2, soit égal au rapport théorique. Cela indique que la fluorescence est linéaire et n'est pas réabsorbée.

On ne détecte aucun bruit, seules les raies de l'aluminium contribuent au signal de fluorescence récolté. Les conditions de génération d'atomes dans le cube sont donc favorables à la mesure des signaux de fluorescence résonnante et des signaux de fluorescence indirecte issus des transferts collisionnels intra multiplet. Ils sont moins favorables à l'observation des signaux de fluorescence indirecte issus des transferts collisionnels inter multiplet.

La Figure 3.3 présente un spectre obtenu après excitation de la raie 2 avec une énergie laser $E_{\text{las}}=1,5 \mu\text{J}$ dans l'enceinte BALI. La pression est de 133 mbar d'argon, et les atomes proviennent de la vaporisation d'une cible AlN. Le moyen de vaporisation étant différent, la quantité de signal obtenue dans cette expérience n'est pas directement comparable à celles des spectres de l'expérience cube car la concentration d'aluminium n'est pas la même et fluctue probablement plus dans l'expérience BALI. Les rapports de signaux seront plus significatifs et exploitables car ils sont indépendants de la concentration d'atomes et donc de ces variations.

Comparé à la Figure 3.2, le rapport de signal de la Figure 3.3 entre fluorescence résonnante (raie 1-2) et fluorescence indirecte (raies 4 et 5) est de 4. On peut l'expliquer par l'augmentation de la pression qui favorise la fluorescence indirecte par l'accroissement des transferts collisionnels inter multiplet ($^2D_{5/2} - ^2S_{1/2}$).

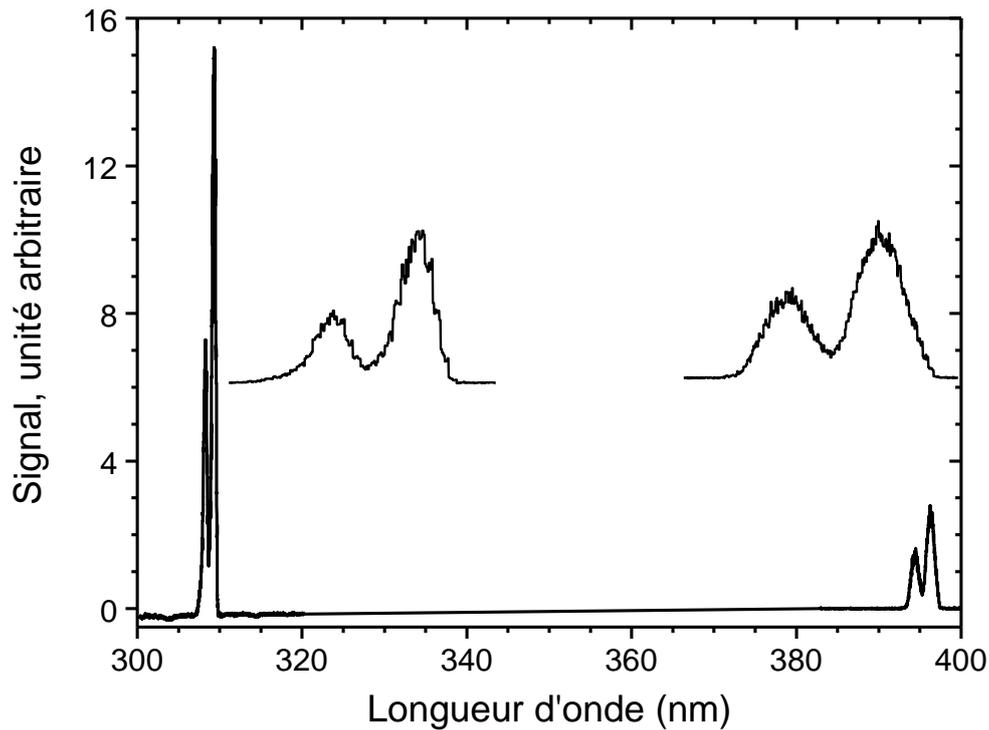


Figure 3.3 Spectre de fluorescence dispersée après excitation de la raie 2 à 133 mbar de Ar, pour $E_{\text{las}} = 1,5 \mu\text{J}$ et $T=1200 \text{ K}$, après vaporisation laser d'une cible de AlN. Le spectre est corrigé de la réponse spectrale de la partie détection.

Comme dans l'enceinte cube, on ne voit pas de bruit, et seul l'aluminium est visible. L'expérience BALI est donc également bien adaptée à notre étude. Cependant, la concentration de vapeurs d'aluminium produite dans l'expérience BALI entraîne une réabsorption de la fluorescence. Par conséquent, la méthode 2 de détermination des coefficients de transferts collisionnels basée sur la détermination des rapports d'amplitudes des signaux de fluorescence issus des différentes raies ne sera pas appliquée dans BALI (voir partie 1.3.1.5). Nous avons donc choisi de mesurer ces coefficients dans l'enceinte cube, ils sont présentés dans la partie suivante.

3.2 Détermination des coefficients de transfert collisionnels

Comme mentionné dans la partie 1.3.1.5, les taux de transferts collisionnels sont déterminés grâce aux deux méthodes de mesure :

- La mesure des constantes de temps des exponentielles décroissantes du profil temporel de fluorescence (méthode 1),
- La mesure du rapport des amplitudes maximales des signaux de fluorescence pour deux états distincts (méthode 2).

Le profil temporel de la relaxation de la fluorescence est décrit mathématiquement comme la somme de deux exponentielles décroissantes dont les constantes de temps sont ω_+ et ω_- (équations (1.33) et (1.42)). La mesure de ces constantes de temps pour une excitation laser de l'état e ($^2D_{5/2}$) et de l'état d ($^2D_{3/2}$) respectivement centrée sur la raie 2 (309,3608 nm) et sur la raie 3 (308,3048 nm) permet de déterminer les coefficients de transferts collisionnels k_e^{tot} , k_d^{tot} , et k_{ed} (partie 4.2.2). Les pics des profils temporels des raies 1-2, 3 et 4 sont également mesurés en fonction de la pression, et leurs rapports (raie 3/raies 1-2 par exemple) permettent de déterminer les coefficients k_c^{tot} , k_{ec} et k_{dc} et également de valider les coefficients k_e^{tot} , k_d^{tot} , et k_{ed} déterminés grâce à la première méthode (partie 4.2.3).

3.2.1 Traitement et fit des profils temporels

La procédure d'enregistrement des profils temporels est décrite dans la partie 2.4.1.1. Les profils sont des moyennes de 512 profils instantanés enregistrés à une cadence de 10 kHz (soit en 51 ms) avec une énergie laser de 1,6 μJ . Par rapport aux spectres de fluorescence dispersée, il est nécessaire de réduire la fente du spectromètre afin de mieux isoler les raies à 308 nm et 309 nm (200 pm contre 400 pm). L'affinement spectral a pour conséquence de beaucoup baisser l'amplitude des signaux. En conséquence, pour obtenir des mesures de profils temporels avec une meilleure sensibilité, le signal issu du photomultiplicateur est préamplifié d'un facteur 5 (voie SR 240A du BOXCAR).

La Figure 3.4 montre des profils temporels enregistrés en fonction de la pression avec certaines corrections :

- Les profils temporels étant enregistrés dans différentes conditions expérimentales (tension du photomultiplicateur, avec ou sans préamplificateur, résolutions spectrales différentes), ils sont corrigés afin d'être tracés avec une même échelle d'amplitude en prenant une tension du photomultiplicateur référence de 1100 V, sans préamplification, et avec une même largeur de fenêtre de détection. La tension d'alimentation du photomultiplicateur est donc convertie par rapport à la valeur de référence (1100 V) en utilisant la relation (3.1) fournie par la courbe de gain du constructeur, par ailleurs vérifiée sur des signaux LIF constants enregistrés avec différents gains.

$$S_{LIF}(T_{PM}^{\text{ref}}) = S_{LIF}(T_{PM}) \left(\frac{T_{PM}}{T_{PM}^{\text{ref}}} \right)^{-7,5} \quad (3.1)$$

où T_{PM}^{ref} est une tension de référence (1100 V dans notre cas) et T_{PM} est la tension de mesure.

- Le fond continu éventuel est soustrait. Ce fond est dû au bruit du photomultiplicateur et au bruit de diffusion laser. En effet, lorsque le laser affleure la surface du creuset, un bruit de diffusion laser peut être généré.

- Le jitter de l'impulsion laser entraîne un décalage temporel des impulsions de fluorescence. Toutes les impulsions de signal sont recalées en ajustant le maximum de signal à $t = 0$ ns. Il y aura cependant un effet de ce jitter sur la largeur des profils temporels moyennés ainsi que sur la fin « effective » de l'impulsion laser.

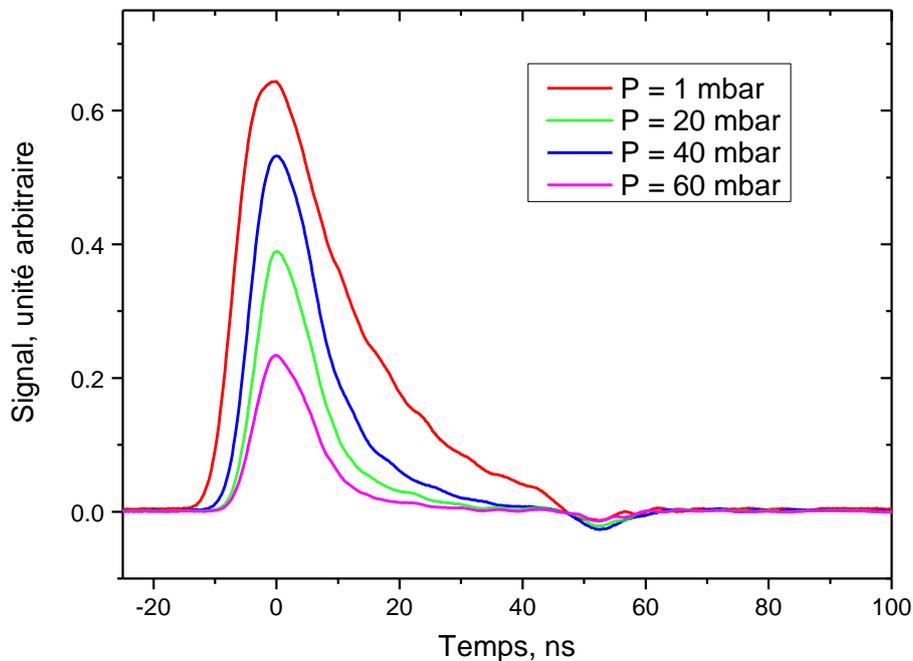


Figure 3.4 Profils temporels du signal LIF pour une excitation de la raie 2 (309,3608 nm) sur l'état e ($^2D_{5/2}$) et une détection à 309 nm sur les raies 1 et 2. $T=1200$ K

Les profils temporels de la figure Figure 3.4 se décomposent en deux parties :

- Augmentation du signal pendant l'excitation laser ($t < 0$ ns)
- Décroissance du signal ($t > 0$ ns). Cette décroissance est due à la relaxation de la population de l'état excité ; elle peut être décrite par une somme de deux exponentielles décroissantes dont les constantes de temps ω_+ et ω_- dépendent de la pression et des coefficients de transferts collisionnels k_e^{tot} , k_d^{tot} et k_{ed} (équations (1.33) à (1.35) et (1.42)). Vers 50 ns, on note un trou provenant d'un rebond électrique dans le câble coaxial.

Par excitation de l'état e ($^2D_{5/2}$) via la raie 2 (309,3608 nm), la fluorescence à 309 nm est la somme des fluorescences de la raie 2 (309,3608 nm) issue de l'états e ($^2D_{5/2}$) et de la raie 1 (309,3737 nm) issue de l'état d ($^2D_{3/2}$). Les raies 1 et 2 sont proches (12,9 pm) et toutes deux incluses dans la fenêtre d'observation du spectromètre. Bien que la finesse spectrale du laser n'excite que l'état e, l'état d est peuplé par transferts collisionnels. On a vu que l'intensité de la fluorescence de l'état d est 10 fois plus faible que celle de l'état e (voir Tableau 1.3). La population de l'état e est la plus forte car cet état est directement peuplé par le laser. Par conséquent, la contribution de l'état d à la fluorescence détectée à 309 nm est supposée négligeable. Cette approximation permet de sim-

plifier la méthode 1 de détermination des coefficients de transferts collisionnels. Dans la méthode 2, les deux contributions sont bien prises en compte.

La mesure des constantes de temps ω_+ et ω_- nécessite de passer en échelle semi-logarithmique, où la double exponentielle montre une rupture de pente. Pour montrer cet effet, nous avons simulé une double exponentielle (Figure 3.5) en utilisant l'équation (1.33). La double exponentielle est calculée en prenant $\omega_+ = 20 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$; $\omega_- = 8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$; $H_+ = 10 \cdot 10^7$; $H_- = 0,3 \cdot 10^7$.

Le passage en échelle semi-logarithmique (Figure 3.6) révèle la rupture de pente et montre bien les deux pentes correspondant aux deux constantes de temps.

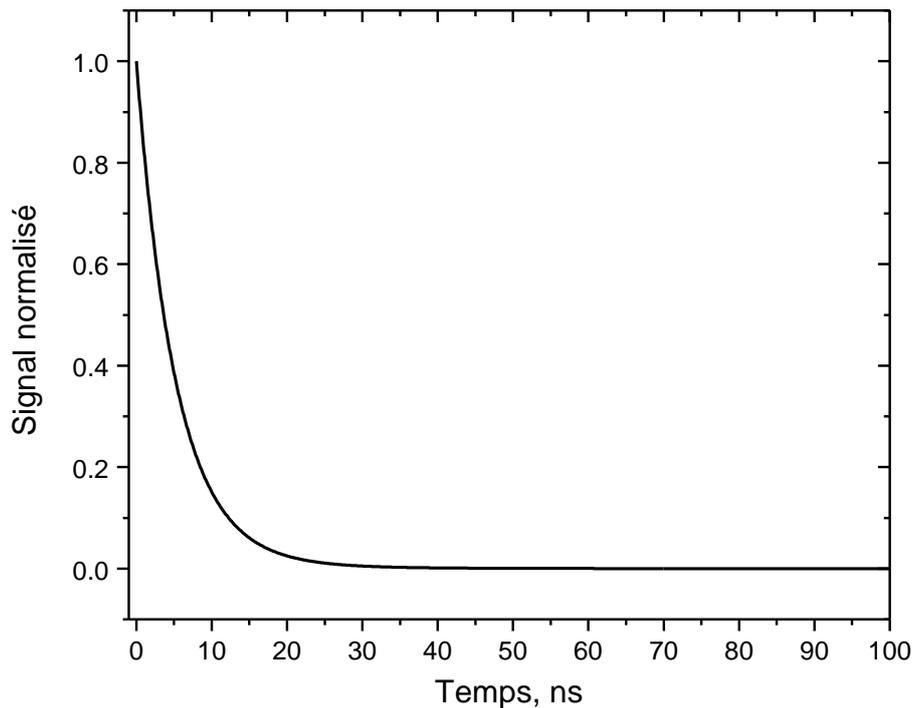


Figure 3.5 Simulation d'une double exponentielle décroissante

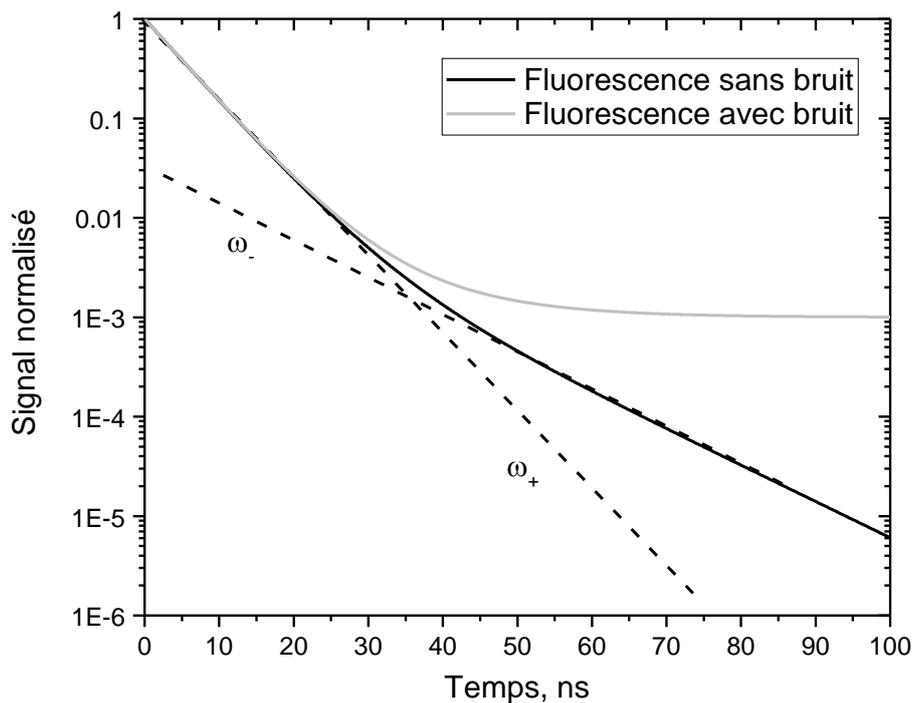


Figure 3.6 Simulation d'une double exponentielle décroissante avec et sans bruit (bruit de 10^{-3})

La décroissance du signal mesurée (pour $t > 0$ ns) pour quatre pressions est donc tracée en échelle semi-logarithmique (Figure 3.7). Un fit des courbes par une simple exponentielle et qui ne reproduit donc qu'une seule des deux pentes, est tracé en pointillé. A 1 mbar et 10 mbar, la rupture de pente n'est pas visible, ce qui signifie que ces profils sont décrits par une simple exponentielle. La courbe à 20 mbar commence à s'écarter de la simple exponentielle bien que la rupture de pente soit difficile à observer. Elle est très claire sur le profil à 30 mbar.

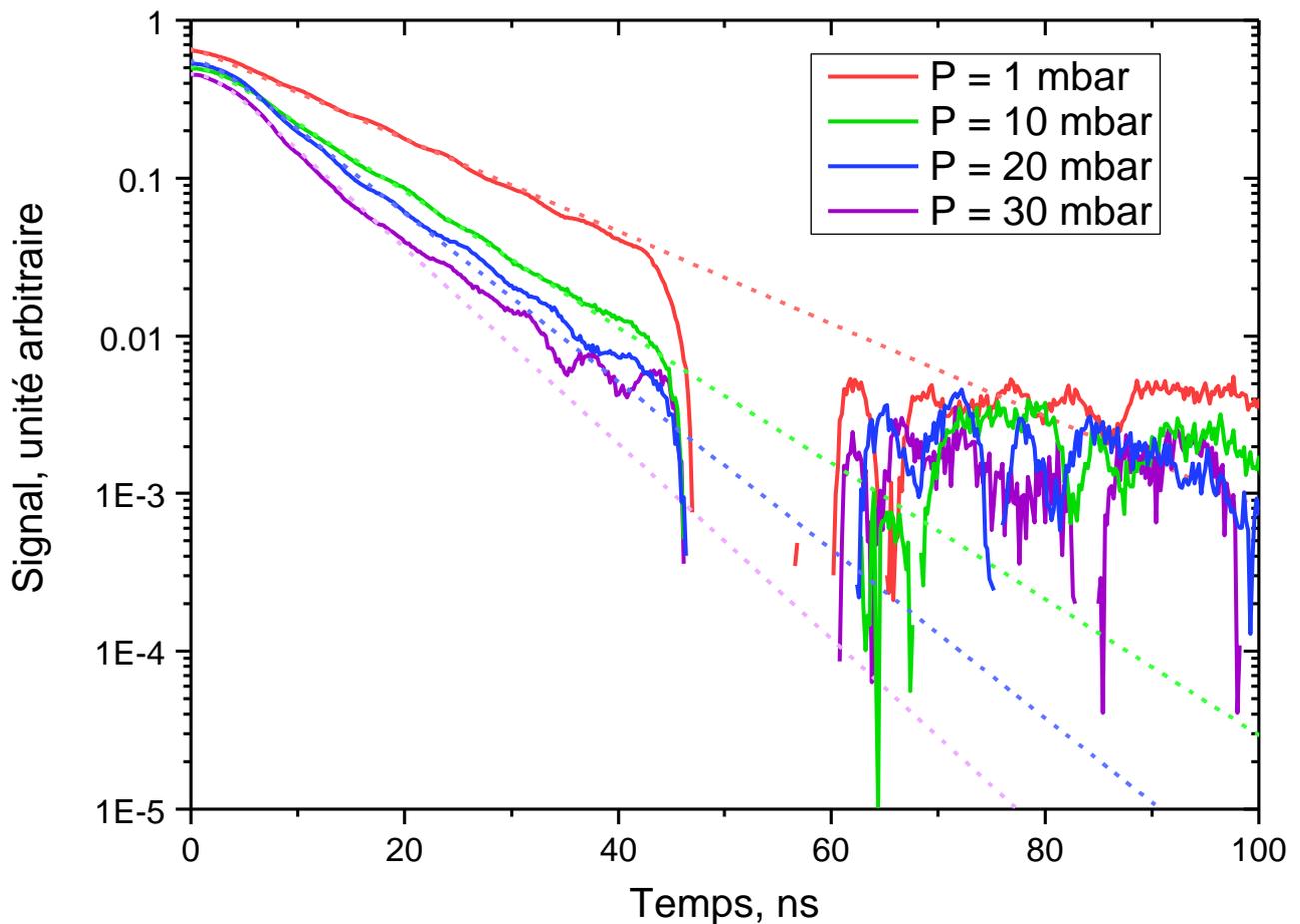


Figure 3.7 Relaxation de la fluorescence à 309 nm après excitation de la raie 2 tracée en échelle semi-logarithmique. Les courbes en pointillés sont des fits par une simple exponentielle.

Commençons par analyser les comportements des profils à 1 et 10 mbar, décrits par des exponentielles simples. L'équation (1.33) décrivant la décroissance en double exponentielle des densités de population des états N_e et N_d se réduit à une exponentielle simple si :

- $\omega_+ = \omega_-$
- $H_+ \gg H_-$ en présence de bruit
- $H_- \gg H_+$

Le premier cas ($\omega_+ = \omega_-$) est atteint lorsque la pression est nulle (équation (1.42)). A 1 mbar, on est dans ce cas, les deux constantes sont égales et il n'y a pas de rupture de pentes.

A 10 mbar, en prenant $k_{ed}=2 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_e^{\text{tot}}=k_d^{\text{tot}}=5 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ qui sont des valeurs typiques, le calcul de ω_+ et ω_- par l'équation (1.42) donne une différence de 35 % entre les deux constantes, on a $\omega_+ > \omega_-$. Cela devrait se traduire par une rupture de pente. A 10 mbar, il faut donc étudier les autres conditions, $H_+ \gg H_-$ ou $H_- \gg H_+$.

Analysons d'abord le cas $H_+ \gg H_-$ illustré sur la Figure 3.6 ($H_+ = 10 \cdot 10^7$ et $H_- = 0,3 \cdot 10^7$). Comme ω_- est inférieure à ω_+ , son exponentielle décroît moins vite. À partir de 35 ns, l'exponentielle de ω_- devient plus importante que celle de ω_+ , et on observe la rupture de pente. La rupture de pente intervient alors que le niveau de signal est très faible (presque 1000 fois plus faible que pour le pic du signal) ; il faut donc des signaux très peu bruités pour qu'elle soit clairement observable. Un bruit, même faible, peut noyer le signal et empêcher l'observation de la rupture de pente. Cela est illustré sur la courbe grise de la Figure 3.6, dans laquelle on a rajouté un bruit de 10^{-3} à la courbe noire (par rapport au pic de signal). La rupture de pente est indiscernable, seule la première exponentielle sera mesurable. Cette pente correspond alors à ω_+ . Dans nos mesures, il subsiste un bruit électronique provenant du photomultiplicateur et un bruit de diffusion laser sur la nacelle, ce qui correspond à 1/ 1000 du signal maximum. Ce niveau de bruit même faible peut noyer le signal de LIF au moment où la rupture de pente se produit. De plus, le bruit généré par le rebond électrique fait perdre l'information d'amplitude de la fluorescence pendant 15 ns entre 45 ns et 60 ns. Il est donc possible que nous soyons dans ce cas de figure où $H_+ \gg H_-$.

Analysons maintenant le cas $H_- \gg H_+$. Comme ω_- est inférieure à ω_+ , son exponentielle décroît toujours moins vite. À aucun moment l'exponentielle de ω_+ ne sera donc dominante, il n'y a donc pas de rupture de pente (Figure 3.8). La pente observée correspond donc à ω_- .

Ainsi, dans 10 mbar, il n'est pas possible de mesurer à la fois ω_+ et ω_- parce qu'une des deux exponentielles est noyée soit dans le bruit soit dans le signal de l'autre exponentielle. La mesure peut en outre correspondre aux deux cas (ω_+ et ω_-), il n'est pas possible de savoir dans quel cas on se trouve.

Pour mesurer les deux constantes, on pourrait conclure qu'il est nécessaire de travailler à une pression d'au moins 20 mbar, soit à partir du moment où les deux pentes sont clairement identifiables. Cependant, lorsque la pression dépasse 10 mbar, le temps de relaxation avoisine 5 ns, une durée comparable à la durée de l'impulsion laser (6 ns). L'impulsion laser interfère alors avec la fluorescence, ce qui engendre des incertitudes sur les constantes de temps. Avec notre laser nanoseconde, les mesures de temps de relaxation sont envisageables au mieux jusqu'à 10 mbar.

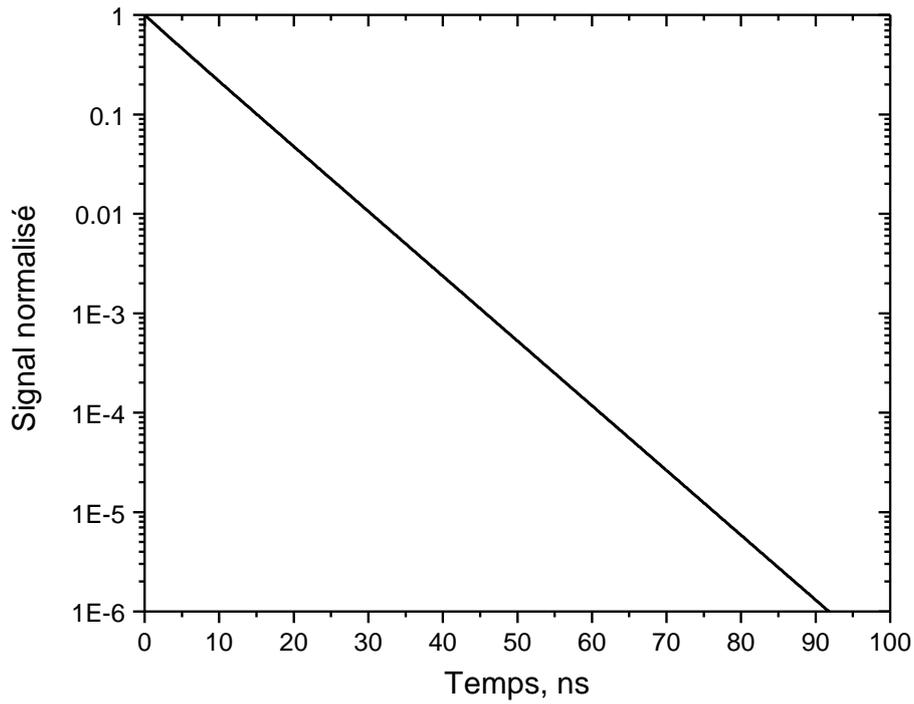


Figure 3.8 Simulation d'une double exponentielle décroissante. Les valeurs utilisées pour le calcul sont :

$$\omega_+ = 30 \cdot 10^7 ; \omega_- = 15 \cdot 10^7 ; H_+ = 10^7 ; H_- = 20 \cdot 10^7$$

Au final, la mesure temporelle de la fluorescence de l'état e ($^2D_{5/2}$) ne donne accès qu'à une seule constante de temps. La mesure simultanée des deux constantes de temps n'est pas possible dans cette gamme de pression (0 -10 mbar). Une alternative pour la mesure de l'autre constante est d'exciter les états e et d et de mesurer les deux profils de fluorescences à la résonance.

Exprimons les amplitudes H selon les équations (1.34). Ces équations décrivent les amplitudes des deux exponentielles dans le cas où l'état e ou l'état d sont excités par laser. Seuls les densités de population au maximum de signal à $t = 0$ ns ($N_d(0)$ et $N_e(0)$) varient en fonction de l'état excité. Explicitons les amplitudes $H_{e\pm}^{(2)}$ obtenues après excitation de l'état e par une excitation centrée sur la raie 2 (309,3608 nm). L'exposant indique que le laser est centré sur la raie 2. On suppose dans l'équation (1.34) que le terme en $N_d^{(2)}(0)$ est négligeable. Alors on a:

$$H_{e\pm}^{(2)} = \frac{N_e^{(2)}(0)}{\omega_+ - \omega_-} \left(\frac{1}{2} (A_1 + A_3 - A_2) - \frac{1}{2} \frac{P}{k_B T} \left(k_d^{tot} - k_e^{tot} \pm \sqrt{(k_d^{tot} - k_e^{tot})^2 + 4k_{ed}k_{de}} \right) \right) \quad (3.2)$$

Comme numériquement $A_1 + A_3 \approx A_2$, l'expression devient:

$$H_{e\pm}^{(2)} = - \frac{N_e^{(2)}(0)}{(\omega_+ - \omega_-)} \frac{1}{2} \frac{P}{k_B T} \left(k_d^{tot} - k_e^{tot} \pm \sqrt{(k_d^{tot} - k_e^{tot})^2 + 4k_{ed}k_{de}} \right) \quad (3.3)$$

De la même façon, on exprime les amplitudes $H_{d\pm}^{(3)}$ obtenues par excitation via la raie 3 (308,3048 nm) de l'état d.

Si on suppose que le terme en $N_e^{(3)}(0)$ est négligeable, on trouve :

$$H_{d\pm}^{(3)} = \frac{N_d^{(3)}(0)}{(\omega_+ - \omega_-)} \frac{1}{2} \frac{P}{k_B T} \left(k_e^{tot} - k_d^{tot} \pm \sqrt{(k_d^{tot} - k_e^{tot})^2 + 4k_{ed}k_{de}} \right) \quad (3.4)$$

On remarque que le terme entre parenthèses de l'équation (3.4) est l'inverse de celui dans l'équation (3.3). En introduisant $H_{d\pm}^{(3)}$ dans l'expression de $H_{e\pm}^{(2)}$, on trouve :

$$H_{e\pm}^{(2)} = \frac{N_e^{(2)}(0)}{N_d^{(3)}(0)} H_{d\mp}^{(3)} \quad (3.5)$$

Ce résultat est suffisant pour montrer que les deux constantes de temps sont mesurables. On peut encore simplifier en posant $N_e^{(2)}(0) \approx N_d^{(3)}(0)$:

$$H_{e\pm}^{(2)} \approx H_{d\mp}^{(3)}. \quad (3.6)$$

Si $H_{e+}^{(2)} \gg H_{e-}^{(2)}$ (mesure de ω_+) alors l'équation (3.6) indique que $H_{d-}^{(3)} \gg H_{d+}^{(3)}$ (mesure de ω_-). Inversement, si $H_{e-}^{(2)} \gg H_{e+}^{(2)}$ (mesure de ω_-), alors l'équation (3.6) indique que $H_{d+}^{(3)} \gg H_{d-}^{(3)}$ (mesure de ω_+). Ainsi, exciter les deux états permet d'avoir accès aux deux constantes de temps ω_+ et ω_- .

Pour obtenir les deux constantes de temps, nous avons donc besoin d'exciter les états e et d et de mesurer les deux profils temporels de fluorescence résonante.

La constante de temps ω est extraite des profils temporels en ajustant une fonction EMG (Exponentially Modified Gaussian) à ces profils. Cette fonction permet de reproduire le profil complet, c'est-à-dire à la fois l'excitation laser et la fluorescence.

Pour $t < 0$ ns, la fonction est une Gaussienne qui correspond à l'excitation, et pour $t > 0$ ns, la décroissance est une fonction exponentielle simple car nous nous limitons aux cas des pressions inférieures à 10 mbar. La fonction EMG comporte 4 paramètres ajustables :

- l'amplitude H,
- l'instant t_0 où l'amplitude maximale est atteinte,
- la largeur à mi-hauteur de la fonction Gaussienne τ_G (HWHM),
- la constante de temps de l'exponentielle décroissante ω .

La fonction EMG s'écrit comme :

$$f(t, t_0, H, \tau_G, \omega) = \frac{H\omega}{2} e^{\omega \left(t_0 - t + \frac{\omega \tau_G^2}{16 \ln(2)} \right)} \operatorname{erfc} \left(2\sqrt{\ln(2)} \frac{t_0 + \frac{\omega \tau_G^2}{8 \ln(2)} - t}{\tau_G} \right) \quad (3.7)$$

où erfc est la fonction d'erreur complémentaire qui représente la partie croissante de la Gaussienne (pendant l'excitation laser), et qui est définie comme :

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-u^2} du \quad (3.8)$$

Dans la suite, nous présentons les profils temporels et leurs analyses pour les deux configurations d'excitation et de fluorescence traités :

Configuration 1 : Excitation de l'état $e(^2D_{5/2})$ via la raie 2 (309,3608 nm), et détection de la fluorescence à 309 nm (raies 1 et 2)

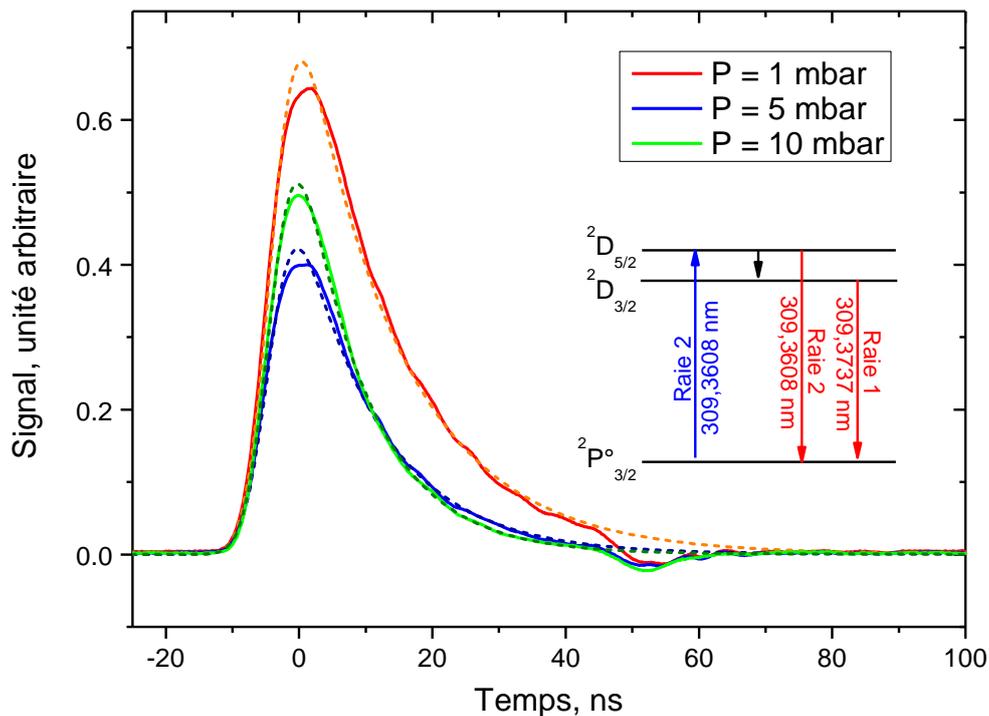


Figure 3.9 Profils temporels expérimentaux (trait plein) et calculés (pointillés) par une fonction EMG, pour trois pressions de N_2 , pour une excitation de l'état $e(^2D_{5/2})$ via la raie 2, et détection à 309 nm des raies 1 et 2. $T=1200$ K

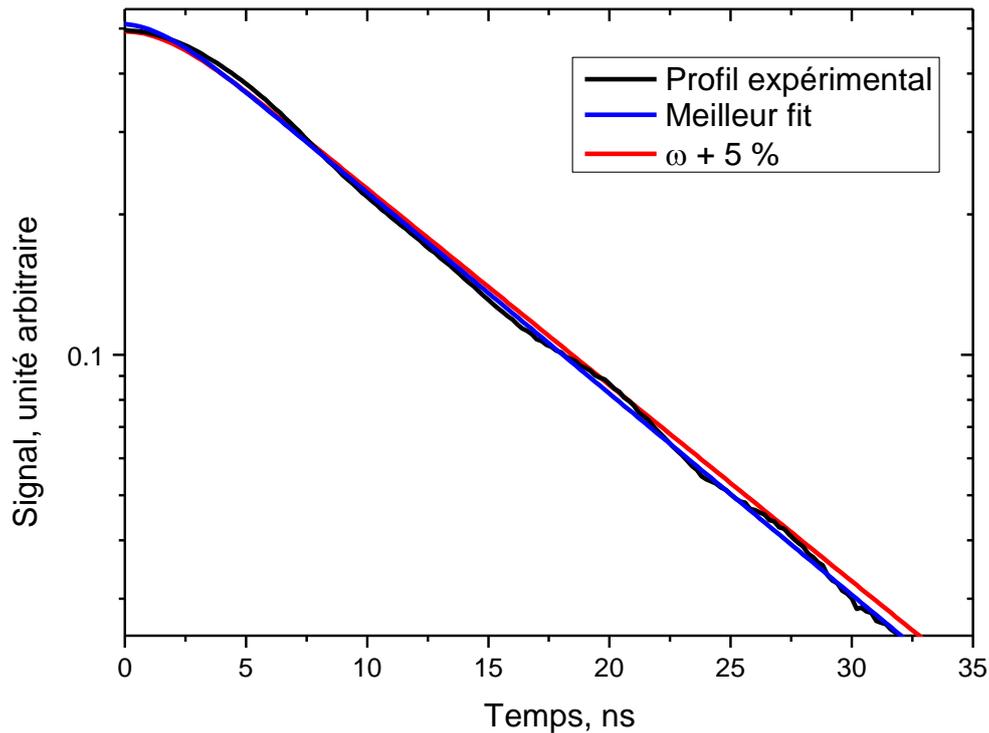


Figure 3.10 Fit de la décroissance de la Figure 3.9 à 10 mbar (courbe noire) avec une valeur de constante de temps ω ajustée à 5 % près.

La Figure 3.9 présente les profils expérimentaux et leurs ajustements calculés par une fonction EMG à 1, 5 et 10 mbar.

- Les amplitudes maximales $S_{LIF}(0)$ que nous utiliserons pour la deuxième méthode (partie 3.2.3) sont légèrement surestimées par les fits (5 %). On remarque également que la quantité de signal ne varie pas comme la pression (le signal à 10 mbar est moins important qu'à 1 mbar mais plus grand qu'à 5 mbar). On sait que le signal diminue normalement avec l'augmentation de la pression, à cause de l'élargissement collisionnel des raies et de l'augmentation du quenching. La concentration d'aluminium évaporé doit changer avec la pression totale de N_2 car les signaux enregistrés n'ont pas la décroissance régulière attendue (phénomène de transport des atomes, optimum observé paragraphe 4.1). On peut néanmoins déterminer les constantes de temps à partir des courbes temporelles (méthode 1) puisque la variation de concentration n'affecte pas la durée de la fluorescence mais seulement l'intensité du signal; on peut aussi utiliser la méthode 2 pour mesurer les constantes de temps puisqu'elle repose sur l'évaluation des rapports d'amplitudes des signaux.
- La largeur de la fonction Gaussienne est bornée entre 5,5 et 7,5 ns pour reproduire la durée expérimentale du pulse laser τ_G . L'ajustement du calcul aux mesures conduit à une durée de l'impulsion de 7 ns quelle que soit la pression, soit 2 ns plus long par rapport aux profils individuels enregistrés avec une photodiode (partie 2.3.1). Cette différence est expliquée par le moyennage du jitter du pulse laser.

- La partie décroissante est reproduite par ajustement de ω . Ce paramètre varie entre $6,7 \cdot 10^7$ et $9,9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond à une durée de vie variant entre 14,8 et 10 ns. L'incertitude sur la détermination de ω est de 5 %, comme illustré sur la Figure 3.10.

Configuration 2 : Excitation de l'état d ($^2D_{3/2}$) via la raie 3 (308,3048 nm), et détection de la fluorescence à 308 nm (raie 3)

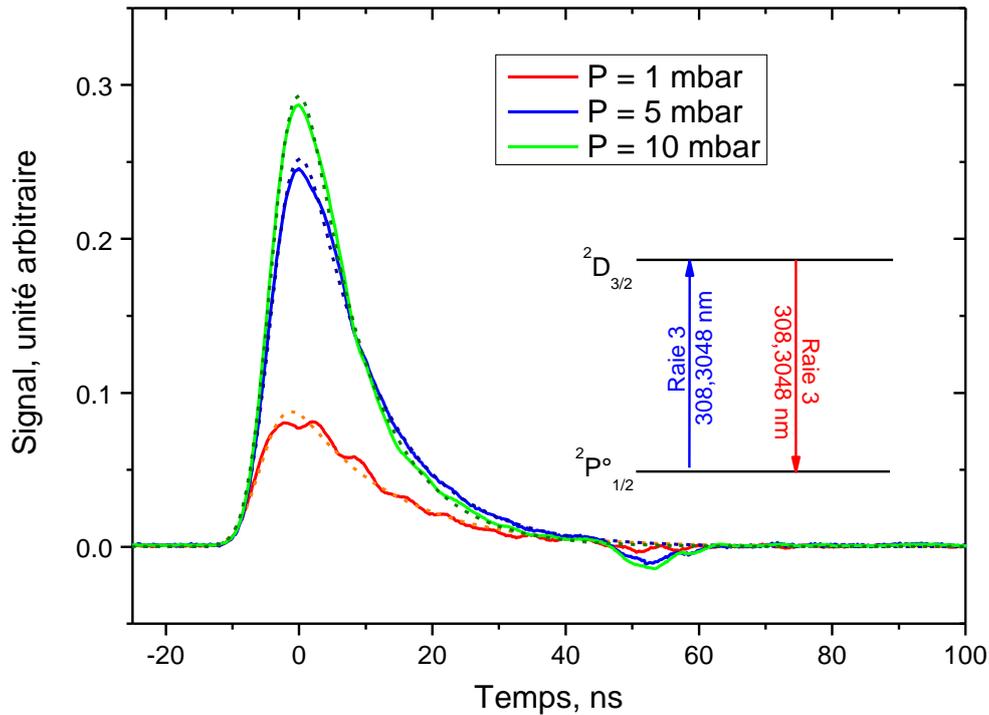


Figure 3.11 Profils temporels expérimentaux (trait plein) et calculés (pointillés) par une fonction EMG, pour trois pressions de N_2 , pour une excitation de l'état d ($^2D_{3/2}$) via la raie 3, et détection à 308 nm sur la raie 3. $T=1200 \text{ K}$

L'analyse des profils de la Figure 3.11 donne :

- Une incertitude sur les amplitudes $S_{LIF}(t_{max})$ qui est inférieure à 5 %.
- Comme dans la configuration 1, la largeur de la fonction Gaussienne est ajustée entre 5,5 et 7,5 ns pour tenir compte de l'effet du jitter sur la moyenne de plusieurs tirs. L'ajustement du fit aux mesures conduit à une durée d'impulsion de 7 ns quelle que soit la pression.
- La constante de temps ω varie entre $7 \cdot 10^7$ et $11 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond à des durées de vie entre 14,3 et 9 ns. Elle est déterminée avec une incertitude de 5 %

À nouveau, la variation de l'intensité du signal n'influe pas sur la mesure temporelle.

3.2.2 Méthode 1, détermination de k_e^{tot} , k_d^{tot} et k_{de}

Nous avons déterminé expérimentalement de 1 à 10 mbar, selon la méthode 1, les constantes de temps par pas de 1 mbar. Ces constantes sont tracées en fonction de la pression sur la Figure 3.12

pour les deux configurations d'excitation/fluorescence résonantes présentées dans la partie précédente. Les constantes varient linéairement avec la pression. Une régression linéaire permet de déterminer les ordonnées à l'origine et les pentes a_+ et a_- des équations (1.43) à (1.45) permettant de remonter aux coefficients de transferts collisionnels.

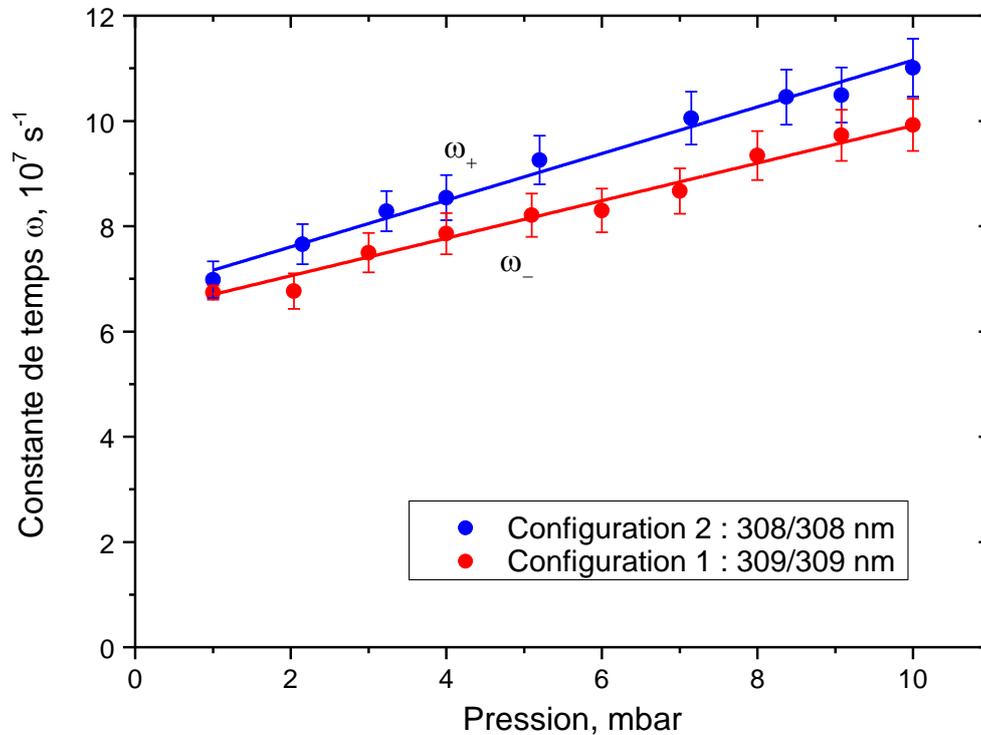


Figure 3.12 Variation des constantes de temps ω extraites des profils temporels de fluorescence recueillies pour les deux configurations 1 et 2. Les barres d'erreur correspondent à 5 % d'incertitude. $T=1200$ K

On identifie les constantes de la configuration 1 comme étant les ω_- puisqu'elles sont inférieures à celles de l'autre configuration. La régression linéaire donne ($R^2=0,99$) :

$$\omega_- = (6,34 \pm 0,06) \times 10^7 + (3,56 \pm 0,19) \times 10^6 P \quad (3.9)$$

Pour la configuration 2 ($R^2=0,99$) :

$$\omega_+ = (6,71 \pm 0,11) \times 10^7 + (4,43 \pm 0,19) \times 10^6 P \quad (3.10)$$

On rappelle que ω_+ et ω_- sont en s^{-1} et P en mbar. Les ordonnées à l'origine ne sont pas égales à la valeur théorique calculée avec l'équation (1.42): $0,5 \times (A_1 + A_2 + A_3) = 7,5 \times 10^7 s^{-1}$. L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales est de 18 % pour la configuration 1 et de 6 % pour la configuration 2. Cette surestimation expérimentale est sans doute liée au temps d'excitation laser, qui n'est pas totalement décorrélié du temps de décroissance de la fluorescence. Cette erreur systématique n'affecte pas les valeurs des pentes a_+ et a_- servant à déterminer les coefficients de transferts collisionnels.

Les deux pentes sont sensiblement différentes, ce qui confirme l'observation des deux constantes de temps distinctes ω_+ et ω_- . En utilisant les équations (1.44) et (1.45) (addition et soustraction des pentes) et les valeurs expérimentales que nous venons de déterminer, nous trouvons que, pour une température de 1200 K:

- $k_{ed} = (1,18 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $k_e^{\text{tot}} + k_d^{\text{tot}} = (13,2 \pm 0,6) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

La valeur de $1,18 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ est comparable à la valeur de Sasso et al. , obtenue pour le césium et des collisions césium-césium [74]. Dans le cas du fer, Goo et al. ont mesuré des coefficients de transferts voisine de $10^{-9} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des collisions avec des gaz nobles (He et Ar) [77].

Les incertitudes sont essentiellement dues aux incertitudes de mesures de ω . Les équations (1.44) et (1.45) ne sont pas très sensibles à la température. Pour une variation de 200 K, la valeur de k_{ed} varie de 10 %. L'incertitude sur la valeur de k_{ed} est importante car l'écart entre les deux pentes des courbes de constantes de temps en fonction de la pression est faible.

Afin de vérifier la validité de ces valeurs, nous avons utilisé les expressions théoriques (1.33) pour calculer les densités de populations de N_e et N_d et reproduire la décroissance exponentielle de la fluorescence à 309 et 308 nm après excitation de l'état e. La variation de population avec le temps ainsi calculée est ensuite comparée à la mesure Figure 3.13 pour une pression de 10 mbar. Les simulations sont en pointillés. Plusieurs couples de valeurs k_e^{tot} et k_d^{tot} sont utilisés, en respectant la condition $k_e^{\text{tot}} + k_d^{\text{tot}} = 13,2 \cdot 10^{-10}$, afin de vérifier la sensibilité de notre ajustement. Les autres valeurs injectées dans les équations (1.33), (1.34) et (1.42) sont $N_e(0)/N_d(0) = 5,3$ et $k_{ed} = 1,18 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La Figure 3.13 montre que le meilleur fit est observé pour $k_e^{\text{tot}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$ et $k_d^{\text{tot}} = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (courbe bleue).

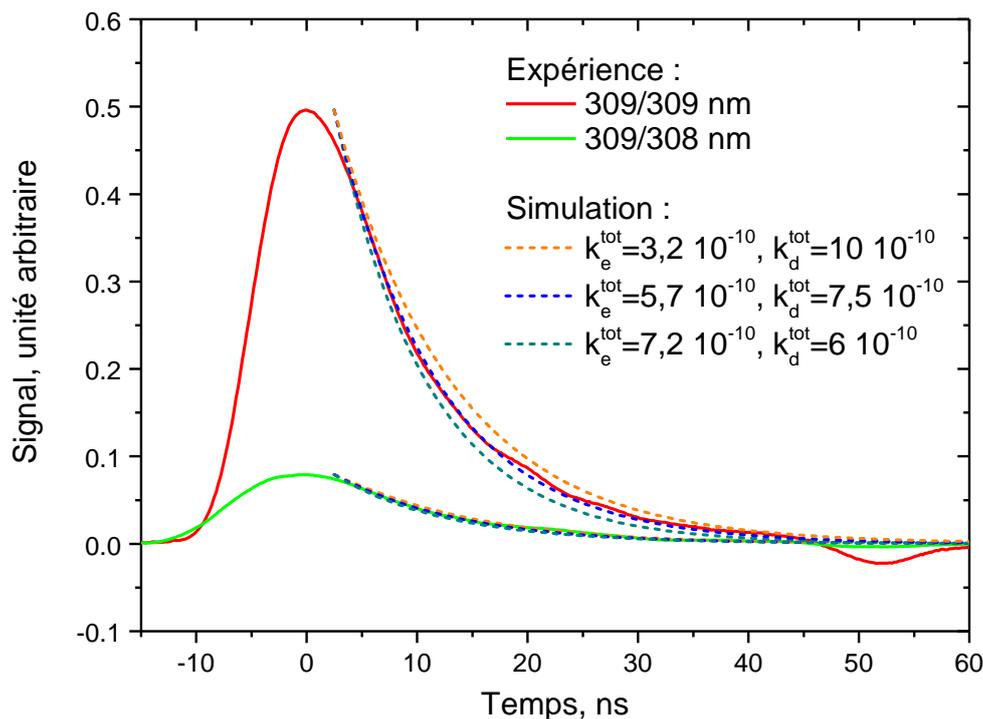


Figure 3.13 Comparaison entre les profils temporels expérimentaux (trains pleins) et simulés (traits pointillés) pour une excitation de l'état e via la raie 2 et détection de la fluorescence à 309 nm via les raies 1 et 2 et à 308 nm via la raie 3

Notons que le début de la simulation ne correspond pas au début de la décroissance expérimentale mais est décalé de 2 ns. Cela peut être dû au fait que ces équations supposent que l'excitation laser est bien plus rapide que la fluorescence, c'est-à-dire que l'excitation laser peut être considérée comme un Dirac. Dans notre cas, la durée de l'impulsion est du même ordre de grandeur que la fluorescence (7 ns contre 10 ns) et est allongée par le jitter. Le début de la décroissance exponentielle est donc encore dominé par le laser.

Une des approximations effectuées dans l'équation (1.44) afin de déterminer le coefficient k_{ed} grâce à la des pentes $a+$ et $a-$ est que $(k_d^{\text{tot}} - k_e^{\text{tot}})^2 \ll 4k_{ed}k_{de}$. Le calcul utilisant les coefficients déterminés précédemment donne

- $(k_d^{\text{tot}} - k_e^{\text{tot}})^2 = 3,2 \cdot 10^{-20}$ et $4k_{ed}k_{de} = 8,33 \cdot 10^{-20}$

où k_{de} est calculé avec l'équation (1.16).

On trouve donc que $(k_d^{\text{tot}} - k_e^{\text{tot}})^2 < 4k_{ed}k_{de}$, mais le terme de gauche n'est pas négligeable. Cela entraîne probablement une erreur importante sur la valeur de k_{ed} .

En conclusion, l'analyse des constantes de temps des exponentielles décroissantes qui décrivent la relaxation des états excités e ($^2D_{5/2}$) et d ($^2D_{3/2}$) nous a permis de déterminer les valeurs de k_e^{tot} , k_d^{tot} et k_{ed} . La deuxième méthode de détermination des coefficients de transferts collisionnels pré-

sentée dans le prochain paragraphe permet d'introduire d'autres coefficients, et de valider ou d'infirmer les valeurs déterminées dans ce paragraphe.

Notons que cette méthode de détermination de coefficients de transferts collisionnels n'est applicable que dans le cas de N_2 . Elle a également été appliquée dans l'hélium et l'argon qui sont connus pour être des partenaires de collisions peu efficaces. Les courbes de constantes de temps en fonction de la pression sont présentées Figure 3.14. L'observation marquante est que la constante de temps ne varie pas ; elle reste égale à $6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ sur l'intervalle de pression testé (de 0 à 120 mbar pour He, et de 0 à 40 mbar pour Ar). Cela confirme que les collisions de l'aluminium avec l'hélium et l'argon ne sont pas du tout efficaces, comme cela a déjà été observé pour ces molécules en interaction avec d'autres radicaux de combustion.

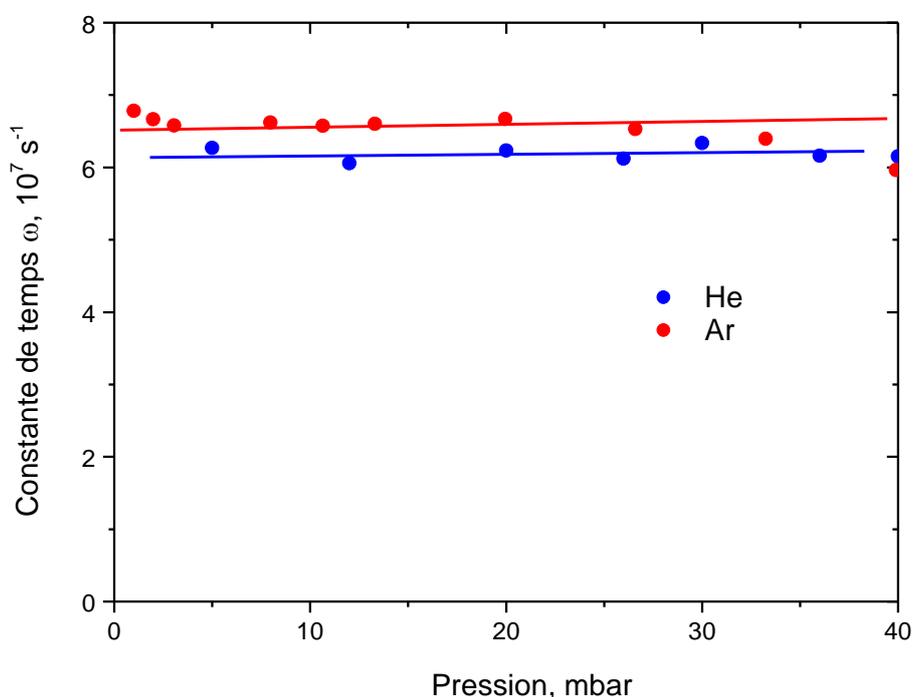


Figure 3.14 Variation des constantes de temps ω extraites des profils temporels de fluorescence après excitation de l'état e ($^2D_{5/2}$) via la raie 2 (309.3608 nm) et détection à 309 nm via les raies 1, 2 et 3. L'énergie laser est de 15 nJ. Chaque point est une moyenne sur 32 tirs laser. $T=1200 \text{ K}$

3.2.3 Méthode 2, détermination de k_{ed} , k_{ec} , k_{dc} , k_c^{tot} , k_d^{tot} et k_e^{tot}

Dans cette partie, nous présentons les rapports des amplitudes des raies de fluorescence provenant des trois états e ($^2D_{5/2}$), d ($^2D_{3/2}$) et c ($^2S_{1/2}$), et leur évolution en fonction de la pression afin d'extraire les coefficients de transferts collisionnels k_{ed} , k_{ec} , k_{dc} , k_c^{tot} , k_d^{tot} et k_e^{tot} . Cette méthode utilise les fluorescences indirectes, c'est-à-dire provenant des états peuplés par collisions. Quatre schémas d'excitation/détection sont utilisés : 309/308 nm, 308/309 nm, 309/396 nm, et 308/396 nm. À titre d'exemple, les deux premières configurations sont analysées par la suite.

Configuration 3 : Excitation de l'état e ($^2D_{5/2}$) via la raie 2 (309,3608 nm), et détection de la fluorescence à 308 nm (raie 3).

Les profils temporels et leur fits sont présentés Figure 3.15. La fluorescence à 308 nm est beaucoup moins forte qu'à 309 nm, l'état d ($^2D_{3/2}$) devant être peuplé par transferts collisionnels. Or les pressions sont basses, ce qui défavorise ce processus. Par conséquent, les signaux sont bruités à 2 mbar et 5 mbar.

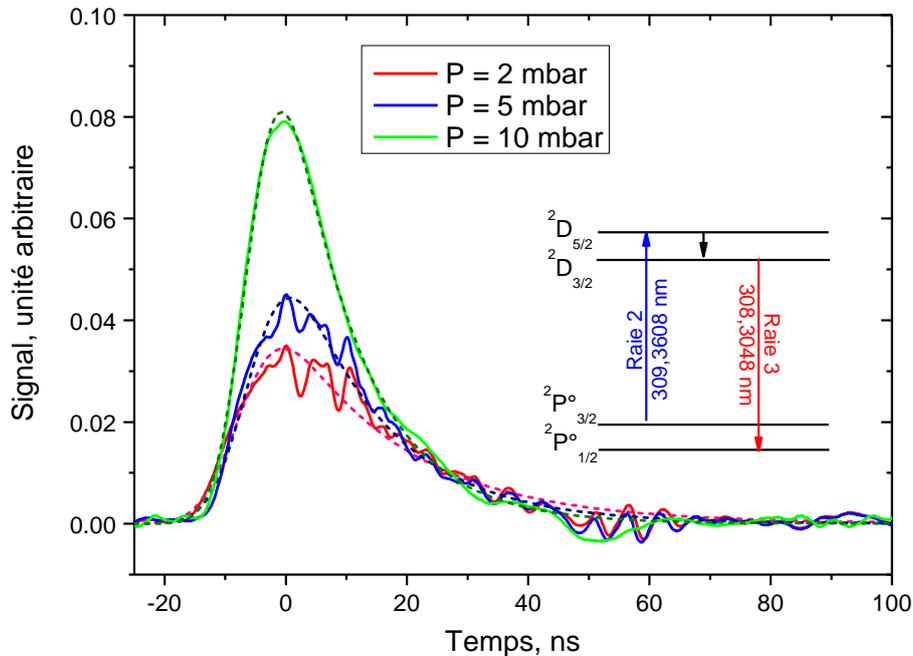


Figure 3.15 Profils temporels expérimentaux (trait plein) et calculé (pointillés) par une fonction EMG, pour trois pressions de N_2 , pour une excitation de l'état e ($^2D_{5/2}$) via la raie 2, et détection à 308 nm sur la raie 3. $T=1200$ K

- Au-dessus de 7 mbar, les amplitudes maximales sont déterminées avec une incertitude inférieure à 5 %. En dessous de 7 mbar, le bruit du photomultiplicateur augmente comparé au signal de fluorescence, et les fluctuations d'amplitude dégradent la précision des ajustements. A 2 mbar, l'incertitude sur la reproductibilité du profil est de 25 %.
- La largeur de la fonction Gaussienne est ajustée entre 5,5 et 12,5 ns pour reproduire l'excitation collisionnelle et qui dépend donc de la pression. Plus on augmente la pression, et plus l'excitation est rapide : τ_G varie de 12 à 10 ns entre 2 et 10 mbar. Cela démontre que l'excitation de l'état d ($^2D_{3/2}$) est sensible à la pression.
- Comme pour les amplitudes, l'incertitude sur la détermination de la constante de temps de l'exponentielle ω est faible au-dessus de 7 mbar (5 %), puis augmente si on diminue la pression. Elle avoisine 10 % à 5 mbar et 20 % à 2 mbar.

Configuration 4 : Excitation de l'état d ($^2D_{3/2}$) via la raie 3 (308,3048 nm), et détection de la fluorescence à 309 nm (raies 1 et 2).

L'analyse des profils temporels de la Figure 3.16 donne :

- Les amplitudes maximales qui sont déterminées avec une incertitude inférieure à 5 % quelle que soit la pression.
- La largeur de la fonction Gaussienne qui est ajustée entre 5,5 et 12,5 ns du fait de sa dépendance en pression, étant donné que l'état est peuplé par collisions.
- Les constantes de temps ω qui sont déterminées avec une incertitude de 5 %.

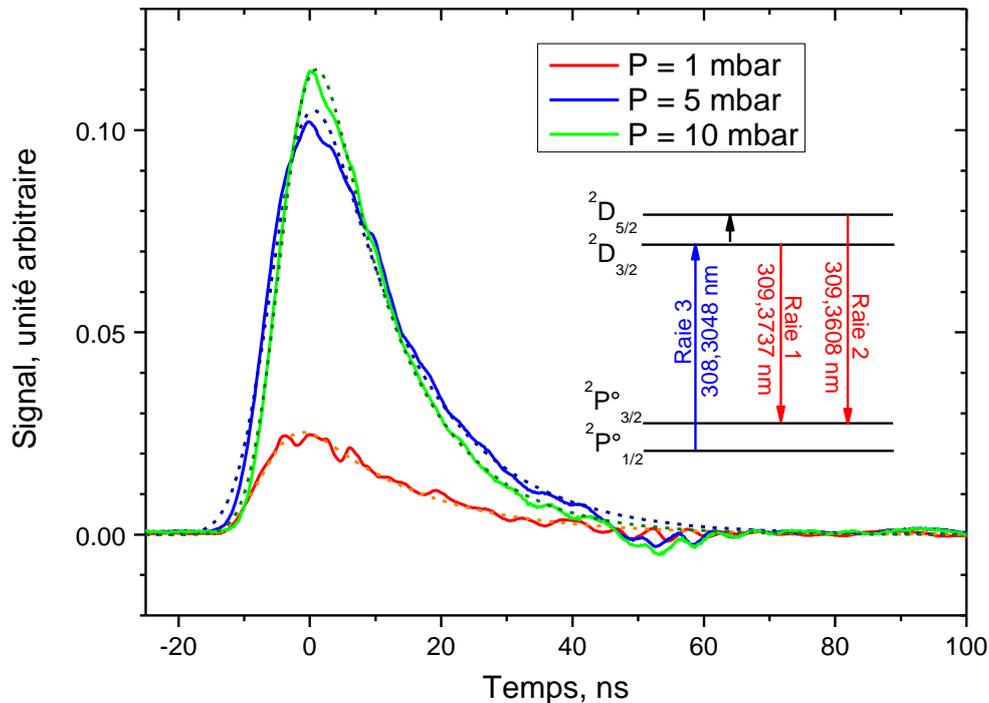


Figure 3.16 Profils temporels expérimentaux (trait plein) et calculé (pointillés) par une fonction EMG, pour trois pressions de N_2 , pour une excitation de l'état d ($^2D_{3/2}$) via la raie 3, et détection à 309 nm sur les raies 1 et 2. $T=1200$ K

Les amplitudes des signaux de fluorescence indirecte sont comparées aux signaux de fluorescence directe. Ainsi, pour une excitation de l'état e via la raie 2 à 309,3608 nm, les amplitudes de la configuration 3 (détection à 308 nm par la raie 3) sont divisées par les amplitudes de la configuration 1 (détection à 309 nm par les raies 1 et 2) à la même pression. De même, les amplitudes de la fluorescence détectée à 396 nm (non présentées) sont divisées par les amplitudes de la configuration 1 pour les mêmes pressions. Les rapports ainsi mesurés après excitation des états e et d sont présentés dans la Figure 3.17. Les mesures sont corrigées de la réponse spectrale de la voie de détection (Figure 2.22).

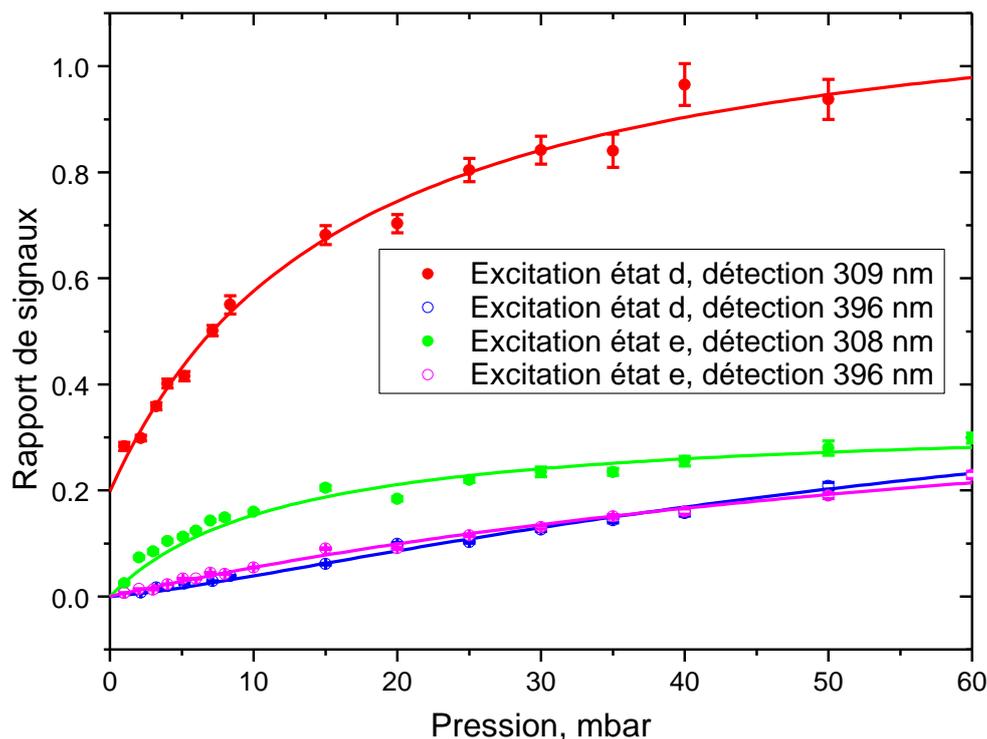


Figure 3.17 Rapport des signaux LIF expérimentaux indirect/direct (points) et calculs (traits pleins) en fonction de la pression de N_2 . Les mesures sont corrigées de la réponse spectrale de la voie de détection. $T=1200$ K

Quand la pression augmente, ces rapports augmentent. Il est intéressant de noter qu'après excitation de l'état d ($^2D_{3/2}$) par la raie 3, le peuplement de l'état e ($^2D_{5/2}$) est largement privilégié par rapport à l'état c ($^2S_{1/2}$) ; à 50 mbar, on a pratiquement autant de fluorescence à 309 nm qu'à 308 nm (rapport proche de 1), alors que la fluorescence à 396 nm est toujours 5 fois plus faible qu'à 308 nm. L'excitation de l'état e ($^2D_{5/2}$) par la raie 2 donne un résultat différent: à 60 mbar, les deux voies de fluorescences indirectes génèrent des signaux proches en amplitudes qui ne représentent que 20-30 % de la fluorescence résonante. Les deux rapports mettant en jeu la fluorescence détectée à 396 nm sont par ailleurs équivalents.

Les incertitudes de mesures sont liées au pointage du maximum qui peut être difficile à cause du bruit (voir Figure 3.15 les pressions de 2 mbar et 5 mbar). Les profils temporels de fluorescence sont moyennés sur 512 tirs et intègrent donc le jitter. Les variations tir à tir de l'énergie laser (de 10 %) ne comptent après moyennage que pour 0,5 %, ce qui est négligeable. La valeur d'incertitude retenue est calculée en prenant l'écart-type du signal autour du pic.

Les rapports expérimentaux sont reproduits à l'aide des équations (1.46) (rapport 308/309 nm), (1.47) (rapport 396/309 nm), (1.48) (rapport 309/308 nm), et (1.49) (rapport 396/308 nm). Les quatre ajustements expérience-théorie sont réalisés en même temps, la fonction à minimiser étant la somme des erreurs de chaque ajustement. Pour ces ajustements, nous utilisons l'algorithme SLSQP (Sequential Least Square Programming) [138]. L'avantage de cet algorithme

par rapport à la méthode des moindres carrés classique est qu'il est possible de poser certaines contraintes sur les coefficients. Les ajustements sont réalisés en posant comme conditions :

- $k_e^{\text{tot}} \geq k_{ec} + k_{ed}$
- $k_d^{\text{tot}} \geq k_{de} + k_{dc}$
- $k_c^{\text{tot}} \geq k_{ce} + k_{cd}$

Des fits qui utilisent la valeur du coefficient k_{ed} trouvée grâce à la méthode 1 ont également été tentés.

Les incertitudes sur la détermination des valeurs de k sont calculées avec la méthode « bootstrap » [139]. Celle-ci consiste à optimiser une centaine de fois les courbes, en changeant légèrement à chaque fois de façon aléatoire les points expérimentaux. Cela permet de créer une statistique de résultats de l'ajustement, et ainsi de tester la fiabilité de la procédure.

Les résultats de la procédure d'ajustement sont comparés aux résultats expérimentaux sur la Figure 3.17 (lignes continues). La comparaison montre un bon accord entre les courbes calculées et les points expérimentaux. La procédure d'ajustement qui permet de déterminer les coefficients de transferts collisionnels est donc validée. Les valeurs des coefficients k (voir le diagramme de niveaux d'énergie Figure 1.4 pour l'attribution des coefficients) déduites par la procédure d'ajustement expérience-calcul explicitée ci-dessus sont :

- $k_{ec} = (0,85 \pm 0,15) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $k_{ed} = (3,18 \pm 0,34) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $k_{dc} = (0,24 \pm 0,09) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $k_c^{\text{tot}} = (2,35 \pm 1,20) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $k_d^{\text{tot}} = (7,31 \pm 1,28) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $k_e^{\text{tot}} = (5,77 \pm 1,14) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Comme attendu, les coefficients inter-multiplets k_{ec} et k_{dc} à l'origine des signaux de fluorescence indirects via le doublet d'émission 394/396 nm sont moins forts que le coefficient intra-multiplet k_{ed} (respectivement $k_{ed} / k_{ec} = 3,7$ et $k_{ed} / k_{dc} = 13$). Les coefficients inter-multiplets k_{ec} et k_{dc} sont aussi plus faibles que les coefficients totaux k_c^{tot} , k_d^{tot} et k_e^{tot} . On trouve de plus que $k_d^{\text{tot}} + k_e^{\text{tot}} = 13,07 \cdot 10^{-10}$; cette valeur est très proche de la valeur trouvée grâce à la méthode 1 dans la partie 3.2.2 ($13,2 \cdot 10^{-10}$). De même, les valeurs de k_d^{tot} et k_e^{tot} sont proches de celles trouvées avec la méthode 1 : pour k_e^{tot} , on trouve $5,77 \cdot 10^{-10}$ qui est proche de $5 \cdot 10^{-10}$ (partie 3.2.2), pour k_d^{tot} on trouve $7,31 \cdot 10^{-10}$ proche de $8 \cdot 10^{-10}$ (partie 3.2.2). Cependant, la valeur de k_{ed} est supérieure ($3,18 \cdot 10^{-10}$) à celle déterminée précédemment ($1,18 \cdot 10^{-10}$). On a plutôt confiance dans la valeur trouvée grâce la méthode 2.

En effet, si on impose dans la procédure d'ajustement que $k_{ed} = 1,18 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, le calcul ne reproduit pas les mesures expérimentales. Comme précisé dans la partie 3.2.2, l'origine de l'erreur vient probablement de la condition $(k_d^{\text{tot}} - k_e^{\text{tot}})^2 \ll 4k_{ed}k_{de}$ qui n'est pas bien remplie.

Le coefficient de quenching de l'état e vers les états fondamentaux a ($^2P^{\circ}_{1/2}$) et b ($^2P^{\circ}_{3/2}$) est égal à (équation (1.12)) :

- $k_{ea} + k_{eb} = k_e^{\text{tot}} - k_{ed} - k_{ec} = 1,75 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

C'est une valeur assez importante, mais qui reste inférieure à k_{ed} . Pour les états d et c, les coefficients de quenching vers les états fondamentaux sont :

- $k_d^{\text{tot}} - k_{de} - k_{dc} = 2,31 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

- $k_c^{\text{tot}} - k_{ce} - k_{cd} = 2,35 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

où k_{de} , k_{ce} et k_{cd} ont été calculés avec l'équation (1.16). Pour l'état c, cela correspond pratiquement à k_c^{tot} (pratiquement 100 %), ce qui montre que l'excitation collisionnelle des états e et d à partir de l'état c est bien négligeable.

Les incertitudes calculées sont parfois assez importantes, en particulier pour k_c^{tot} (51 %) et pour k_{dc} (38 %). Cela reflète le fait que ces coefficients agissent peu sur l'ajustement. Cela est représenté dans Figure 3.18 qui donne l'erreur d'ajustement en fonction de l'écart Δk par rapport à leur meilleure valeur. Ainsi, augmenter de 40 % la valeur de k_{ed} multiplie l'erreur d'un facteur 40 alors qu'augmenter la valeur de k_{dc} de 40 % n'augmente l'erreur que de 13 %.

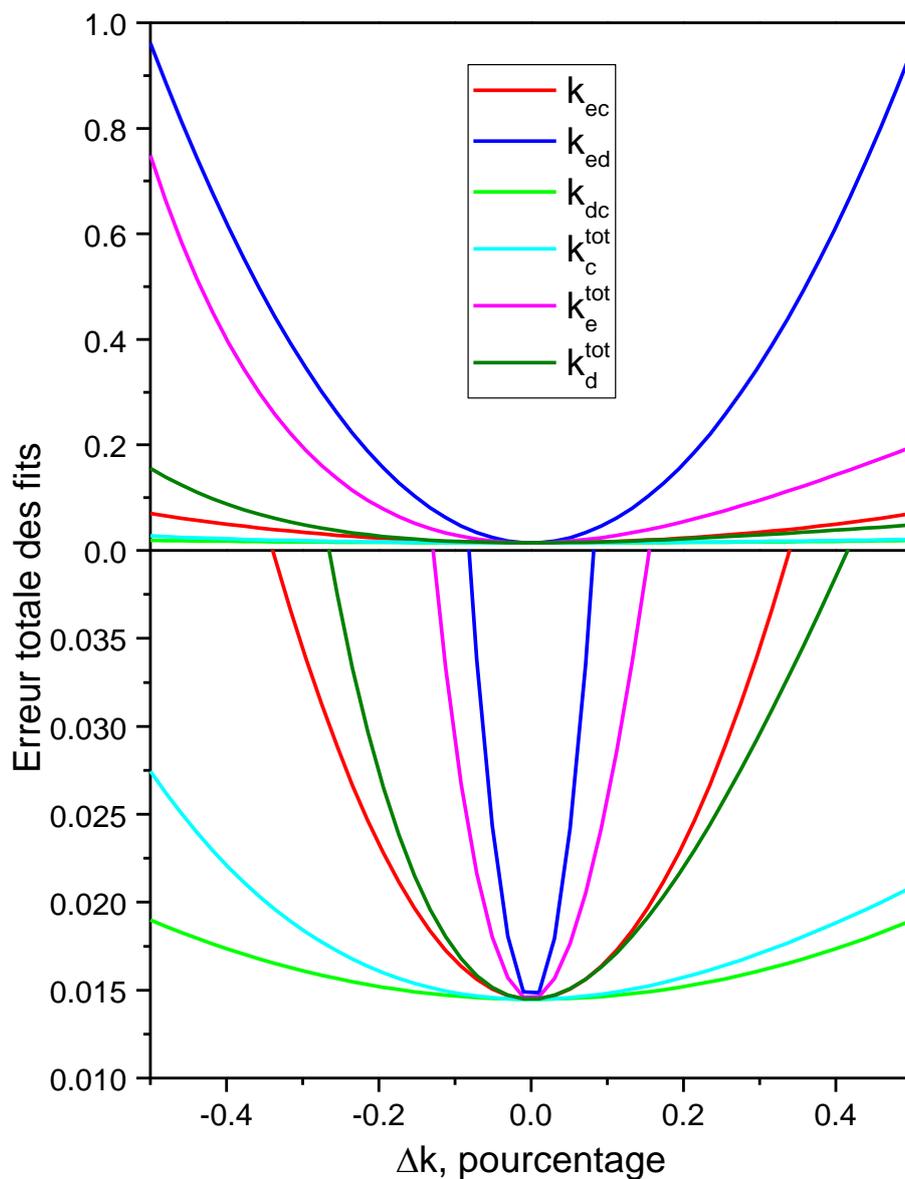


Figure 3.18 Influence de la valeur des coefficients sur l'erreur du fit. En bas, l'échelle des ordonnées est dilatée

En conclusion, le laser impulsionnel nanoseconde utilisé dans nos expériences n'est pas le mieux adapté pour déterminer les coefficients de transferts collisionnels, comme nous nous en doutions. Dans la méthode 1, la mesure des constantes de temps ω_+ et ω_- aurait été plus précise avec une durée d'impulsion laser plus brève (picoseconde). Par ailleurs, la détermination des coefficients grâce aux rapports d'amplitudes gagnerait à ce que le laser soit continu, où au moins à ce que son impulsion soit suffisamment long afin d'être certain que le régime continu est bien installé. Au final, notre laser a quand même permis de faire les deux mesures malgré tout.

3.3 Dépendance du signal de fluorescence

Dans cette section nous étudions l'influence de l'énergie laser, de la nature du gaz tampon et de la pression totale sur la quantité de signal générée dans les deux systèmes d'évaporation, thermique (cube) et par vaporisation laser (BALI). En particulier, une étude du signal de l'aluminium en fonction de l'énergie laser (processus de saturation) est réalisée dans trois gaz tampons (N_2 , He, Ar) entre 13 mbar et 133 mbar pour l'expérience cube, et de 133 mbar à 1 bar pour l'expérience BALI. Des spectres d'excitation ont été réalisés avec la méthode décrite dans la partie 2.4.1.1. Rappelons ici la condition d'enregistrement des spectres d'excitation :

- Fluorescence intégrée sur une largeur spectrale de 4 nm par le spectromètre
- Fluorescence intégrée temporellement sur une porte de 35 ns de durée par l'intégrateur-moyenneur BOXCAR.
- Balayage de la longueur d'onde UV du laser à la vitesse de 0,5 pm.s⁻¹
- Moyenne de 10 tirs laser pour chaque point du spectre
- Atténuation de l'énergie laser à 308-309 nm pour l'étude de saturation grâce à des filtres préalablement calibrés (colorés RG6, Schott)

3.3.1 Correction des mesures cube et BALI

Comme selon les conditions expérimentales, les spectres sont enregistrés avec différents gains du détecteur, ils sont d'abord rapportés sur une même échelle d'amplitude afin de pouvoir être comparés (tension de photomultiplicateur de 1100 V et sensibilité du BOXCAR de 100 mV). Le BOXCAR, le bruit de fond du photomultiplicateur et la diffusion du laser sur le creuset peuvent générer un fond continu électrique (offset), qui est mesuré puis soustrait. La longueur d'onde est enregistrée pendant le balayage à l'aide du mesureur de longueur d'onde. Le balayage est lancé en même temps que l'enregistrement de la longueur d'onde. Ils ont donc la même base temporelle, ce qui permet de convertir directement et rapidement l'abscisse du point du spectre en longueur d'onde absolue. Les variations de l'énergie laser au cours du balayage sont enregistrées. L'énergie laser brut (non atténuée) est mesurée devant le hublot d'entrée de l'enceinte (cube ou BALI) avant chaque série d'enregistrement de spectres ; elle sert d'énergie de référence.

La Figure 3.19 présente un exemple de deux spectres d'excitation enregistrés sur les deux domaines spectraux qui correspondent à la raie 3 et aux raies 1 et 2 (qui sont voisines) :

- 308,28 - 308,325 nm (raie 3)
- 309,34 - 309,385 nm (raies 1 et 2).

Les positions spectrales des raies mesurées par le mesureur de longueur d'onde sont égales aux positions spectrales théoriques. La variation de l'intensité laser est tracée au-dessus de chaque spectre en rouge afin de contrôler ses fluctuations. L'intensité laser varie de 20 % sur les deux ba-

layages, ainsi que nous l'avons déjà montré Figure 2.19. Les spectres ne sont pas corrigés de l'intensité laser.

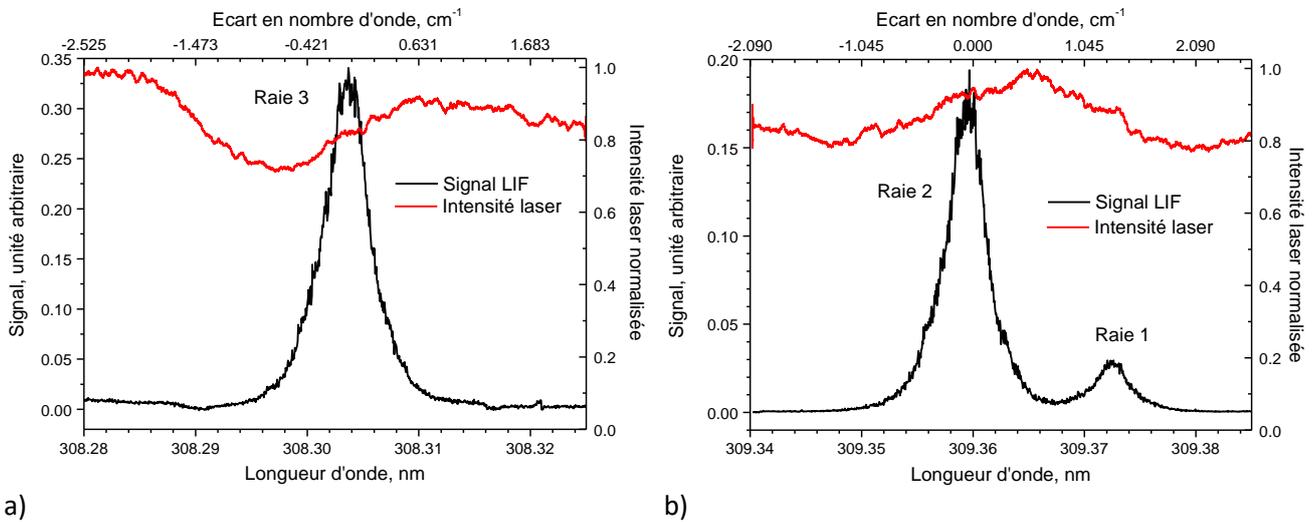
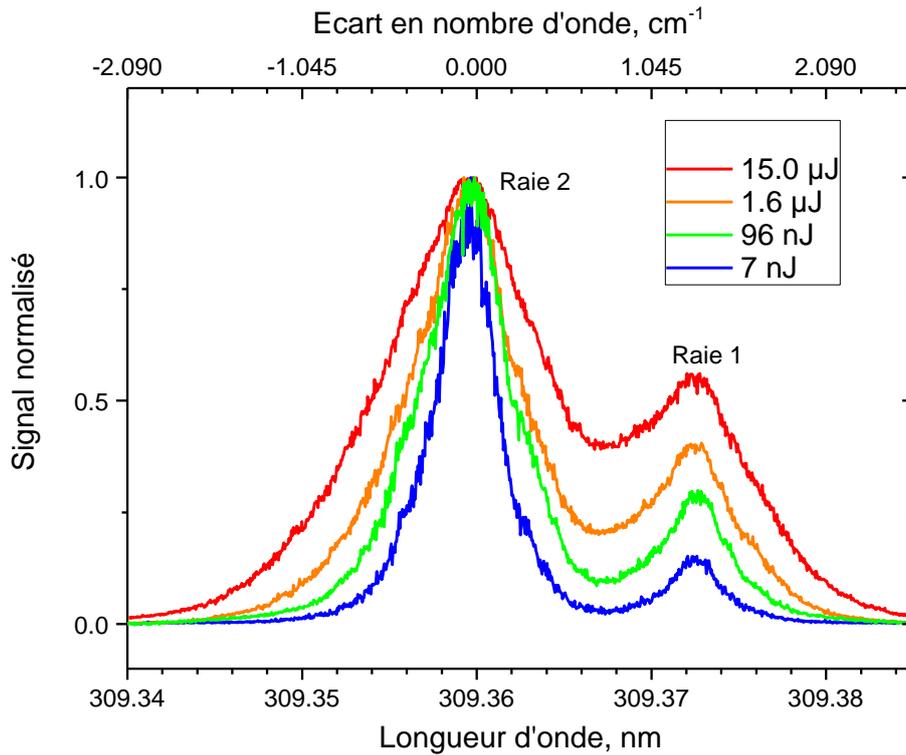


Figure 3.19 Exemple de profils spectraux enregistrés dans N_2 à 53 mbar et $T=1200$ K avec une intensité laser de $70-100 \text{ W.cm}^{-2}$: a) Raie 3 ; b) Raies 1 et 2. La fluorescence est détectée à résonance. L'intensité laser (en rouge) est également enregistrée

La Figure 3.20 montre la superposition de 4 spectres des raies 1 et 2 normalisés (au maximum de la raie 2) enregistrés dans les mêmes conditions d'évaporation pour 4 énergies laser différentes. Cette figure illustre des cas où les raies interfèrent, ce qui empêche de déterminer l'amplitude de chaque raie isolée, en particulier pour la raie 1 qui est la plus faible des deux. Ainsi, dans certaines conditions expérimentales, une analyse supplémentaire est nécessaire pour remonter aux amplitudes individuelles.

Figure 3.20 Spectre d'excitation réalisé dans N_2 à 53 mbar et $T=1200$ K

Afin de déterminer l'amplitude réelle de la raie 1, c'est-à-dire sans la contribution latérale de la raie 2, nous utilisons une procédure de fit qui permet de décorréler les deux signaux. Dans un premier temps, il faut choisir la fonction qui décrit le plus fidèlement possible les profils des raies. Dans le cas de la Figure 3.20, où les profils des raies sont déformés par la saturation, comme détaillé dans la partie 3.3.2, aucune des fonctions analytiques usuelles (Voigt, Gaussienne, Lorentzienne) ne convient parfaitement. D'autres fonctions ont donc été testées et la fonction polynomiale inverse donne le meilleur résultat. Cette fonction prend en compte 6 paramètres : le centre de la raie λ_0 (nm), l'amplitude H (sans unité), la largeur de la raie γ (nm) et trois paramètres c_1 , c_2 et c_3 (sans unité) qui contrôlent la forme spectrale de la raie (équation (3.11)) :

$$f(\lambda, \lambda_0, H, c_1, c_2, c_3, \gamma) = \frac{H}{1 + c_1 \left(2 \frac{\lambda - \lambda_0}{\gamma}\right)^2 + c_2 \left(2 \frac{\lambda - \lambda_0}{\gamma}\right)^4 + c_3 \left(2 \frac{\lambda - \lambda_0}{\gamma}\right)^6} \quad (3.11)$$

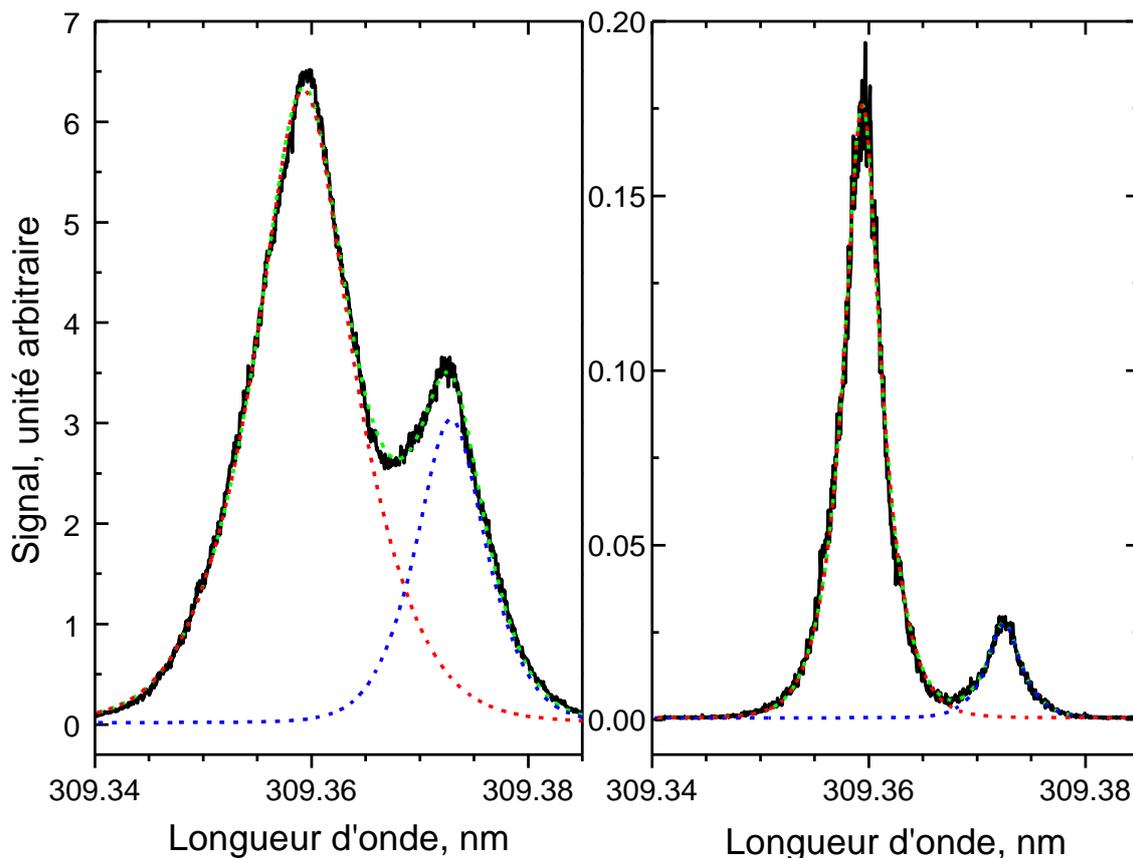


Figure 3.21 Procédure de décorrélation (traits pointillés bleus pour la raie 1 et rouges pour la raie 2) appliquée à deux spectres expérimentaux enregistrés avec une intensité laser de $15 \mu\text{J}$ (gauche), et de 7 nJ (droite).

Le spectre est représenté par une somme de deux fonctions, une pour chaque raie. Le résultat de la procédure de décorrélation est visible (traits pointillés) sur la Figure 3.21 pour deux énergies laser ($15 \mu\text{J}$ et 7 nJ). La somme des deux courbes (pointillé en vert) reproduit bien le spectre expérimental ; ce traitement permet de connaître leurs amplitudes respectives exactes, 15 % moins élevé que l'amplitude mesurée sur la raie 1 à $E_{\text{las}}=15 \mu\text{J}$. Cette procédure sera également utilisée pour pouvoir accéder aux largeurs (FWHM) des raies individuelles.

3.3.2 Effet de l'énergie laser dans l'expérience cube

3.3.2.1 Dans N_2 à 53 mbar

Les Figure 3.22 et Figure 3.23 présentent les spectres d'excitation des raies 1, 2 et 3 enregistrées dans N_2 à 53 mbar pour 10 énergies laser (E_{las}) comprises entre $15 \mu\text{J}$ et $0,2 \text{ nJ}$ (Figure 3.22, raies 1 et 2), et 11 énergies laser comprises entre $17 \mu\text{J}$ et $0,2 \text{ nJ}$ (Figure 3.23, raie 3).

Les amplitudes des spectres des Figure 3.22 et Figure 3.23 ont été obtenues pour deux séquences d'évaporation thermique différentes. Même si les conditions d'évaporation sont bien reproduites (pression, puissance du générateur électrique), il peut y avoir une légère variation sur la quantité d'atomes évaporés au volume de mesure d'un essai à l'autre qui conduit à des variations de la

quantité de signal mesurée, de sorte qu'il faut rester prudent sur la comparaison des amplitudes de signal, par exemple entre les Figure 3.32 et Figure 3.33.

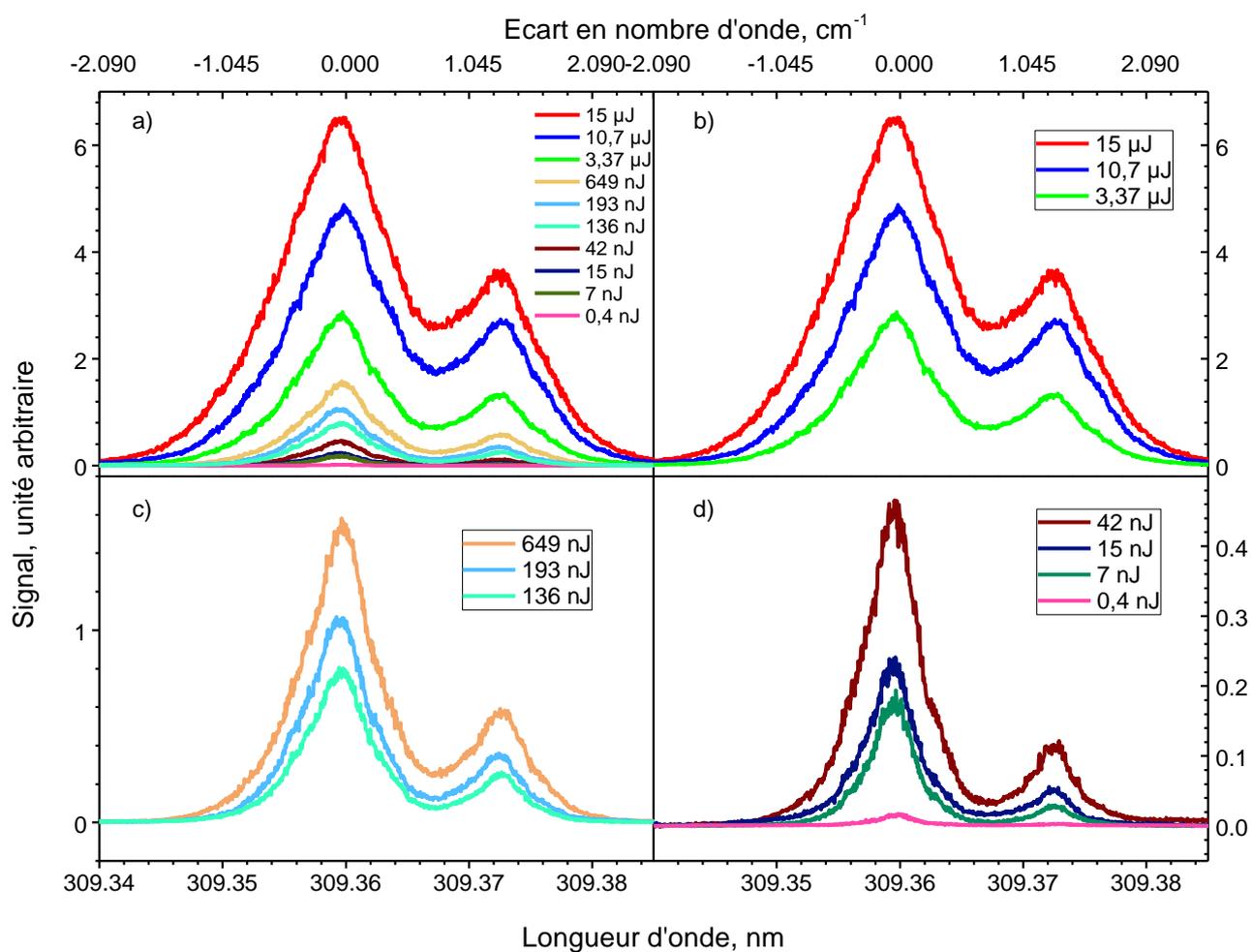


Figure 3.22 Spectre de fluorescence d'excitation des raies 1 et 2 à 53 mbar dans N_2 et $T=1200$ K pour 10 énergies laser E_{las} : a) Spectres réalisés pour E_{las} variant de $15 \mu J$ à $0,4$ nJ ; b) pour E_{las} supérieures à $1 \mu J$; c) pour E_{las} variant de 100 nJ à $1 \mu J$; d) pour E_{las} inférieure à 100 nJ.

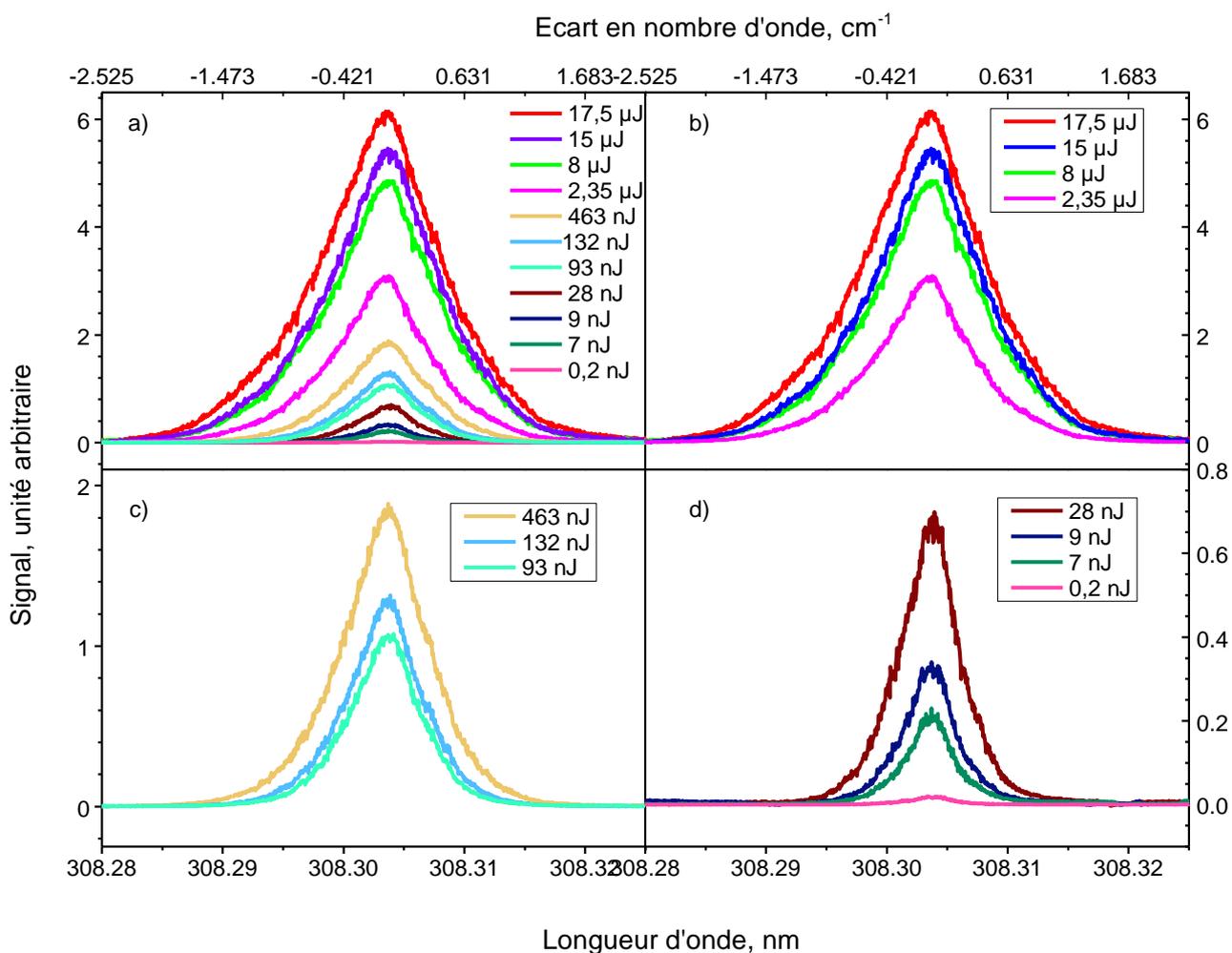


Figure 3.23 Spectre de fluorescence d'excitation de la raie 3 à 53 mbar dans N_2 et $T=1200$ K pour 11 énergies laser E_{las} : a) Spectres réalisés pour E_{las} variant de 17,5 μJ à 0,2 nJ ; b) pour E_{las} supérieures à 1 μJ ; c) pour E_{las} variant de 90 nJ à 1 μJ ; d) pour E_{las} inférieure à 90 nJ.

La comparaison des spectres obtenus pour une énergie laser variant de trois ordres de grandeur (facteur de 2000 de 7 nJ à 15 μJ) permet d'observer différents phénomènes. Le signal varie seulement d'un facteur 30 entre 7 nJ et 15 μJ , ce qui montre que le phénomène de saturation des transitions à un photon ralentit fortement l'augmentation de signal normalement linéaire avec l'énergie laser. Comme cela est mis en évidence ici, la saturation ralentit l'augmentation du signal qui va tendre vers un plateau, phénomène bien connu [140]. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la saturation est d'autant plus rapide que la force d'absorption de la raie est grande. Ainsi, la raie 2, dont la force d'absorption est plus grande (voir Tableau 1.3) sature plus rapidement que la raie 1. Le rapport des amplitudes des raies 1 et 2, change donc de manière significative sur ces profils (Figure 3.22 et Figure 3.23). Le rapport d'amplitude raie 2/raie 1 est de 7 pour 7 nJ et passe à 1,5 à 15 μJ .

Il faut noter aussi que la raie 2 contribue à l'amplitude de la raie 1, suite à l'interférence inter-raies, comme nous l'avons vu dans la Figure 3.21, et que cet effet diminue l'amplitude de la raie 1

de 15 % par rapport à la raie isolée. En conséquence, le rapport de l'amplitude de la raie 2 sur celle de la raie 1 à 15 μJ est égal à 2, donc toujours très inférieur au rapport de 7 à 7 nJ.

Pour quantifier le phénomène de saturation, nous utilisons le paramètre S défini dans l'équation (1.30). Nous cherchons à déterminer pour quelle énergie laser le paramètre S est égal à 1 pour chacune des trois raies. Pour cela, le maximum d'amplitude de chaque raie dans chaque spectre est mesuré et tracé en fonction de E_{laser} en échelle log-log. On obtient ainsi une courbe de saturation expérimentale propre aux conditions laser et thermodynamiques de nos expériences. Les courbes de saturation sont tracées sur la Figure 3.24, pour les trois raies de l'aluminium dans N_2 à 53 mbar.

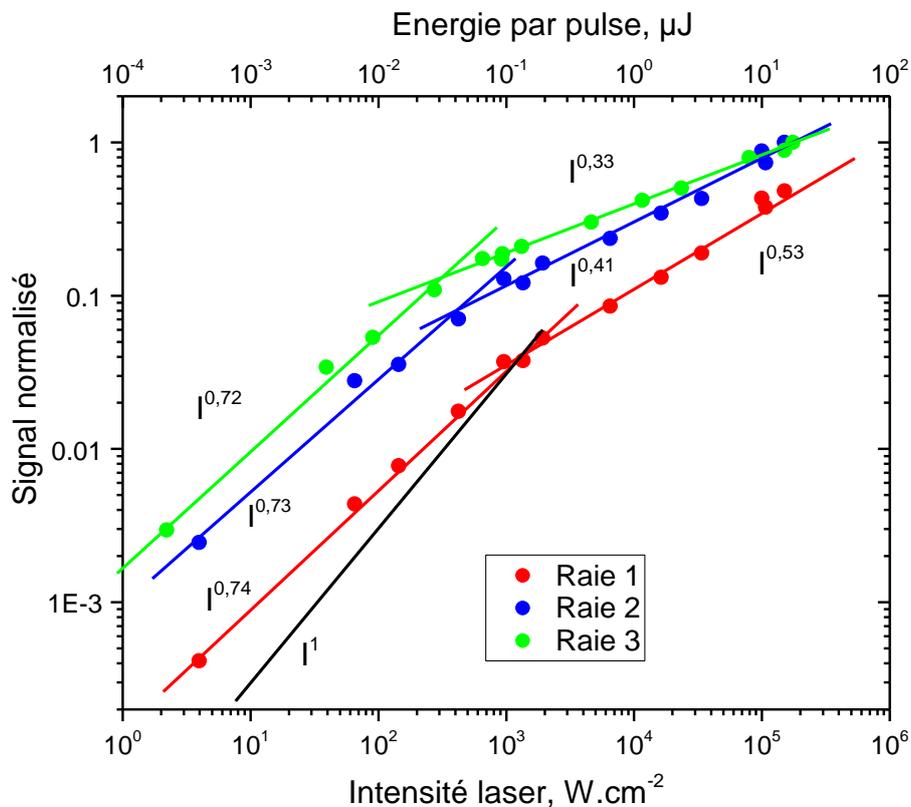


Figure 3.24 Courbes de saturation en échelle log-log pour les 3 raies d'excitation dans 53 mbar de N_2 et $T=1200$ K. Une droite de pente 1 est tracée (trait noir) pour comparaison

Dans cette figure, les amplitudes maximales des raies 2 et 3, sont normalisées à 1 à $E_{\text{laser}} \approx 15 \mu\text{J}$, et les amplitudes de la raie 1 sont déterminées par rapport aux rapports d'amplitudes avec la raie 2. L'erreur en ordonnée sur chacun des points est d'environ $\pm 8\%$, ce qui correspond aux variations statistiques de chaque point mesuré sur une moyenne de 10 tirs laser, sachant que l'énergie laser fluctue tir à tir. Ces barres d'erreur sont masquées par la taille du point sur la Figure 3.24. Deux sources d'incertitudes expérimentales n'ont pas été prises en compte. D'une part, le faisceau laser n'est pas spatialement uniforme, et la mesure de l'aire du faisceau est faite de façon estimative. La conversion d'énergie laser en intensité est donc approximative. D'autre part, rappelons que les énergies laser sont atténuées en plaçant plusieurs filtres colorés sur le faisceau laser. Pour les énergies inférieures à 14 nJ, l'énergie du faisceau laser n'est pas mesurable avec notre photodé-

tecteur. La valeur d'atténuation est donc déduite par multiplication des valeurs d'atténuation des filtres individuels. Il est possible que cela introduise une erreur sur les deux derniers points.

Deux régressions linéaires permettent de suivre la variation du signal avec l'intensité laser, à basse intensité ($I < 500 \text{ W.cm}^{-2}$) et haute intensité ($I > 500 \text{ W.cm}^{-2}$). À basse intensité laser ($I < 500 \text{ W.cm}^{-2}$), la pente est de 0,72 ($S_{\text{LIF}} \propto I^{0,72}$) pour la raie 3, elle est de 0,73 ($S_{\text{LIF}} \propto I^{0,73}$) pour la raie 2 et de 0,74 ($S_{\text{LIF}} \propto I^{0,74}$) pour la raie 1. Si on était dans le régime linéaire de saturation défini dans le chapitre 1.2.1, on aurait une pente de 1 ($S_{\text{LIF}} \propto I$), comme cela est représenté (trait plein noir) sur la Figure 3.24. Les points expérimentaux s'écartent clairement de la linéarité, le signal est donc déjà en partie saturé sur cet intervalle à faibles intensités. À haute intensité laser ($I > 500 \text{ W.cm}^{-2}$), la pente est de 0,33 pour la raie 3, de 0,41 pour la raie 2 et de 0,53 pour la raie 1. Une saturation complète (théorique) donnerait un signal constant avec l'intensité laser [140]. Ici, même la plus grande intensité (100 kW.cm^{-2}) ne permet pas d'atteindre le plateau.

Entre 5 W.cm^{-2} et 100 kW.cm^{-2} , le signal LIF est donc partiellement saturé quelle que soit la raie excitée, avec une saturation moindre pour $I < 500 \text{ W.cm}^{-2}$ ($S_{\text{LIF}} \propto I^{0,7}$), et plus importante pour $I > 500 \text{ W.cm}^{-2}$ ($S_{\text{LIF}} \propto I^{0,4}$).

Les causes des divergences entre saturation expérimentale et théorique sont bien connues ([140]). La principale cause d'erreur provient de l'inhomogénéité spatiale du faisceau laser. La saturation est plus forte dans certaines parties du volume de mesure. En effet, pour une distribution spatiale de l'énergie laser de forme Gaussienne, le centre du faisceau laser est fortement saturé, alors que dans les ailes du faisceau qui sont moins intenses, il y a moins voire pas du tout de saturation. Ces gradients spatiaux provoquent une inhomogénéité de la saturation au volume de mesure qui se traduit par une saturation effective plus faible que la théorie. Dans notre cas, la qualité spatiale du faisceau laser est encore dégradée par la présence de points chauds. En conséquence, dès que E_{laser} dépasse $1 \mu\text{J}$, la saturation réelle et complète sera atteinte pour des intensités laser bien plus élevées que celles prédites théoriquement.

De plus, les courbes de saturation théoriques sont déterminées avec un laser dont le profil temporel est décrit par une fonction porte [140] et sans intégration temporelle du signal. Avec une impulsion laser temporelle décrite par une Gaussienne, la saturation n'est atteinte qu'au moment où l'intensité est maximale mais pas au début de l'impulsion. Comme nous intégrons temporellement le signal, le signal continue toujours d'augmenter lorsqu'on augmente l'intensité laser [141] ; le plateau de signal n'est donc jamais atteint.

Enfin, le recouvrement spectral entre la raie laser et la raie atomique entraîne également une déviation par rapport à la courbe théorique. On a aussi vu que la largeur des raies atomiques dépend de l'intensité laser qui produit un élargissement par la puissance, appelé « power broadening » (voir partie 1.2.2). À cause de ce phénomène, l'intégrale de recouvrement dans l'expression du taux d'absorption W (équation (1.21)) change avec l'intensité laser. Le taux d'absorption W n'est donc pas linéaire avec l'intensité laser, ce qui entraîne aussi une déviation par rapport à la courbe théorique.

L'intensité laser pour laquelle le paramètre de saturation est égal à 1 donne théoriquement l'intensité seuil (I_{seuil} , W.cm^{-2}). Elle peut être déterminée expérimentalement mais de façon approximative sur nos courbes de saturation (Figure 3.24). Elle est localisée au point de croisement des droites asymptotiques.

Ainsi, dans N_2 à 53 mbar (Figure 3.24), les seuils se situent à 325 W.cm^{-2} pour la raie 3, à 400 W.cm^{-2} pour la raie 2, et à 1410 W.cm^{-2} pour la raie 1. Ces valeurs expérimentales peuvent être comparées avec les valeurs calculées avec l'équation (1.37). Afin de faire ce calcul, nous utilisons des valeurs qui seront déterminées plus tard dans le manuscrit.

Pour le calcul des taux d'absorption W associés aux trois raies, nous supposons que le profil laser est décrit par un profil de Voigt de largeur $0,157 \text{ cm}^{-1}$ (1,5 pm). Le profil des trois raies est décrit par un profil Gaussien ayant une largeur Doppler de $0,155 \text{ cm}^{-1}$ (1,48 pm) à 1200 K. L'élargissement collisionnel est négligeable. Avec ces conditions, les intégrales de recouvrement des raies 1, 2 et 3 valent $9,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$. L'équation (1.22) donne les coefficients d'Einstein d'absorption : $B_1=2,21 \cdot 10^{25}$, $B_2=2,02 \cdot 10^{26}$ et $B_3=2,21 \cdot 10^{26} \text{ J.cm}^3.\text{s}^{-1}$. Théoriquement, c'est donc la raie 3 qui absorbe le plus. En prenant $Q_e^{\text{tot}} = k_e^{\text{tot}} \times N_{\text{pert}} = 1,8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $Q_d^{\text{tot}} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ grâce aux valeurs déterminées dans la partie 3.2, les seuils des trois raies sont donc estimés à 4560 W.cm^{-2} (raie 1), 418 W.cm^{-2} (raie 2) et 458 W.cm^{-2} (raie 3). L'écart avec les valeurs expérimentales est de 30 % pour la raie 3, de 10 % pour la raie 2, et d'un facteur 3,2 pour la raie 1. On verra que ce dernier seuil est probablement surestimé par le calcul est trop simple.

3.3.2.2 Dans He et Ar à 53 mbar

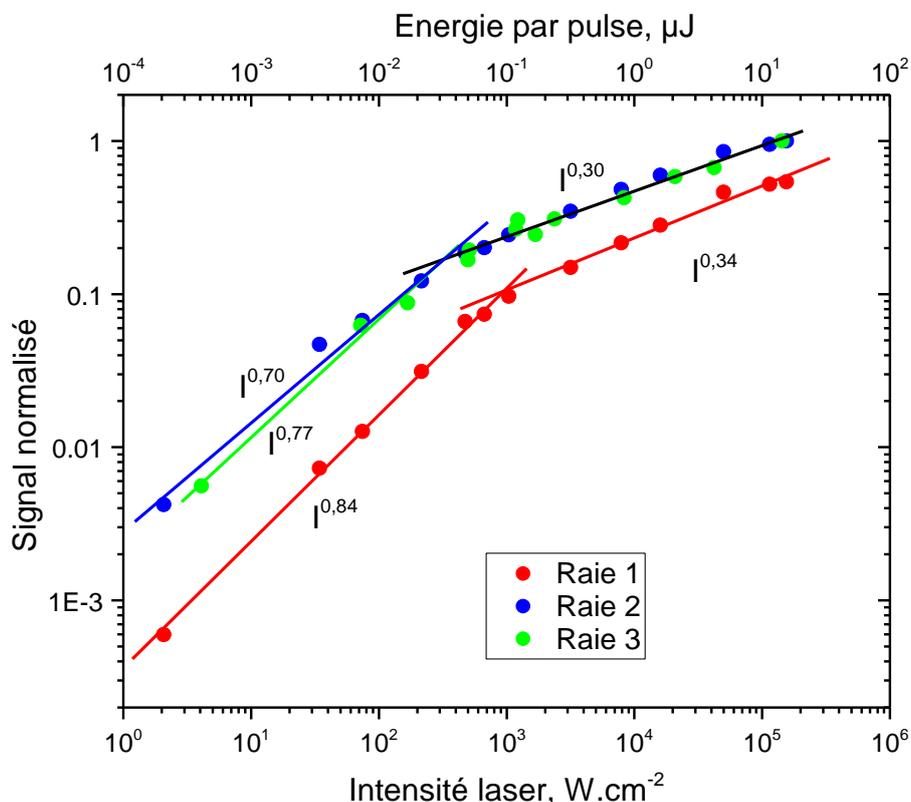


Figure 3.25 Courbe de saturation en échelle log-log des raies 1,2 et 3 dans He à 53 mbar et $T=1200 \text{ K}$

La variation des amplitudes des raies avec l'énergie laser a également été mesurée pour les gaz tampons hélium et argon.

La nature du gaz tampon affecte le seuil de saturation de deux façons :

- Il joue sur les transferts collisionnels. Comparé à N_2 , l'hélium et l'argon induisent des transferts collisionnels beaucoup moins forts (Figure 3.14), ce qui devrait diminuer le seuil de saturation
- Il joue sur l'élargissement collisionnel et donc sur l'intégrale de recouvrement dans le calcul du taux d'absorption W (équation (1.21)). Par rapport à N_2 , selon la largeur de leurs sections efficaces de collisions, ils peuvent augmenter ou diminuer le seuil de saturation. Nous verrons dans la partie 3.4.3 que l'argon entraîne un élargissement collisionnel plus important que N_2 , ce qui se traduit par une intégrale de recouvrement plus petite et donc un seuil de saturation plus important.

Il n'est donc pas possible a priori de savoir si les seuils de saturation seront plus petits ou plus grands que dans N_2 .

La Figure 3.25 présente les courbes de saturation des trois raies enregistrées dans He à 53 mbar et dans Ar sur la Figure 3.26.

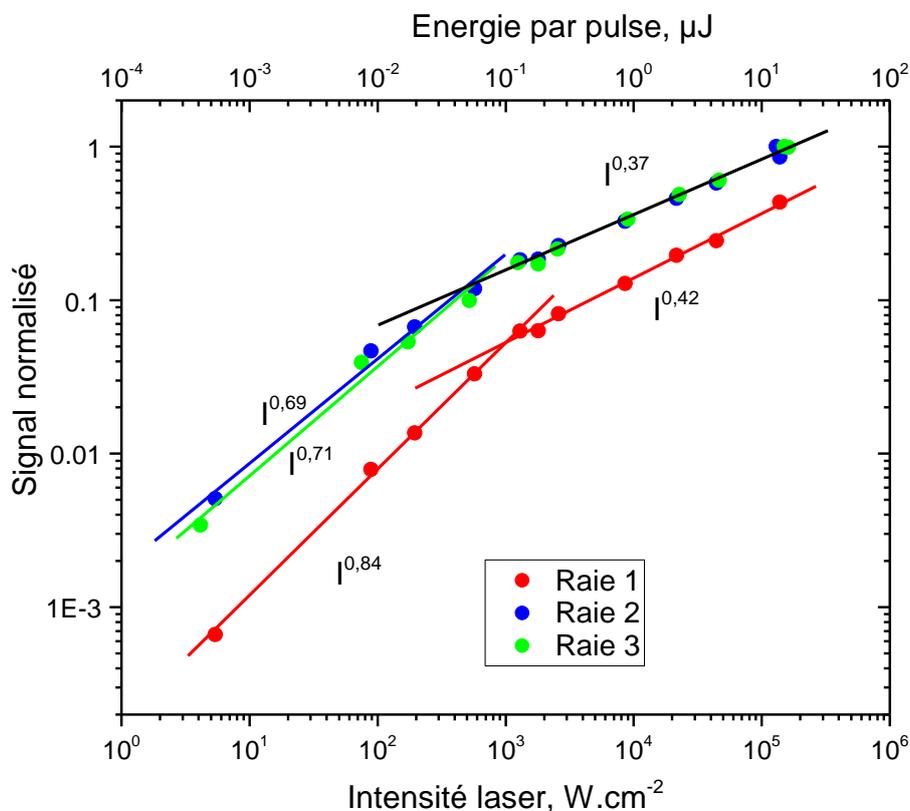


Figure 3.26 Courbes de saturation en échelle log-log des raies 1, 2 et 3 à 53 mbar de Ar et $T=1200$ K

Pour ces deux gaz, comme pour N₂, on est toujours en régime partiellement saturé ; les régimes linéaires et complètement saturés ne sont pas atteints. On trouve des dépendances en $I^{0,74}$ et $I^{0,84}$ pour $I < I_{\text{seuil}}$, et pour $I > I_{\text{seuil}}$ des dépendances en $I^{0,30}$ et $I^{0,37}$ pour He et $I^{0,34}$ et $I^{0,42}$ pour Ar.

Les seuils (point de croisement des asymptotes) pour He, se situent à 240 W.cm⁻² pour les raies 2 et 3, et à 1000 W.cm⁻² pour la raie 1. Pour Ar, $I_{\text{seuil}} = 580$ W.cm⁻² pour les raies 2 et 3, et 1000 W.cm⁻² pour la raie 1.

Pour les raies 2 et 3, on a donc $I_{\text{seuil}}(\text{He}) < I_{\text{seuil}}(\text{N}_2) < I_{\text{seuil}}(\text{Ar})$. La saturation dans He est atteinte le plus rapidement, suivi de N₂ puis de Ar. Pour Ar, on voit donc que la diminution de l'intégrale de recouvrement dans le taux d'absorption W contrecarre le fait que le taux de transferts collisionnels de Ar est peu important. Nous retrouverons plus tard dans la partie 3.4.1 sur les élargissements par saturation que Ar et N₂ entraînent moins de saturation que He, car leurs raies sont moins larges.

3.3.2.3 En fonction de la pression des gaz tampons

Des expériences de saturation ont été effectuées dans 13 et 133 mbar de N₂, Ar, et He. Comme l'augmentation de la pression augmente les transferts collisionnels et diminue l'intégrale de recouvrement dans le taux d'absorption W, augmenter la pression devrait augmenter les seuils de saturation.

	Pression (mbar)	N ₂			He			Ar		
		I_{seuil}	a_1	a_2	I_{seuil}	a_1	a_2	I_{seuil}	a_1	a_2
Raie 1	13	1520	0,85	0,37	860	0,83	0,36	1330	0,93	0,4
	53	1410	0,74	0,53	1000	0,84	0,34	1000	0,84	0,42
	133	--	--	--	1400	0,86	0,4	--	--	--
Raie 2	13	620	0,72	0,32	400	0,68	0,32	700	0,8	0,3
	53	400	0,73	0,41	240	0,74	0,3	580	0,71	0,37
	133	--	--	--	570	0,7	0,33	--	--	--
Raie 3	13	360	0,72	0,32	500	0,71	0,36	470	0,73	0,3
	53	330	0,73	0,33	240	0,74	0,3	580	0,71	0,37
	133	--	--	--	740	0,7	0,42	--	--	--

Tableau 3.1 Récapitulatif des valeurs des seuils (W.cm⁻²), et des exposants I^{a_1} ($I < I_{\text{seuil}}$) et I^{a_2} ($I > I_{\text{seuil}}$) pour les trois raies en fonction de la pression et du gaz tampon

Le Tableau 3.1 donne le récapitulatif de toutes les valeurs d'intensités seuils (I_{seuil}) et des exposants des intensités (I^{a_1} pour $I < I_{\text{seuil}}$ et I^{a_2} pour $I > I_{\text{seuil}}$) pour les trois gaz (N₂, Ar et He) et pour les trois pressions (13, 53 et 133 mbar). Les régimes quasi-linéaire ($S_{\text{LIF}} \propto I$) et quasi-saturé ($S_{\text{LIF}} \propto I^0$) ne sont jamais atteints. Les pentes du régime quasi-linéaire sont comprises en général entre 0,7 et 0,8. La pente ne dépasse 0,9 que dans 13 mbar d'argon sur la raie 1. C'est le seul cas où la condition de régime linéaire a été le plus proche d'être atteinte. Les pentes du régime fortement saturé sont situées entre 0,3 et 0,5.

On retrouve que $I_{\text{seuil}}(\text{He}) < I_{\text{seuil}}(\text{N}_2) < I_{\text{seuil}}(\text{Ar})$. Le passage de 13 à 53 mbar n'entraîne pas de variations importantes des seuils. Cela laisse penser qu'à 13 mbar, les voies de désexcitation collision-

nelles sont négligeables devant les voies radiatives, et que l'élargissement collisionnel est négligeable devant les autres sources d'élargissement. En revanche, à 133 mbar, les seuils sont décalés vers les hautes énergies dans le cas de He, et il n'est pas possible de voir de rupture de pente pour N₂ et Ar. (Figure 3.27). Pour ces deux gaz à 133 mbar, la saturation est assez faible, la dépendance en intensité laser proche du régime quasi-linéaire. Le paramètre de saturation $S = 1$ est atteint pour des intensités laser bien plus importantes. Pour ces courbes de saturation, nous manquons de mesures à hautes énergies pour pouvoir déterminer expérimentalement les seuils.

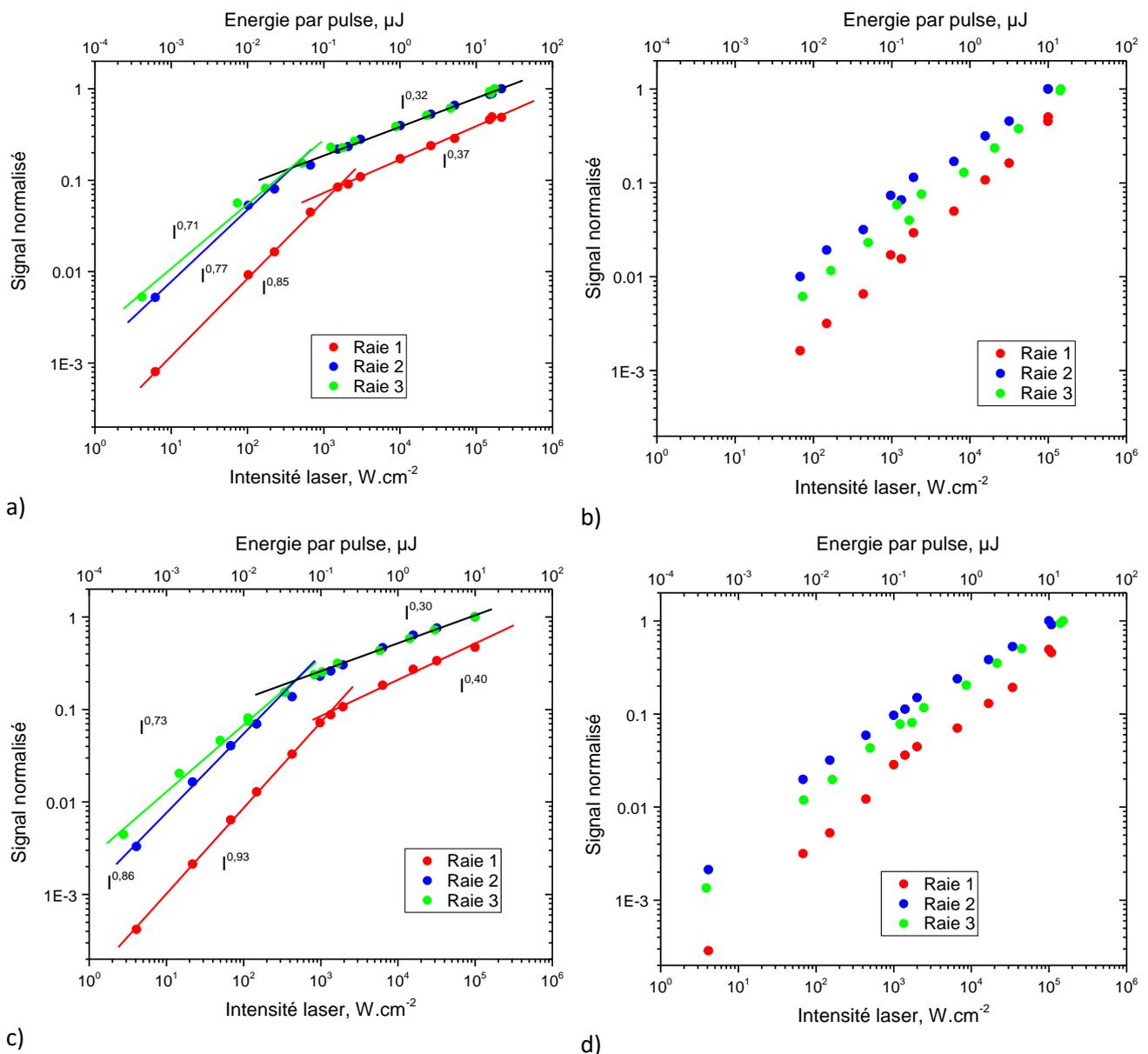


Figure 3.27 Courbes de saturation en échelle log-log des raies 1, 2 et 3 enregistrées pour $T=1200$ K et a) 13 mbar de N₂; b) 133 mbar de N₂; c) 13 mbar de Ar ; d) 133 de Ar

En conclusion, quelle que soit la condition expérimentale explorée dans cette partie, et pour les trois raies de l'aluminium étudiée dans cette thèse, le signal sera toujours partiellement saturé.

Notre traitement permettra de restituer correctement ce phénomène, propre aux atomes et qui en font des candidats parfaitement adaptés à l'application visée. Il est important de constater que sur les molécules qui saturent moins, le signal se dégrade très vite quand la pression dépasse 10 bar [2]. Comme nous le verrons par la suite, sur les atomes, le signal de fluorescence est moins pénalisé quand la pression augmente au-delà de 1 bar, car il est partiellement compensé par l'atténuation de la saturation.

3.3.3 Influence de l'énergie laser dans BALI

3.3.3.1 À pression et température constante

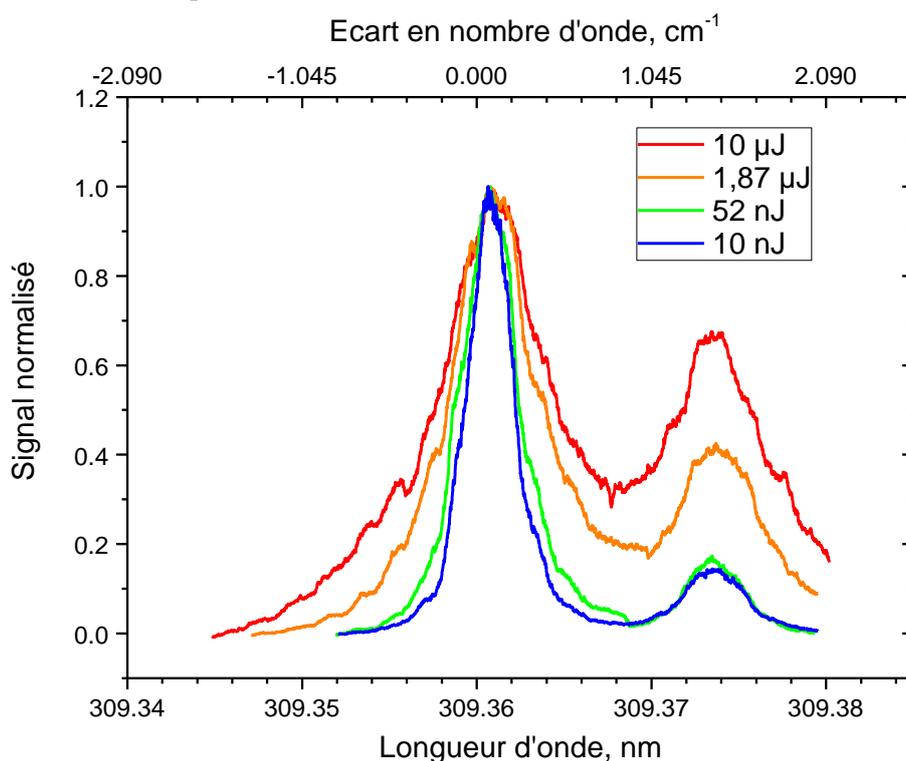


Figure 3.28 Spectres d'excitation normalisés des raies 1 et 2 à 533 mbar de Ar et $T=2500$ K, pour 4 énergies laser

La Figure 3.28 compare des spectres d'excitation obtenus dans l'enceinte BALI par vaporisation laser CO_2 d'une pastille d' Al_2O_3 à 533 mbar d'argon et 2500 K. Chaque point du spectre est moyenné sur 3 tirs laser seulement (à cause de la basse cadence de répétition du laser). Ces spectres sont donc plus bruités que les spectres précédents (Figure 3.22 et Figure 3.23). De plus, au cours du balayage, des variations d'énergie induites lors de l'ajustement du cristal doubleur du laser (procédure manuelle) ont produit des fluctuations de signal visibles. Dans cette partie, nous avons comparé les spectres des raies 1 et 2 enregistrés entre 10 nJ et 10 μJ (facteur 1000 sur l'énergie). Chaque raie est décrite par un profil Gaussien ayant une largeur Doppler de $0,22 \text{ cm}^{-1}$ à 2500K, et un élargissement collisionnel (qui sera déterminé plus tard dans la partie 3.4.3) de $0,092 \text{ cm}^{-1}$ (0,88 pm).

Il est possible de mesurer leur degré de saturation à partir du rapport des amplitudes des raies 2 sur 1. Sur la Figure 3.29, les rapports à 533 mbar et 2500 K sont comparés aux rapports obtenus à 13 mbar d'argon et 1200 K. Lorsque $I < 20 \text{ W.cm}^{-2}$, le rapport mesuré à 13 mbar est constant à 7,75 (théoriquement de 8). Il diminue rapidement entre 20 et 2000 W.cm^{-2} et beaucoup plus lentement ensuite. La première rupture de pente correspond au passage de l'intensité seuil de la raie 2, et la deuxième à celui de l'intensité seuil de la raie 1. Comparées aux valeurs issues des courbes de saturation précédentes (Tableau 3.1), on voit que le seuil de la raie 2 est ici plus petit (entre 20 et 80 W.cm^{-2}), tandis que le seuil de la raie 1 est équivalent (entre 1000 et 2000 W.cm^{-2}). Cette méthode valide le seuil de la raie 1, ce qui indique que le seuil calculé dans la partie 3.3.2.1 de 4560 W.cm^{-2} est surestimé.

La méthode donne une bonne indication/confirmation des seuils de saturation car elle permet de délimiter assez rapidement les trois domaines associés à la linéarité ou à la saturation des raies, lorsque sur les spectres le rapport d'amplitude est :

- Environ égal à 8, alors on peut considérer que les raies sont dans le régime quasi-linéaire
- Compris entre 8 et 2,5, que seule la raie 2 est saturée
- Inférieur à 2,5, que les raies 1 et 2 sont toutes les deux saturées

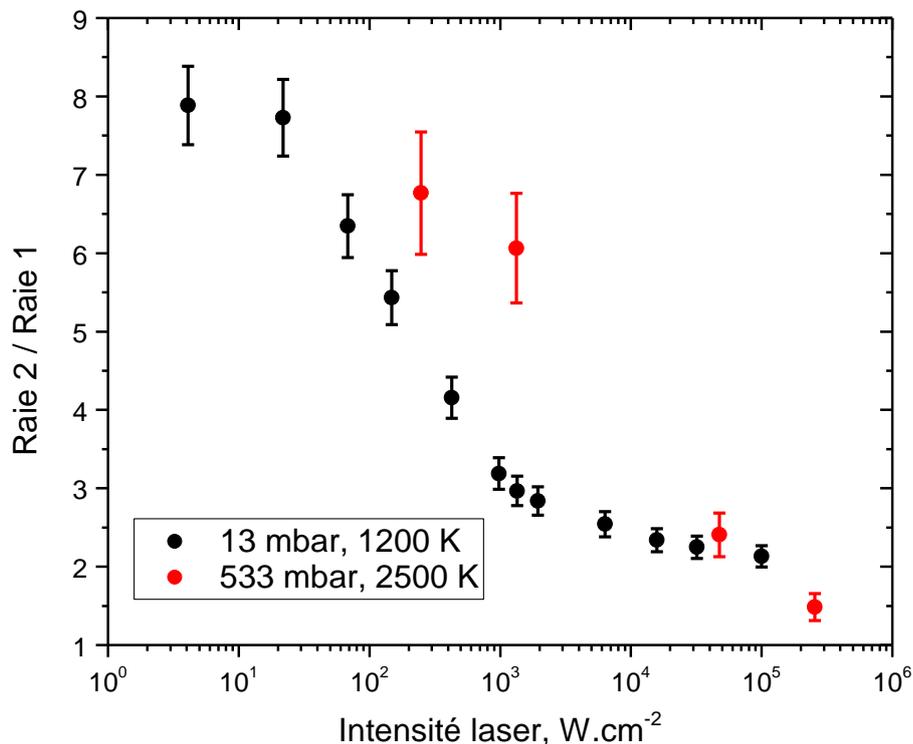


Figure 3.29 Rapports des amplitudes raies 2/raie 1 en fonction de l'intensité laser obtenus à 533 mbar d'Ar et 2500 K (points rouge). Les rapports obtenus à 13 mbar et 1200 K dans l'expérience cube sont présentés (points noirs).

A 533 mbar d'argon et 2500 K, les rapports des amplitudes sont de 1,5 à 10 μJ , 2,3 à 1,87 μJ , 6 à 52 nJ et 6,7 à 10 nJ (Figure 3.28). Ainsi, les deux raies saturent sur les spectres enregistrés avec les deux plus fortes intensités alors qu'aux autres énergies, seule la raie 2 sature fortement. Les intensités ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) ont été calculées à partir de l'aire du faisceau laser ($7,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$), sachant que dans l'expérience cube, l'aire du faisceau est plus grande ($0,02 \text{ cm}^2$). On observe que ces mesures sont translatées vers la droite, car les seuils sont plus élevés. À cette pression et cette température, la raie est plus large à cause des élargissements Doppler et collisionnel plus importants ce qui, on l'a vu, atténue la saturation.

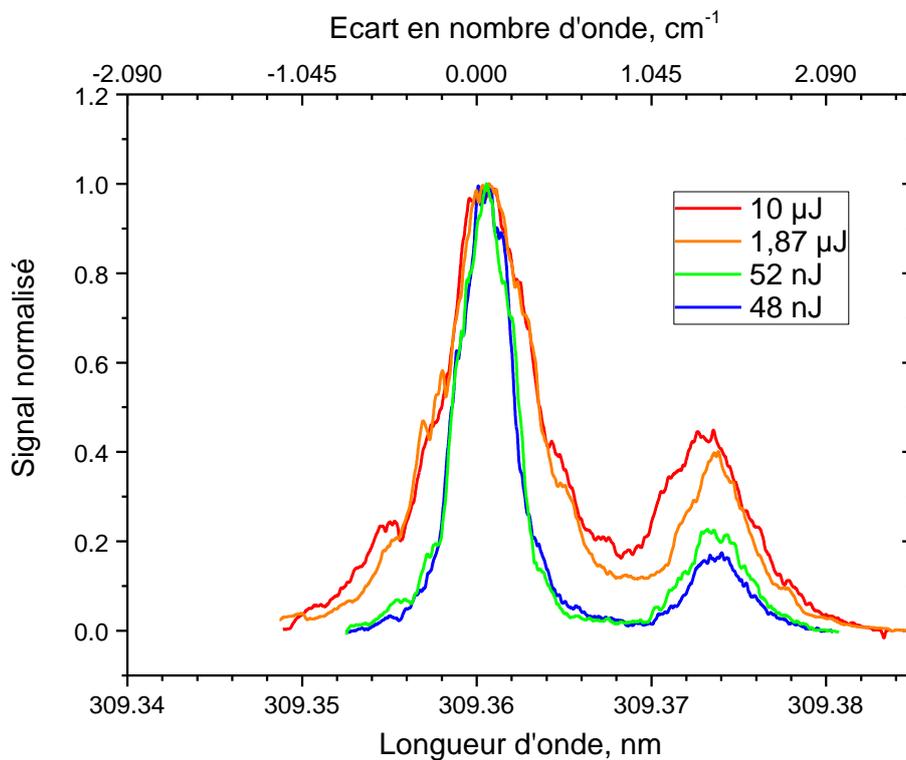


Figure 3.30 Spectres d'excitation normalisés des raies 1 et 2 à 533 mbar de N_2 et 2500 K pour 4 énergies laser

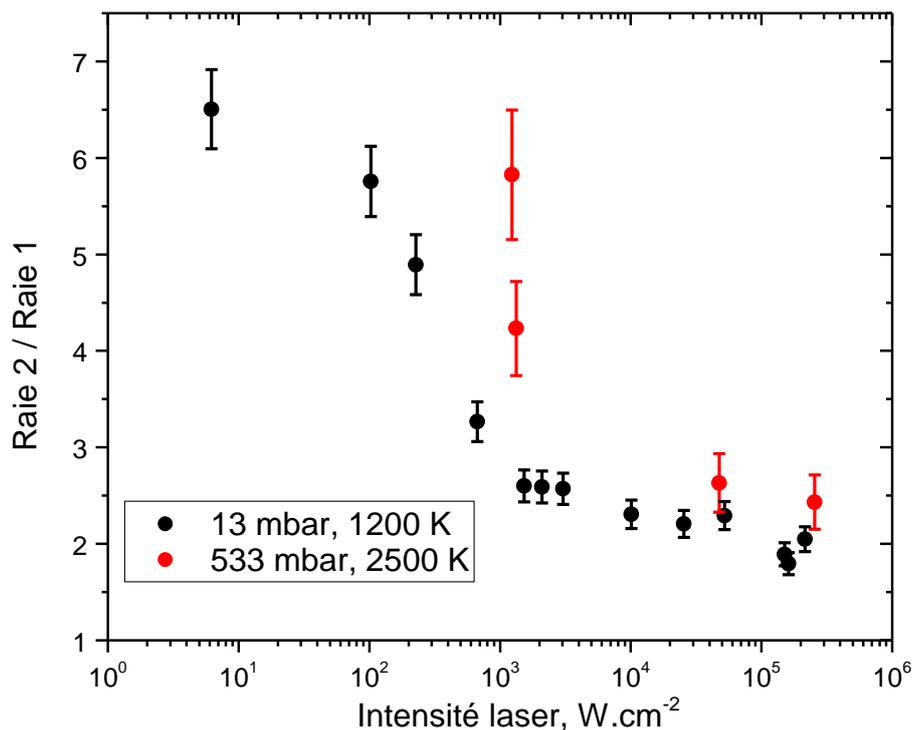


Figure 3.31 Rapports des amplitudes raies 2/raie 1 en fonction de l'intensité laser obtenus à 533 mbar de N_2 et 2500 K (points rouge). Les rapports obtenus à 13 mbar et 1200 K dans l'expérience cube sont présentés (points noirs).

La même analyse est effectuée avec l'azote. Les rapports raies 2/raie 1 calculés sur la Figure 3.30 sont tracés en fonction de l'énergie sur la Figure 3.31 et comparés aux rapports des raies enregistrées dans 13 mbar à 1200 K. On remarque qu'à basse énergie ($< 100 \text{ W.cm}^{-2}$), le rapport de 6,5 est toujours inférieur au rapport théorique de 8. Les rapports mesurés à 533 mbar et 2500 K (en rouge) sont de nouveau décalés vers les hautes énergies.

3.3.3.2 En fonction de la pression du gaz tampon

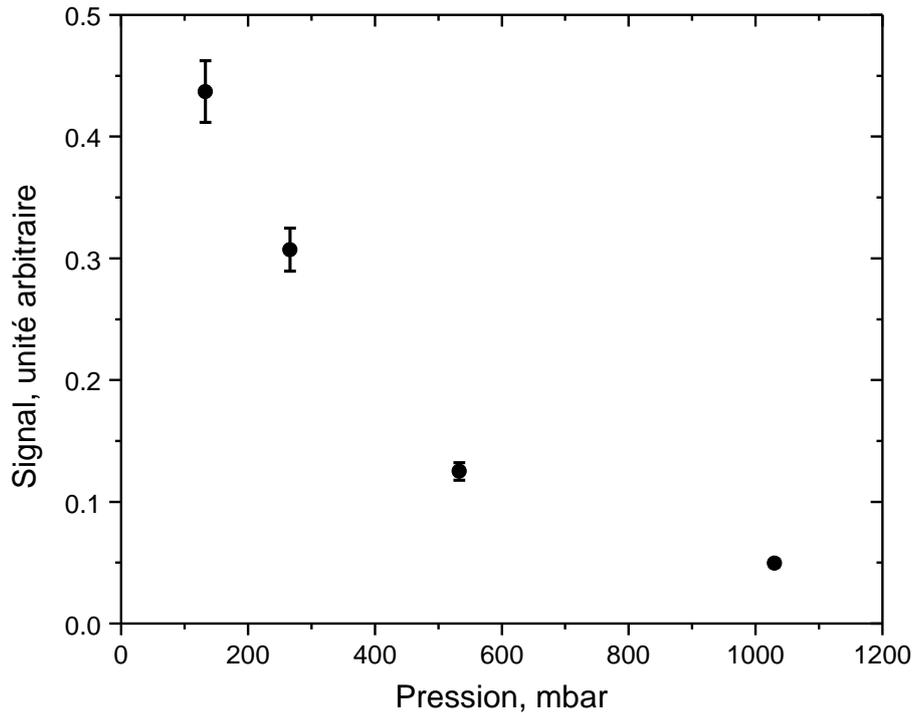


Figure 3.32 Variation du signal de fluorescence avec la pression de N_2 (bande passante de 4 nm) à 309 nm pour une excitation laser à 309,3608 nm (raie 2) et $T=2500$ K. L'intensité laser utilisée est de $1,35 \text{ kW.cm}^{-2}$, la raie 2 est donc en régime légèrement saturé en dessous de 533 mbar (Figure 3.31).

Nous avons enregistré le signal de fluorescence à 309 nm en fonction de la pression, après excitation de la raie 2 pour une intensité laser de $1,35 \text{ kW.cm}^{-2}$. Sur la Figure 3.32, le signal décroît entre 133 mbar et 533 mbar sous l'effet des collisions qui commencent à élargir la raie de façon notable par rapport à l'élargissement par la puissance et le Doppler qui dominaient largement en dessous de 133 mb, comme nous le verrons dans la partie suivante. La baisse de signal avec la pression est donc due à l'augmentation du quenching, des largeurs de collisions et à la diminution de la saturation. Après 533 mbar, la diminution du signal est bien plus lente. Le brusque point d'inflexion à 533 mbar correspond au fait qu'on a atteint le seuil de saturation de la raie 2 à $1,35 \text{ kW.cm}^{-2}$ (à 2500 K), ce qui est compatible avec l'observation faite sur la Figure 3.31, qui place le seuil de saturation de la raie 2 dans les mêmes conditions thermodynamiques à $1,3 \text{ kW.cm}^{-2}$. Ainsi, lorsque la pression augmente au-delà de 533 mbar, la disparition de la saturation change la pente, la diminution du signal est surtout liée au quenching.

Cette évolution sera confirmée par le calcul présenté dans la section 3.5.4. Dans BALI, il faut noter que d'autres processus peuvent agir en plus des effets cités. Il est possible également que le taux d'évaporation de l'aluminium change avec la pression, ce qui crée une perturbation sur la concentration d'Al gazeuse, car l'aluminium liquide réagit avec N_2 [142].

Finalement, dans BALI, le signal à 1 bar reste largement détectable, d'autant plus que l'intensité laser est exactement au seuil de saturation ($1,35 \text{ kW.cm}^{-2}$) à 533 mbar. Compte tenu de la réserve

d'énergie du laser (1 MW.cm^{-2} au maximum), il est possible d'améliorer encore la sensibilité de la mesure bien au-delà de 1 bar. Notre modèle (section 3.5.4) développé pour pouvoir quantifier les mesures et interpréter les spectres servira à prédire la diminution de signal en pression et aussi à extrapoler la valeur limite de détectivité à haute pression. Cet aspect sera détaillé dans la partie 3.5.

3.4 Profils de raies

Après avoir étudié l'influence de l'intensité laser et de la pression sur l'amplitude des raies d'excitation pour les trois gaz tampons Ar, He et N_2 , intéressons-nous au profil spectral d'une raie.

Le but de cette partie est de pouvoir mesurer l'élargissement collisionnel (effet de la pression) et donc de déterminer le coefficient d'élargissement collisionnel élastique γ_e défini dans la partie 1.2.3. Il s'agit aussi de jauger l'importance relative des autres sources d'élargissement : par agitation thermique (Doppler), par puissance laser et par saturation. On calcule d'abord la contribution de l'élargissement Doppler, Γ_D , en utilisant l'équation (1.23). On trouve, avec une température de 1200 K, une largeur: $\Gamma_D = 0,155 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM), soit 1,48 pm. On procède ensuite à la convolution de la raie atomique (élargie par Doppler) par le profil laser. Ce dernier est considéré de forme Gaussienne de $0,157 \text{ cm}^{-1}$ de largeur (FWHM) soit 1,5 pm. La largeur finale des raies est de $0,220 \text{ cm}^{-1}$ (2,1 pm). Cette largeur va ensuite subir des élargissements (pression et intensités laser) que nous allons décrire dans les paragraphes suivants.

On s'intéressera d'abord à l'effet des fortes intensités laser (champ fort) qui est la source d'élargissement prépondérante des raies de l'aluminium atomique dans l'expérience cube et qui reste significative aux plus faibles énergies que nous avons étudiées.

3.4.1 Élargissement par la puissance et la saturation dans l'expérience cube

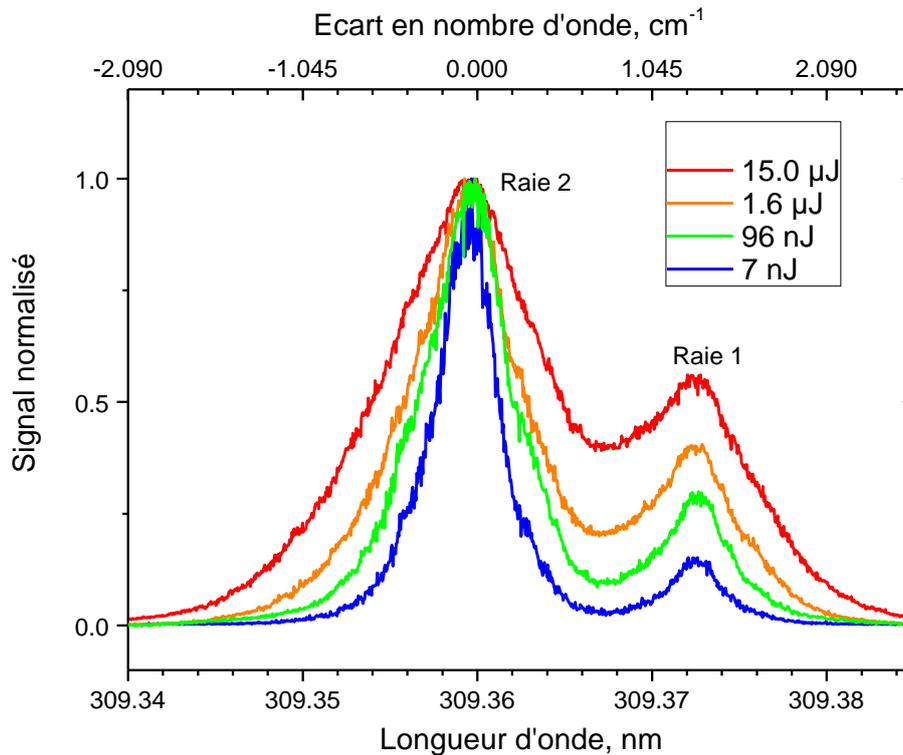


Figure 3.33 Spectres d'excitation normalisés des raies 1 et 2 à 53 mbar dans N_2 et $T=1200$ K pour 4 énergies laser.

Concernant l'influence de l'intensité laser sur le profil des raies, décrite dans la partie 1.2.3, on sait qu'une forte intensité peut entraîner un élargissement des raies par deux mécanismes :

- un élargissement par la puissance laser qui résulte de la diminution de la durée de vie de l'état excité par émission stimulée (qui fait intervenir la fréquence de Rabi [143] dans le cas d'un modèle à 2 niveaux)
- un élargissement par saturation qui entraîne également une déformation de la raie

À basse intensité, la forme spectrale observée de la raie est une Lorentzienne. Plus on augmente l'intensité laser et plus les raies s'élargissent. L'élargissement peut devenir tellement important qu'il domine complètement les contributions Doppler et collisionnelles. Pour mesurer ces contributions, il faut se placer dans un régime moyen où l'élargissement causé par l'intensité laser n'est pas trop important, tout en conservant une amplitude de signal suffisante pour obtenir des profils spectraux corrects, c'est-à-dire pas trop bruités. Il est donc raisonnable de se placer juste sous l'intensité seuil de la raie 2. On va pour cela vérifier l'influence de l'intensité laser sur la largeur des raies. Nous avons porté les largeurs (FWHM) en fonction de l'intensité laser en échelle log-log pour les trois gaz tampons N_2 , Ar et He à 53 mbar et 133 mbar (Figure 3.34).

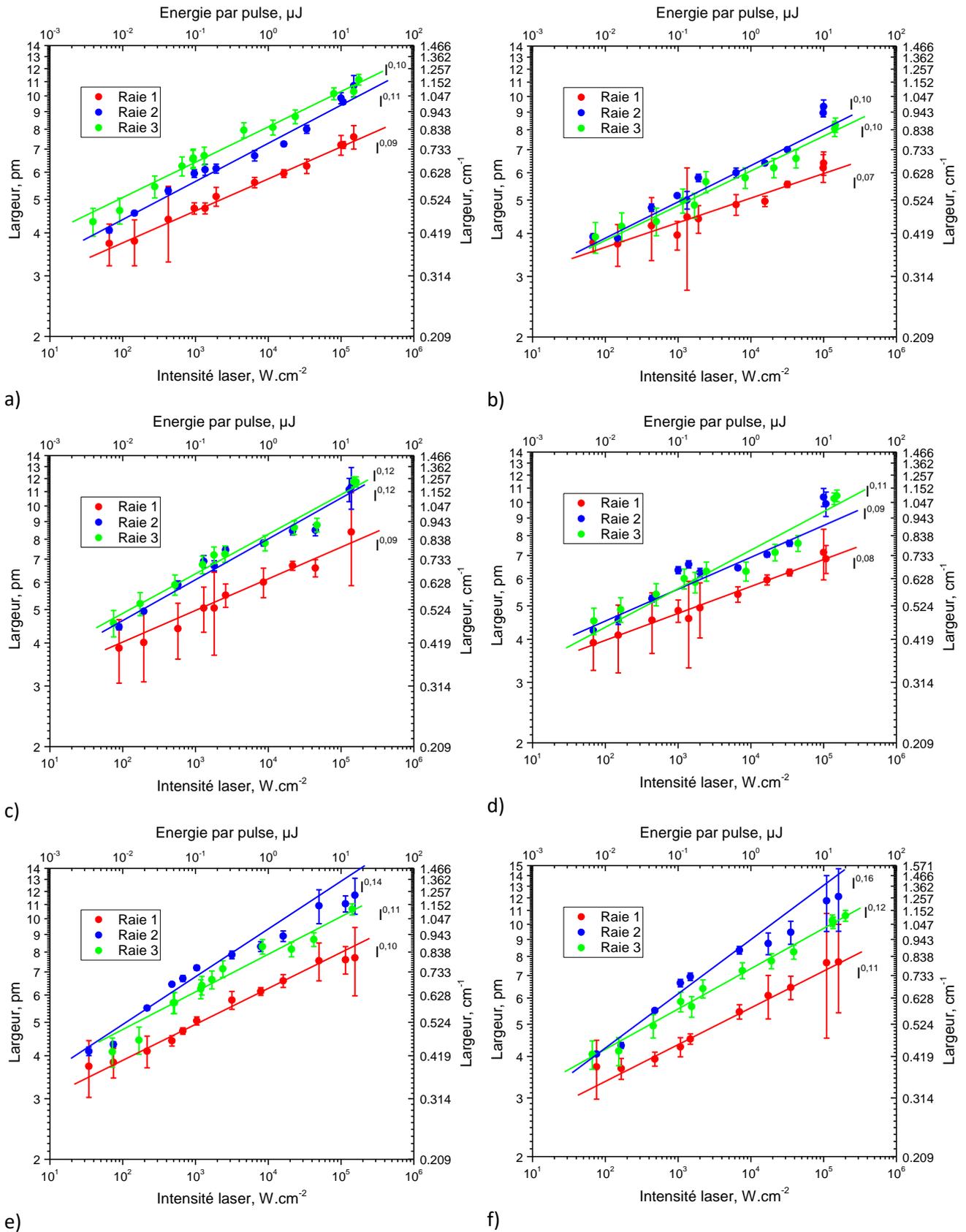


Figure 3.34 Influence de l'intensité laser sur la largeur (FWHM) des raies 1, 2 et 3 pour $T=1200\text{ K}$ et à : a) 53 mbar de N_2 ; b) 133 mbar de N_2 ; c) 53 mbar de Ar; d) 133 mbar de Ar; e) 53 mbar de He; f) 133 mbar de He

Les largeurs à mi-hauteur des raies 1 et 2 sont estimées avec la procédure décrite dans la partie 3.3. Les incertitudes sont calculées avec la méthode bootstrap (voir partie 3.2.2). Les incertitudes sur la largeur de la raie 1 (la plus faible) sont importantes car le signal est faible pour $I < 1 \text{ kW.cm}^{-2}$, mais aussi à cause de l'interférence avec la raie 2 voisine qui devient plus importante lorsque $I > 100 \text{ kW.cm}^{-2}$. Les élargissements de la raie 3 sont mesurés directement sur les spectres expérimentaux avec une incertitude estimée à $\pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$ (0,4 pm) constante sur toute la gamme des intensités laser.

On observe que globalement les élargissements dépendent de l'intensité laser selon une loi I^α avec α variant entre 0,07 et 0,16. Les raies 2 et 3 ont le même comportement, mais la raie 1 est moins saturée avec une pente α plus faible. A 133 mbar dans l'azote et l'argon, la pente est plus faible que dans He. En effet, $\alpha = 0,10$ pour les raies 2-3 dans N_2 et Ar contre 0,12-0,16 dans He. L'élargissement par l'intensité laser est donc moins important dans l'azote et l'argon que dans l'hélium. L'élargissement des raies par l'intensité laser confirme bien les conclusions tirées des courbes de saturation précédentes (partie 3.2.1.2). On conclue que les collisions avec N_2 et l'argon agissent plus efficacement contre le phénomène de saturation.

Dans l'élargissement par l'intensité laser, on ne pourra pas discriminer la part d'élargissement due à la saturation de celle due à la puissance laser sur ces courbes expérimentales. Théoriquement, il est cependant possible de calculer l'élargissement par puissance à partir de l'élargissement provoqué par la réduction de la durée de vie de l'état excité lié à l'émission stimulée (équation (1.26) qui devient notable aux fortes intensités laser (champ fort). Pour calculer seulement l'effet due à l'émission stimulée, on supposera les transferts collisionnels et les élargissements par collisions nuls ($Q=0$ et $\gamma_e=0$). En négligeant la saturation, le profil spectral est donc décrit par un profil Gaussien de largeur $0,157 \text{ cm}^{-1}$ (1,5 pm).

Lorsque l'intensité augmente, l'émission stimulée devient importante, ce qui se traduit par un élargissement de la raie. En conséquence, l'intégrale de recouvrement entre la raie laser et la raie élargie par émission stimulée diminue, ce qui réduit l'augmentation de l'intensité dans le calcul du taux d'absorption W (équation (1.21)). Le taux d'absorption varie avec le temps ; pour calculer au mieux l'effet de la puissance laser, l'évolution temporelle de l'impulsion est donc modélisée.

L'impulsion laser qui est légèrement asymétrique temporellement (voir partie 2.3.1), est modélisée par une fonction EMG (voir partie 3.2.1.1) comme pour le calcul des profils temporels de fluorescence. L'équation (1.21) qui donne le profil temporel du taux d'absorption W est résolue en fonction du temps. Cette valeur W est ensuite injectée dans l'équation (1.27) qui calcule la largeur de la contribution Lorentzienne. Cette largeur est finalement injectée dans l'équation (1.29) pour obtenir la largeur totale.

Le profil temporel de la largeur de raie est présenté Figure 3.35, pour une intensité laser de 10 kW.cm^{-2} , et comparé au profil temporel du laser. La largeur augmente de $0,157 \text{ cm}^{-1}$ (1,5 pm) avant l'arrivée de l'impulsion laser à $0,22 \text{ cm}^{-1}$ (2,1 pm) au pic de l'impulsion laser, soit une augmentation de $0,063 \text{ cm}^{-1}$ (0,6 pm) due à l'élargissement par la puissance laser. La largeur de la raie

mesurée à 53 mbar de N_2 est de $0,419 \text{ cm}^{-1}$ (4 pm) à 70 W.cm^{-2} (7 nJ) et de $0,628 \text{ cm}^{-1}$ (6 pm) à 10 kW.cm^{-2} , soit un élargissement de $0,209 \text{ cm}^{-1}$ (2 pm). A 10 kW.cm^{-2} et à 53 mbar, l'élargissement par la puissance représenterait donc environ un quart de l'élargissement total dû à l'intensité laser. Les trois quarts restant sont dus à l'élargissement par saturation qui est plus difficile à évaluer. Il faut pour cela prendre en compte la dépendance du taux d'absorption W en fonction de la longueur d'onde d'excitation afin de calculer les densités de population des états mis en jeu dans les transferts collisionnels en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ce calcul sera détaillé dans la partie 3.5.

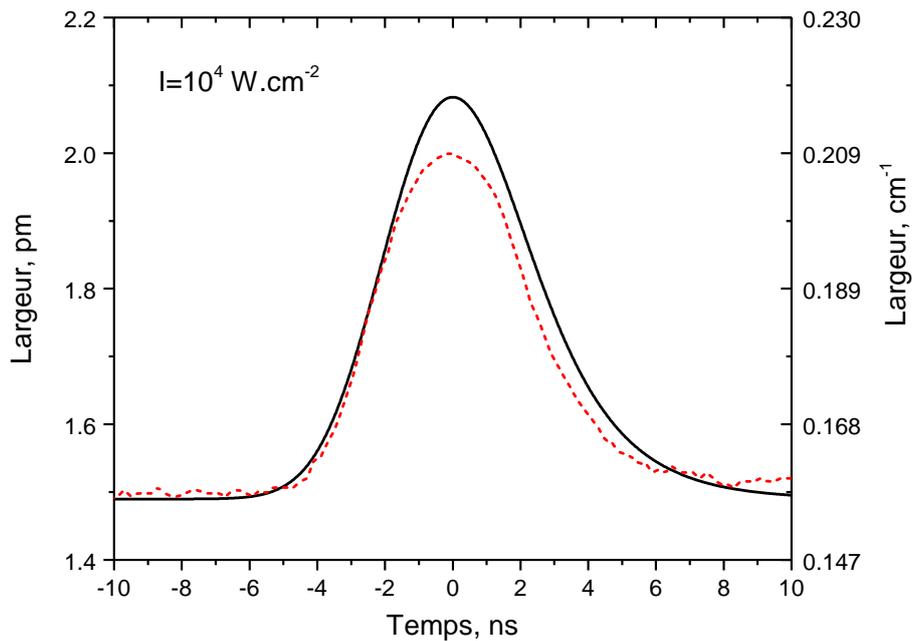


Figure 3.35 Calcul de la largeur de la raie 2 (largeur FWHM) élargie par puissance laser pour une intensité laser de 10^4 W.cm^{-2} en fonction du temps. Le profil temporel du laser expérimental est reporté en pointillés rouge.

D'après la Figure 3.34, les raies semblent toujours être affectées par les élargissements par puissance et par saturation. Afin d'observer l'effet de la pression, on travaille en dessous de 100 W.cm^{-2} , afin de limiter l'influence de ces deux phénomènes.

Dans ces conditions, la largeur des trois raies augmente de $0,367$ à $0,471 \text{ cm}^{-1}$ (3,5 – 4,5 pm). Rappelons que la valeur provenant de l'élargissement Doppler et de la convolution par le profil du laser est de $0,230 \text{ cm}^{-1}$ (2,2 pm). La différence peut venir à la fois de l'élargissement collisionnel et du fait que les raies sont toujours un peu saturées en dessous de 100 W.cm^{-2} . Vérifions comment l'effet de la pression agit sur les largeurs de raies.

3.4.2 Élargissement collisionnel dans l'expérience cube

Comme précisé dans la partie 1.2.3, l'élargissement par collisions peut être séparé en deux contributions, par collisions inélastiques et élastiques, qu'il n'est pas possible de séparer expérimentalement en comparant les élargissements des raies en fonction de la pression. En revanche, nous

avons déterminé de façon indépendante les taux de transferts collisionnels totaux Q^{tot} , qui sont par définition les taux de collisions inélastiques.

En utilisant l'équation (1.26)), on peut donc calculer l'élargissement par collisions inélastiques. Pour une intensité laser inférieure à 100 W.cm^{-2} et à 53 mbar de N_2 , on utilise la valeur de coefficient de transfert collisionnel total k_e^{tot} déterminée précédemment pour l'état e dans la partie 3.2.2 ($k_e^{\text{tot}}=5,3 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$). On obtient la durée de vie de l'état excité. Elle est égale à 4,1 ns, ce qui correspond à un élargissement spectral de $0,008 \text{ cm}^{-1}$ (0,08 pm). Dans 133 mbar de N_2 , l'élargissement est de $0,017 \text{ cm}^{-1}$ (0,16 pm). Cet élargissement collisionnel inélastique est donc faible devant la contribution Doppler.

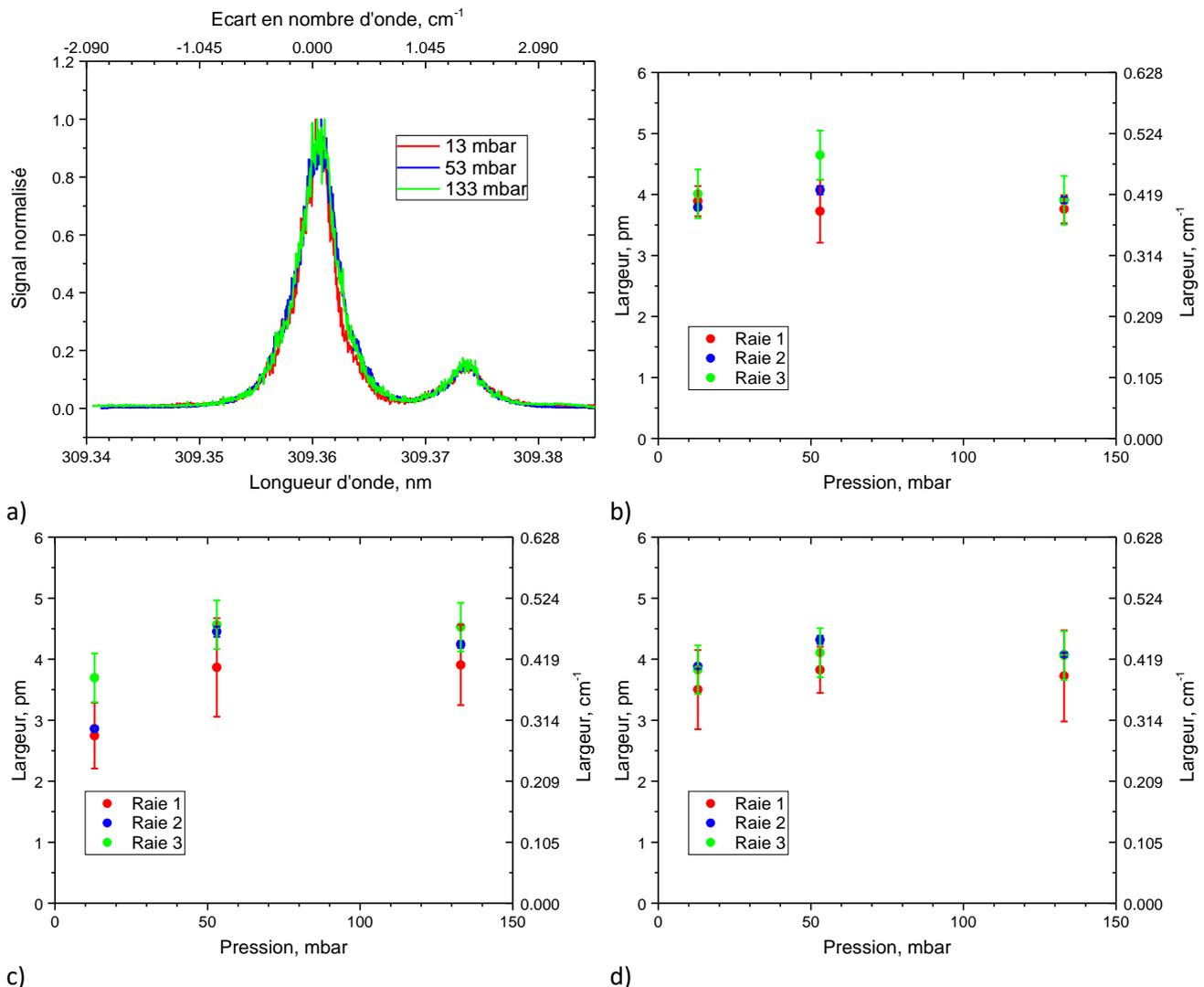


Figure 3.36 a) Spectres d'excitation normalisés enregistrés pour $T=1200 \text{ K}$ et 13, 53 et 133 mbar de N_2 , ; Largeurs des raies 1, 2 et 3 en fonction de la pression de : b) N_2 ; c) Ar ; d) He. Les largeurs des raies 1, 2, et 3 sont mesurées pour une intensité laser entre 60 et 90 W.cm^{-2}

La Figure 3.36.a) montre des spectres enregistrés à 13, 53, 133 mbar de N_2 avec une intensité laser inférieure à 100 W.cm^{-2} . Il est important de voir que peu les largeurs des raies dans cette gamme de pressions ne changent pas. Les élargissements des trois raies sont portés en fonction de la

pression de N₂ sur la Figure 3.36.b). On n'observe pas d'élargissement en fonction de la pression. Cette indépendance des largeurs avec la pression est également observée dans les gaz Ar (Figure 3.36.c)) et He (Figure 3.36.d)). On en conclut que l'effet de la pression est négligeable et que la largeur de raie mesurée (0,419 cm⁻¹, 4 pm) est encore due à la saturation.

Deux autres observations vont également dans ce sens :

Les raies dans la Figure 3.36.a) sont de forme Lorentzienne, caractéristique de la saturation l'élargissement par saturation, puisque comme on l'a montré, ce n'est pas l'élargissement collisionnel qui entraîne cette forme spectrale. Sans saturation, la raie aurait une forme Gaussienne (élargie par Doppler). En supposant cette fois que la raie laser est Lorentzienne, la convolution avec la raie atomique Gaussienne (sans saturation ni collisions) donnerait une fonction de Voigt, qui n'est pas non plus observée. C'est donc bien la saturation qui donne une forme finale Lorentzienne.

De plus, d'après le modèle de Levine [54], l'élargissement théorique partant d'une Gaussienne donne après saturation un élargissement en fonction de l'intensité I_{exp} en : $\sqrt{8 \ln(2 + XI_{\text{exp}})}$, où X est une constante dépendante de la longueur d'onde. Cette largeur calculée en échelle log-log, suit approximativement une pente de 0,09-0,10 consistante avec la pente expérimentale que nous avons trouvée Figure 3.34. (Figure 3.37). Cela conforte notre interprétation que la raie atomique est Gaussienne et est élargie par saturation.

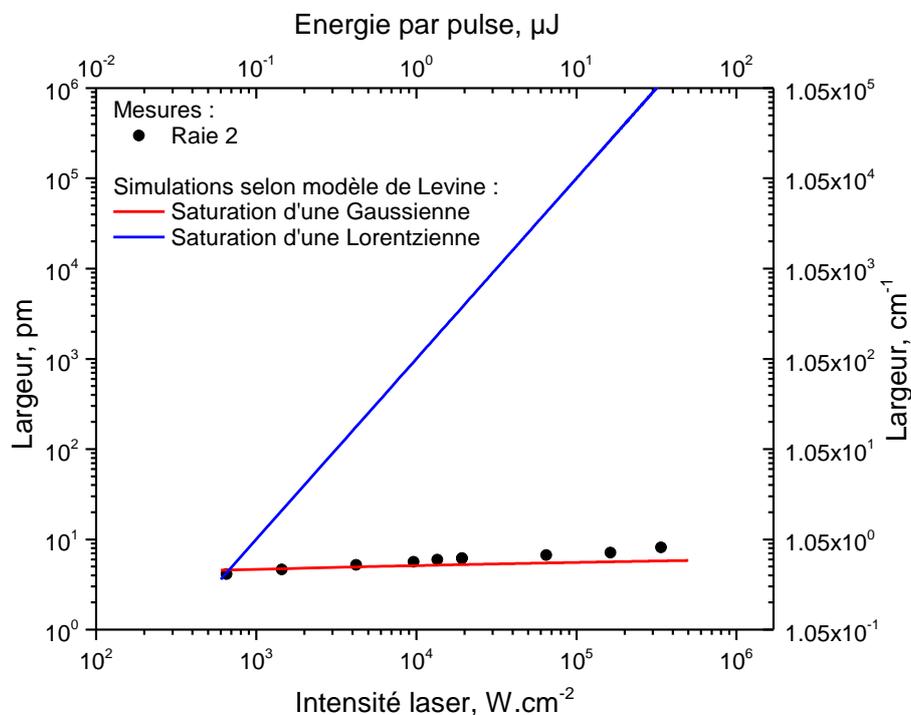


Figure 3.37 Calcul de l'élargissement par saturation selon le modèle de Levine [54] pour une raie atomique Gaussienne et Lorentzienne

En conclusion, on a analysé les profils spectraux des raies enregistrées à 1200 K jusqu'à 133 mbar dans les trois gaz N_2 , Ar et He. Nous avons mis en évidence que la saturation et l'élargissement par puissance était dominant. Comme nous l'avons mesuré, l'élargissement collisionnel est négligeable à 53 mbar ; la prochaine partie montre qu'à 2500 K, il commence à intervenir à 133 mbar avec un élargissement de $0,023 \text{ cm}^{-1}$ (0,22 pm).

Pour que l'effet collisionnel devienne mesurable, il est préférable de travailler à haute température et à plus haute pression pour limiter la saturation. Il est donc intéressant d'analyser les raies enregistrées à 2500 K et au-delà de 133 mbar dans l'enceinte BALI.

3.4.3 Élargissement Doppler et collisionnel dans BALI

Dans cette enceinte, l'intensité est fixée à $1,35 \text{ kW.cm}^{-2}$ et la pression varie de 100 mbar à 1 bar, avec N_2 et Ar. Cette intensité laser est proche de l'intensité seuil de la raie 2 dans 533 mbar de N_2 (Figure 3.31), on peut donc s'attendre à ce que les raies soient un peu saturées.

La variation de la largeur avec la pression est mesurée sur la raie 2 (la plus intense). La Figure 3.38 montre sa dépendance en fonction de la pression de 133 mbar à 1 bar de N_2 et Ar. Les incertitudes sont de nouveau données par la méthode bootstrap. L'augmentation est linéaire quand on augmente la pression. La régression linéaire reliant la largeur mesurée (en pm) à la densité de gaz perturbateur N_{pert} (molécule. cm^{-3}) de N_2 est donnée par ($R^2 = 0,96$) :

$$\Gamma_V(N_{pert}) = (2,76 \pm 0,5) + (3,73 \pm 0,51) \times 10^{-19} N_{pert} \quad (3.12)$$

Pour Ar, la régression linéaire ($R^2=0.94$) est donnée par :

$$\Gamma_V(N_{pert}) = (2,74 \pm 0,10) + (5,59 \pm 1,00) \times 10^{-19} N_{pert} \quad (3.13)$$

L'ordonnée à l'origine est égale dans les deux cas à $0,288 \text{ cm}^{-1}$ (2,75 pm).

À 2500 K, l'élargissement Doppler vaut $0,22 \text{ cm}^{-1}$ (2,1 pm). Le laser est une fonction Gaussienne de largeur $0,147 \text{ cm}^{-1}$ (1,4 pm). A $P=0$ mbar, c'est-à-dire sans élargissement par collisions, la convolution entre la raie élargie par effet Doppler et le laser a une largeur de $0,265 \text{ cm}^{-1}$ (2,53 pm) (FWHM). Cette valeur se compare très bien à la valeur de l'ordonnée à l'origine de $0,288 \text{ cm}^{-1}$. On en conclut donc que dans les conditions thermodynamiques de l'expérience BALI, la raie 2 n'est pas saturée. Ce résultat est consistant avec les mesures précédentes qui donnent un seuil de saturation à $1,35 \text{ kW.cm}^{-2}$ à 533 mbar de la raie 2 (section 4.3.3.2).

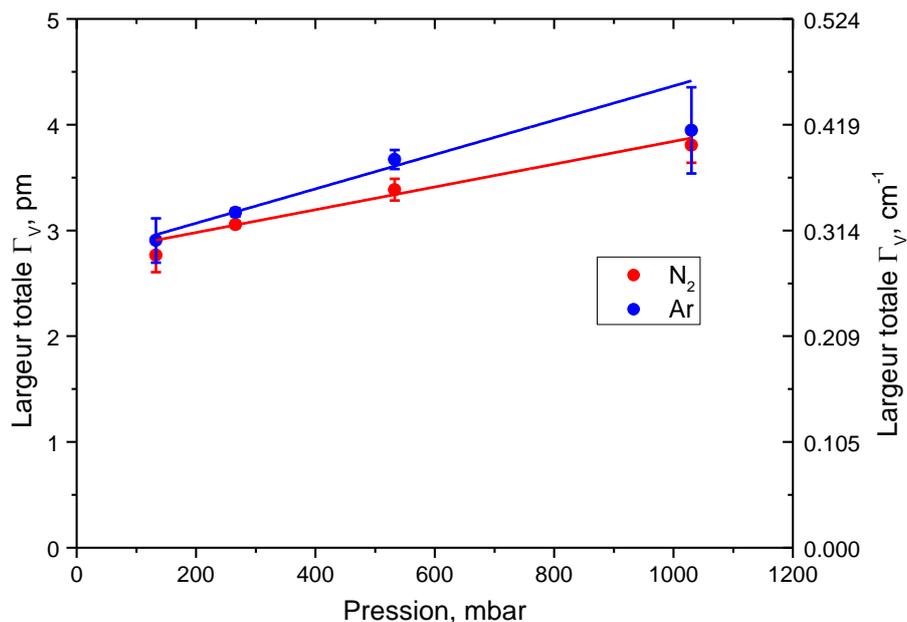


Figure 3.38 Largeur des raies 1 et 2 en fonction de la pression de N₂ enregistrées avec une intensité laser de 1,35 kW.cm⁻² et pour T=2500 K

En prenant la largeur Gaussienne $\Gamma_G = 0,265 \text{ cm}^{-1}$ (2,53 pm) déterminé précédemment et en utilisant l'expression (1.29) de l'élargissement total Γ_V , on obtient la largeur collisionnelle Γ_L qui est tracée sur la Figure 3.39.

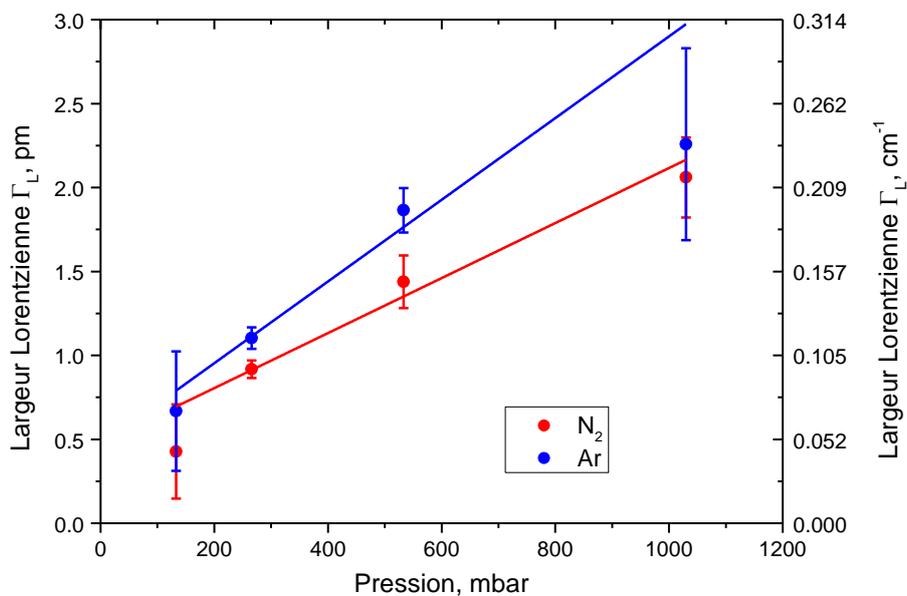


Figure 3.39 Largeur collisionnelle Lorentzienne des raies 1 et 2 en fonction de la pression de N₂ à $I_{\text{exp}}=1,35 \text{ kW.cm}^{-2}$ et pour T=2500 K

Dans N₂, le résultat de la régression linéaire ($R^2 = 0,96$) est :

$$\Gamma_L(N_{pert}) = (0,48 \pm 0,1) + (5,66 \pm 0,84) \times 10^{-19} N_{pert} \quad (3.14)$$

La pente donne le coefficient d'élargissement collisionnel total (mesuré à 2500 K) qui est la somme des coefficients d'élargissement collisionnel élastique et inélastique (équation (1.28)) :

- $\gamma_c = (17,8 \pm 2,6) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = (0,17 \pm 0,03) \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

Dans Ar, le résultat de la régression linéaire ($R^2 = 0,93$) est :

$$\Gamma_L(N_{pert}) = (0,47 \pm 0,2) + (8,38 \pm 1,62) \times 10^{-19} N_{pert} \quad (3.15)$$

Le coefficient d'élargissement collisionnel total γ_c vaut :

- $\gamma_c = (26,3 \pm 5,1) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = (0,25 \pm 0,05) \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

Nous avons déterminé dans la partie 3.2.2 le coefficient de transfert collisionnel inélastique de l'état e, $k_e^{\text{tot}} = (5,77 \pm 1,14) 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A la température de 2500 K, on obtient avec l'équation (1.17), $k_e^{\text{tot}} = (8,33 \pm 1,65) 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, connaissant k_e^{tot} et γ_c , on peut déduire le coefficient d'élargissement collisionnel élastique γ_e dans l'azote (équation (1.29)) :

- $\gamma_e = (9,47 \pm 4,25) 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = (0,09 \pm 0,004) \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

Dans Ar, nous avons vu que les transferts collisionnels inélastiques sont peu importants. (Figure 3.14). Cela signifie que l'élargissement provient uniquement des collisions élastiques. Le coefficient d'élargissement collisionnel élastique est donc égal à γ_c . De plus ces valeurs montrent que l'élargissement dans l'argon ($0,25 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) est plus fort que dans l'azote ($0,17 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$), ce qui est aussi mesuré pour d'autres atomes :

Dans la littérature scientifique, les valeurs de coefficients d'élargissement γ_c sont de l'ordre de $0,70 - 1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour les alcalins et de $2,2 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour le rubidium dans Ar à 300 K [144]. Dans N_2 à 300 K, les auteurs donnent $\gamma_c = 0,5 - 0,8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour les alcalins et $1,5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour le rubidium [144]. Pour ces atomes, on retrouve bien que les élargissements causés par les collisions avec Ar sont plus importants que ceux causés par N_2 , comme on vient de le trouver pour l'aluminium. De plus, en fixant le coefficient $\beta = -0,8$ de l'équation (1.25) qui donne la dépendance de γ_e avec la température, et à partir de nos valeurs γ_c de l'aluminium, on recalcule à 300K : $\gamma_c = 0,54 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ dans N_2 , et $\gamma_c = 1,36 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ dans Ar. Ces valeurs, se comparent bien aux coefficients des alcalins donnés dans la littérature, ce qui confirme la validité de nos mesures de largeur.

3.5 Comparaison des spectres expérimentaux et calculés

3.5.1 Ajustement des paramètres du calcul

Nous avons déterminé les coefficients de transferts collisionnels et étudié les formes spectrales des raies. Le calcul des densités de populations des états devient donc possible en utilisant le système d'équations (1.31), et la simulation des spectres se fera en utilisant l'équation (1.3).

Détaillons ici le calcul des profils spectraux des raies 1 et 2 dans le gaz tampon N_2 .

L'intervalle spectral est d'abord discrétisé. Le calcul est effectué entre 309,22 et 309,52 nm, divisé en 1500 points, avec un pas spectral de 0,2 pm. Pour chaque point, le profil spectral de la raie laser est calculé et le système d'équations (1.31) donnant les densités de population en fonction du temps est résolu. Le système d'équations (1.31) est converti en matrice et résolu en utilisant la méthode des différences finies. Cela nécessite de discrétiser l'intervalle temporel. Les équations sont résolues sur un intervalle de 80 ns avec un pas de discrétisation temporel $h = 10^{-11}$ s (soit 8000 points). La méthode des différences finies revient à calculer :

$$N_{hi} = h (W_{hi} + A + Q) + N_{h(i-1)} \quad (3.16)$$

où :

- h est le pas de discrétisation temporel
- N_{hi} ($N_{h(i-1)}$) est la matrice des populations à l'instant $t=hi$ ($t=h(i-1)$)
- W_{hi} est la matrice d'absorption/émission stimulée à l'instant $t=hi$
- A est la matrice d'émission spontanée
- Q est la matrice des transferts collisionnels.

La construction des matrices (Q , A et W_{hi}) est d'abord requise. Dans ces matrices, les termes diagonaux caractérisent le dépeuplement total de l'état, et les termes non diagonaux les gains. La somme des éléments d'une colonne est nulle : la somme des termes non diagonaux décrit la distribution des pertes totales (terme diagonal) vers les autres états.

La matrice des transferts collisionnels Q et la matrice d'émission spontanée A qui sont indépendantes du temps sont facilement construites, avec les valeurs déterminées dans la partie 3.2.2 pour la matrice Q et avec les valeurs tirées de la littérature pour la matrice A . En ce qui concerne la matrice Q , nous n'avons pas déterminé les valeurs des coefficients de transferts collisionnels vers les états fondamentaux (k_{ea} , k_{eb} , k_{da} , k_{db} , k_{ca} , k_{cb}), ainsi que la valeur du coefficient de transfert entre les deux états fondamentaux k_{ba} . Pour chaque état excité, les deux coefficients de transferts collisionnels vers les deux états fondamentaux sont supposés égaux et sont déduits de :

$$k_{ea} = k_{eb} = 0,5 (k_e^{tot} - k_{ed} - k_{ec}) \quad (3.17)$$

Il en est de même pour k_{da} , k_{db} et k_{ca} , k_{cb} . La valeur du coefficient k_{ba} est pris arbitrairement égale à $1 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les matrices A et Q sont les suivantes :

$$Q = \begin{matrix} & a & b & c & d & e \\ \begin{matrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \end{matrix} & \begin{pmatrix} -1,75 & 1 & 1,17 & 1,15 & 0,9 \\ 1,75 & -1 & 1,17 & 1,15 & 0,9 \\ 0 & 0 & -2,35 & 0,2 & 0,9 \\ 0 & 0 & 0 & -7,31 & 3,2 \\ 0 & 0 & 0 & 4,76 & -5,77 \end{pmatrix} \end{matrix} 10^{-10} N_{pert} \quad (3.18)$$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 5,11 & 6,27 & 7,55 \\ 0 & 0 & 10,1 & 1,15 & 0 \\ 0 & 0 & -15,2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -7,51 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -7,55 \end{pmatrix} 10^7 \quad (3.19)$$

La matrice W est plus difficile à construire puisqu'elle dépend de la longueur d'onde et du temps. Elle doit donc être reconstruite à chaque pas de calcul (instant) des densités de population. Les éléments de la matrice W sont calculés avec l'équation (1.21). Dans cette équation, le profil spectral du laser $g_{\lambda_{exc}}$ est centré sur la longueur d'onde de calcul λ_{exc} . Les profils des raies atomiques (1 et 2) $\Phi_{ki}(v,t)$ sont modélisées par une fonction de Voigt dont les largeurs (sans saturation) sont calculées en utilisant l'équation (1.29), où la largeur Gaussienne Γ_G est calculée avec l'équation (1.24) et la largeur Lorentzienne avec l'équation (1.27), dans laquelle on utilise les valeurs expérimentales des coefficients k^{tot} et γ_e déterminés dans les parties précédentes et rapportés à la température de 1200 K à l'aide des équations (1.17) et (1.25).

Pour le calcul de la dépendance du coefficient d'élargissement collisionnel élastique γ_e avec la température (équation (1.17)) on utilise un coefficient de -0,8 de façon arbitraire (section 3.3.3). Les valeurs utilisées sont donc :

- Pour la raie 2 : $k_e^{tot} = 5,77 \cdot 10^{-10} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ $\gamma_e = 9,47 \cdot 10^{-10} \times (1200/2500)^{-0,8} = 17,0 \cdot 10^{-10}$
- Pour la raie 1 : $k_d^{tot} = 7,31 \cdot 10^{-10}$, et nous prenons la même valeur de γ_e que pour la raie 1.

La dépendance temporelle de la largeur Lorentzienne (Figure 3.35) est prise en compte. Les deux intégrales de recouvrement entre les deux raies atomiques et la raie laser permettent de calculer W.

Les calculs sont détaillés pour trois positions spectrales afin de donner des exemples. Les positions spectrales théoriques choisies sont :

- 309,3606 nm (centre de la raie 2),

- 309,3636 nm (position spectrale décalée de 3 pm du centre de la raie 2 dans l'aile de la raie),
- 309,3737 nm (centre de la raie 1).

Ces positions spectrales sont illustrées Figure 3.40a). La Figure 3.40.b) donne l'évolution temporelle des taux d'absorption W_{bd} (raie 1) et W_{be} (raie 2) pour $I_{theo} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $P = 53 \text{ mbar}$ (N_2) et $T=1200 \text{ K}$ aux trois longueurs d'onde d'excitation étudiée.

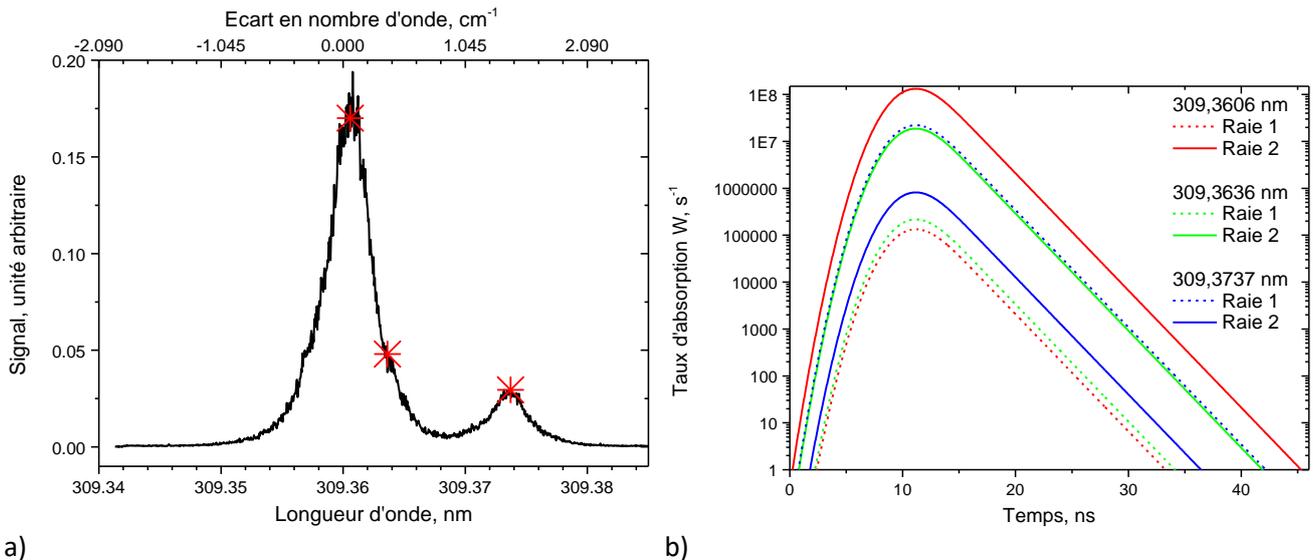


Figure 3.40 a) Position spectrale des points théoriques, à 309,3068 nm, 309,3636 nm et 309,3737 nm sur un spectre expérimental enregistré avec une intensité $I_{exp} 70 \text{ W.cm}^{-2}$ b) Simulation du taux d'absorption en fonction du temps des raies 1 ou 2 pour les trois longueurs d'onde d'excitation choisies ; $I_{theo} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $P = 53 \text{ mbar}$ (N_2), $T=1200 \text{ K}$

Sur cette figure, l'échelle de temps est arbitraire, le pic du signal est à 12 ns. Comme attendu, le taux d'absorption de la raie 2 (W_{be}) est le plus fort au centre de la raie 2, et le taux d'absorption de la raie 1 W_{bd} est le plus fort au centre de la raie 1.

Notons que dans le cas de l'excitation à 309,3737 nm (raie 1), la raie 2 est également excitée de façon assez efficace par le laser : le taux d'absorption de la raie 2 (W_{be}) est seulement un ordre de grandeur moins important que celui de la raie 1 (W_{bd}) ; le fait que l'excitation a lieu dans l'aile de la raie 2 est compensé par la force d'absorption de la raie 2 qui est plus grande.

Après avoir construit les trois matrices A, Q, et W, le calcul des densités de population peut être effectué. Les Figure 3.41.a), b) et c) donnent les écarts de densités de population par rapport à la population thermique des 5 états au cours du temps, pour les trois longueurs d'onde d'excitation à 53 mbar de N_2 et 1200 K. On suppose pour ces calculs une densité d'atomes de 10^{11} cm^{-3} .

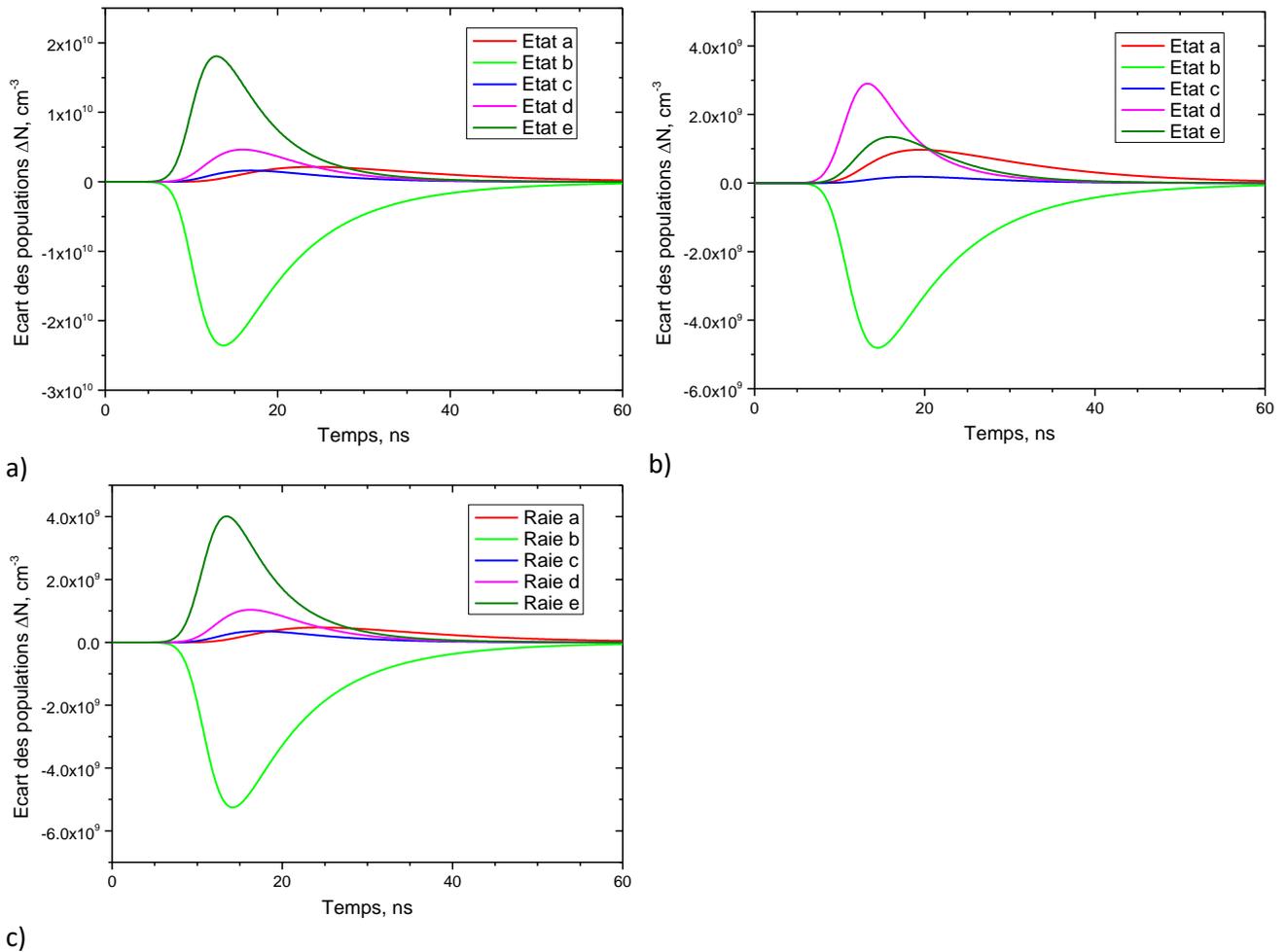


Figure 3.41 Variation de la densité de population des états en fonction du temps ; $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $P = 53 \text{ mbar (N}_2)$, $T=1200 \text{ K}$. Le laser est centré sur a) 309,3606 nm, b) 309,3737 nm, c) 309,3636 nm

Tous les niveaux d'énergie voient leur densité de population changer au cours du temps. On observe également que le pic de population est atteint à des moments différents pour les différents états ; cela donne une idée du temps nécessaire pour peupler les états par transferts collisionnels, ce qui n'a pas pu être observé expérimentalement. Comme attendu, l'excitation de la raie 2 entraîne le plus grand écart de population (Figure 3.41.a). Dans le cas de l'excitation de la raie 1 (Figure 3.41.b), la densité de population de l'état e n'est que moitié moins importante que celle de l'état d principalement excité par le laser. Cela est dû au fait que le taux d'absorption W est relativement important comme nous l'avons vu précédemment, et également à cause des transferts collisionnels depuis l'état d.

Les densités de population sont ensuite intégrées temporellement sur la durée de la porte du Boxcar, et le signal est finalement calculé avec l'équation (1.3), où la fonction d'appareil du spectromètre est supposée être une fonction triangle de largeur 4 nm comme indiqué dans la partie 2.4.1.1.

Le profil spectral du laser (Sirah Credo) de haute cadence est mesuré sur les premiers fits, car il n'était pas connu avec précision. Ce profil laser possède une importante composante Lorentzienne

de $0,136 \text{ cm}^{-1}$ (1,3 pm), et une composante Gaussienne de $0,052 \text{ cm}^{-1}$ (0,5 pm) qui donne un profil de Voigt final de largeur de $0,155 \text{ cm}^{-1}$ (1,48 pm).

A ce stade de la détermination des paramètres d'entrée de la simulation des spectres, le seul paramètre ajustable est l'intensité laser. Celle-ci est ajustée dans le calcul afin de reproduire au mieux le spectre mesuré. Un exemple de simulation est présenté sur la Figure 3.42 où le spectre expérimental a été enregistré avec une intensité laser $I_{\text{exp}} = 70 \text{ W.cm}^{-2}$ ($E_{\text{las}}=7\text{nJ}$). Le meilleur ajustement de la simulation sur ce profil expérimental est obtenu pour une intensité théorique de 350 W.cm^{-2} , soit $I_{\text{theo}} = 5 I_{\text{exp}}$.

Dans le cas de la Figure 3.42, on a donc $I_{\text{theo}} > I_{\text{exp}}$. On a vu que I_{las} est mesurée avant le hublot d'entrée de l'enceinte (section 2.2.1) en supposant que la surface de la tache laser au volume de mesure égale à 2 mm^2 . La différence entre I_{theo} et I_{exp} peut s'expliquer par la non uniformité spatiale du faisceau (avec dans notre cas un point chaud au centre), ainsi qu'à cause des incertitudes sur les facteurs d'atténuation des filtres. Nous reviendrons sur ce phénomène dans la partie 3.5.2.

La Figure 3.42 compare donc le spectre expérimental à 53 mbar de N_2 enregistré avec $I_{\text{exp}} = 70 \text{ W.cm}^{-2}$ avec des spectres simulés pour $I_{\text{theo}} = 70 \text{ W.cm}^{-2}$ et 350 W.cm^{-2} . Le meilleur accord est obtenu avec 350 W.cm^{-2} . Le facteur principal d'ajustement est le rapport d'amplitudes entre les deux raies. Les largeurs de la raie sont presque reproduites. Cela montre que le spectre expérimental est saturé. Ce résultat est consistant avec les courbes de saturation qui montrent que le régime linéaire I^1 n'est pas obtenu (partie 4.3) et celles qui donnent les élargissements par saturation (partie 4.4). La simulation montre en outre que la raie 2 est légèrement asymétrique.

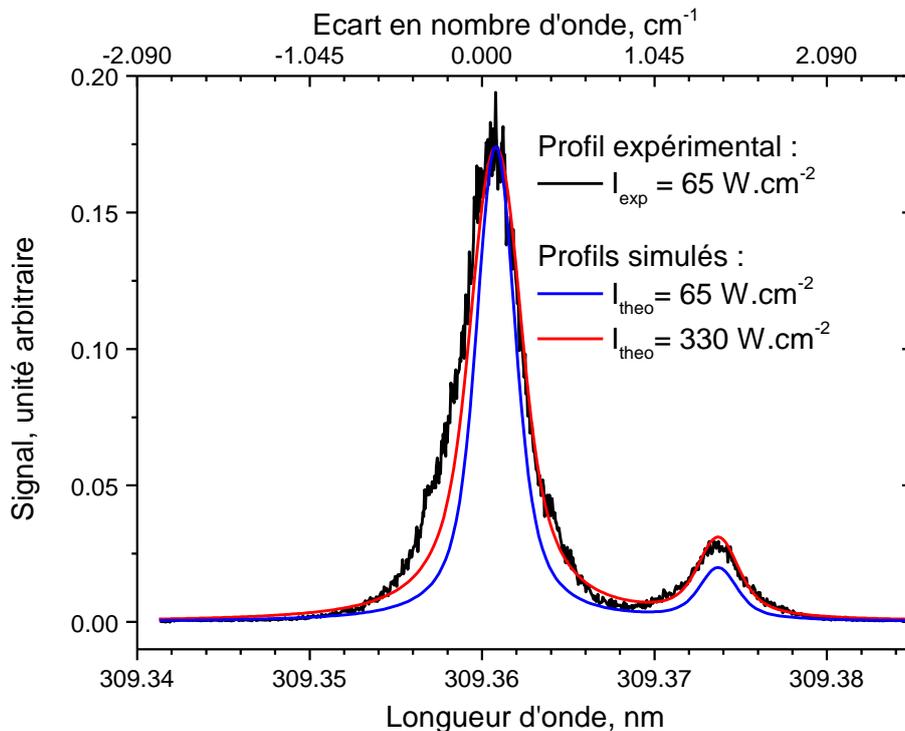


Figure 3.42 Comparaison entre le spectre expérimental à 53 mbar de N_2 ($T = 1200 \text{ K}$) et enregistré avec $I_{\text{exp}} = 65 \text{ W.cm}^{-2}$ avec deux spectres simulés avec $I_{\text{theo}} = 65$ et 330 W.cm^{-2}

La comparaison de l'évolution temporelle des densités de population calculées avec les profils temporels de fluorescence expérimentaux donnés par l'équation (1.2) est présentée sur la Figure 3.43 . Un bon accord est obtenu pour les trois transitions de fluorescences (308, 309 et 396 nm). Cela valide notre modèle cinétique ainsi que les coefficients de transferts collisionnels.

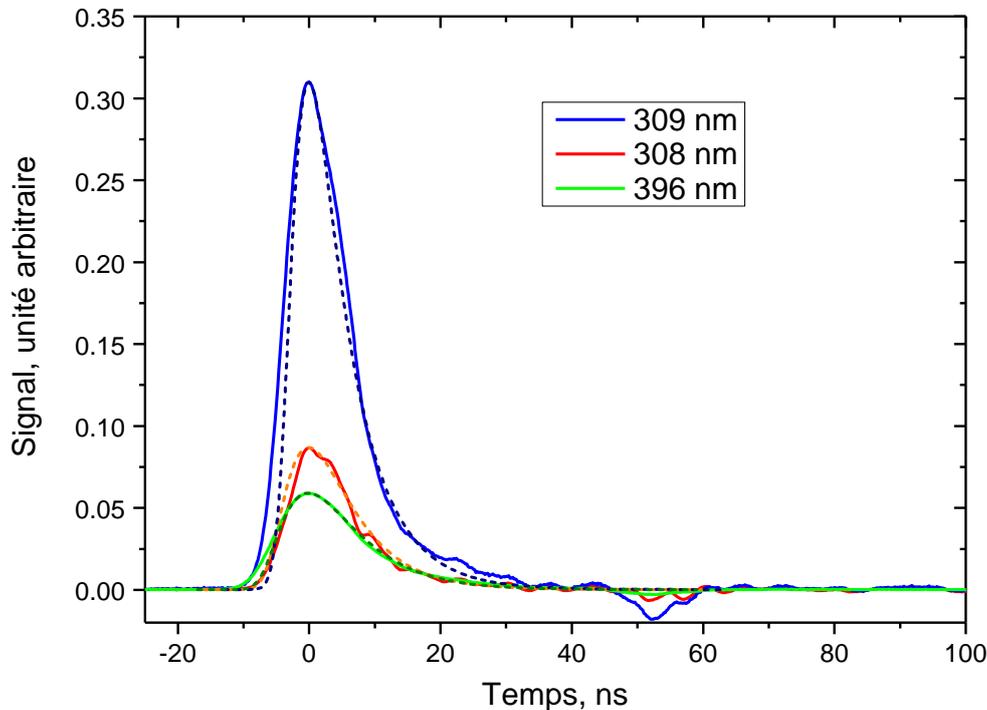


Figure 3.43 Comparaison entre les profils temporels de signal mesurés (traits pleins) et simulés (pointillés), à 53 mbar de N_2 et $T = 1200$ K, pour un laser centré sur la raie 2, avec $I_{\text{theo}} = 350$ $W.cm^{-2}$

3.5.2 Influence de l'intensité laser sur la simulation

Le modèle est étendu au cas des raies très saturées que nous avons observé pour des intensités I_{exp} supérieures à 10 $kW.cm^{-2}$ (Figure 3.33). Les calculs sont détaillés pour les trois positions spectrales précédentes, représentées par exemple pour $I_{\text{exp}} = 150$ $kW.cm^{-2}$ sur la Figure 3.44.a).

La variation du taux d'absorption calculée au cours du temps avec $I_{\text{theo}} = 15$ $kW.cm^{-2}$ est présentée Figure 3.44.b) pour les trois longueurs d'onde choisies. Sur la raie 2, le taux W a augmenté d'un facteur 31 ($4,12 \cdot 10^9$ s^{-1} contre $1,32 \cdot 10^8$ s^{-1}) par rapport au taux calculé avec $I_{\text{theo}} = 350$ $W.cm^{-2}$ (Figure 3.40.b), alors que I_{exp} a augmenté d'un facteur 43. W n'augmente donc pas linéairement avec I .

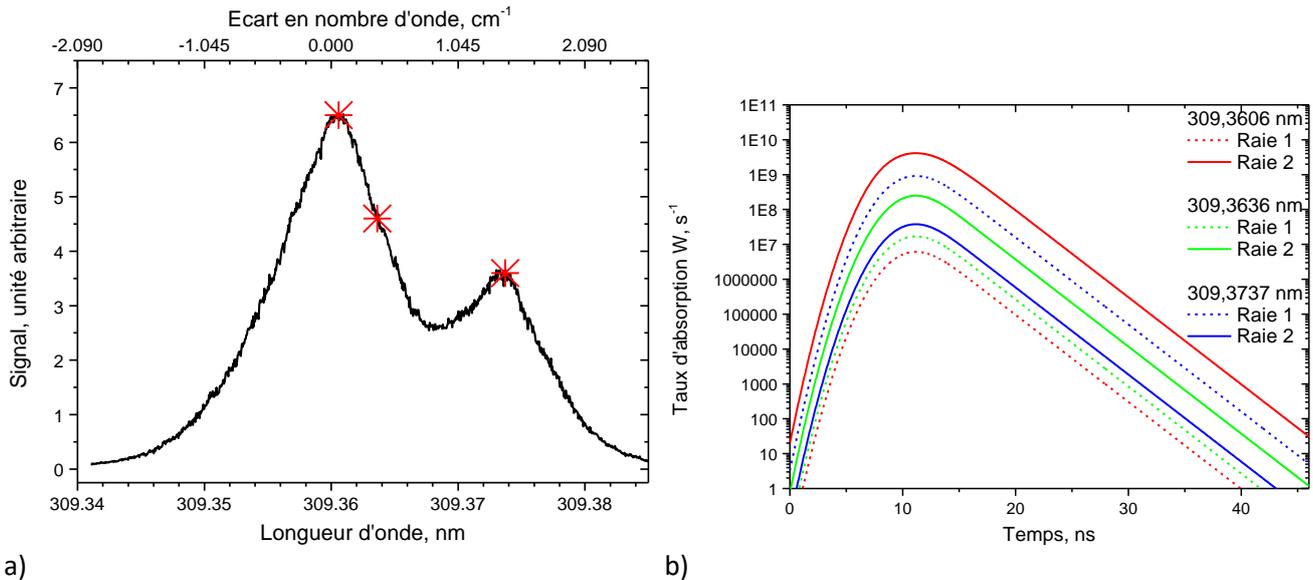


Figure 3.44 a) Position spectrale des points étudiés théoriquement, à 309,3068 nm, 309,3636 nm et 309,3737 nm sur un spectre expérimental enregistré avec $I_{\text{exp}} = 150 \text{ kW.cm}^{-2}$; b) Simulation du taux d'absorption en fonction du temps des raies 1 ou 2 pour les trois longueurs d'onde d'excitation choisies ;
 $I_{\text{theo}} = 15 \text{ kW.cm}^{-2}$, $P = 53 \text{ mbar (N}_2)$, $T = 1200 \text{ K}$

À $I_{\text{theo}} = 15 \text{ kW.cm}^{-2}$, l'émission stimulée qui est responsable de la réduction de la durée de vie de l'état excité e et de l'élargissement des raies a donc un effet important sur le taux d'absorption. Elle a aussi un effet important sur l'évolution temporelle de la densité de population des états comme illustré sur la Figure 3.45. La variation de la densité de population de l'état e (Figure 3.45.a) est assez différente de celle calculée à $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ (Figure 3.41.a) : elle augmente rapidement jusqu'à un maximum en moins de 5 ns, puis elle diminue lentement pendant une dizaine de nanosecondes jusque 20 ns, et diminue ensuite plus rapidement.

La densité de population maximale atteinte à $I_{\text{theo}} = 15 \text{ kW.cm}^{-2}$ est 1,8 fois celle atteinte pour $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ ($3,29 \cdot 10^{10}$ contre $1,81 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) au centre de la raie 2.

Sur la Figure 3.45.c), à 309,3636 nm (soit à 3 pm du centre de la raie 2), le maximum de densité de l'état e atteint à $I_{\text{theo}} = 15 \text{ kW.cm}^{-2}$ est 6 fois plus important qu'à $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ sur la Figure 3.41.c ($3,29 \cdot 10^{10}$ contre $1,81 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Cette augmentation de la densité plus importante au milieu de l'aile de la raie qu'au centre entraîne l'élargissement par saturation.

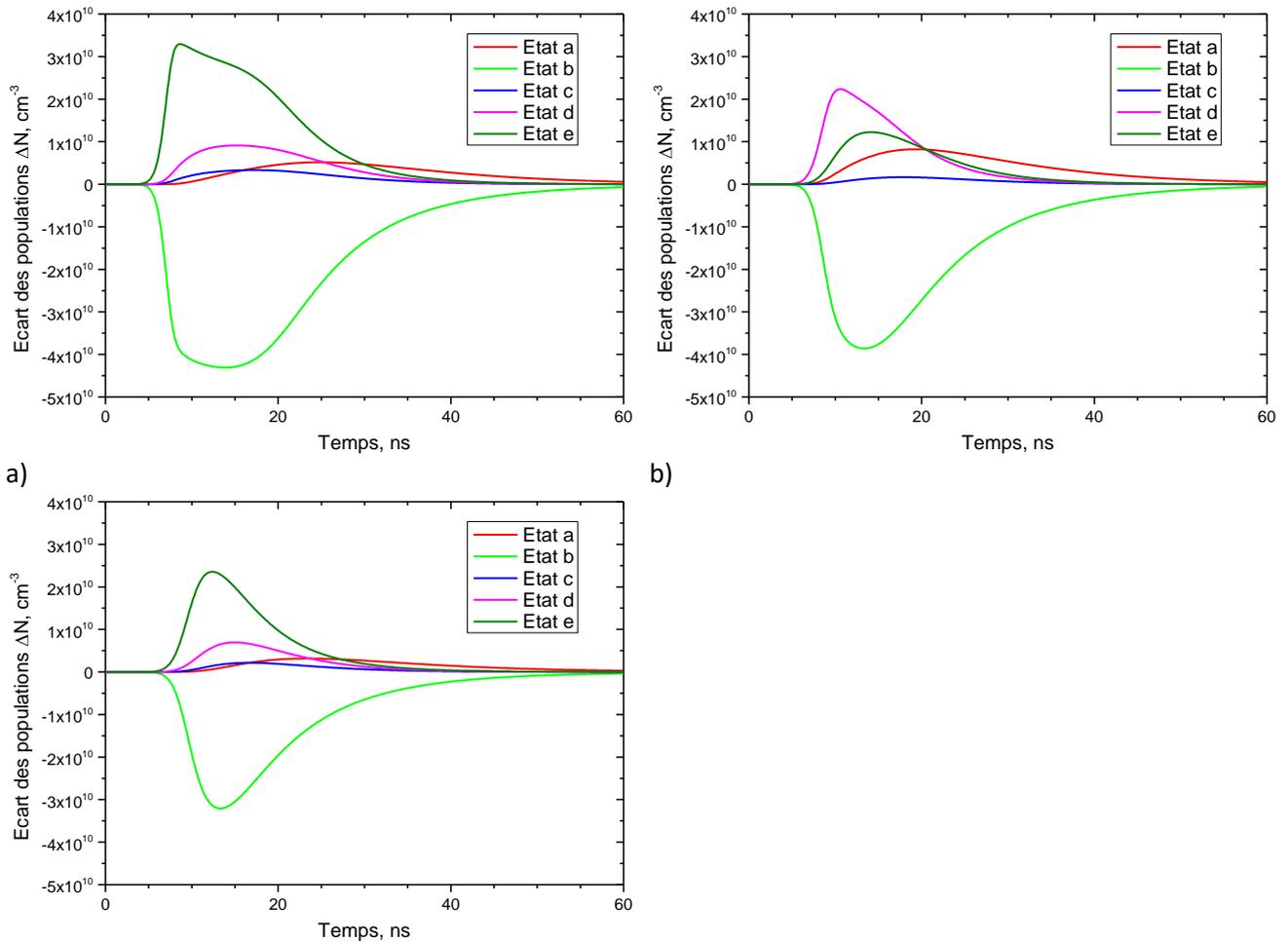


Figure 3.45 Variation de la densité de population des états en fonction du temps ; $I_{\text{theo}} = 15 \text{ kW.cm}^{-2}$, $P = 53 \text{ mbar}$ (N_2), $T=1200 \text{ K}$. Le laser est centré sur a) 309,3606 nm, b) 309,3737 nm, c) 309,3636 nm

Pour l'excitation de l'état d via la raie 1 à 309,3737 nm, le maximum de densité de l'état d est 7,7 fois plus important à $I_{\text{theo}} = 15 \text{ kW.cm}^{-2}$ (Figure 3.45.b) qu'à $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ (Figure 3.41.b) ($2,23 \cdot 10^{10}$ contre $2,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$). L'augmentation de densité de l'état d, après excitation de la raie 1, est bien plus importante que l'augmentation de densité de l'état e après excitation de la raie 2. Cela explique que le rapport de fluorescence raies 2/raie 1 diminue avec l'intensité I_{exp} sur la Figure 3.31.

Par ajustement des spectres simulés sur les spectres calculés, on trouve sur la Figure 3.46, $I_{\text{theo}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $4,5 \text{ kW.cm}^{-2}$, et 15 kW.cm^{-2} pour respectivement $I_{\text{exp}} = 70 \text{ W.cm}^{-2}$, 30 kW.cm^{-2} et 150 kW.cm^{-2} . Le calcul des variations des densités de population avec le temps de notre modèle simple reproduit bien les rapports d'amplitudes des raies 1 et 2, qui sont notre paramètre d'ajustement principal, ainsi que le centre de la raie 2. Cependant, ces calculs représentent moins bien l'élargissement de la petite raie 1, et le trou entre les raies. Ce désaccord donne les limites du modèle (semi-classique) qui reste néanmoins suffisant pour l'instant.

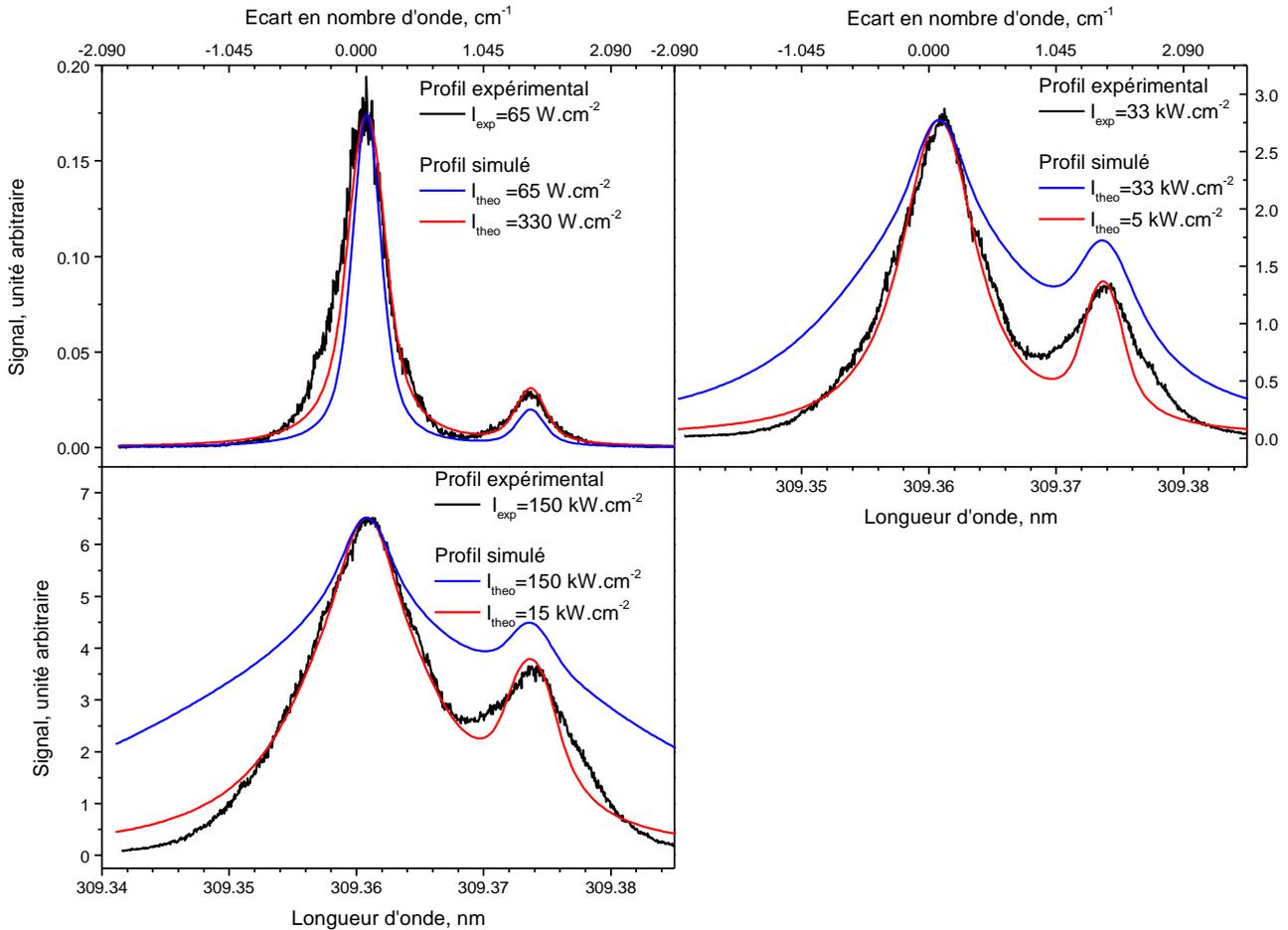


Figure 3.46 Ajustement de spectres calculés sur les spectres expérimentaux obtenus avec $I_{\text{exp}} = 70 \text{ W.cm}^{-2}$, 30 kW.cm^{-2} et 150 kW.cm^{-2} à 53 mbar de N_2 et $T = 1200 \text{ K}$

Pour ces spectres, on a donc $I_{\text{theo}} < I_{\text{exp}}$. Cela est interprété comme étant principalement dues à la tâche laser. En effet celle-ci possède un point chaud très marqué qui peut être le seul à persister quand on atténue très fortement le faisceau ($I_{\text{exp}} < 1 \text{ kW.cm}^{-2}$), produisant ainsi une énergie réelle plus importante (car très réduite en taille) que prévue à l'entrée du cube. L'ajustement donne dans ce cas $I_{\text{theo}} > I_{\text{exp}}$. Quand les atténuations sont ôtées, la tâche se remplit et l'ensemble du spot peut contribuer à la saturation. Si un tel effet est avéré, ce serait un cas classique où la répartition spatiale très inhomogène d'énergie dans la tâche laser moyenne le phénomène de saturation, ce qui entrainerait une saturation « vraie » beaucoup plus faible que prévue ($I_{\text{theo}} < I_{\text{exp}}$), car moyennée sur des énergies très différentes : forte au point chaud et très faible sur les ailes. Cela expliquerait la valeur de I_{theo} bien plus faible que I_{exp} quand I_{exp} dépasse 10 kW.cm^{-2} .

3.5.3 Influence de la pression sur la simulation

L'augmentation de la pression a principalement deux effets :

- Elle augmente la largeur des raies atomiques par élargissements élastiques et élastiques

- Elle augmente les transferts collisionnels entre états, ce qui change les densités de population des états.

A 53 mbar dans N_2 , l'élargissement causé par les collisions élastiques et inélastiques est donné par (section 3.4.3) : $\gamma_c \times N_{pert} = 0,025 \text{ cm}^{-1}$ (0,024 pm).

On voit que γ_c est très faible avec en plus $\Gamma_{Doppler} = 0,155 \text{ cm}^{-1}$ (1,48 pm), ce qui est consistant avec les observations d'élargissement collisionnel dans le cube (partie 3.4.2) Sur La Figure 3.47 , les spectres expérimentaux à 13 et 53 et 133 mbar obtenus pour $I_{exp} = 70 \text{ W.cm}^{-2}$ sont ajustés sur les spectres calculés avec la valeur $I_{theo} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$. Comme les simulations ne changent pas et reproduisent assez bien les spectres expérimentaux, on en déduit que la saturation domine l'élargissement.

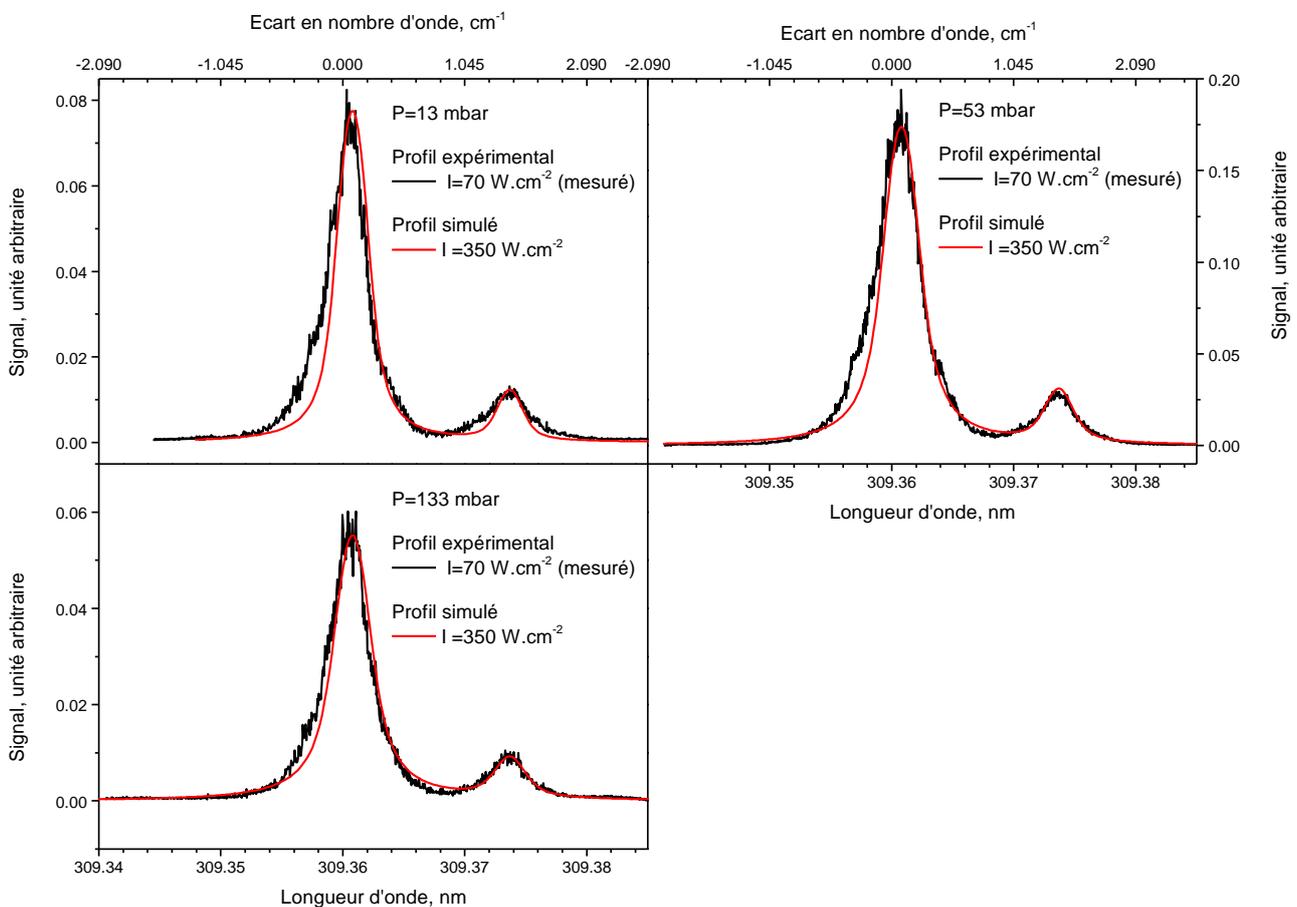


Figure 3.47 Comparaison des spectres expérimentaux et simulés enregistrés à 13, 53 et 133 mbar de N_2 pour $I_{exp} = 70 \text{ W.cm}^{-2}$, $I_{theo} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ avec $T = 1200 \text{ K}$.

Les coefficients de transferts collisionnels (k_{ik}) sont ensuite recalculés à 2500 K grâce à l'équation (1.17) pour pouvoir reproduire les spectres de l'expérience BALI à 533 mbar et 1030 mbar de N_2 . La matrice Q est alors donnée par :

$$Q = \begin{pmatrix} -2,71 & 1,44 & 1,70 & 1,67 & 1,26 \\ 2,71 & -1,44 & 1,70 & 1,67 & 1,26 \\ 0 & 0 & -3,45 & 0 & 1,23 \\ 0 & 0 & 0 & -10,2 & 4,59 \\ 0 & 0 & 0 & 6,88 & -8,33 \end{pmatrix} 10^{-10} N_{pert} \quad (3.20)$$

La largeur inélastique est donnée par les termes diagonaux de Q. Le coefficient d'élargissement collisionnel élastique $\gamma_e = 9,47 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a été déterminé dans la partie 3.4.3.

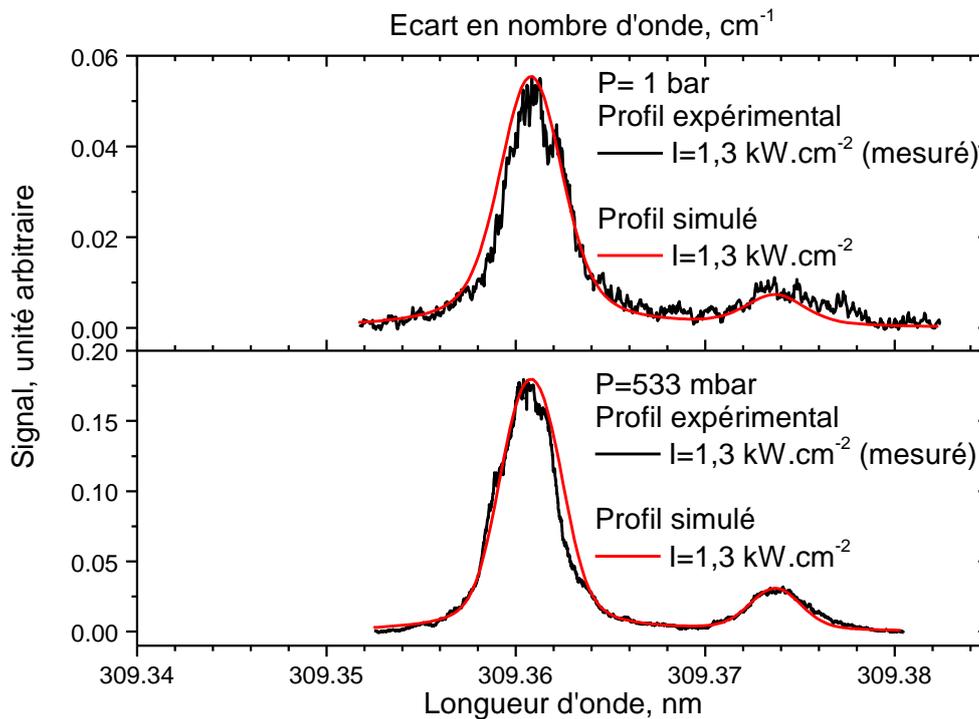


Figure 3.48 Spectre expérimental et simulé dans 1030 mbar (haut) et 533 mbar (bas) de N_2 à 2500 K avec $I_{\text{exp}} = 1,27 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $I_{\text{theo}} = 1,3 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ respectivement.

La Figure 3.48 montre les spectres expérimentaux comparés aux spectres simulés.

L'élargissement collisionnel est de $0,178 \text{ cm}^{-1}$ (1,70 pm) à 533 mbar et $0,220 \text{ cm}^{-1}$ (2,1 pm) à 1030 mbar comme nous l'avons vu dans la partie 3.4.3. Les largeurs de raies sont calculées en tenant compte de l'élargissement Doppler à 2500K qui est égal à $0,22 \text{ cm}^{-1}$ (2,1 pm).

Un point notable de cette comparaison est que l'intensité laser utilisée dans le calcul est la même que celle déterminée expérimentalement pour le laser basse cadence (BALI) sans doute du fait que le faisceau du laser Quantel utilisé pour ces expériences est homogène et ne possède pas de point chaud. Selon le calcul, les raies ne sont pas saturées. Ce résultat est compatible avec la mesure du rapport d'intensité (partie 3.3.3.1 Figure 3.31) qui indiquait que le seuil de saturation est à 533 mbar et $1,3 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cet ajustement est aussi en accord avec l'élargissement étudié en fonc-

tion de la pression (partie 3.4.3, Figure 3.39) qui permettait de conclure que les raies ne sont pas élargies par saturation.

Le modèle est ensuite utilisé pour calculer la décroissance du signal de fluorescence en fonction de la pression (partie 3.3.3.2, Figure 3.32). Le signal calculé est comparé aux mesures sur la Figure 3.49. La courbe simulée est normalisée afin de diminuer l'écart au moindre carré par rapport aux points expérimentaux. La décroissance du signal est assez bien reproduite. Conformément à notre interprétation (partie 3.3.3.2), on trouve par le calcul que les raies à basse pression ($P < 533$ mbar) sont légèrement saturées, et qu'à haute pression ($P > 533$ mbar), elles ne le sont plus. Le signal calculé pour $P > 533$ mbar est surélevé par rapport à la mesure. Il est donc très probable que comme nous l'avons mentionnée dans la partie 3.3.3.1 la concentration d'aluminium évaporé diminue avec l'augmentation de pression (de la quantité d'azote). En effet, à forte concentration de N_2 , une couche de nitrure d'aluminium se forme en surface de l'échantillon vaporisé (ici Al_2O_3), ce qui limite la quantité d'atomes aluminium évaporés [142].

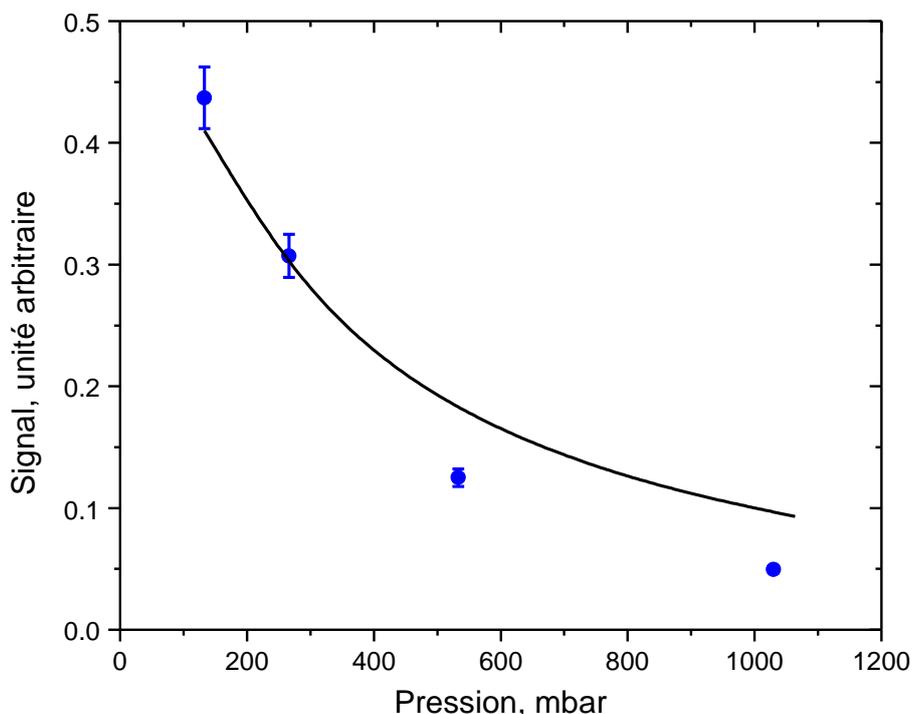


Figure 3.49 Calcul de la décroissance de l'amplitude du signal LIF avec la pression de N_2 à 2500 K. Les points expérimentaux de la Figure 3.32 sont reportés pour comparaison

En conclusion, nous avons mis en œuvre le modèle décrit dans la partie 1.3.1. Le modèle a été développé à l'aide de plusieurs approximations :

- La diminution du nombre d'état mis en jeu (5 au lieu de 8), voir la partie 1.3.1.1.
- Certaines données expérimentales sont inconnues : les paramètres de transferts collisionnels vers les états fondamentaux (k_{ea} , k_{eb} , k_{da} , k_{db} , k_{ca} , k_{cb}) et entre les deux niveaux fon-

damentaux (k_{ba}), ainsi que le coefficient d'élargissement collisionnel élastique γ_e de la raie 1.

- La dépendance en température des coefficients de transferts collisionnels et du coefficient d'élargissement collisionnelle élastique n'est pas proprement déterminée et est ajustée sur une loi approximative
- Le modèle semi-classique d'excitation des états ne prend pas en compte les effets quantiques dès que la saturation devient prépondérante, ce qui rend la restitution imparfaite

Malgré ces approximations et limites, le modèle est adopté pour calculer les spectres avec les effets combinés de saturation et de pression ainsi que les profils temporels du signal grâce à l'utilisation des paramètres reproduisant les expériences.

Ce modèle est enfin utilisé pour prédire le comportement du signal LIF à plus haute température et pression.

3.5.4 Extrapolation à haute température et haute pression

Le but de cette partie est de prévoir le signal obtenu dans 15 bar de N_2 et 3000 K.

La courbe théorique de la Figure 3.49 doit être extrapolée à 3000 K et 3 bar. Le signal simulé dans ces conditions a été comparé à une mesure expérimentale de référence (la mesure à 1 bar de N_2 de la Figure 3.49). Toutefois, les mesures et simulation de la Figure 3.49 sont effectuées à résonance. Pour obtenir le signal à 394-396 nm (fluorescence indirecte), on utilise la Figure 3.17 qui donne les rapports d'amplitudes entre 309 et 396 nm en l'extrapolant à 3000 K et 15 bar.

Commençons par extrapoler le niveau de signal à résonance. Le laser de l'expérience cube en mode nappe peut atteindre au maximum $I_{\text{exp}}^{\text{max}} = 157 \text{ kW.cm}^{-2}$ ($100 \cdot 10^{-6} \text{ J}/5/5 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}/(1,7 \times 150 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2)$, section 2.4.1). A 15 bar et 3000 K, le signal calculé avec cette intensité est plus grand d'un facteur 1,5 par rapport au signal de référence.

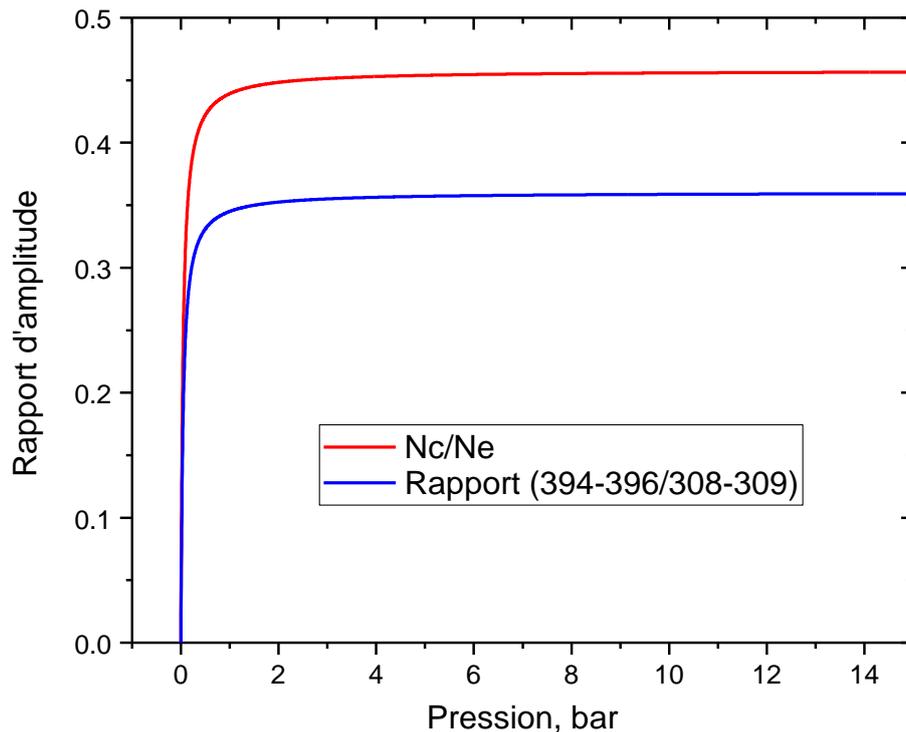


Figure 3.50 Rapports de densités de population et des amplitudes de fluorescence à 15 bar et 3000 K

Ensuite, l'équation (1.47) a été extrapolée à 15 bar et 3000 K. La Figure 3.50 donne le rapport entre les densités de population de l'état c (qui fluoresce à 394-396 nm) et de l'état e, ainsi que le rapport des amplitudes de fluorescence détectées à 394-396 nm et à 308-309 nm, extrapolés dans les mêmes conditions expérimentales. N_c/N_e tend vers 0,45, et le rapport de fluorescence 394-396 nm / 308-309 nm à 15 bar et 3000 K tend vers 0,65. Par rapport à la mesure réalisée dans 1 bar de N_2 à $1,27 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (dernier point bleu de la Figure 3.49), la simulation donne donc un signal aussi fort à 15 bar et $157 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$

En prenant en compte de : (i) la diminution de signal dû à l'augmentation de la pression et de la température, (ii) du fait que la mesure de signal sera faite à la fluorescence indirecte à 394-396 nm, (iii) du fait que le signal est obtenu avec $I_{\text{exp}} = 157 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, le signal à 15 bar de N_2 et 3000 K serait voisin du signal à 1 bar réalisée dans l'enceinte BALI avec $1,27 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ces calculs sont effectués avec N_2 comme seule espèce dans l'environnement gazeux. Notons également qu'à haute pression, le régime de collisions peut changer (régime de collision forte) ce qui peut également changer le niveau de signal attendu en introduisant des couplages entre les raies très élargies par les collisions. Enfin, la Figure 3.49 montre que la reproduction la simulation reproduit le signal expérimental de LIF avec une erreur allant jusqu'à un facteur 2 à 1 bar. Pour toutes ces raisons, l'extrapolation au-delà du bar doit être prise avec prudence et le rendement de fluorescence obtenue que comme un ordre de grandeur.

Afin de quantifier les pertes de signal par quenching, et de les comparer avec celles du fer, on peut aussi calculer le rendement quantique de fluorescence en régime linéaire avec l'équation (1.54).

Afin de pouvoir facilement le comparer à celui du fer, le rendement Y est calculé à 2500 K. La Figure 3.50 montre le rendement quantique de fluorescence pour une excitation de la raie 2 et une détection de la fluorescence à 394-396 nm en fonction de la pression, jusque 15 bar. En dessous de 100 mbar, le rendement augmente à cause de l'augmentation de la densité de population de l'état c par les transferts collisionnels, puis à partir 100 mbar, le quenching devient dominant. A 1 bar, $Y = 2 \%$, et à 15 bar, $Y = 0,15 \%$. Ce sont des valeurs assez importantes typiques des atomes [43].

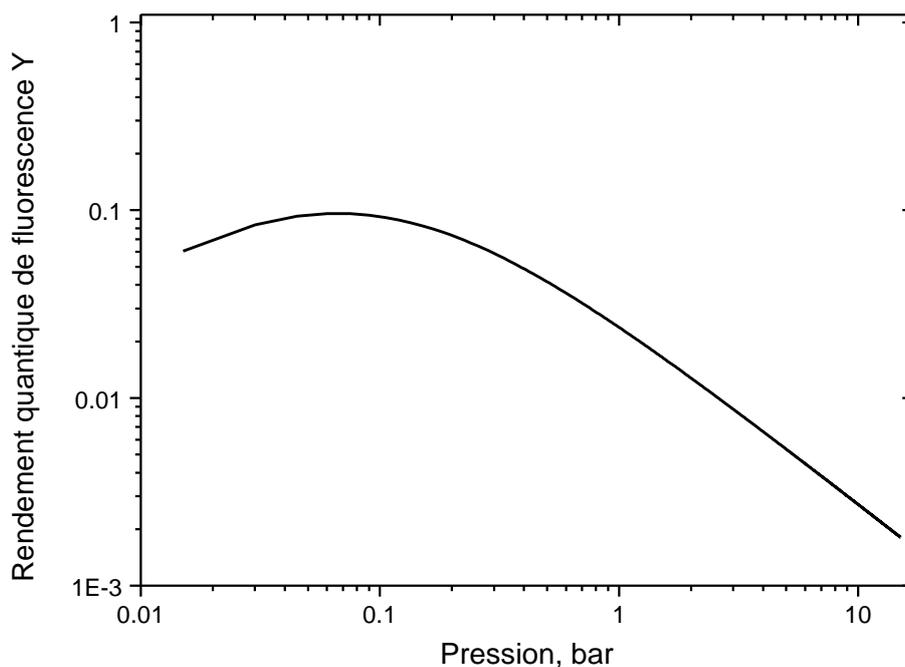


Figure 3.51 Rendement quantique de fluorescence de la raie 2 à $T = 2500$ K dans N_2

Chapitre 4 Imagerie LIF de l'aluminium

Ce chapitre présente l'application de la technique d'imagerie LIF (décrit dans la section 2.4.1.2.) sur l'atome d'aluminium (PLIF-Al) à haute cadence.

On définit d'abord le principe de l'imagerie par une démonstration effectuée dans l'expérience cube. Cette mesure en image nous servira de référence. On utilisera ensuite le montage d'imagerie sur des flammes de propergols solides composites (PA/PBHT, perchlorate d'ammonium/ polybutadiène hydroxytéléchélique). Elles contiennent des particules d'aluminium (17 à 18 % en masse) et brûlent à des pressions de 3 à 12 bar. Les propergols aluminisés sont appelés butalanes. Notre objectif était de déterminer le potentiel de la technique mise au point pendant la thèse dans des conditions réelles de combustion de propergols.

La technique d'acquisition à haute cadence engendre une grande quantité de données enregistrées qui requiert le développement d'algorithmes dédiés. Cependant, la procédure à suivre pour l'analyse des images PLIF-Al à haute cadence peut être effectuées « à la main » sur quelques séries d'images triées au préalable. Les images présentées dans ce chapitre font l'objet d'une analyse préliminaire. On donnera les étapes clés du traitement des images selon la structure de la flamme. En particulier, nous présenterons l'influence de la pression sur les images dans le cas des particules d'aluminium ultrafines (butalane (0b)). La distribution homogène de vapeur générée par la diffusion des fines particules dans la flamme facilite la comparaison des niveaux de signaux en fonction des conditions expérimentales (pression, énergie laser). La visualisation des gouttes est démontrée pour la première fois par LIF dans ce type de combustion. Les images seront traitées dans le cas de particules Al plus grosses (butalane (08)) à des pressions de 10 et 12 bar avec deux tailles de champs d'observation, large et zoomé.

4.1 Préparation de l'imagerie LIF

Nous avons d'abord fait des tests préliminaires d'imagerie LIF dans l'enceinte cube.

Le montage en mode imagerie a été décrit en section 2.4.1.2. Les images suivantes sont enregistrées à 10 kHz. Le laser est centré sur la raie 2 (309,3608 nm), et la fluorescence à 394-396 nm est discriminée au moyen d'un filtre (Asahi NT65-192, 394 ± 5 nm, diamètre 50 mm). La nappe laser fait 17 mm de haut et 150 μm de large. Le champ de la caméra est de 17 mm pour 768×768 pixels, ce qui donne une résolution de 22 $\mu\text{m}.\text{px}^{-1}$. Les images présentées sont moyennées a posteriori sur

50 images instantanées (temps d'enregistrement de 10 ms) corrigées du bruit électronique de la caméra. La porte temporelle de la caméra est de 100 ns. Les images ont été enregistrées à 53 mbar de N_2 avec la source nacelle, pour plusieurs puissances électriques de chauffage.

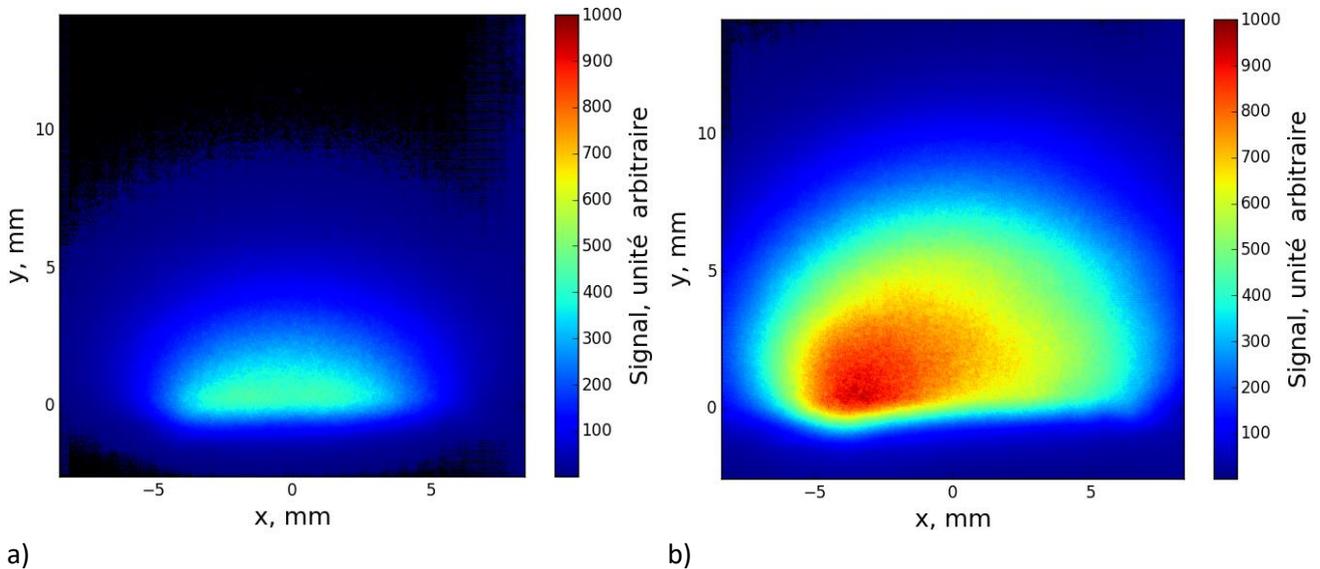


Figure 4.1 Images de la répartition du signal LIF de l'aluminium à 53 mbar de N_2 , après excitation via la raie 2 (309,3608 nm) avec une intensité de $16 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$, et détection à 394-396 nm (gain de 60 %). La puissance du générateur électrique de chauffage de la nacelle est de : a) 407 W ; b) 630 W. La dynamique de signal est de 0 – 1000 coups.

La Figure 4.1 présente deux images enregistrées pour des puissances électriques de chauffage de la nacelle de 407 W et 630 W, soit pour plusieurs concentrations. Le laser traverse le volume de mesure de gauche à droite. Le signal observé est dû à la fluorescence de l'aluminium sans émission (pas de signal sans laser) ni diffusion laser (pas de signal en dehors de la raie). Le signal est facilement visible avec une bonne dynamique (1000 coups pour un gain caméra de 60 %).

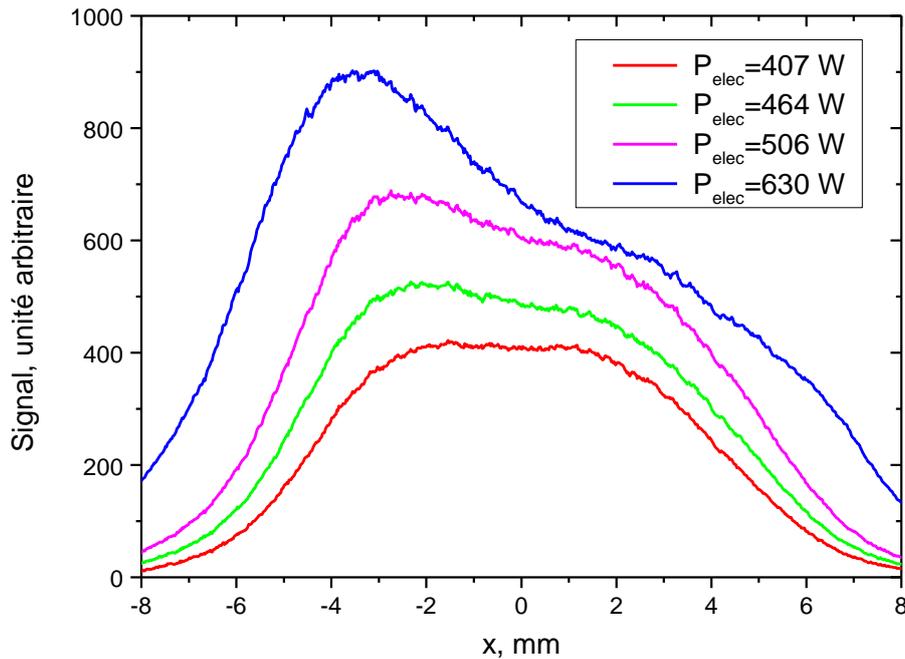


Figure 4.2 Comparaison des profils horizontaux : moyenne de signal entre 0 et 2 mm de hauteur, (Figure 4.1) pour plusieurs puissances électriques de chauffage

La Figure 4.2 présente des profils horizontaux enregistrés pour quatre puissances électriques de chauffage entre 407 W et 630 W.

Ces profils sont des moyennes effectuées entre 0 et 2 mm de hauteur. Plus la puissance électrique de chauffage est élevée, plus la concentration d'atomes augmente. Les profils horizontaux montrent l'apparition d'une asymétrie de signal à partir de 464 W.

Le rapport entre le pic de signal vers -4 mm et le signal à 2 mm est de :

- 10 % à 464 W
- 15 % à 506 W
- 50 % à 630 W

Nous attribuons cette asymétrie à l'absorption du faisceau laser en pénétrant dans le panache d'atomes. A 407 W, le profil horizontal est symétrique, ce qui indique que la concentration d'atomes n'est pas suffisante pour absorber le faisceau laser. Avec la loi de Beer-Lambert, on estime que l'absorption commence à devenir importante à partir d'environ 10^{12} atomes.cm⁻³.

Cette absorption est confirmée par les profils spectraux obtenus en utilisant la fonction « peak finding » du logiciel Davis d'acquisition des images (Figure 4.3.a, courbe bleue). Le scan est effectué avec un pas de -0,5 pm, sur 60,5 pm ce qui correspond à 121 points. Le signal est moyenné sur une région de quelques millimètres et sur 50 images. Les spectres sont obtenus à 30 mbar de N₂, pour $I_{exp} = 16$ kW.cm⁻² (énergie 2 μJ pour une aire de 17 mm × 150 μm).

On observe que les raies sont élargies par saturation. Sur la Figure 4.3.a), ils sont comparés avec les spectres obtenus en colinéaire (faisceau non focalisé) à 53 mbar de N_2 (section 3.3.2.1), où l'intensité laser est de 17 kW.cm^{-2} (courbe noire). On observe que la saturation est la même ce qui était prévisible puisque les sections des faisceaux utilisés dans ces deux géométries de mesure (2 mm^2 et $2,5 \text{ mm}^2$) sont voisines (section 2).

Par ailleurs, plusieurs mesures de profils spectraux ont été effectuées avec la méthode peak finding, pour plusieurs concentrations atomiques (Figure 4.3.b)). Lorsqu'on augmente la puissance du générateur, le rapport d'amplitudes raie 2/raie 1 diminue, confirmant le diagnostic d'absorption fait sur les profils radiaux (Figure 4.2) qui peut être quantifié aisément. La mesure dans l'enceinte cube nous a donc donné les bases de comportement du signal LIF sur les images et nous servira de référence.

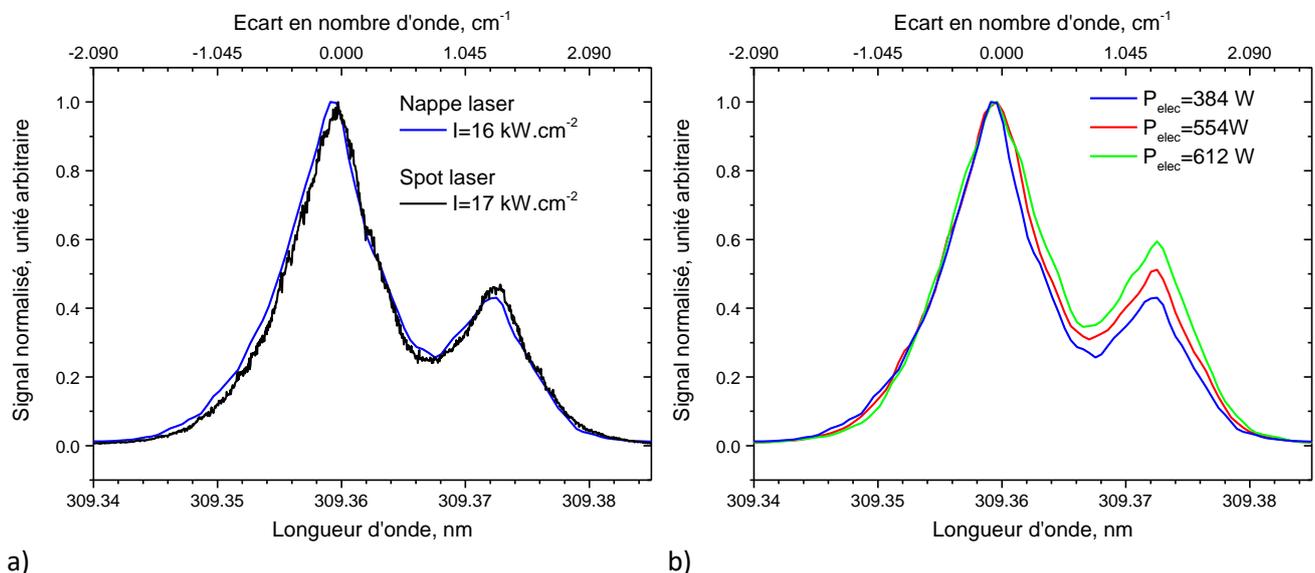


Figure 4.3 a) Comparaison des spectres enregistrés avec $I_{\text{exp}}=16$ et 17 kW cm^{-2} respectivement dans les deux géométries d'excitation : Nappe laser et faisceau colinéaire non focalisé. b) Profils spectraux enregistrés avec la configuration imagerie (partie 2.4.1.2.) pour plusieurs puissances électriques de chauffage

On en conclut que dès $10^{12} \text{ atome.cm}^{-3}$, l'absorption commence à devenir visible sur les profils radiaux et spectraux. Le rapport d'intensités des amplitudes des raies 2/ raie 1 est sensible à l'absorption et donc est un indicateur de la concentration d'atomes, supérieure ou inférieure à 10^{12} cm^{-3} .

4.2 Banc Chamade

L'enceinte CHAMADE (Chambre d'Ablation des Matériaux Énergétique) du département DMPE de l'ONERA-Palaiseau a été utilisée. Cette enceinte a été conçue à l'origine pour étudier la dégradation des protections thermiques des moteurs à propergols solides puis reconvertie pour les recherches sur la combustion d'échantillons de propergols de petites dimensions. L'allumage du propergol est assuré par irradiation de l'échantillon par un faisceau laser CO_2 à $10,6 \mu\text{m}$ (PRC GL 2000, puissance nominative de 2 kW). Le profil spatial du faisceau est Gaussien et son diamètre est

de 10 mm. La durée d'impulsion et la puissance effective sont typiquement de 225 ms et de 700 W. Ces valeurs sont ajustées selon l'échantillon utilisé.

L'enceinte de forme carrée ($53 \times 53 \text{ mm}^2$) est dotée de 4 accès optiques dont deux sont utilisés pour l'imagerie LIF (Figure 4.4). Un hublot en ZnSe (diamètre 20 mm) situé en haut de l'enceinte permet le passage du laser à CO_2 allumant l'échantillon. La nappe laser traverse un hublot en silice fondue UV ayant deux faces traitées antireflet sur la bande 245-440 nm (diamètre= 25mm, épaisseur= 6mm). La fluorescence est détectée à travers un hublot en CaF_2 (diamètre= 50 mm, épaisseur= 15 mm) placé à 90° de l'axe laser.

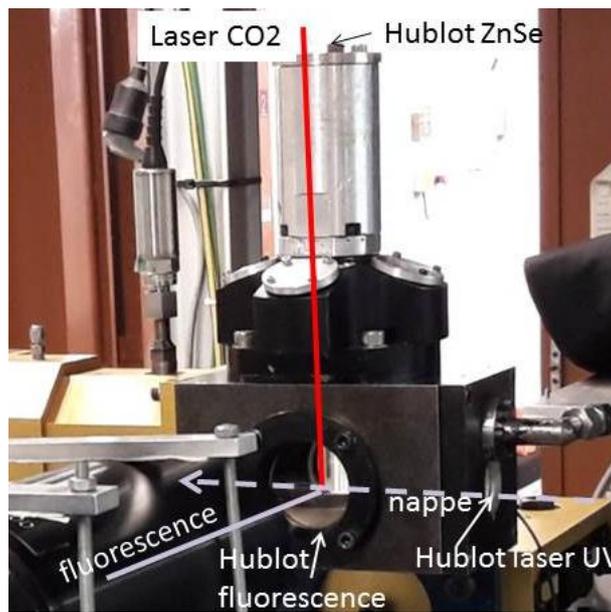


Figure 4.4 Enceinte CHAMADE

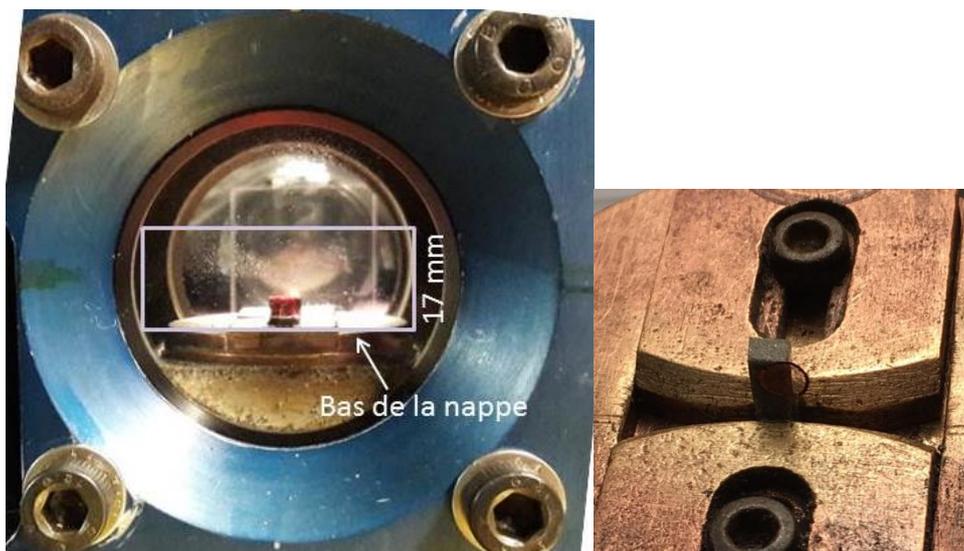


Figure 4.5 Vues de l'échantillon placé au centre de l'enceinte (à gauche) et du porte-échantillon (à droite). Sur la vue de gauche, le rectangle représente la nappe laser qui tangente la base du porte-échantillon. Sur l'image à droite, une mire micrométrique est collée sur la tranche de l'échantillon

Nous avons étudié deux butalanes élaborées à l'ONERA :

- La butalane (0b) contient des nanoparticules d'aluminium de 100 nm avec une fraction massique de 13,6 % et des particules de 5 µm avec une fraction de 3,4 %.
- La butalane (08) contient des grosses particules d'aluminium d'environ 60 µm (représentatif des propergols industriels) avec une fraction massique de 18 %.
- Ces butalanes génèrent des distributions d'aluminium très différentes :
- La butalane (0b) produit un nuage diffus assez uniforme de gouttelettes et vapeur. Elle sera particulièrement favorable à la recherche du signal LIF de Al (optimisation des paramètres laser et de détection) ;
- La butalane (08) produit un panache de grosses particules éparses et éjectées de la surface de façon sporadique. Elle sera mieux adaptée pour suivre les gouttes à la cadence de 10 kHz et pour observer le signal émis par une goutte individuelle.

Dans les deux cas, un phénomène d'agrégation des gouttes en surface entraîne l'observation de gouttes de tailles plus larges que celles des particules isolées (>100 µm) dans la flamme.

Un échantillon inférieur à 1 g (hauteur = 8 mm, largeur = 5 mm et épaisseur = 1,5 mm) est découpé dans un morceau de propergol et placé au centre de l'enceinte au moyen d'un système de plaques coulissantes fixées par des vis (Figure 4.5). Ce système permet de placer l'échantillon à la même position d'un essai à l'autre. L'enceinte est réglable en hauteur et en latéral au moyen de platines de translation micrométriques manuelles. On pourra donc positionner précisément l'échantillon par rapport à la tranche laser qui est mince (épaisseur de 150 µm). Pendant la combustion, le support est fixe, la régression de la surface de propergol n'est pas compensée. En conséquence, nous avons placé la nappe laser de façon à recouvrir la base du porte-échantillon (Figure 4.5) pour couvrir toute la hauteur de la flamme pendant la durée de la combustion. Du fait de la profondeur de la gorge du porte-échantillon (3 mm), l'échantillon de 8 mm de hauteur dépasse de 5 mm. Le champ d'observation total fait 17 mm.

La flamme de la butalane (0b) a déjà été caractérisée par l'équipe *ONERA/SLM* par spectrométrie d'émission ainsi que par imagerie LIF sur l'atome de fer (chapitre 5.1.1) [84].

Des images ont été enregistrées :

- à 3, 8 et 10 bar pour la butalane (0b)
- à 10 et 12 bar pour la butalane (08).

La pression est mesurée grâce à une jauge piézoélectrique (Kistler type 401) avec une fréquence de 2 kHz. La combustion fait augmenter la pression dans l'enceinte. L'enceinte est pressurisée avant combustion à la pression choisie par injection d'azote.

Le dispositif d'imagerie en champ large a été décrit dans le chapitre 2 (partie 2.4.1.2). Une photo du banc laser implanté sur l'enceinte CHAMADE est présentée sur la Figure 4.6. Les intensités laser après dilatation du faisceau utilisées sont comprises entre 75 et 157 kW.cm⁻² avec une nappe de 150 µm d'épaisseur et 17 mm de hauteur.

Pour les premiers essais, les cadences du laser et de la détection sont de 10 kHz. Dans la seconde série d'essais, la cadence laser est abaissée à 5 kHz afin d'enregistrer une image sur deux avec et sans laser. Le temps d'exposition de la caméra est fixé à 100 ns. L'excitation laser est accordée sur la raie 2, à 309,3068 nm. On vérifie la nature du signal de fluorescence de l'atome d'aluminium, en décalant la longueur d'onde laser loin de la raie 2, à 350 nm (hors résonance). Le sens de propagation du laser est de droite vers la gauche sur les images.

Deux champs d'observation sont utilisés :

- Un champ large de 17 mm (objectif UV Cerco ; F= 94 mm ; F/4) testé dans l'expérience cube (partie 4.1). La résolution atteinte est de 22 µm.pixel⁻¹ avec une profondeur de champ de plusieurs mm ;
- Un champ restreint de 3 mm, qui permet de mieux voir les gouttes, avec un objectif de télescope UV (Questar, QM-100). La résolution atteinte est de 3,8 µm.pixel⁻¹. La profondeur de champ théorique varie entre 20 µm et 70 µm suivant la distance objectif-objet qui est comprise entre 152 et 355 mm. Dans notre cas, la profondeur de champ est de 70 µm (et l'ouverture de F/6) ce qui rend la mise au point du plan laser (150 µm) très délicate.

Une mire est enregistrée systématiquement en début et milieu de journée. Pour le réglage de l'objectif Questar, nous avons utilisé des mires de microscope électronique dotées d'un maillage (100 µm) afin de mesurer le champ de l'image et faire précisément la mise au point. La procédure d'alignement est la suivante :

- La tranche laser est d'abord alignée sur la tranche de la mire collée sur la face avant de l'échantillon (Figure 4.5).
- L'objectif Questar est réglé sur la mire.

Une lampe LED émettant à 395 nm éclaire la mire pour faire la mise au point. L'échantillon est ensuite translaté sur la tranche laser.

L'émission de la flamme est filtrée grâce à plusieurs filtres :

- Un filtre passe-bande centré à 394 nm (10 nm) avec un taux de réjection supérieur à 10⁻⁴ (Edmund Optics, OD > 4, dia.= 50 mm, ép.= 3,5 mm). Un deuxième filtre est ajouté lorsque

la pression dépasse 8 bar. On parvient ainsi à éliminer la diffusion laser dans l'image créée par l'augmentation de densité volumique de particules.

- Un filtre passe-haut coupant à 385 nm (Asahi, ZUL0385, 50 × 50 × 1 mm). Le gain de l'intensificateur est varié entre 55 et 70 % selon les conditions expérimentales.

Pour comparer les amplitudes des signaux entre eux, la dynamique de coups est toujours rapportée à un même gain de la caméra (55 %) en utilisant la courbe de gain de la partie 2.4.1.2.

On contrôle le déclenchement du laser CO₂ d'allumage et l'ouverture de la porte de la caméra.

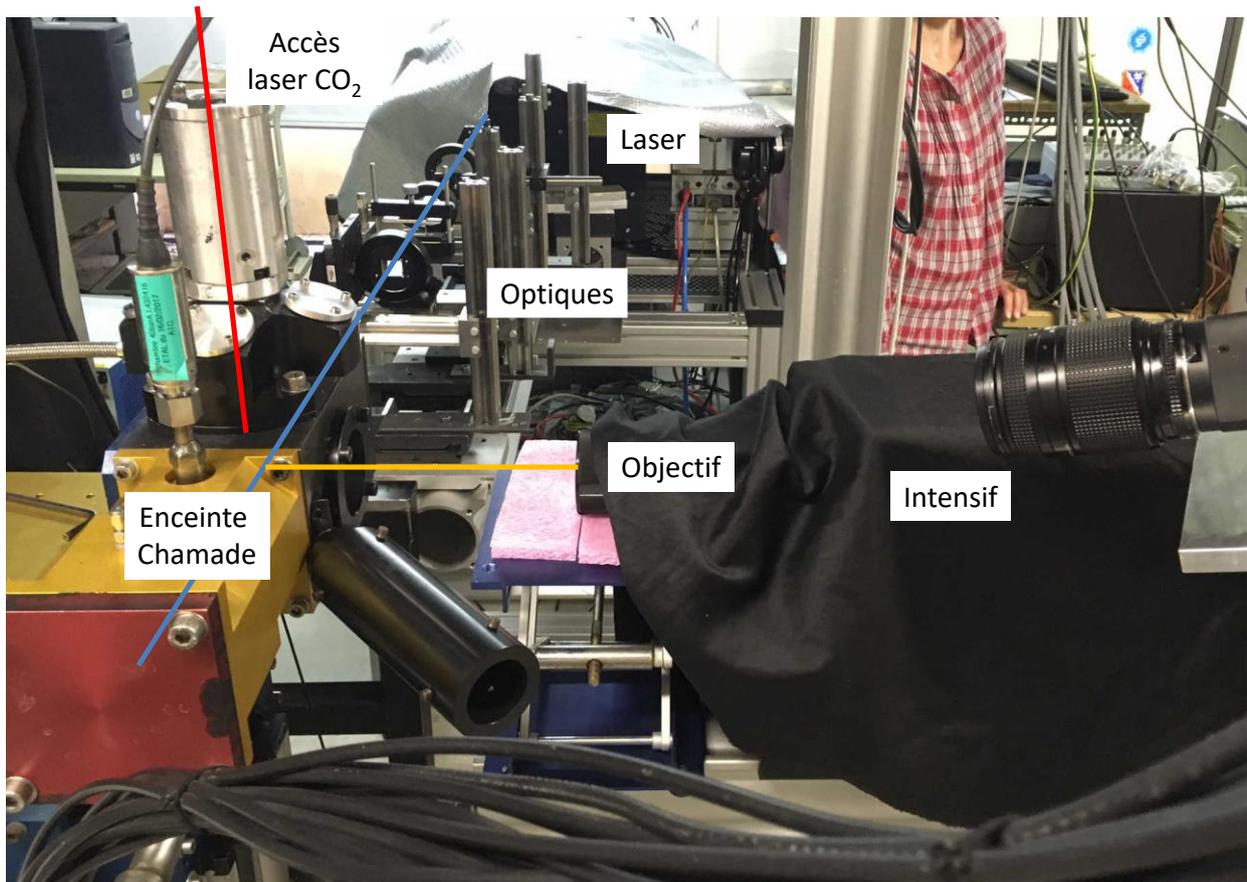


Figure 4.6 Banc PLIF à haute cadence implanté devant l'enceinte CHAMADE

4.3 Discrimination des signaux de LIF, d'émission et de diffusion laser

Nous avons pris soin de séparer la fluorescence de l'émission propre de la flamme (sans laser) et de la diffusion du laser par les particules (Mie, Rayleigh). La Figure 4.7 présente trois essais différents de combustion du butalane (Ob) réalisé à 3 bar :

- Dans la flamme avec laser en résonance avec la raie 2 de l'aluminium, on observe le signal diffus des nanoparticules d'aluminium. Les points rouges disséminés dans l'image correspondent à la fluorescence intense émise par les gouttes d'aluminium fondues (plusieurs centaines de microns).

- Dans la flamme avec laser hors résonance, ces agglomérats n'émettent pas, ce qui prouve que la diffusion de Mie est bien éliminée dans la bande à 394 nm ($\Delta\lambda = 87$ nm).
- Le niveau de signal dans la flamme sans laser est équivalent à celui avec le laser hors résonance. Le seul bruit est donc dû à l'émission propre de la flamme qui est négligeable (à 3 bar), le rapport Fluorescence/émission étant supérieur à 30.

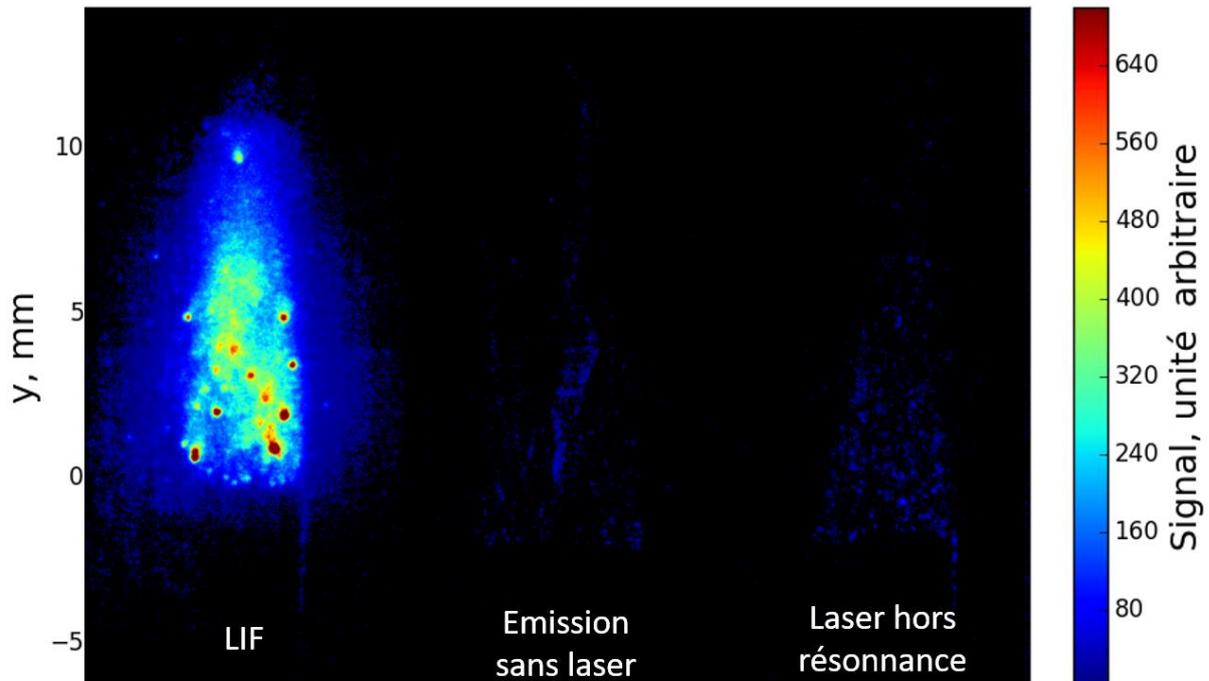


Figure 4.7 Comparaison des images instantanées (non corrigées), obtenues lors de trois essais de combustion d'échantillons de butalane (Ob) chargée en nano et micro particules d'aluminium à P= 3 bar. La dynamique de signal est de 0-700 coups. Le laser vient de la droite.

De la comparaison de ces trois images, on en déduit que le signal observé à 3 bar avec le laser résonnant résulte de la fluorescence de l'aluminium.

Lorsque la pression augmente, l'émission devient non négligeable : elle s'amplifie d'un facteur 150 entre 3 et 10 bar. Il n'est alors plus possible de comparer la fluorescence et l'émission en faisant deux essais, un essai avec laser (LIF + émission) puis sans laser (émission), car la structure de flamme est très turbulente. C'est particulièrement le cas pour le butalane (08), à cause des particules chaudes éjectées de la surface de façon aléatoire.

On décide donc de fixer la cadence du laser à 5 kHz et celle de l'acquisition à 10 kHz pour enregistrer une image sur deux sans laser. De cette façon, deux images consécutives (espacées de 100 μ s) sont comparées pour mesurer le rapport signal sur fond (SNR) car en 100 μ s, la flamme évolue peu (comme on le verra par la suite). La mesure LIF à 10 kHz serait possible avec deux caméras synchronisées positionnées face à face (l'enceinte CHAMADE possède deux hublots en vis-à-vis), l'une détectant la fluorescence de l'aluminium, et l'autre coupant ce signal avec un filtre pour ne détecter que l'émission de la flamme. Cette solution est plus onéreuse mais possible.

Deux images séparées de 100 μs , sans et avec laser, sont présentées Figure 4.8 dans le cas du propérol chargé en nano- et microparticules Al à 10 bar. On mesure ainsi le rapport signal sur bruit dû à l'émission de la flamme (SNR). Comme la flamme est très diffuse et compte tenu du bref délai entre les images (100 μs), on peut soustraire l'émission de l'image (LIF + émission) pour obtenir uniquement une image LIF corrigée (Figure 4.8).

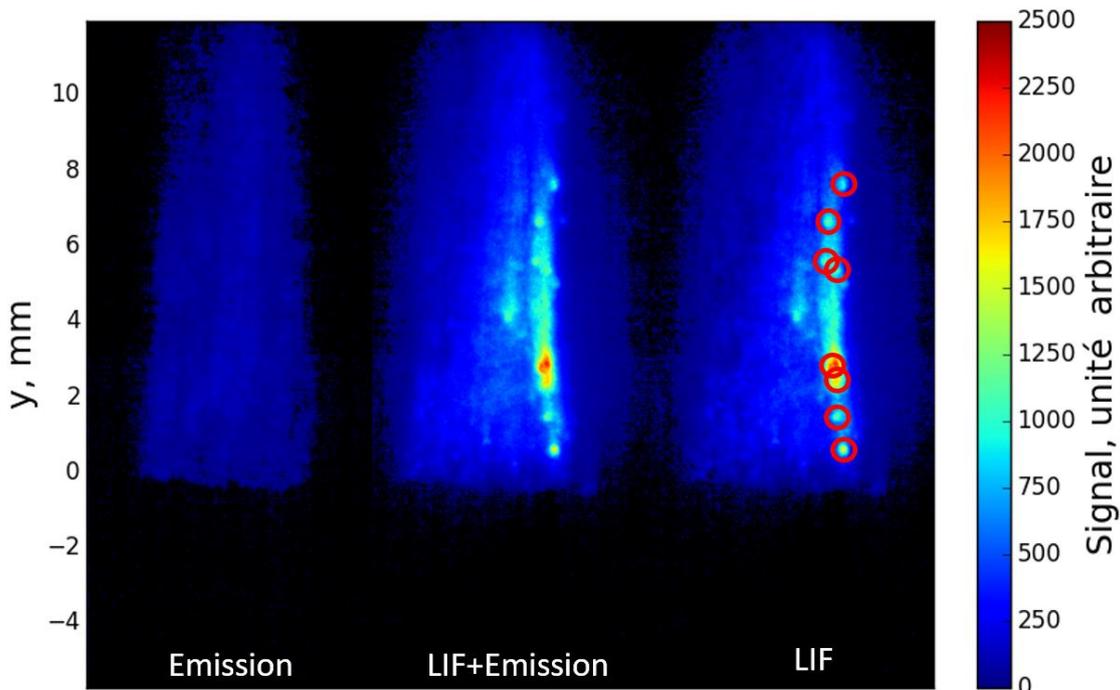


Figure 4.8 Comparaison des images instantanées (i) d'émission (ii) LIF + émission (iii) LIF corrigée, obtenues avec un délai de 100 μs sur un échantillon de butalane (0b) chargée en nano et micro particules d'aluminium à $P=10$ bar. La dynamique de signal est de 0-2500 coups.

Comme on peut le voir, la répartition radiale est assez symétrique à 3 bar (Fig. 1.4) alors qu'à 10 bar, le signal se concentre sur le bord droit de la flamme, par où arrive le laser. Nous expliquons cette inhomogénéité (également observée à 8 bar) par l'atténuation de l'énergie de la nappe au travers de la flamme lorsque la densité est plus forte. Cet effet causé par l'atténuation du laser a déjà été observé sur les images LIF de la nacelle à 53 mbar de N_2 dans l'enceinte cube (partie 5.1). Sur l'image de droite de la Figure 4.8, dans la zone de signal maximal, avant que le faisceau laser ne soit atténué, le signal est important avec un SNR de 34. Au centre de la flamme, le SNR est de 5. Le signal s'atténue d'un facteur 7 sur 1 mm. Cela indique une forte concentration d'atomes Al dans cette flamme, probablement bien supérieure à 10^{12} atome. cm^{-3} . Sur le fond de signal diffus causé par le nuage de nanogouttelettes, on observe quelques points très intenses (indiqués par des ronds rouges sur la Figure 4.8) qui marque la présence de grosses gouttes/agglomérats d'aluminium en fusion.

Rappelons que l'image en émission propre de la flamme, (Figure 4.8 gauche) est filtrée à 394 nm pour détecter la fluorescence de l'aluminium. L'origine de l'émission est donc une question importante. Elle peut provenir de plusieurs sources :

- De l'émission des gaz chauds
- De l'incandescence des particules
- De l'émission des atomes Al excités par des phénomènes intrinsèques à la combustion du propergol (excitation thermique, collisions, chimiluminescence, etc.).

Une étude préalable en spectroscopie d'émission a permis de quantifier l'émission du doublet Al sur le continuum d'émission. La Figure 4.9 montre les raies d'émission de Al pendant la combustion d'un échantillon de butalane (0b) à 10 bar (mêmes conditions que Figure 4.8). Dans la bande du filtre passe-bande (390-399 nm à mi-hauteur), le doublet de l'aluminium émet ($1,1 \cdot 10^5$) sur un continuum d'émission important ($9 \cdot 10^4$). Le ratio est de 1,22 pour cette expérience réalisée avec une caméra intensifiée.

Sur la Figure 4.8 (gauche), la contribution dominante (SNR = 10 par rapport au bruit de la caméra à 10 bar) est donc bien l'émission propre de la flamme, qui est aussi caractérisée par sa répartition spatiale très homogène (image de gauche).

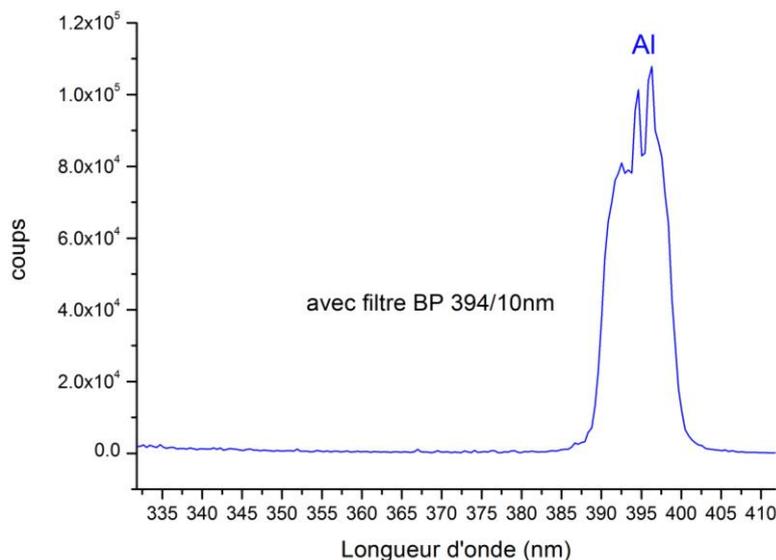


Figure 4.9 Spectre d'émission moyenné à 10 bars d'une flamme de butalane (0b).

L'avantage d'utiliser la LIF de Al par rapport à la spectroscopie d'émission dans ce type de flamme est bien démontré : son SNR est bien meilleur sur les images (ii) et (iii) (entre 10 et 100).

L'émission de la flamme chargée en grosses particules d'aluminium (butalane 08) à 12 bar est bien plus intense (Figure 4.10). Avec cette butalane, on observe un plus grand nombre de gouttes/agglomérats (points brillants) que dans la flamme avec des particules ultrafines (plus diffuse globalement). En comparant les deux images, on localise le surplus de signal due à la fluorescence sur 5 zones très intenses (entouré par des ronds rouges, dans la Figure 4.10) correspondant aux gouttes/agglomérats plus gros que $60 \mu\text{m}$ avec un SNR de 3. Remarquons que la distribution

de tailles des particules centrée à $60\ \mu\text{m}$ est cependant large. En conséquence, il n'est pas possible de distinguer gouttes et agglomérations uniquement sur la taille de la fluorescence. La fluorescence émise par certaines de ces gouttes/agglomérats a une forme de croissant de lune. Cette forme s'explique sans doute par l'absorption du laser dans une goutte (ronde) très dense en atomes.

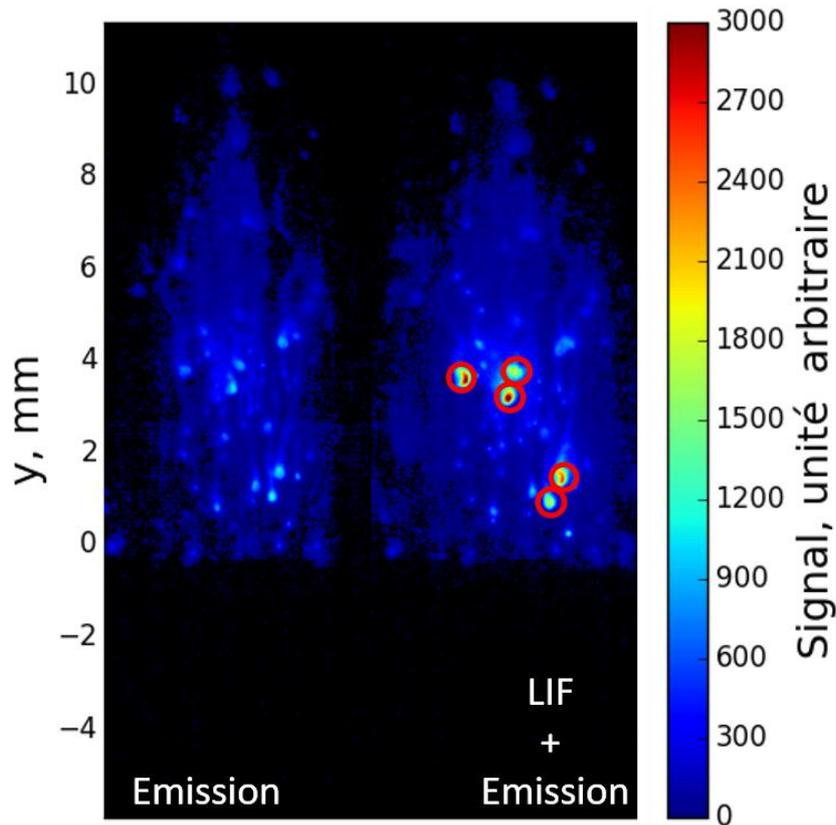


Figure 4.10 Comparaison des images instantanées (non corrigées) de signal d'émission et LIF ($100\ \mu\text{s}$ plus tard) obtenues lors de la combustion d'un échantillon de butalane (08) chargée en particules d'aluminium de $60\ \mu\text{m}$ à $P=12\ \text{bar}$. La dynamique de signal est de 0-3000 coups

4.4 Traitement préliminaire des images

Avant de pouvoir interpréter les images, un certain nombre de vérifications et de corrections ont été effectuées.

Les images LIF sont d'abord corrigées des inhomogénéités spatiales de la nappe laser (4.3.1). Les autres corrections que nous appliquons ne concernent que les images obtenues avec la butalane chargée en nano- et microparticules (butalane (0b)). Nous avons sélectionné une région d'intérêt (ROI) dans l'image (4.3.2) afin de pouvoir faire des comparaisons pour différentes conditions expérimentales. La régression de la surface du propergol est également corrigée (4.3.3). Rappelons aussi qu'on a soustrait le fond d'émission des images LIF obtenues à 10 bar dans la butalane (0b).

4.4.1 Correction de la nappe laser

La répartition d'énergie dans la nappe laser est systématiquement enregistrée en début et milieu de journée afin de corriger les images LIF en post traitement, ce qui suppose que les transitions soient excitées en régime linéaire. Ce point sera traité plus tard. La répartition est donnée par la fluorescence de l'acétone liquide excitée par le laser. L'excitation reste centrée sur la raie de Al à 309 nm, la bande d'absorption de l'acétone étant large, et la fluorescence est filtrée à 394 nm. L'acétone liquide placée dans une cuve en silice UV est insérée dans l'enceinte. Une image LIF de l'acétone liquide est présentée Figure 4.11.a). On note que la nappe qui se propage de droite à gauche est fortement absorbée par l'acétone très dense (liquide). La tranche de signal permet de générer le profil vertical de l'énergie laser dans la nappe (moyenne du signal sur quelques pixels (entre 5 et 10 pixels)). Le profil vertical moyenné est montré Figure 4.11.b).

Les fluctuations d'énergie tir à tir n'ont pas été corrigées. Elles sont estimées de $\pm 15\%$ (partie 2.3.1).

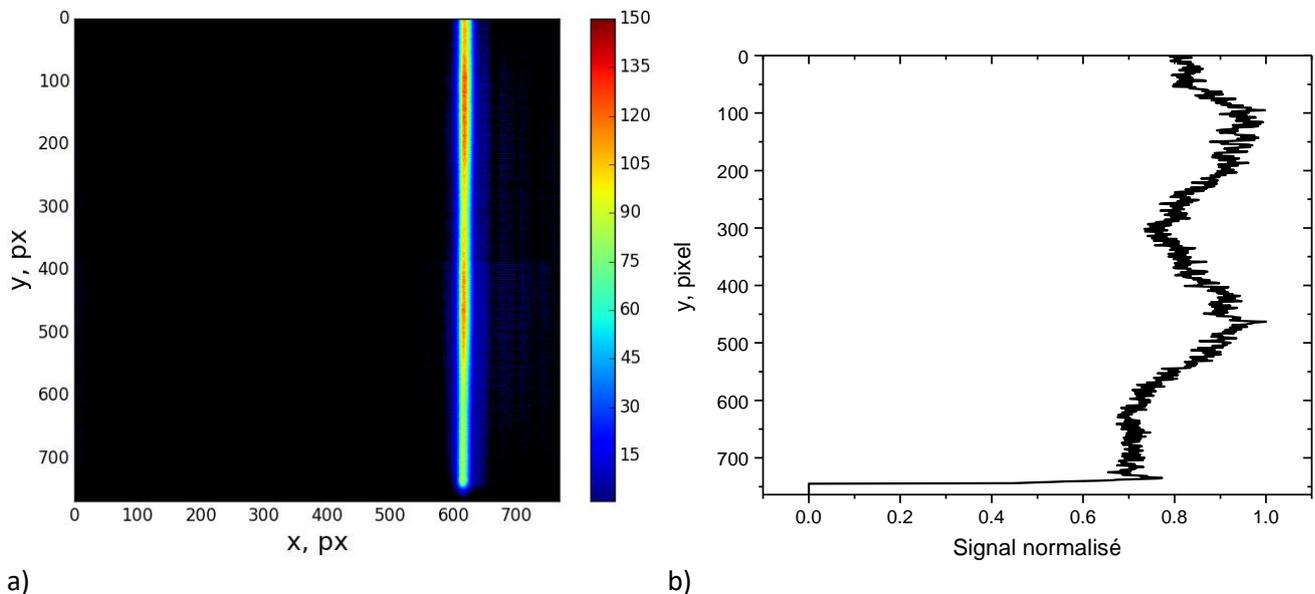


Figure 4.11 a) Image moyennée de la fluorescence de l'acétone liquide. Profil vertical de la nappe en moyennant sur 8 pixels (à droite).

4.4.2 Définition de la région d'intérêt (ROI)

Afin de comparer les différents essais de combustion de la butalane (0b), les profils verticaux du signal LIF sont extraits des images. Un exemple de région d'intérêt est présenté sur la Figure 4.12. La région choisie est celle où le signal est le plus fort, (encadrée en rouge) avant que le laser ne soit trop absorbé (Figure 4.12). Cette zone reste constante au cours du temps. Les profils sont moyennés horizontalement sur 33 pixels, soit $730 \mu\text{m}$.

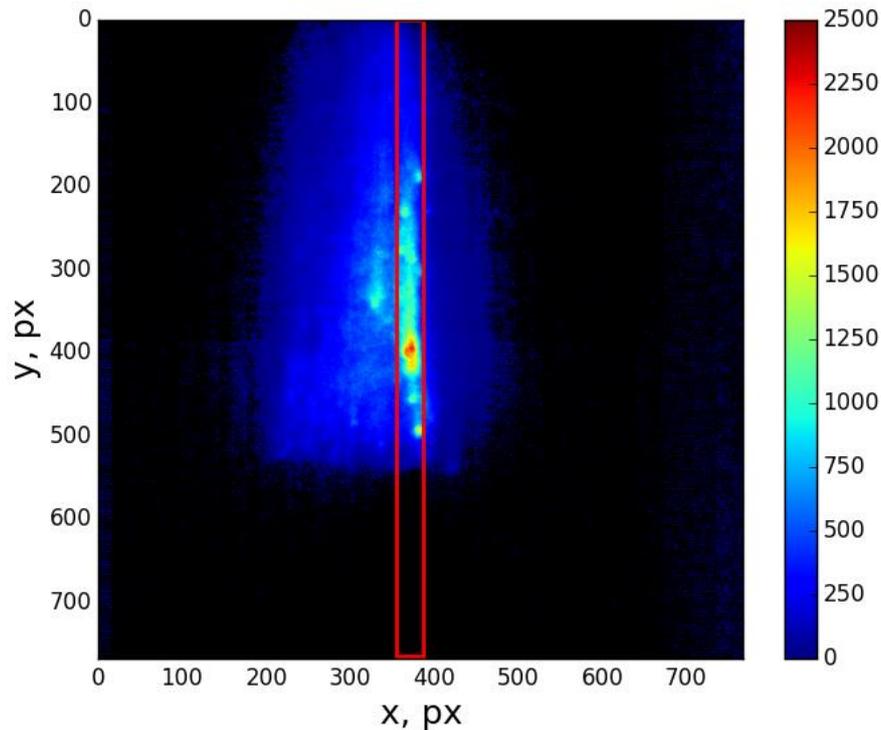


Figure 4.12 Région d'intérêt choisie sur l'image LIF de la Figure 4.8 pour obtenir le profil vertical de signal LIF de Al

4.4.3 Régression de la surface

Les profils verticaux de la zone d'intérêt permettent de suivre l'évolution du signal de l'aluminium corrigé (Figure 4.8) en cours de la combustion de la butalane (0b) à 10 bar. La Figure 4.13 montre l'évolution temporelle du profil vertical de LIF dans la région d'intérêt ROI (Figure 4.12) pendant 780 ms à partir du signal de synchronisation envoyé à $t = 400$ ms, soit jusqu'à $t = 1180$ ms.

La fluorescence est maximum à $t = 450$ ms. Ce temps de 50 ms correspond au délai d'allumage, c'est un ordre de grandeur typique pour ce type de butalane. La nappe laser est plus petite que le champ d'observation. La hauteur nulle de l'axe vertical ($y=0$) correspond à la surface de l'échantillon (avant le début de la combustion). La courbe bleue indique la position de la surface de l'échantillon pendant l'essai. Celle-ci est déterminée par une limite basse de signal de 50 coups (arbitraire). On observe clairement la régression linéaire de l'échantillon entre 400 et 800 ms. La surface régresse de 3,52 mm pendant cette période de 400 ms, la vitesse de régression est donc de $8,9 \text{ mm.s}^{-1}$. Pour la même pression de 10 bar, nous avons mesuré des vitesses de régression de 10,0 et 10,9 mm.s^{-1} sur d'autres échantillons du même propergol. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par la technique d'ombroscopie mise en œuvre par le département DMPE (régression de 11,9 mm.s^{-1}).

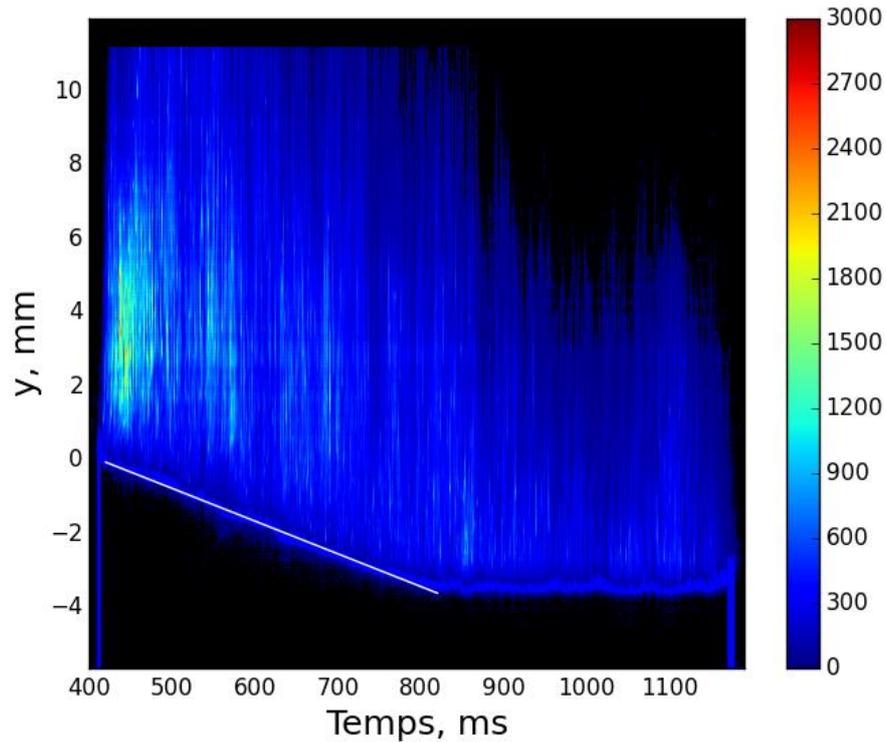


Figure 4.13 Évolution temporelle du profil vertical LIF instantané corrigé dans les conditions de la Figure 4.8. Courbe bleu à la limite entre zone avec signal et zone sans signal : Position approximative de la surface de l'échantillon. Courbe blanche : régression linéaire de la position de la surface. Les images sont corrigées de la forme de la nappe et du fond d'émission

Après 800 ms, le champ d'observation est obstrué par la vis de la plaque coulissante qui tient l'échantillon en place (Figure 4.5) ; la surface de l'échantillon n'est donc plus visible et on n'enregistre plus que la partie haute de l'image de la flamme.

Pour faciliter les comparaisons entre différents échantillons et différentes conditions expérimentales, on compense la régression de la surface a posteriori sur les images. La régression linéaire de la position de la surface de l'échantillon en fonction du temps est calculée entre 400 et 800 ms (droite blanche, Figure 4.13). On peut ainsi mesurer précisément la vitesse de régression (pente de la droite) et connaître la position exacte de la surface ($y = 0$) quel que soit le temps. Le résultat est présenté Figure 4.14.

On note par ailleurs des stries diagonales qui semblent suggérer la présence de saletés sur le hublot.

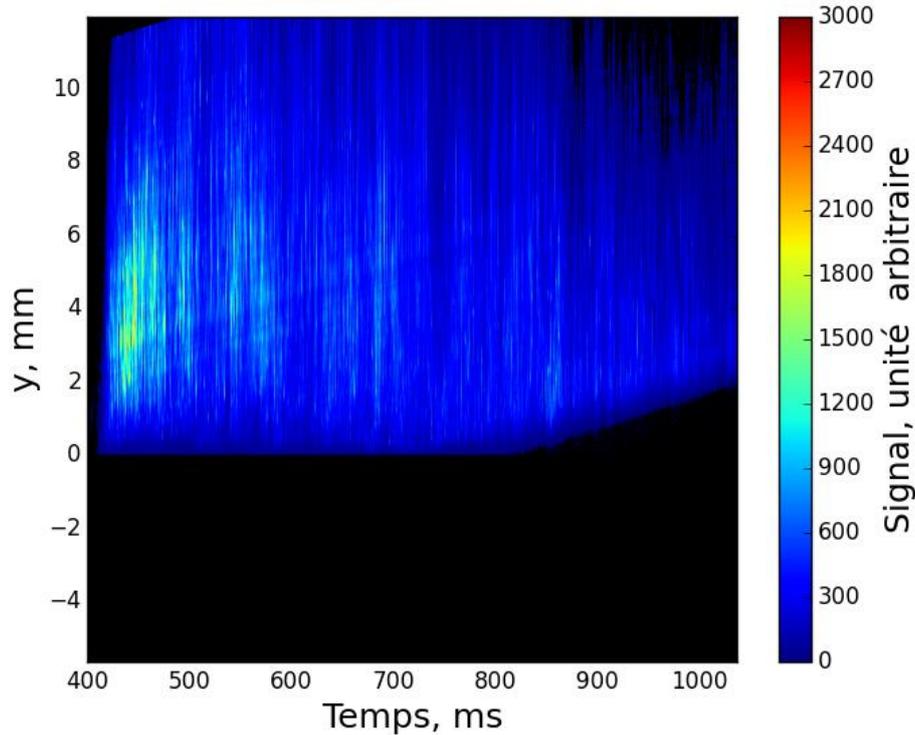


Figure 4.14 Évolution temporelle du profil vertical LIF instantané corrigé dans les conditions de la Figure 4.13 et compensé de la régression de la surface de l'échantillon.

4.5 Résultats

4.5.1 Effet de la pression

L'influence de la pression sur la fluorescence, ainsi que sa distribution spatiale et temporelle dans l'image ont été analysées au cours de ces essais.

Des images de la combustion de la butane chargée en nano- et microparticules (Ob) ont été enregistrées à 3, 8 et 10 bar. L'évolution temporelle des profils verticaux de LIF corrigés sont présentés Figure 4.15 à 3 bar, Figure 4.16 à 8 bar et Figure 4.14 à 10 bar. L'intensité laser est $I_{\text{exp}} = 157 \text{ kW.cm}^{-2}$ à 3 et 8 bar et $I_{\text{exp}} = 75 \text{ kW.cm}^{-2}$ à 10 bar.

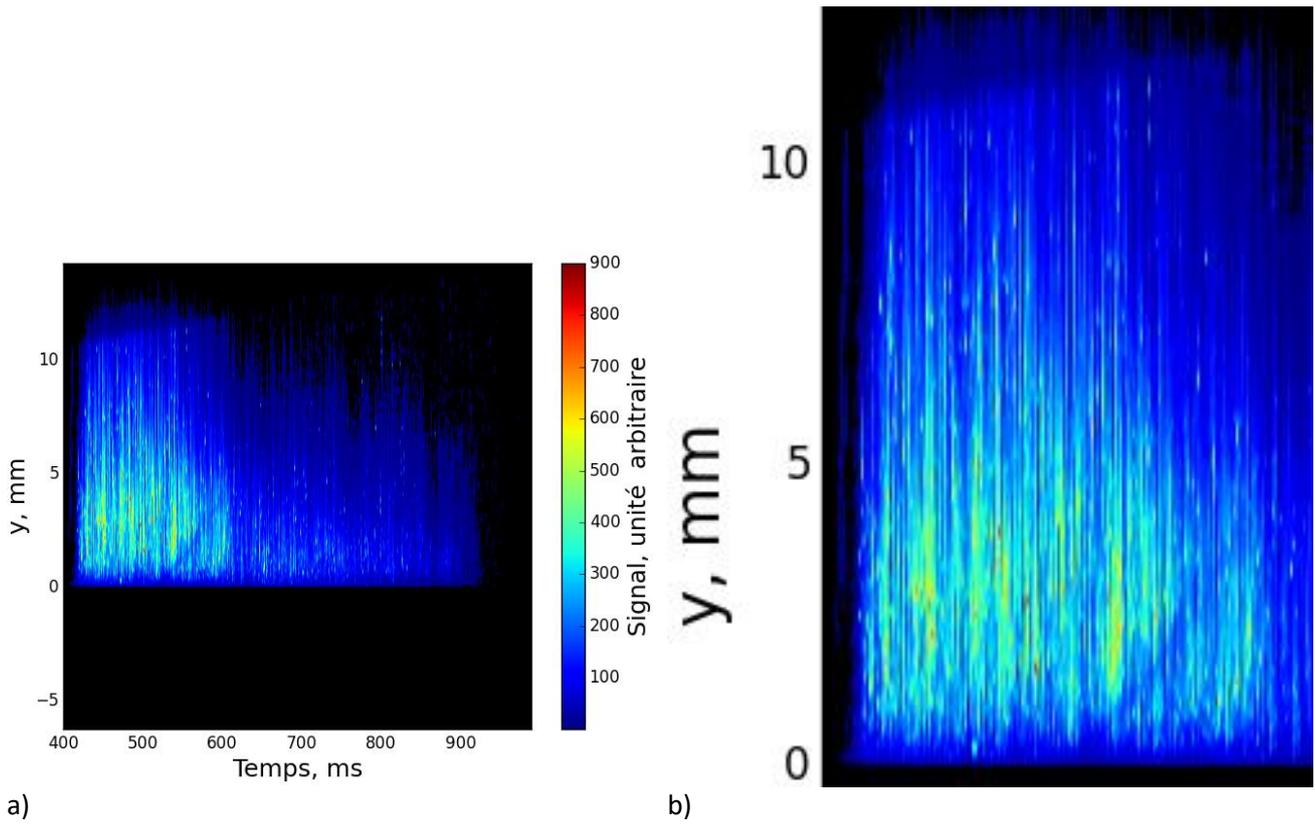


Figure 4.15 Évolution temporelle du profil vertical LIF instantané corrigé durant la combustion de la butane (0b) à 3 bar ; b) Zoom entre 400 et 600 ms.

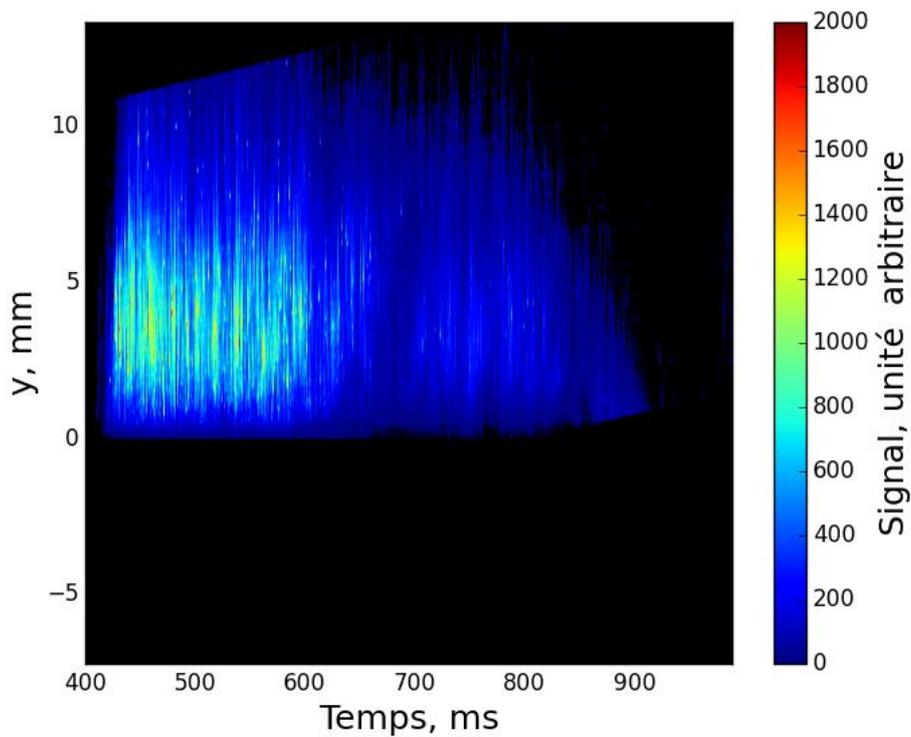


Figure 4.16 Évolution temporelle du profil vertical LIF instantané corrigé durant la combustion de la butane (0b) à 8 bar.

Notons que l'essai à 3 bar n'est pas corrigé de la nappe laser. La cadence laser est de 10 kHz pour les essais à 3 et 8 bar et de 5 kHz à 10 bar. Dans ce dernier cas une image sur deux est une image LIF. La vitesse de régression de la surface dépend de la pression : $6,6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 3 bar, $8,6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 8 bar et $8,9 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 10 bar. À 10 bars, l'échantillon brûle plus rapidement qu'à 3 bar (35 % plus vite). De 8 à 10 bars, la vitesse varie peu (3 %). Cela est cohérent avec la loi de Vieille selon laquelle la dépendance de la vitesse de régression avec la pression est en P^n avec n habituellement entre 0,3 et 0,5.

Afin de pouvoir comparer les profils verticaux entre eux en lissant les inhomogénéités de signal, nous avons moyenné le signal sur un intervalle temporel où le signal est fort :

- à 3 bar, cela correspond à une moyenne sur 25 ms entre 437 et 462 ms,
- à 8 bar, la moyenne sur 25 ms est calculée de 446 à 471 ms,
- à 10 bar, la moyenne sur 20 ms est calculée de 425 à 445 ms.

La moyenne et l'écart type sont donc extraits des 250 images obtenues à 3 et 8 bar et des 100 images de l'essai à 10 bar. Les profils verticaux de signal LIF ainsi obtenus sont présentés Figure 4.17.

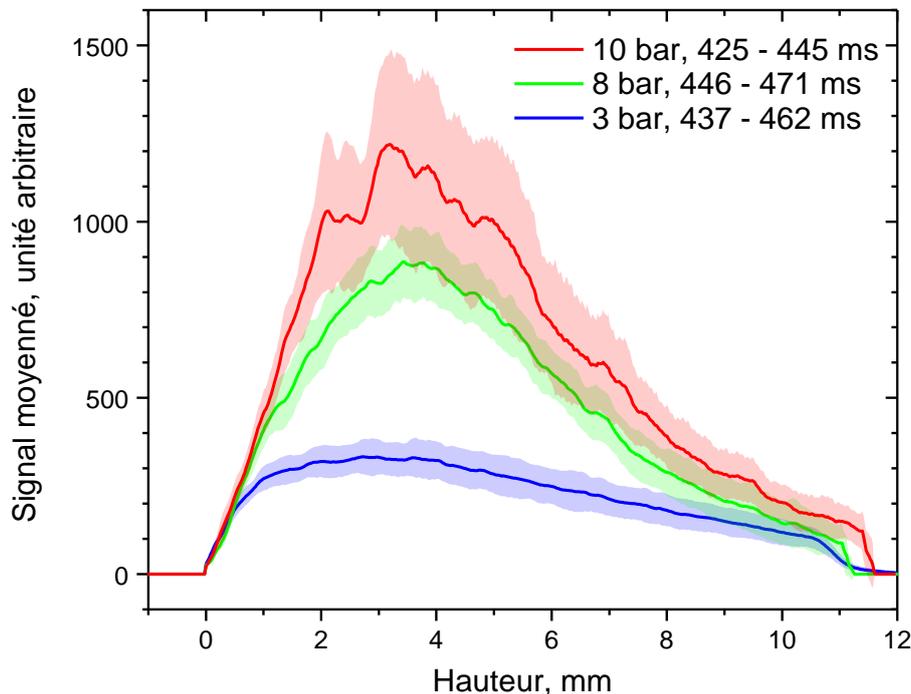


Figure 4.17 Comparaison des profils verticaux de signal LIF maximal moyennés sur un intervalle temporel de 25 ms à 3 et 8 bars et 20 ms à 10 bar pendant la combustion de la butalane (0b). Moyennes des profils verticaux (traits pleins) et écarts-types (zones colorées).

Le signal moyenné est inférieur au signal instantané enregistré sur les Figure 4.14, Figure 4.15 et Figure 4.16, car les inhomogénéités ont été lissées.

Le maximum de signal à 3 bar est atteint à une hauteur de 3,0 mm, et 3,5 mm à 8 bar et 10 bar. Les fluctuations de signal tir à tir sont importantes quelle que soit la pression, environ $\pm 20\%$, ce qui est de l'ordre de grandeur des fluctuations d'énergie du laser. Le signal augmente d'un facteur 2,6 entre 3 et 8 bar ($I_{\text{exp}} = 157 \text{ kW.cm}^{-2}$), et d'un facteur 3,65 entre 3 bar (avec $I_{\text{exp}} = 157 \text{ kW.cm}^{-2}$) et 10 bar (avec $I_{\text{exp}} = 75 \text{ kW.cm}^{-2}$).

Notre modèle indique qu'à 3 bar et $I_{\text{exp}} = 157 \text{ kW.cm}^{-2}$, le processus LIF est saturé, alors qu'à 10 bar et $I_{\text{exp}} = 75 \text{ kW.cm}^{-2}$, il ne l'est plus. En prenant en compte tous les effets dus à la hausse de pression (baisse de saturation, augmentation du quenching) et à la diminution de l'intensité laser, on calcul une diminution d'un facteur 2,8 entre 3 bar et 10 bars, et non l'augmentation mesurée expérimentalement de 3,6. La différence provient de l'augmentation de la concentration d'aluminium avec la pression d'un facteur 10.

Parmi les causes qui entraînent une augmentation de la concentration d'atomes, on peut citer :

- La vitesse de régression de l'échantillon qui augmente avec la pression (de $6,6 \text{ mm}^{-1}$ à 3 bar à $8,9 \text{ mm}^{-1}$ à 10 bar). La quantité de matière consommée augmente donc et la densité totale aussi.
- L'élévation de la température entre 1 et 10 bar. Gross indique une augmentation de température d'environ 500 K entre 1 et 10 bar [145] pour un propergol sans particules d'aluminium. Washburn [15] donne une augmentation d'environ 550 K entre 4 et 18 bar pour des flammes contenant des particules d'aluminium inférieures à $10 \mu\text{m}$.
- L'agglomération des particules d'aluminium micrométriques est aussi plus importante à basse pression [146], ce qui peut réduire la concentration de vapeurs et de gouttelettes accessible à la mesure.

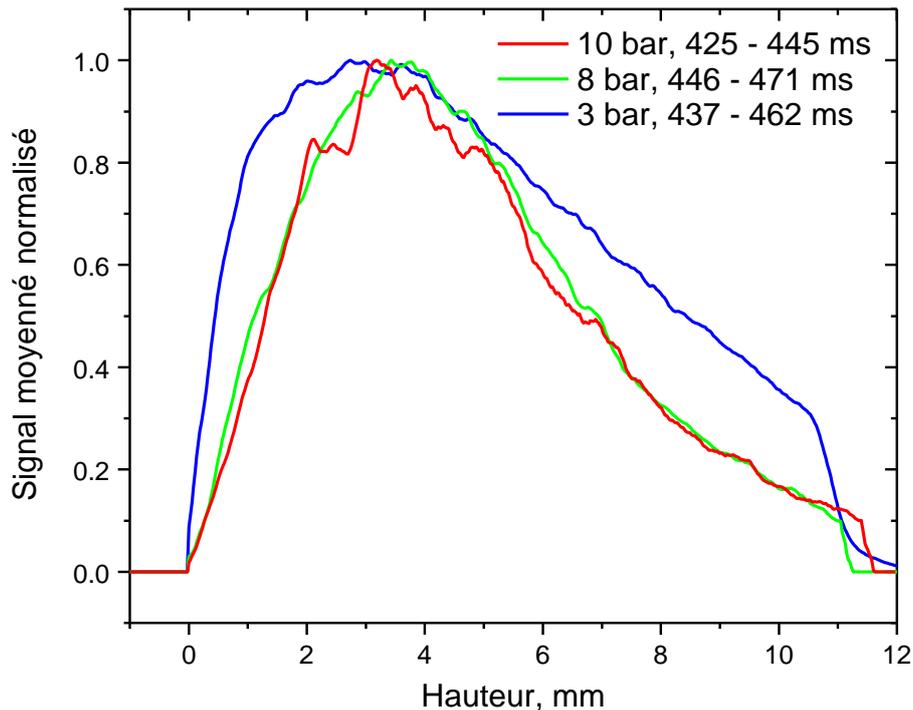


Figure 4.18 Normalisation des profils verticaux de la figure 1.16

La Figure 4.18 compare la forme des profils verticaux après normalisation. La hauteur de flamme est de 11 mm. Les distributions de signal à 8 et 10 bar sont semblables : le signal atteint son maximum à une hauteur de 3,5 mm avant de diminuer progressivement. À 3 bar, la distribution de signal de l'aluminium est plus large qu'à 8 et 10 bar, le profil est plus étalé et débute plus près de la surface. L'augmentation de la pression écrase la flamme en épaisseur, ce qui est un phénomène connu, car le libre parcours moyen diminue. Ce confinement des atomes Al dans une zone plus restreinte avec la pression a également été observé sur les images LIF obtenues dans l'expérience cube partie 4.6.

L'évolution temporelle du signal à une hauteur fixe est présentée Figure 4.19 et Figure 4.21 à 1 mm, 3,5 mm et 8 mm au-dessus de la surface de l'échantillon à 3 et 10 bar respectivement.

À 3 bar, le signal atteint son maximum rapidement, en 30 – 35 ms. Pendant 100 – 150 ms, la combustion est assistée par le laser CO₂ qui irradie l'échantillon à partir de t = 400 ms. Le signal perdure pendant l'impulsion laser jusqu'à t=625 ms. Quand le laser CO₂ est éteint, le signal diminue rapidement (Figure 4.15), particulièrement à 8 mm. La combustion est terminée à t=900 ms. La flamme à 3 bar dure donc environ 500 ms. L'apport de flux de chaleur par le laser CO₂ est donc important pour entretenir la combustion, ce qui n'est pas étonnant au vu de la pression basse.

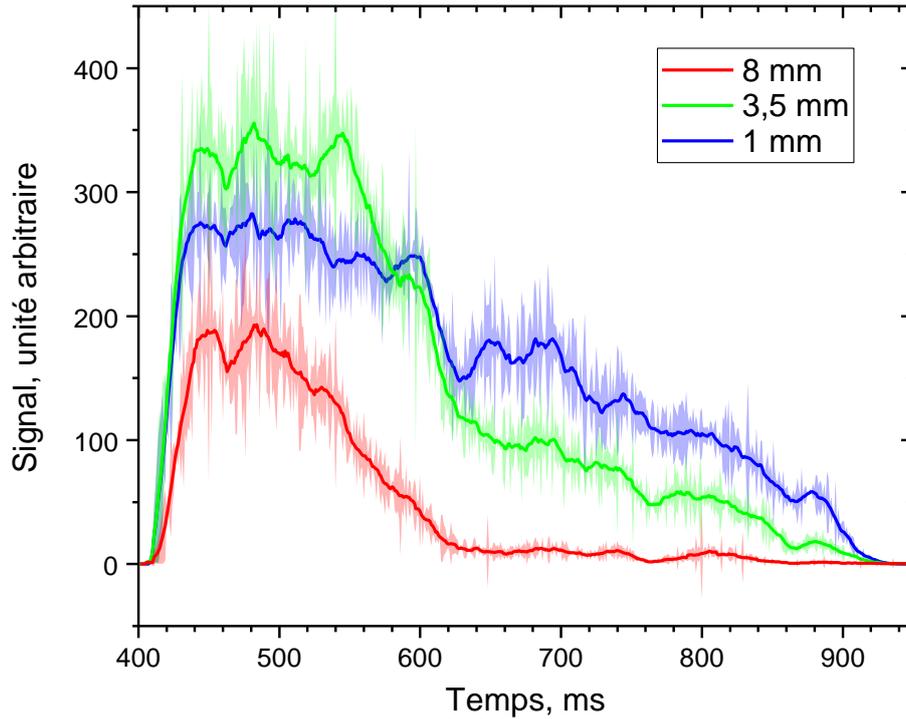


Figure 4.19 Évolution temporelle du signal instantané à 1 mm, 3,5 mm et 8 mm au-dessus de la surface de l'échantillon à 3 bar. Les courbes en trait plein sont lissées sur 20 points.

La combustion assistée par laser CO_2 a déjà été observée dans une expérience d'émission antérieure pour ce type de propergol (Figure 4.20). L'émission est filtrée à 394-396 nm, et la régression de la surface n'est pas compensée. On compare donc en même temps l'évolution temporelle et spatiale du signal, les deux n'étant pas décorrélés. L'action du laser à CO_2 est clairement visible à 0,1 s. Le signal d'émission propre à Al atomique (points liés bleus) est faible devant le continuum d'émission, ce qui est conforme au rapport des deux signaux égal à 1,2 mesuré précédemment (Figure 4.20).

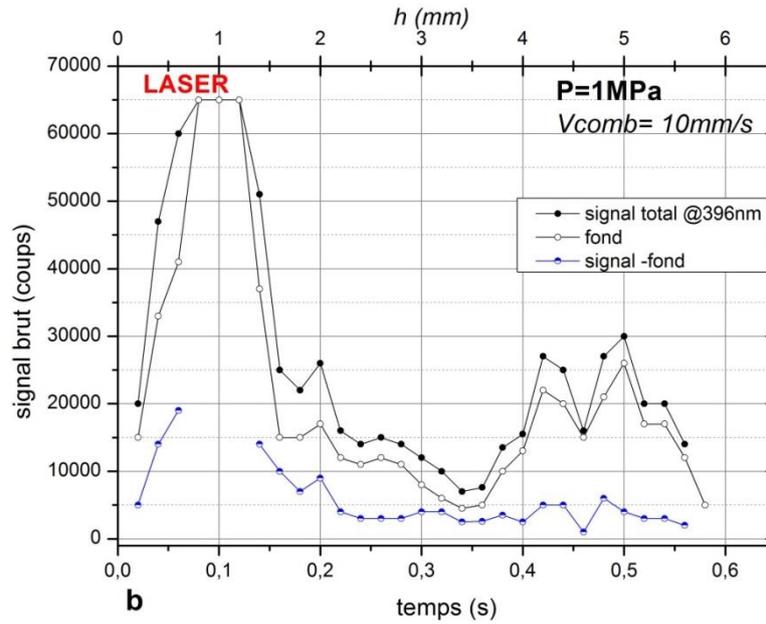


Figure 4.20 Variations du signal d'émission total à 396 nm, du fond d'émission et de l'émission de Al au-dessus du fond en fonction du temps. La régression de la surface n'est pas compensée.

À 10 bar, le signal atteint son maximum en 30 – 35 ms près de la surface du propergol, puis en 50 ms à la hauteur de 8 mm. Comparé à 3 bar, la variation de signal est plus plate dans le temps, ce qui montre que la flamme s'auto-entretient bien. Sur la Figure 4.13, le signal est présent jusque 980 ms, soit durée de combustion de 780 ms.

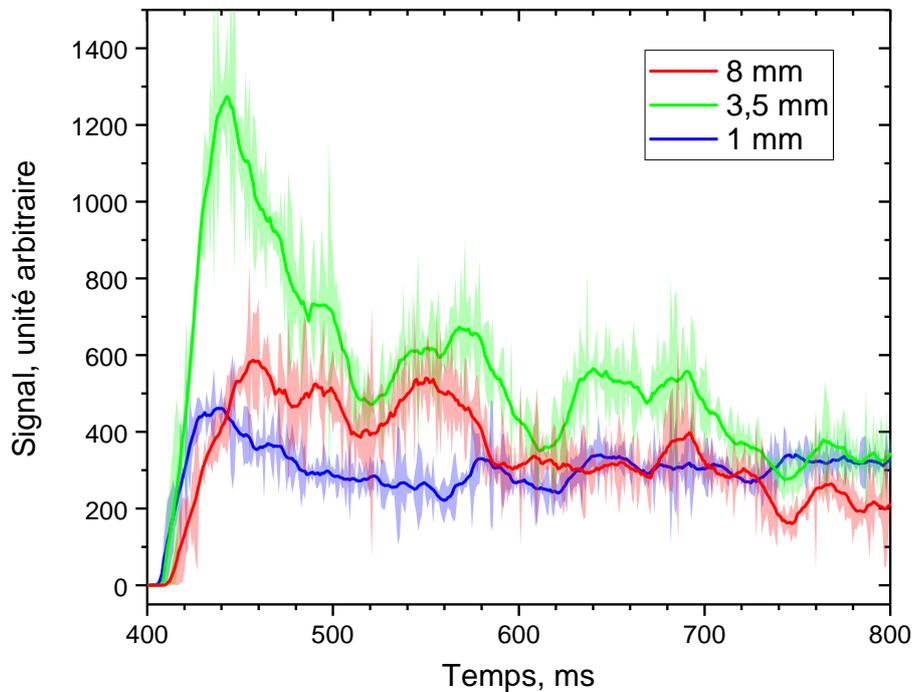


Figure 4.21 Évolution temporelle du signal instantané à 1 mm, 3,5 mm et 8 mm au-dessus de la surface de l'échantillon à 10 bars. Les courbes en trait plein sont lissées sur 20 points.

4.5.2 Traitement des particules, perspectives

La partie suivante présente les analyses des images des butalanes chargées en plus grosses particules à 18 % comme le propergol (08). Nous distinguons les analyses en champ large et champ restreint.

4.5.2.1 Champ large : Suivi de particules

La Figure 4.22 montre quatre images successives extraites d'une série enregistrée sur une butalane (08) à 12 bar. L'émission importante de la flamme est observée (Figure 4.23) intercalée entre chaque image LIF (laser à 5 kHz et caméra à 10 kHz). Contrairement à la Figure 4.8, on observe que l'émission est devenue inhomogène. Cela indique :

- Soit que la part due à l'émission de Al excitée dans la flamme est devenue prépondérante par rapport à l'émission de corps noir
- Soit que la température des particules est plus importante que celui du fond diffus

Le signal LIF reste concentré sur quelques gouttes/agglomérats d'aluminium (SNR de 4 environ). La fluorescence émise par ces gouttes/agglomérats est très intense et représente le marqueur de leur inflammation (zone liquides dues à une élévation de température).

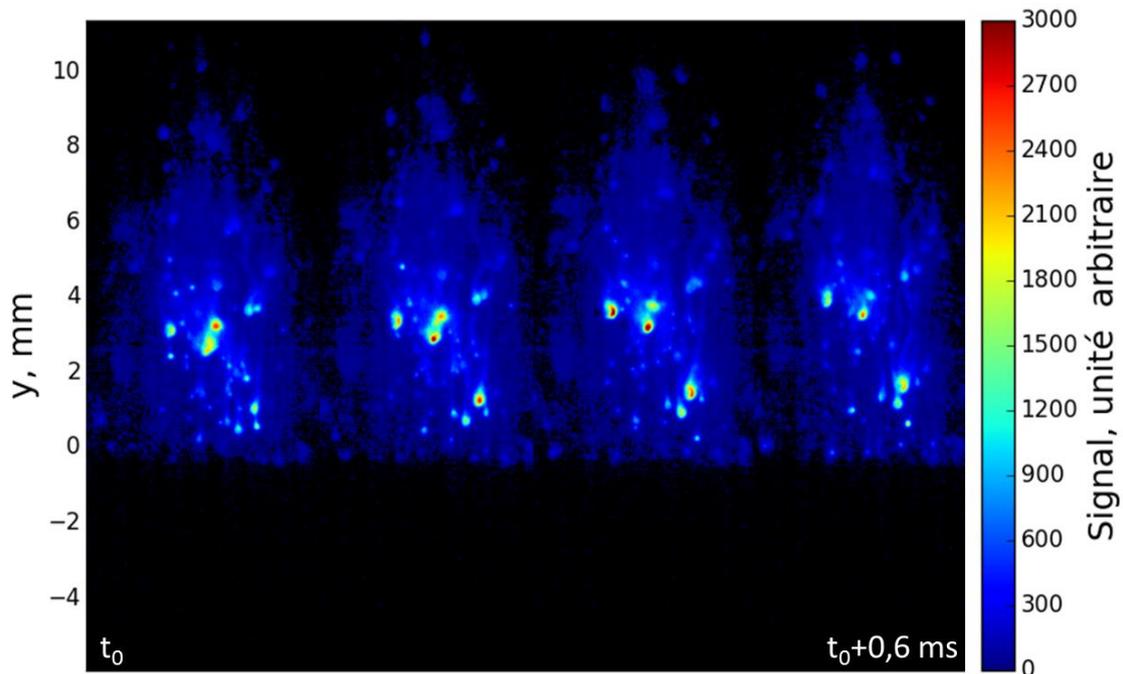


Figure 4.22 Enchaînement de quatre images LIF non corrigées de l'émission séparées de 0,2 ms et enregistrées lors de la combustion d'un échantillon de butalane (08) à 12 bar. La dynamique est de 0-3000 coups.

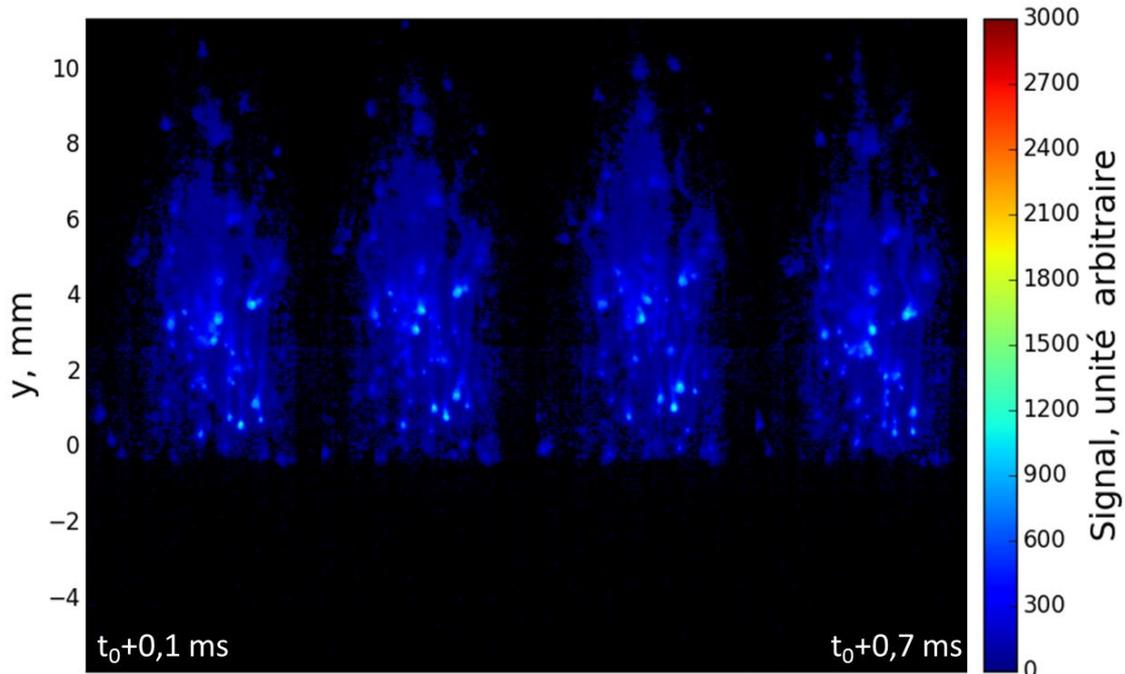


Figure 4.23 Enchaînement des quatre images d'émission intercalées entre les images LIF de la figure 1.23.

L'algorithme de traitement que nous proposons pour analyser ces images est la suivante :

- Détection des gouttes/agglomérats dans les images LIF et Émission
- Corrélation entre les positions des gouttes/agglomérats détectées sur les deux types d'images afin de reconstituer les trajectoires des gouttes/agglomérats
- Comparaison du niveau de signal obtenu sur les images LIF et les images émission des gouttes/agglomérats afin de bien isoler la LIF de l'émission
- Distinction entre agglomérats et gouttes à l'aide de la forme (ellipticité) détectée [39]

Un grand nombre d'algorithmes existent afin de détecter et corréliser les particules, qu'ils aient été mis au point pour suivre des cellules [147], des suspensions colloïdales [148] où des particules introduites dans un milieu comme en PIV [149]. Un exemple d'algorithme efficace et particulièrement adapté pour la détection de particules développé par l'équipe DMPE est l'algorithme MSER (Maximaly Stable Extramel Regions).

Ce traitement informatique devrait permettre de traiter un grand nombre de particules rapidement pour obtenir les informations suivantes :

- Trajectoire des particules/agglomérats
- Taille des particules/agglomérats en fonction du temps et de la hauteur dans la flamme
- Vitesse en fonction du temps, de la hauteur dans la flamme et de la taille des particules/agglomérats
- Hauteur de flamme où la fluorescence apparaît et disparaît, et donc vitesse de combustion

Le potentiel de la technique est donc très étendu.

Afin de donner un exemple d'application, nous avons suivi (en relevant manuellement) la position d'une goutte/agglomérat fluoresçant ayant un diamètre de 200 μm . Sa trajectoire est présentée Figure 4.24. La goutte/agglomérat reste visible haut dans la flamme (jusque 11 mm), grâce au champ large, à la grande sensibilité et à la cadence très rapide (10kHz) de la technique que nous avons développée.

Sur la Figure 4.24, la partie de l'image $y < 0$ mm est inexploitée, on pourra théoriquement détecter des particules plus haut en recadrant la détection.

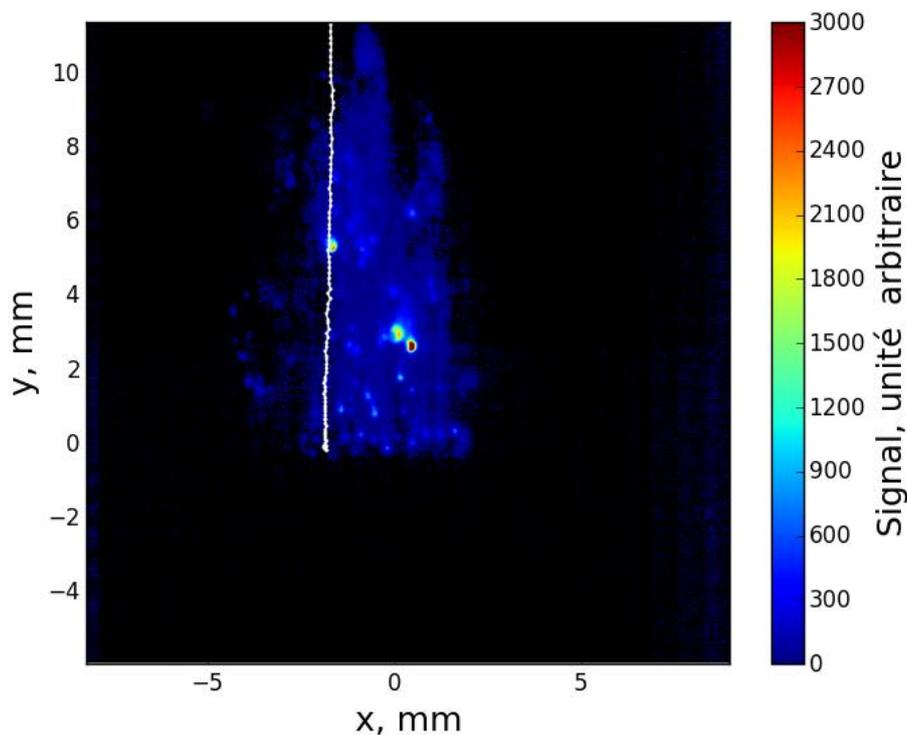


Figure 4.24 Trajectoire d'une goutte/agglomérat d'aluminium fluoresçant détecté dans un échantillon de butalane (08) à 12 bar. Image LIF à 460 ms.

La Figure 4.25 donne la position verticale de la goutte/agglomérat au cours du temps. À 5 kHz, elle est visible sur une centaine d'images, soit 10 ms. Sur les premières images d'apparition de signal, il n'y a pas de différence entre les amplitudes LIF et émission. La goutte/agglomérat commence à fluorescer (SNR= 3) à 3,5 ms après son détachement de la surface de l'échantillon. Cet instant correspond à une hauteur d'environ 2 mm. L'apparition du signal à cette hauteur peut signifier que :

- La goutte/agglomérat rentre dans la nappe laser
- La goutte/agglomérat fond, ce qui est sans doute l'hypothèse la plus probable
- Les atomes proches de la surface sont fortement excités, ce qui dépeuple les niveaux fondamentaux et empêche l'excitation laser

L'agglomérat fluorescent est visible jusqu'à ce qu'il sorte du champ d'observation (hauteur > 17 mm). Il reste donc enflammé pendant 6 ms, laps de temps pendant lequel il parcourt une hauteur de 9 mm.

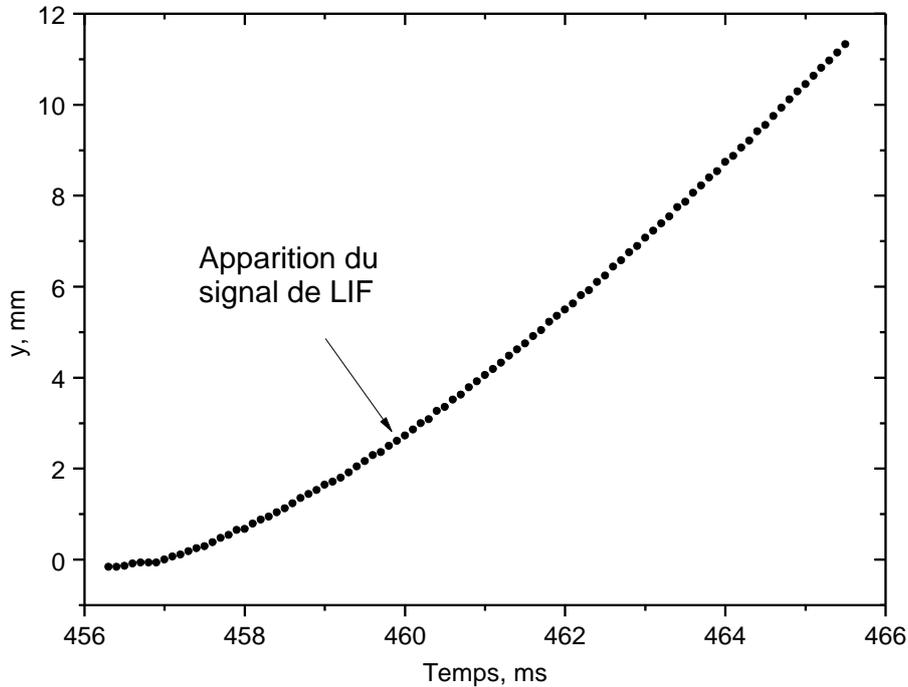


Figure 4.25 Position verticale de la goutte/agglomérat dans la flamme en fonction du temps

À partir de la position de la goutte/agglomérat, on peut remonter à sa vitesse verticale. Le résultat est donné Figure 4.26. L'agglomérat est expulsé de la surface avec une vitesse proche de 0. Sa vitesse augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une vitesse de $1,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 11 mm au-dessus de la surface de l'échantillon. La vitesse de la goutte/agglomérat atteint une vitesse limite aux alentours de $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Il faudrait pouvoir le suivre pendant encore quelques millimètres pour être plus précis. C'est cependant une valeur réaliste d'après [34,39].

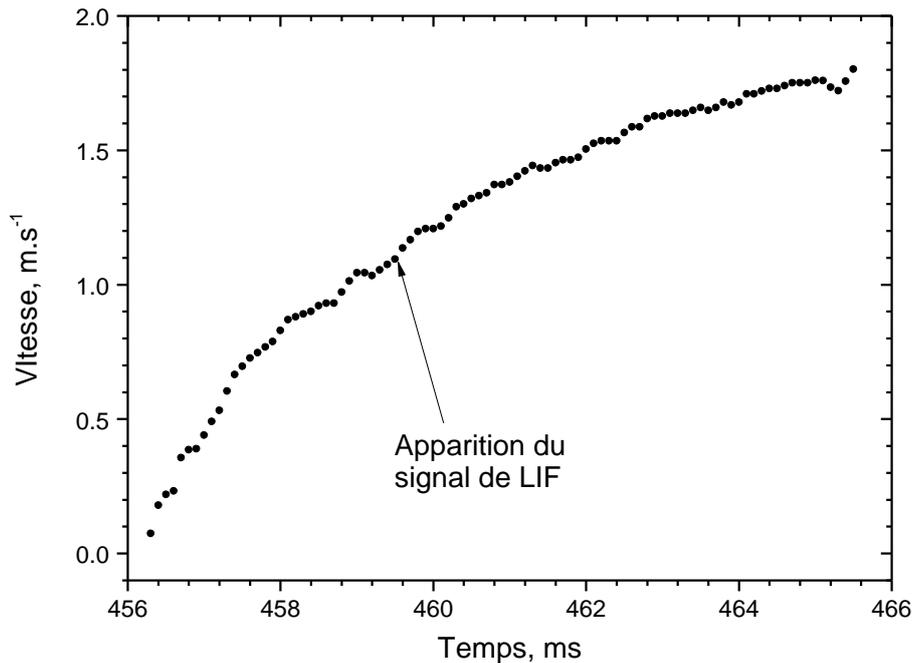


Figure 4.26 Vitesse de la goutte/agglomérat au cours du temps

4.5.2.2 Champ restreint : Zoom sur une particule

L'objectif est d'augmenter la résolution de l'image, afin de pouvoir analyser une unique particule. Cela peut permettre de :

- Déterminer la vitesse des particules proche de la surface
- Étudier la cinétique de réaction de l'aluminium sous forme gazeuse. Cela nécessite de pouvoir séparer les contributions des phases liquide et vapeur dans le signal de fluorescence

Rappelons que la nappe laser fait 150 μm d'épaisseur et que la profondeur de champ théorique du Questar est de 70 μm . Pour les particules/agglomérats de taille supérieure à 70 μm , une partie de l'objet sera en dehors de la zone focale. Pour une particule plus grosse (supérieure à 150 μm), sa position pourra alterner dans ou à cheval sur la nappe laser, compte tenu du caractère fortement turbulent du milieu. Il faudra donc restreindre l'analyse aux particules inférieures à 70 μm .

Il faut une détectivité accrue pour discriminer le signal de la vapeur d'aluminium de celle de la goutte. En effet, le signal LIF issu de la gouttelette est bien plus intense que celui issu de la phase gazeuse (environ 2 ordres de grandeur). Cette différence produit un halo qui fait apparaître la gouttelette plus grande qu'elle n'est en réalité [150]. La mesure exacte du diamètre des particules/agglomérats est donc délicate. Une façon de séparer la mesure de la fluorescence de la phase vapeur serait de mesurer la diffusion de Mie sur les particules (ou gouttes) à l'aide d'une autre caméra en utilisant un autre laser accordé hors résonance [150], ou en utilisant un filtre coupant la fluorescence à résonance.

Avec ces premières images LIF de gouttes individuelles, il est d'ores et déjà possible de suivre une particule et de mesurer sa vitesse. La Figure 4.27 montre une séquence de 11 images de LIF enregistrées à 10 bar au-dessus de la butalane (08), après le détachement d'un agglomérat (diamètre 180 μm). La Figure 4.28 donne l'émission correspondante. Ici, l'émission reste faible et la fluorescence est très intense (SNR = 30). L'absorption du faisceau laser (révélée par une asymétrie) observé sur la Figure 4.22 n'est pas visible ici. Le signal LIF n'est pas corrigé de l'émission sur la Figure 4.27. De même, en champ restreint, l'image n'a pas été corrigée de l'inhomogénéité de la nappe laser.

La particule fluorescente est détectée dès qu'elle quitte la surface de l'échantillon, ce qui indique qu'elle est probablement déjà en phase vapeur à la surface. Il est également intéressant d'observer que sa fluorescence augmente fortement jusqu'à $t_0 + 1,2$ ms avant de diminuer. Cette augmentation peut s'interpréter comme une élévation en température de la particule sur une distance de 500 μm au-dessus de la surface. Mais il faudrait vérifier ce comportement en faisant une statistique sur un grand nombre d'images.

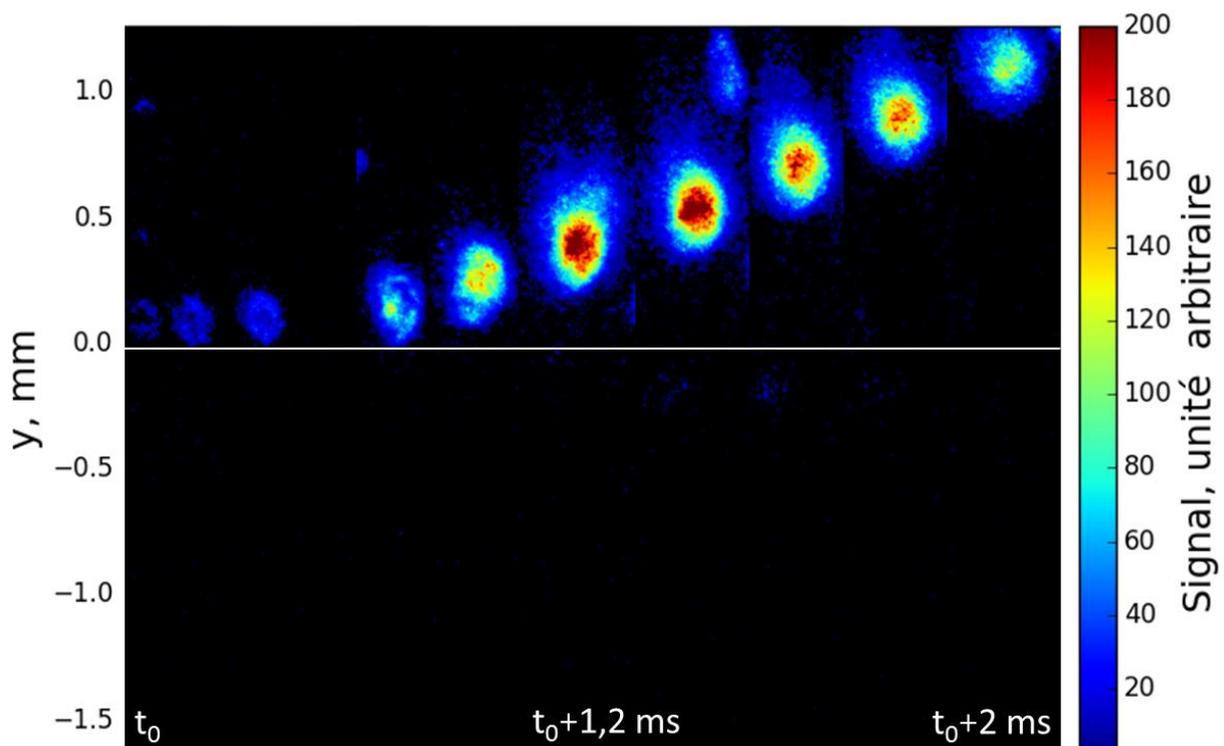


Figure 4.27 Séquence d'images LIF (non corrigée de l'émission) lors de la combustion d'un échantillon de butalane (08) à 10 bar. Le trait blanc donne la surface de l'échantillon. La dynamique est de 0-200 coups.

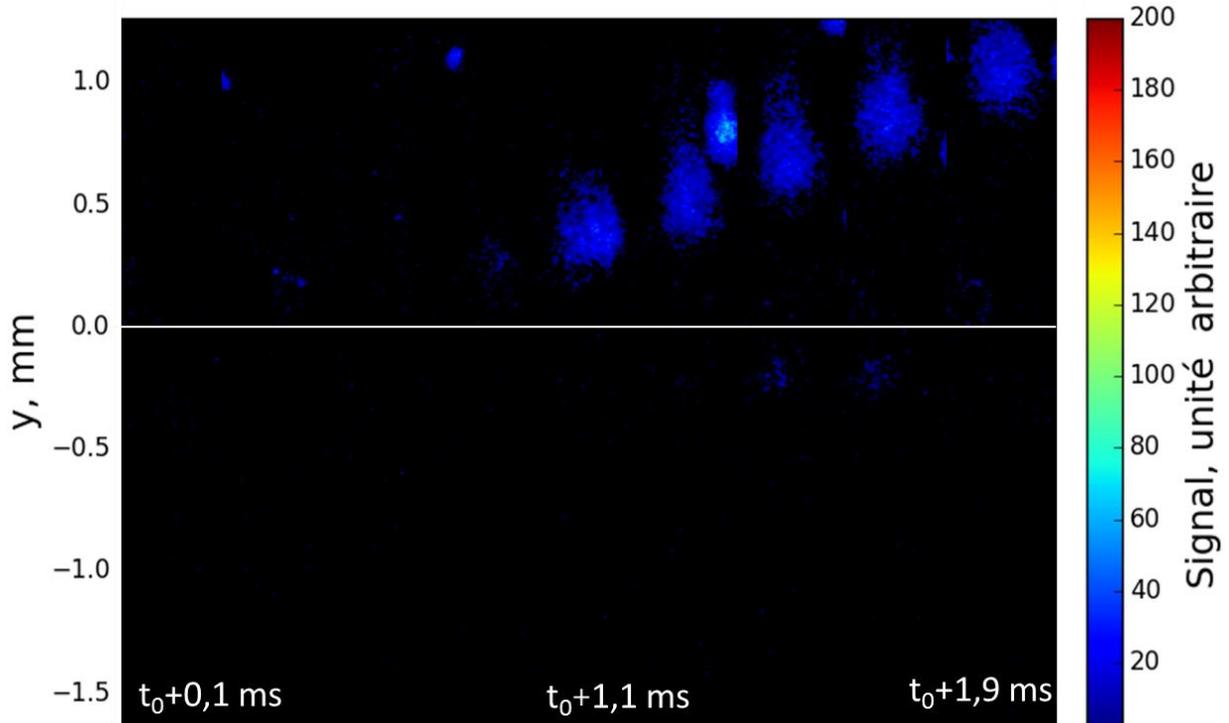


Figure 4.28 Séquence d'images d'émission intercalées entre les images LIF de la figure 1.28.

La position verticale du centre de la particule est relevée en fonction du temps Figure 4.29. Il est possible de suivre la suivre sur une durée de 2 ms avant sa sortie du champ, soit sur une vingtaine d'images et un trajet de 1 mm.

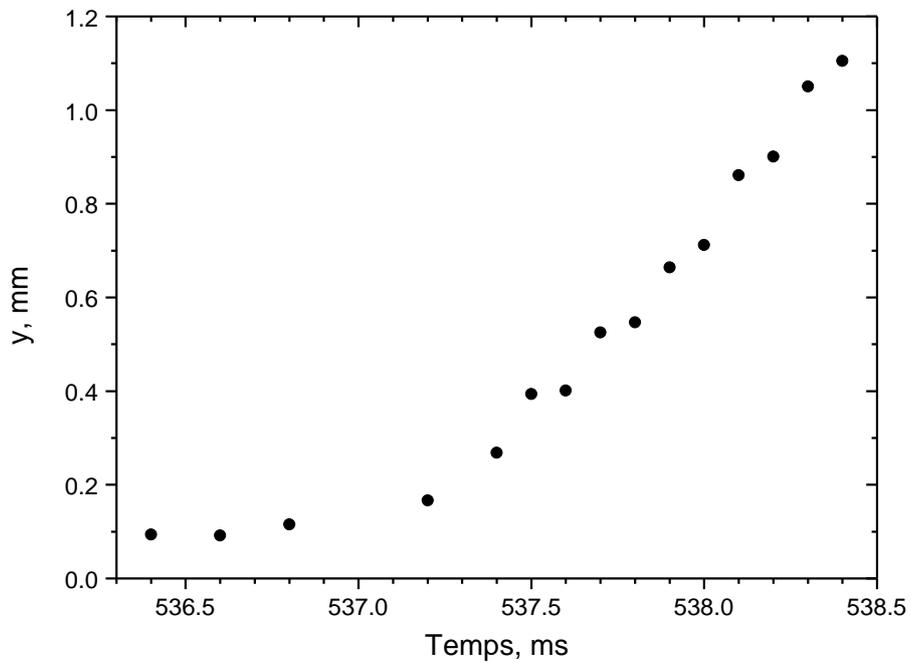


Figure 4.29 Position verticale de la goutte fluorescente en fonction du temps

En différenciant sa position en fonction du temps, on détermine sa vitesse (Figure 4.30). La vitesse est nulle près de la paroi, et atteint $0,12 \text{ ms}^{-1}$ après 2 ms.

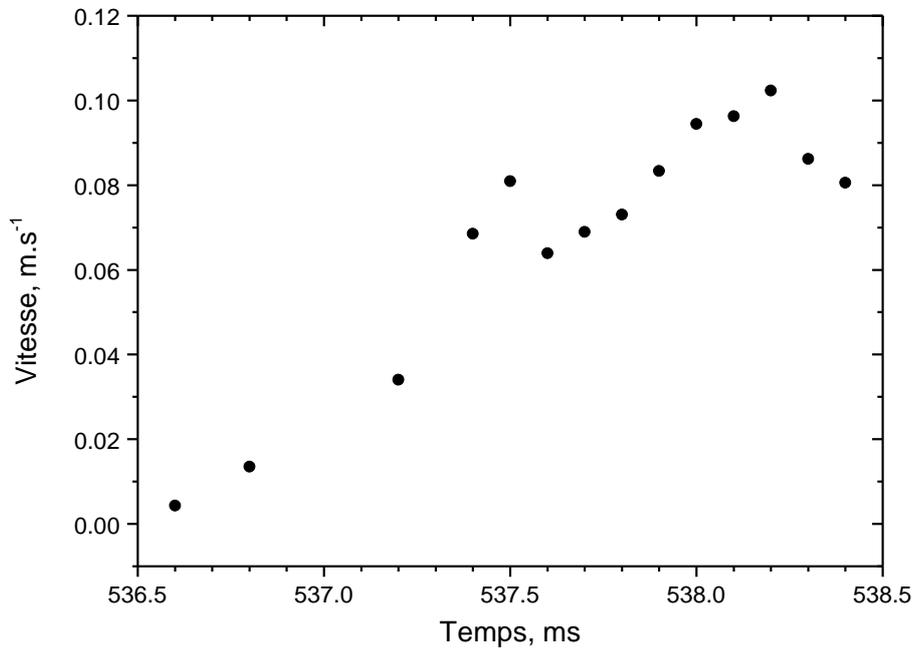


Figure 4.30 Vitesse de l'agglomérat fluorescent au cours du temps

4.6 Conclusion

Les premières exploitations des images LIF de l'aluminium enregistrées dans des conditions réelles de flammes de propergols solides semblent prometteuses. Afin d'améliorer les analyses, il sera nécessaire de développer des algorithmes de détection et de suivi de particules efficaces. La qualité des images peut sans doute être améliorée en traitant les images avant analyse (filtres médians, détection de contour...).

Expérimentalement, plusieurs améliorations peuvent être apportées au dispositif PLIF de l'aluminium. La procédure d'alignement du Questar devrait être améliorée afin d'améliorer la netteté des images et afin de s'assurer que les particules détectées soit (ou non) dans la profondeur de champ. La diffusion de Mie sur les particules pour visualiser la particule pourrait être utilisée et par différenciation avec les images LIF de Al mesurées simultanément la phase vapeur autour des particules.

Enfin, afin de remonter à une concentration plus quantitative, le signal devra être corrigé du quenching et de l'absorption s'il y a lieu. Une comparaison avec une simulation de combustion sera également utile afin de vérifier cette concentration.

Chapitre 5 Étude de l'atome de fer : émission, fluorescence et application aux flammes de propergol solide

Comme l'aluminium, le fer est un atome intéressant pour la caractérisation optique des flammes de propergols solides, comme l'aluminium, puisqu'il est utilisé comme catalyseur de combustion, en faible quantité (<0,1 % massique). Comme il ne réagit théoriquement pas chimiquement, il diffuse dans la flamme et peut donc être utilisé pour déterminer la forme de flamme.

Nous présenterons d'abord dans ce chapitre des analyses par spectrométrie d'émission de flammes de propergol avec additifs ferreux pour vérifier la spectroscopie du fer atomique dans la flamme. Les structures spectrales observées dans les spectres d'émission obtenus dans l'enceinte CHAMADE décrite dans le chapitre précédent (partie 4.1) sont attribués par comparaison avec des simulations de spectres utilisant en partie le modèle développé dans le chapitre 1.

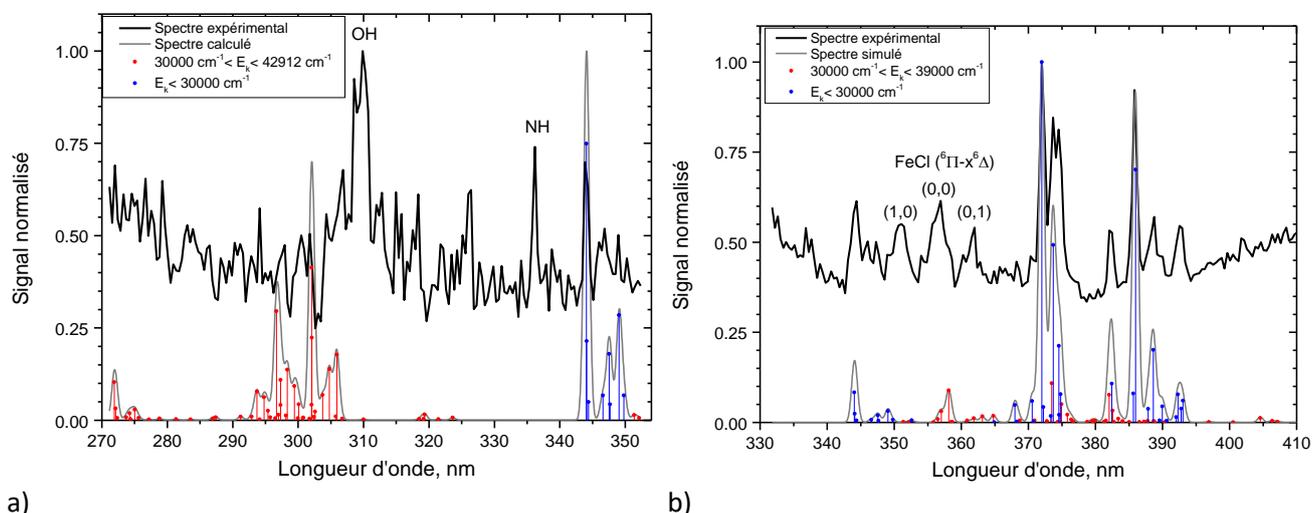
Une application d'imagerie de LIF dans l'enceinte CHAMADE est ensuite présentée. Afin d'améliorer l'analyse de ces images et pour être plus quantitatif, une étude théorique des transferts collisionnels est ensuite présentée. Dans cette dernière partie, nous chercherons à reproduire théoriquement un spectre de fluorescence dispersée obtenue dans des conditions expérimentales stables et contrôlées, afin de quantifier les transferts collisionnels. Le calcul est effectué à l'aide du modèle décrit dans le chapitre 1.

5.1 Résultats en flamme de propergol

5.1.1 Analyse en émission

La Figure 5.1 présente le spectre d'émission obtenu dans une flamme de propergol composite PA/PBHT brûlant à 3,5 bar et dopée avec 0,13% en masse de fer. Les échantillons sont placés dans l'enceinte CHAMADE (partie 4.1). Les spectres d'émission sont enregistrés dans un spectromètre SPEX270-M (Jobin-Yvon) couplé à une caméra ICCD (HSICCD 576G/BT, 576×384 pixels, Princeton Instruments). La lumière est collectée sur une fente de 15 mm de hauteur et de 100 µm de largeur. La comparaison avec le spectre théorique montre que la majorité des structures attribuées

au Fe couvrent un large domaine de 270 à 410 nm. Les structures apparaissent sur un continuum important caractéristique des flammes des propergols composites.



a) b)
Figure 5.1 Spectres d'émission d'un propergol PA/PBHT/nanoparticules Fe-C à 3,5 bar ; a) entre 270 et 360 nm ; b) entre 330 et 410 nm. Les spectres sont des moyennes sur 10 spectres instantanés enregistrés avec un temps d'exposition de 200 μ s et une cadence de 3 Hz. La résolution du spectromètre est de 1 nm, et sa dispersion de 0,417 nm.pixel⁻¹. Les spectres sont corrigés du fond de la caméra et de la courbe de transmission du dispositif. Les spectres simulés de Fe sont reportés pour comparaison.

Les spectres sont simulés en utilisant l'équation (1.3) en suivant la procédure décrite dans la partie 1.3.2.4. On fait l'hypothèse que la flamme est à l'équilibre thermodynamique et que la densité de population des états excités suit la distribution de Boltzmann. La température moyenne est estimée à 2500 K [151].

Le fer possède 2309 transitions entre 270 et 353 nm, avec des états d'énergie excités (E_k) situés entre 29056 cm^{-1} et 59926 cm^{-1} (380 états). Il possède 2415 transitions entre 330 et 410 nm, avec des énergies situées entre 25900 cm^{-1} et 59926 cm^{-1} (390 états). Parmi toutes ces transitions, la plupart proviennent d'états qui sont très faiblement peuplés et qui peuvent être négligés dans le calcul. Afin de mettre en évidence les transitions qui contribuent à l'émission, les probabilités d'émission (coefficients A) sont pondérées par les fractions de population des états excités d'origine (E_k). Seules les transitions dont la probabilité d'occurrence dépasse une valeur définie arbitrairement à 0,1, seront conservées dans le calcul. Cela réduit le nombre de transitions du calcul à 60 entre 270 et 353 nm (Figure 5.2.a)). Ces transitions impliquent 67 états d'énergies entre 0 et 42912 cm^{-1} . 80 transitions sont mises en jeu dans le calcul de l'émission entre 330 et 410 nm (Figure 5.1.b)) mettant en jeu 42 états d'énergies entre 0 et 39000 cm^{-1} .

Dans chaque figure, les raies sont séparées en deux groupes : en bleu les raies dont les états supérieurs ont des énergies $E_k < 3000 \text{ cm}^{-1}$, et en rouge les raies dont les états supérieurs ont des énergies $E_k > 30000 \text{ cm}^{-1}$. Les raies qui contribuent aux spectres calculés sont indiquées par des pics de Dirac. Les spectres sont calculés en supposant une résolution de 1 nm.

Entre 270 et 360 nm (Figure 5.2.a)), on observe la bande à 309 nm due au radical OH avec un rapport signal sur fond de 2. Un pic à 336 nm attribué au radical NH est également observé. Parmi les nombreuses raies du fer présentes dans cet intervalle spectral, celle localisée à 344 nm est clairement visible et persistante. Les raies du fer calculées autour de 300 nm issues d'états d'énergies élevées ($> 30\,000\text{ cm}^{-1}$) sont difficilement observables. Les raies plus fortes à 372-375 nm, 382 nm, 386 nm, 388 nm et 393 nm sont observées avec un rapport signal sur fond entre 2 et 3 (Figure 5.2.b)). La comparaison avec le spectre calculé met en évidence une contribution majoritaire du fer dans ce spectre d'émission. On peut aussi noter la présence de trois bandes moléculaires à 351, 357, 362 nm. Elles sont attribuées à une séquence vibrationnelle de FeCl appartenant au système électronique (${}^6\Pi-X^6\Delta$) situé près de 357 nm [152–154]. Les chlorures de fer apparaissent comme des produits de réactions du fer avec les espèces chlorées qui sont présentes en forte concentration dans ces flammes (HCl, Cl₂).

Cette analyse met en évidence des signatures spectrales intenses qui sont facilement distinguables du continuum d'émission alors que le fer est à l'état de trace. Le fer est donc un bon traceur pour une étude d'imagerie LIF. La fluorescence apportera un gain en signal important (meilleur rapport signal sur fond d'émission) en plus d'une plus grande résolution spatiale et temporelle, comme nous le verrons dans la partie suivante.

5.1.2 Imagerie LIF

La méthode PLIF-Fe a été appliquée à l'étude des écoulements de combustion des propergols en combustion. Le montage PLIF-Fe est différent de celui utilisé pour l'aluminium. Un laser excimer impulsif KrF (PSX-501, Neweks) est utilisé. Ce dernier produit des impulsions de 5 ns avec des énergies de 4 mJ à 248 nm à une cadence de répétition de 25 Hz. La puissance crête est estimée à $2\text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La détection utilise une caméra ICCD 16-bit ICCD (PIMAX2, Roper Scientific, 1024×1024, 3 Hz) avec une porte temporelle de 50 ns et une résolution de 31 $\mu\text{m}\cdot\text{pixel}^{-1}$. Un filtre UV (DUG11X, Schott) et un filtre passe-bande (ZBPA, Asahi, 302 nm \pm 5 nm) sont utilisés pour discriminer la fluorescence.

La Figure 5.2 montre une image obtenue à 10 bar au-dessus de deux échantillons de propergols dopés en fer : la butalane (Ob) déjà employée pour l'étude de Al (chapitre 4) et un propergol sans aluminium. Les deux échantillons sont représentés par des rectangles gris afin de donner une idée de leurs localisations. Le haut des rectangles représente approximativement la surface de l'échantillon. L'échelle de couleur correspond à un nombre de coups (dynamique : 0 - 65535 coups). Le champ observé est de 30×16 mm².

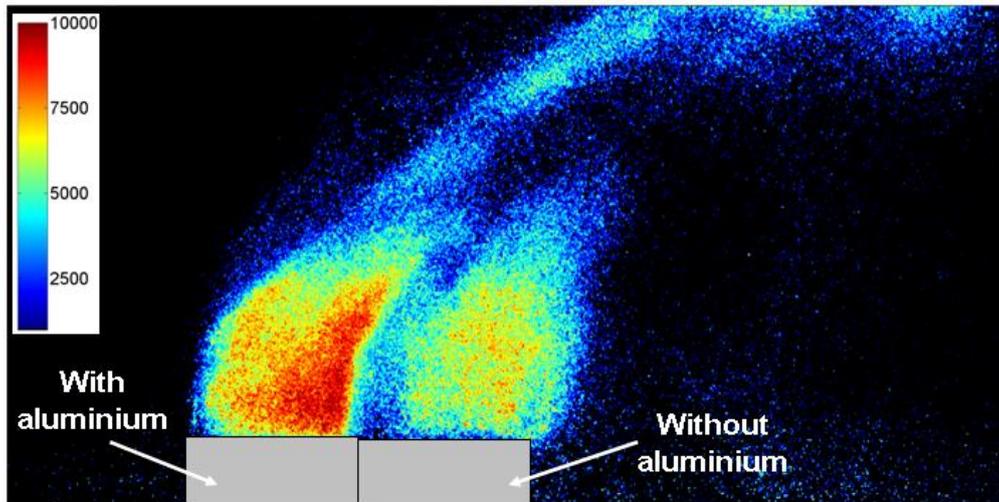


Figure 5.2 Imagerie LIF du fer sur un propergol PA/Al/PBHT/butacène et un propergol AP/HPBT/butacène brûlant à 10 bar dans He. Le champ de l'image est de $30 \times 16 \text{ mm}^2$

Pour mieux comprendre ces images, il est nécessaire de pouvoir quantifier les phénomènes qui jouent sur le niveau de signal. La suite de l'étude consiste à estimer les pertes par quenching. Pour ce faire, nous avons simulé théoriquement un spectre de fluorescence dispersée obtenu dans des conditions expérimentales stables et contrôlées. Cela nous a permis d'estimer les coefficients de transferts collisionnels qui sont utilisés pour l'estimation du quenching.

5.2 Analyses et simulation des spectres LIF de Fe

L'enceinte de vaporisation à laser CO_2 utilisée dans cette étude est semblable à celle décrite dans la partie 2.2.2. Les atomes de fer sont produits dans le panache de vaporisation d'une cible de carbone contenant des traces de fer. Des détails sur le procédé de vaporisation par laser CO_2 sont donnés dans [79,80]. En résumé, l'hélium est utilisé comme gaz tampon. Les expériences sont conduites dans 300 mbar d'hélium à 2000 K dans la zone de mesure LIF. Le panache de vaporisation est composé principalement d'espèces carbonées (C, C_2 , C_3 , suies) et d'hélium.

Excitation laser et raies d'absorption du fer

Le faisceau laser KrF est focalisé avec une lentille de 300 mm de distance focale. La distance lentille-échantillon est ajustée afin d'obtenir une surface d'environ $2 \times 3 \text{ mm}^2$ au volume de mesure.

Le laser KrF centré à 248 nm a une largeur spectrale de 0,35 nm. Cette largeur recouvre plusieurs transitions du fer (Figure 5.3). Les pics de Dirac représentant les raies du fer sont reportés sur l'abscisse du profil laser. Les amplitudes sont données par le produit du taux d'absorption W_{ik} (équation (1.21)) associées à chacune des raies par la fraction de population f_{pop} dans l'état initial (E_i). f_{pop} est calculé en faisant l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local à la température de 2000 K comme cela a été mesuré par la technique CARS [79], et que les états sont peuplés en suivant la loi de Boltzmann.

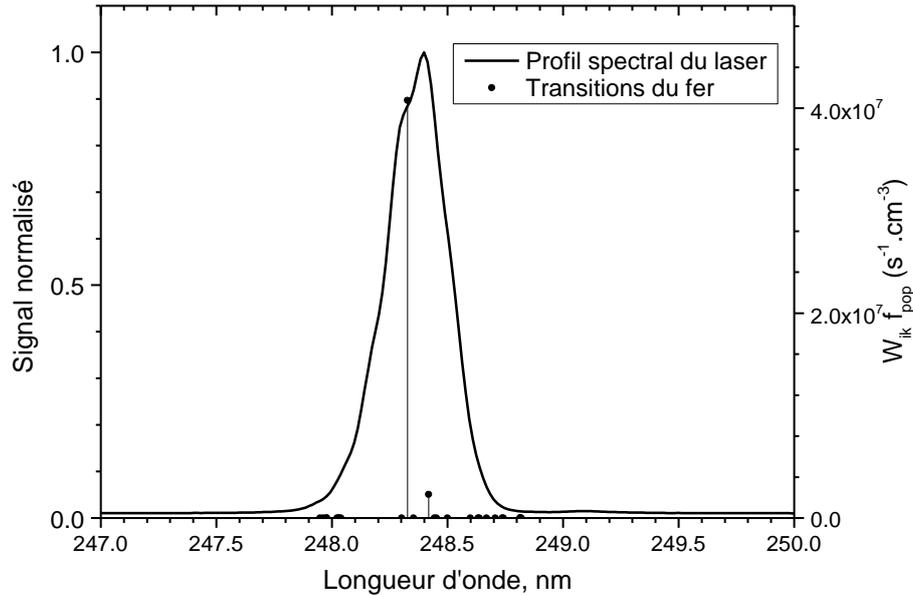


Figure 5.3 Profil spectral mesuré du laser KrF. Les pics de Dirac des raies de Fe sont reportés. Leurs amplitudes sont données par le taux d'absorption W multiplié par la fraction de population f_{pop} dans l'état d'origine.

Parmi les 15 transitions incluses dans la bande laser (entre 247,9 nm et 248,7 nm), 2 transitions sont efficacement excitées par le laser : $a^5D_4 - x^5F_5$ (248,3271 nm) et $a^5D_1 - x^5F_1$ (248,4185 nm). La transition $a^5D_4 - x^5F_5$ est la plus intense.

Transitions de fluorescence

Les deux états excités x^5F_5 et x^5F_1 se désexcitent radiativement :

- Les transitions issues de x^5F_5 sont présentées Figure 1.6. Pour rappel : les deux transitions directes sont $x^5F_5 - a^5F_4$ à 299,9512 nm et $x^5F_5 - a^5F_5$ à 304,0427 nm.
- Les transitions issues de x^5F_1 sont au nombre de 4 : $x^5F_1 - a^5D_2$ à 247,287 nm, $x^5F_1 - a^5D_0$ à 248,975 nm, $x^5F_1 - a^5F_2$ à 301,6182 nm et $x^5F_1 - a^5F_1$ à 303,1634 nm.

Ainsi, les 8 raies de fluorescence directe et résonante sont localisées à 248 et entre 300 – 304 nm. Le schéma d'excitation-détection du fer présenté sur la (Figure 1.6) est donc trop simpliste et doit être remplacé par celui plus complet de la Figure 5.4.

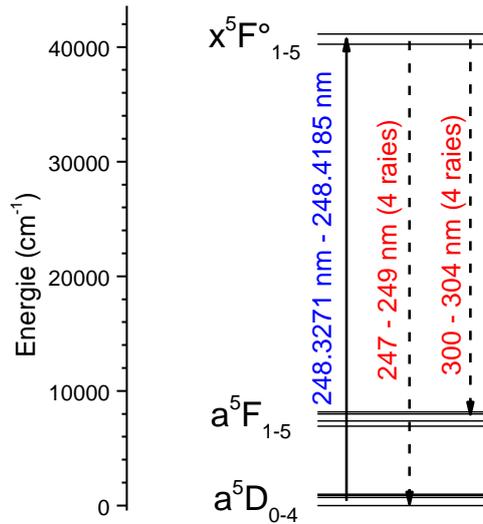


Figure 5.4 Schéma des niveaux d'énergie des 8 raies de fluorescence (rouges) induites par l'excitation laser (bleu) dans la région spectrale 248 nm – 305 nm

Spectre de fluorescence dispersée

La Figure 5.5 montre le spectre de fluorescence dispersée enregistré entre 220 et 330 nm au cours de la vaporisation à 300 mbar d'He d'un échantillon de carbone dopé en fer. Ce spectre est obtenu en utilisant un dispositif de collection, détection et acquisition similaire à celui présenté dans la partie 2.4.1.1 utilisée pour la fluorescence de l'aluminium. La résolution spectrale est de 4 nm. L'énergie laser est atténuée à quelques microjoules afin d'éviter de trop saturer la transition.

La figure montre également un spectre calculé en tenant compte uniquement des transitions de fluorescence résonante et directe.

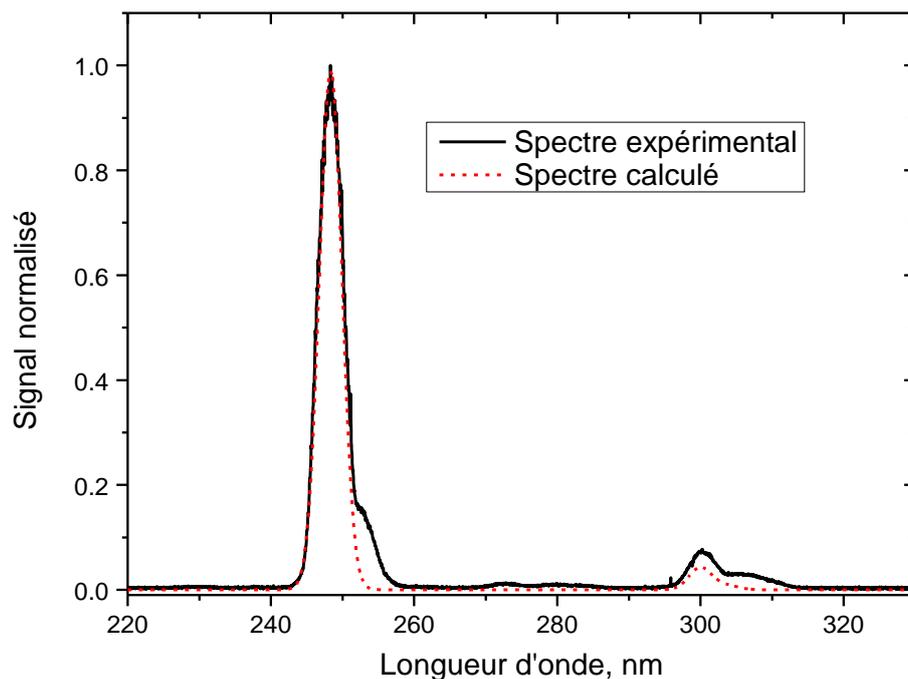


Figure 5.5 Spectre de fluorescence expérimental (trait noir) de Fe après excitation à 248,3271 nm ($a^5D_4 - x^5F_5$) et spectre calculé (pointillé rouge) des 8 transitions résonnantes et directes.

Le spectre est composé principalement de la bande de fluorescence résonante à 248 nm, et de la bande de fluorescence directe à 300 – 304 nm. Le rapport des amplitudes mesuré des bandes à 248 nm et 300 nm est inférieur au rapport théorique : 14,3 expérimentalement contre 25 théoriquement. De plus, dans l'aile de la bande à 248 nm des bandes de fluorescence à 275 nm, 285 nm et 305 nm sont également observées et ne sont pas du tout reproduites (Figure 5.6). Ces bandes sont dues à de la fluorescence indirecte provenant d'états peuplés par collisions.

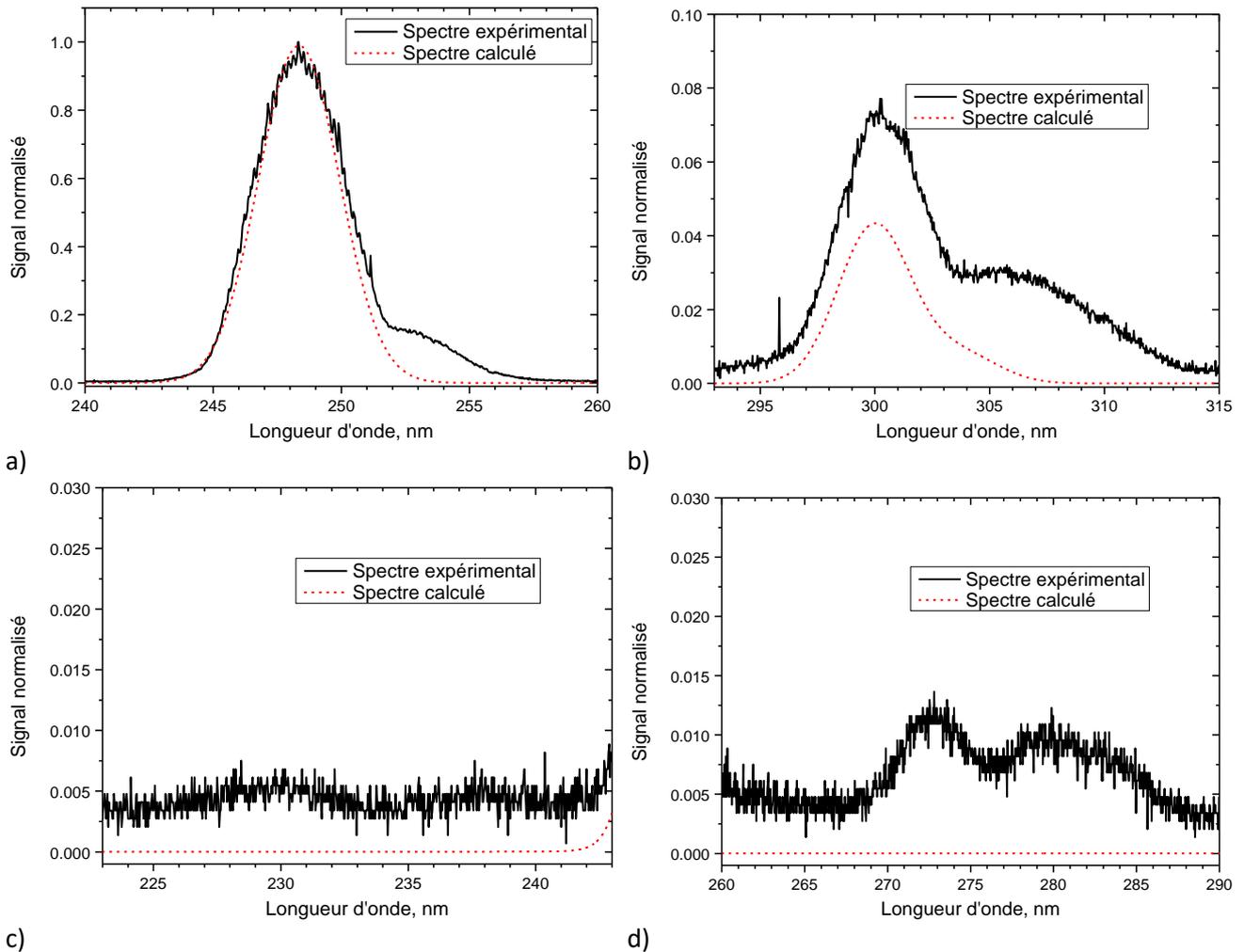


Figure 5.6 Comparaison entre le spectre de fluorescence dispersé expérimental et un spectre calculés sur les domaines : a) 240 – 260 nm ; b) 292 – 315 nm ; c) 223 – 243 nm ; d) 260 – 290 nm. $P = 300$ mbar et $T = 2000$ K.

Afin de reproduire ce spectre, nous utilisons l'équation (1.3) donnant la quantité de signal LIF. Dans cette équation, la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est fixe, la longueur d'onde de détection λ_{det} est balayée entre 220 et 340 nm, et le profil spectral du spectromètre $\xi_{\lambda_{\text{det}}}$ est décrit par une fonction Gaussienne de largeur 3,6 nm. Comme le profil spectral du laser est bien plus large que celui des raies atomiques, l'intégrale de recouvrement dans le calcul du taux d'absorption W est égal à 1 quel que soit le profil atomique. De plus, le profil spectral du spectromètre est bien plus large que celui des raies atomiques, ce qui entraîne que les raies observées ont la largeur instrumentale. Ainsi, il n'est pas nécessaire de postuler un profil ni une largeur de raie atomique.

Afin d'utiliser l'équation (1.3), il reste à calculer les densités de population des états excités au cours du temps. Cela est effectué grâce aux équations cinétiques (1.4). Pour d'utiliser ces équations, nous devons d'abord calculer les taux de transferts collisionnels Q_{ik} .

Un des avantages du modèle cinétique décrit dans la partie 1.2 est qu'il n'est pas nécessaire de savoir a priori quelles transitions sont observées, ni quels états sont peuplés par collisions : le modèle est capable de le déterminer automatiquement. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.3.2.2, les coefficients de transferts collisionnels k_{ik} sont inconnus pour les états $x^5F^{\circ}_5$ et $x^5F^{\circ}_1$. Ces coefficients sont donc calculés en utilisant l'équation (1.53), dans laquelle la section efficace de collision est elle-même calculée avec l'équation (1.54) et en utilisant les valeurs du Tableau 1.12.

Nous supposons que l'environnement gazeux au volume de mesure est composé (en fraction molaire) de : He (50,4%), C_3 (44,8%), C_2 (3,0%), C (1,7%), Fe (0,1%) [80]. L'hélium, qui est majoritaire, est connu pour avoir une faible efficacité de quenching [76] comparé aux espèces moléculaires. De plus, comme C, C_2 et Fe sont en faible concentration devant C_3 , on considère que seul le radical C_3 peut induire des transferts collisionnels. Pour des raisons pratiques, nous utilisons un unique facteur stérique « moyenné » pour tous les transferts collisionnels dans le calcul des coefficients k_{ik} (équation (1.53)). Ce facteur stérique q est ajusté afin de reproduire le spectre expérimental, c'est le seul paramètre ajustable de la simulation. Les taux de transferts collisionnels Q_{ik} ainsi calculés sont ensuite réinjectés dans l'équation (1.4) de calcul des densités de population au cours du temps, qui sont ensuite intégrés temporellement et réinjectés dans l'équation (1.4). Le calcul est mieux détaillé dans le chapitre de l'aluminium (partie 3.5).

La procédure d'ajustement donne $q = 0,25$, et le coefficient de transfert collisionnel total k^{tot} de l'état $x^5F^{\circ}_5$ calculé avec cette valeur est égal à $4,86 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 2000 K. A 300 K, cela correspond à $3,76 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, qui est une valeur proche de celles mesurées par Nizamov et al. [76] pour le multiplet z^5D° . Par exemple, dans un environnement de N_2 à 300 K, les k^{tot} des 5 états du multiplet z^5D° sont compris entre 2,71 et $3,82 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ((1.11)).

Le spectre de fluorescence simulé en ajoutant ces transferts collisionnels est présenté Figure 5.7. Les transitions déterminées par le modèle sont illustrées Figure 5.8. Le spectre de fluorescence est la somme de 47 transitions provenant de 19 états excités appartenant à 4 multiplets : y^5P° , x^5F° , x^5D° et y^5G° . Les trois multiplets y^5P° , x^5D° et y^5G° sont peuplés par transferts collisionnels. Ainsi, dans ce spectre, trois types de fluorescence se produisent : fluorescence résonante (bande à 248 nm), fluorescence directe (bandes à 300 – 304 nm) et indirecte (bandes à 250 et 305 – 310 nm).

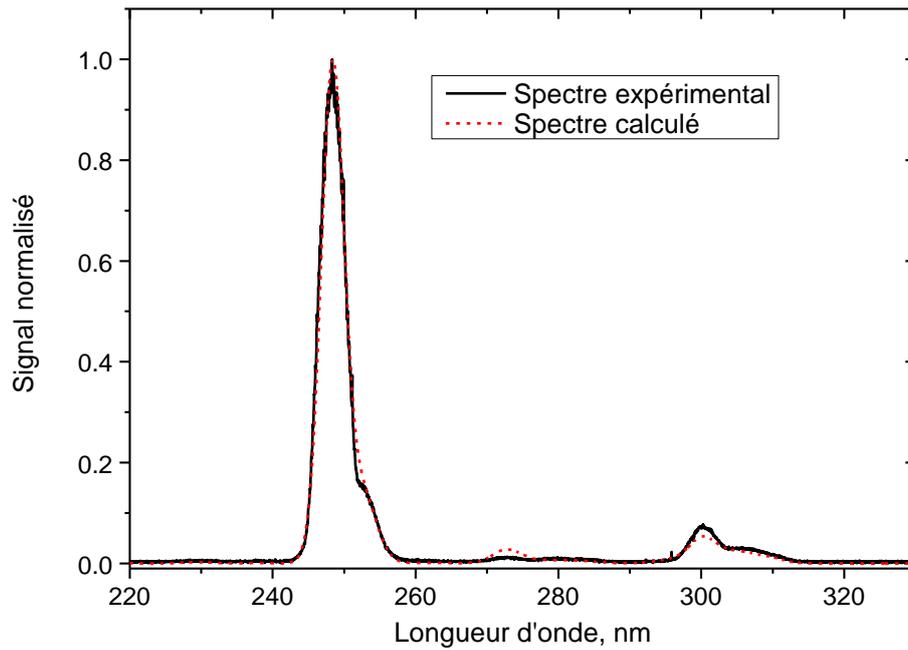


Figure 5.7 Comparaison entre le spectre de fluorescence dispersé expérimental et un spectre calculé en prenant $q = 0,25$, $P=300$ mbar et $T = 2000$ K.

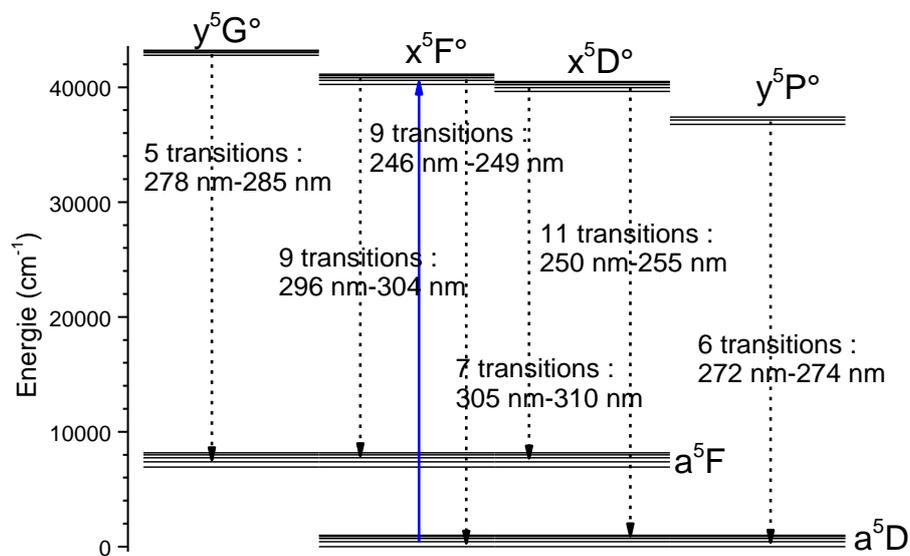


Figure 5.8 Schéma des niveaux d'énergie impliqués dans le spectre de la Figure 5.7. L'excitation laser est en bleu et la fluorescence en pointillés.

Les Figure 5.9 zooment sur des parties différentes du spectre.

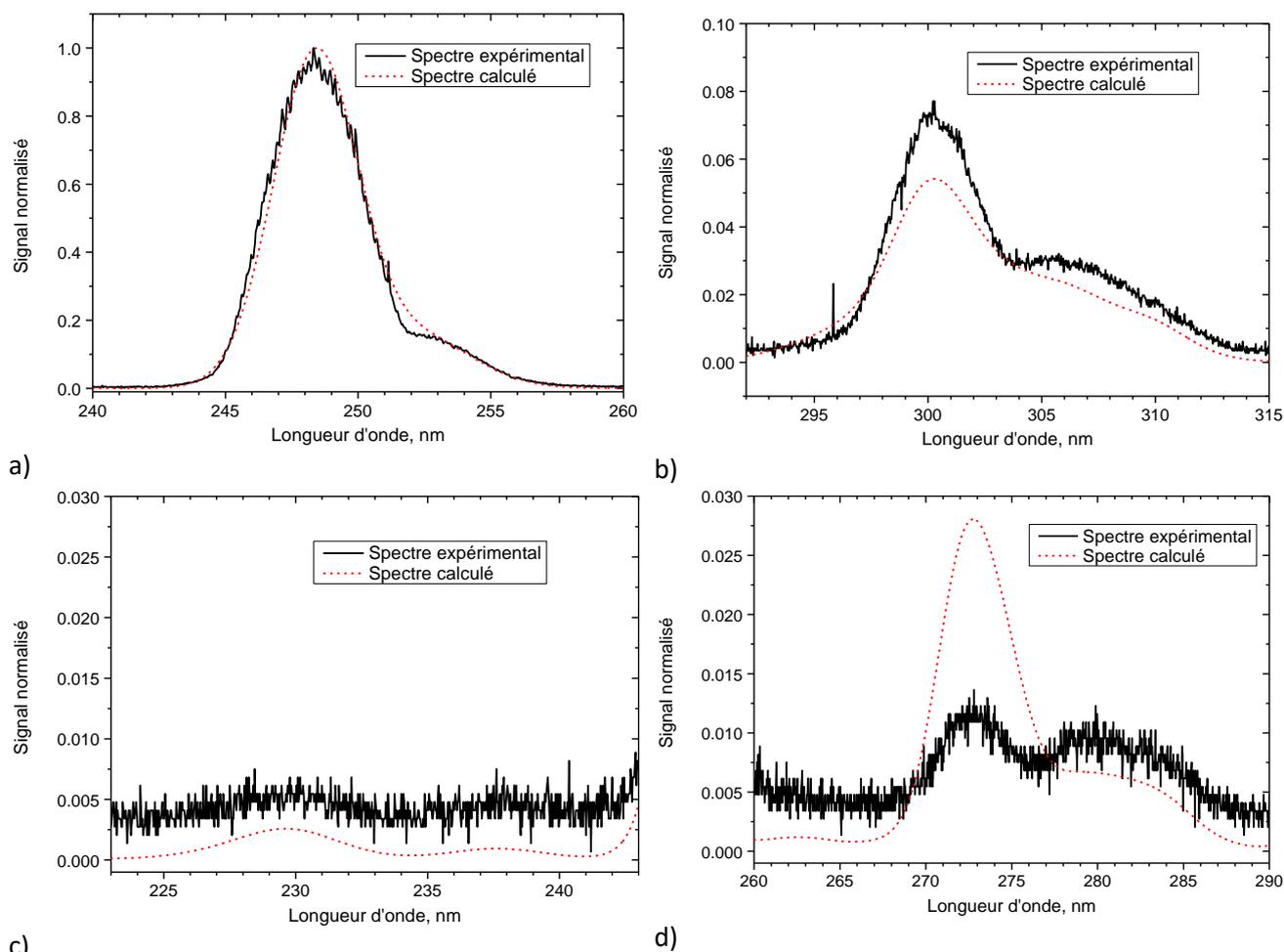


Figure 5.9 Comparaison entre le spectre de fluorescence dispersé expérimental et un spectre calculé en prenant $q = 0,25$ sur les domaines : a) 240 – 260 nm ; b) 292 – 315 nm ; c) 223 – 243 nm ; d) 260 – 290 nm. $P = 300$ mbar et $T = 2000$ K.

Toutes les contributions spectrales sont reproduites, en particulier les épaulements à 250 nm (Figure 5.9.a) et à 305 – 310 nm (Figure 5.9.b)). La bande à 300 nm est sous-estimée de 25 % (Figure 5.9.b)). La simulation reproduit également les bandes de plus basses intensités : à 230 et 237 nm (Figure 5.9.c) et à 280 nm (Figure 5.9.d)). L'erreur la plus importante provient de la bande très faible à 272 nm (Figure 5.9.d)) qui est surestimée de 60 %. Notons que le rapport calculé entre les bandes 248 et 300 nm est en bon accord avec celui mesuré : le rapport expérimental est de 14,3, alors que celui calculé est de 18,5.

Quatre spectres de fluorescence dispersée issus de deux articles de Cabon et al. [155] et Hecht et al. [87] ont été reproduits (Figure 5.10) afin de tester la validité de notre modèle sur d'autres cas de raies d'excitation.

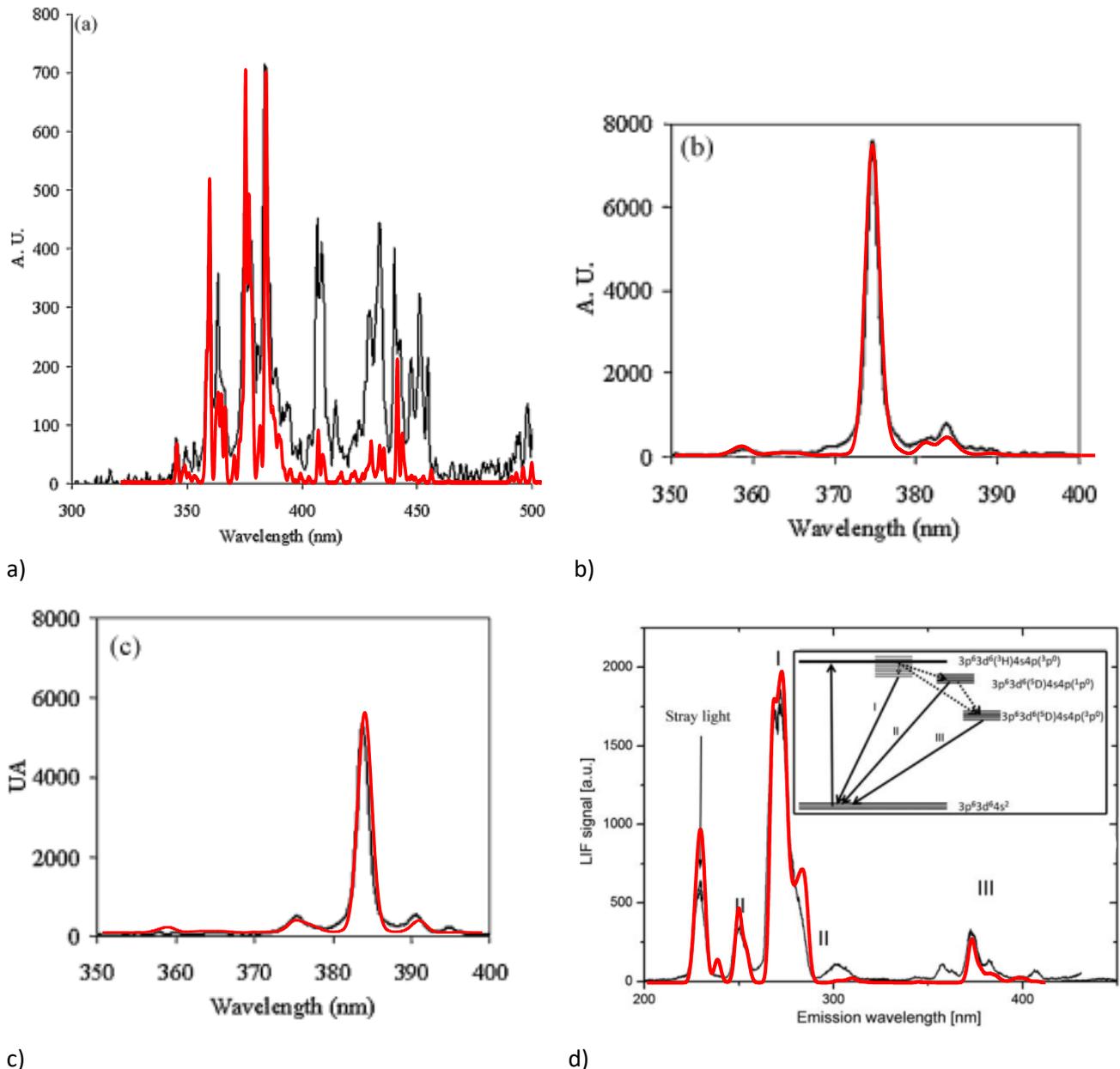


Figure 5.10 Comparaisons entre spectres expérimentaux et simulés. Les spectres a), b) et c) sont extraits de [155], et le spectre d) de [87].

Les spectres des Figure 5.10.a), b) et c) sont issus de [87]. Dans cette étude, les atomes sont créés par atomisation thermoélectrique (dans un four de graphite) d'échantillon d'eau de mer contenant une quantité calibrée de fer. La température dans le four est de 2500 K. La pression n'est pas spécifiée, les calculs ont été effectués en prenant un bar d'air. Le laser utilisé est un laser OPO (225-1675 nm) de largeur spectrale 3 pm, de durée d'impulsion (3-4 ns) et opérant à une fréquence de répétition de 10 Hz. L'énergie par impulsion est variée de 3 à 20 μJ . Trois longueurs d'onde d'excitation sont testées : 248,3271 nm (Figure 5.10.a)), 296,690 nm (Figure 5.10.b)) et 302,071 nm (Figure 5.10.c)). La fluorescence est observée sur 300 – 500 nm (Figure 5.10.a)), et 350 – 400 nm (Figure 5.10.b) et Figure 5.10.c)).

Le spectre Figure 5.10.d) issu de [155] est obtenu dans une flamme $H_2/O_2/Ar$ à 30 mbar ensemencée de particules de $Fe(CO)_5$. La température de la flamme est de 1200 K. Le laser utilisé à 225 nm. La largeur spectrale du laser est de 1,845 pm. L'énergie laser employée dans cette étude est inconnue. La fluorescence est observée sur un domaine de 200 – 450 nm.

Les spectres b), c), d) sont particulièrement bien reproduits, à la fois en position spectrale et en amplitude. Le spectre a) est moins bien reproduit. Les positions spectrales sont bonnes, mais les amplitudes des raies entre 400 et 450 nm sont sous estimées de façon assez importante. Il est difficile de conclure quant aux causes de cette non-reproductibilité. Cela peut être dû à l'expérience (signal de LIF couvert par un signal d'émission, non linéarité spectrale du détecteur non corrigée) ou à la théorie (saturation expérimentale importante mais reproduite par la théorie).

En effet, le modèle collisionnel employé est très simple. Une des limitations du modèle est que l'équation (1.53) qui permet de calculer les coefficients de transferts collisionnels ne discrimine pas la configuration électronique (nombre quantique J) des états excités [76,77]. Une autre limitation est l'énergie d'activation ΔE_a qui est probablement sous-estimée [43]. Le facteur stérique q devrait tenir compte et corriger ces limitations, mais comme nous utilisons un facteur « moyenné » qui ne dépend pas de l'état, cette correction n'est pas aussi précise qu'elle le pourrait.

Cependant, le fait que le modèle puisse reproduire ces spectres montre qu'il fonctionne globalement bien, et qu'il peut être utilisé pour analyser les images obtenues en imagerie LIF.

5.3 Conclusion

Le modèle permet de traiter les pertes par transferts collisionnels. D'autres effets peuvent interférer avec le signal, en particulier l'atténuation du faisceau laser (visible sur le côté droit de l'échantillon avec aluminium Figure 5.2), et la réabsorption de la fluorescence (trapping), mais ces phénomènes ne seront pas traités.

Comme nous sommes en régime de saturation linéaire, le rendement quantique de fluorescence défini dans le chapitre 1.3.1.6 pour l'aluminium peut être évalué par le modèle. Afin de pouvoir le comparer facilement avec le rendement quantique de fluorescence de l'aluminium calculé dans 1 bar de N_2 et 2500 K, le rendement sera calculé dans le cas du fer à 2500 K, à 1 bar. Dans ces conditions, il est estimé à 1,2 % (2 % pour Al). À 3000 K, le coefficient de transfert collisionnel total k^{tot} de l'état x^5F_5 calculé avec l'équation (1.16) est égal à $6 \cdot 10^{-10} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

A 15 bar, cela correspond à un taux de transfert collisionnel total de $2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, ce qui donne un rendement quantique de fluorescence de 0,1 % (0,15 % pour Al), soit un facteur 10 par rapport à 1 bar, mais qui reste encore suffisant pour observer les atomes de fer. Les deux atomes ont des rendements quantiques de fluorescence équivalents. A concentration égale, l'aluminium devrait donc émettre autant de signal que le fer. Les deux caméras étant différentes, une étape de calibration entre les deux caméras est nécessaire afin de pouvoir comparer leurs niveaux de signal.

Ainsi, l'application du modèle permet de quantifier les pertes de signal dues au quenching, et permet de comparer des images obtenues à des pressions différentes. D'autres études sont encore nécessaires afin de pouvoir quantifier et corriger le signal de l'absorption et du trapping.

Conclusion

Nous avons développé la technique de Fluorescence Induite par Laser pour les atomes aluminium et fer, dans le but d'étudier des flammes de propergols solides. Pour pouvoir interpréter les spectres et faire des analyses quantitatives, un modèle a été développé. Ce modèle est basé sur les équations cinétiques de la LIF et nécessite de connaître un certain nombre de paramètres expérimentaux inconnus dans la littérature. Dans le cas du fer, ces paramètres ont été déterminés par comparaison entre un spectre modélisé et un spectre de fluorescence dispersée.

Pour l'aluminium, il s'agit de connaître les 10 coefficients de transferts collisionnels entre états et le coefficient d'élargissement par collisions élastiques de la raie $^2P_{3/2} - ^2D_{5/2}$ à 309,3608 nm, que nous avons pu déterminer expérimentalement.

Les expériences ont été mises au point en laboratoire puis appliquées en flamme. Deux enceintes complémentaires ont été utilisées. L'une des deux (enceinte cube) a été conçue, montée et caractérisée pendant la thèse. La seconde BALI a été disponible pendant la deuxième année de la thèse. Les deux enceintes sont utilisées afin de faire varier la nature du gaz (He, Ar, N₂), la pression (5 10⁻³ mbar à 1 bar) et la température (1200 - 2500 K) sur de larges domaines. Un autre objectif de la thèse était de faire des mesures à haute cadence de répétition. Un nouveau laser à haute cadence de répétition dont s'est équipé le laboratoire avant le début de la thèse a été mis en œuvre. Il a été pris en main et caractérisé complètement dès le début de ma thèse.

Dans le cas de l'aluminium, un nouveau schéma d'excitation/détection 309/394-396 nm (excitation : $^2P_{3/2} - ^2D_{5/2}$; fluorescence : $^2P_{3/2-1/2} - ^2S_{1/2}$) a été sélectionné après analyse de la bibliographie et une recherche théorique. La fluorescence de ce schéma est indirecte, c'est-à-dire provenant d'un état peuplé par collisions. Nous avons validé ce choix grâce à des mesures de spectres de fluorescence dispersée montrant que même à basse pression, cette fluorescence indirecte était observée.

Nous avons choisi d'enregistrer les spectres d'excitation sur une large gamme d'intensités laser (de 70 W.cm⁻² à 150 kW.cm⁻²) sachant que la saturation des transitions à un photon est un phénomène liée aux grandes forces d'absorption qui sont la particularité des atomes, et qu'il est important de bien maîtriser. Nous avons déterminé les seuils de saturation de Al dans trois gaz tampons et pour les trois raies étudiées : à 53 mbar, les seuils de saturation sont compris entre 250

$W.cm^{-2}$ (raie 2 dans He) et $1 kW.cm^{-2}$ (raie 1 dans N_2). On observe comme prévu que les raies de l'aluminium sont toujours en partie saturées. Le phénomène est visible tant sur le rapport d'amplitude entre les raies 2 et 1 que sur la forme et l'élargissement des profils spectraux.

Nous avons ensuite utilisé deux méthodes expérimentales afin de mesurer les 3 coefficients de transferts collisionnels entre les trois niveaux excités de Al dans N_2 , et de borner les autres coefficients. Les coefficients sont de l'ordre de $(0,24 - 3,18) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1}.cm^3.s^{-1}$

L'élargissement collisionnel de la raie 2 de Al a été mesuré dans N_2 et Ar : à 2500 K, dans N_2 nous avons trouvé $\gamma_e = (9,47 \pm 4,25) 10^{-10} \text{ molecule}^{-1}.cm^3.s^{-1}$, et dans Ar $\gamma_e = (26,3 \pm 5,1) \times 10^{-10} \text{ molecule}^{-1}.cm^3.s^{-1}$.

Les paramètres du modèle ainsi mesurés, nous avons pu reproduire par le calcul les spectres d'excitation des raies $^2P_{3/2} - ^2D_{3/2}$ et $^2P_{3/2} - ^2D_{5/2}$ dans des conditions de pression et de saturation très différentes. L'influence de l'inhomogénéité spatiale du faisceau laser a été mise en évidence. Nous avons pu vérifier que le modèle est limité pour la reproduction des spectres très saturés, car il ne reproduit pas bien les largeurs de la raie $^2P_{3/2} - ^2D_{3/2}$. C'est un point d'amélioration possible.

L'imagerie LIF a été testée dans un premier temps dans l'enceinte cube, avant d'être appliquée à une flamme de propergol solide. Cette première étude a permis de mettre en évidence le potentiel de la méthode pour suivre les particules sur de larges hauteurs de flamme. Le signal reste visible à haute pression grâce aux fortes forces de transition de l'atome d'aluminium et parce que le quenching, qui affecte le signal de fluorescence des molécules, est dans le cas des atomes contrebalancé par la diminution de la saturation. Cet effet observé expérimentalement sans ambiguïté prouve la pertinence de notre mesure sur ce traceur atomique, qui plus est naturellement présent dans la flamme. On arrive au final à remonter par exemple aux durées de combustion des particules imagées très distinctement dans la flamme. D'autres phénomènes seront analysés sur les images acquises à la fin de ma thèse.

Pour tirer parti de tout le potentiel de la méthode de nouvelles études sont encore nécessaires :

- L'étude en température des spectres et coefficients de transferts collisionnels est à compléter.
- En ce qui concerne les images de PLIF, il faudra mettre au point des algorithmes performants pour analyser les images de manières statistiques. Un point important sera de savoir discriminer le signal de fluorescence dû à la goutte en fusion de celui de la vapeur. Tous les phénomènes influant sur le signal (saturation, quenching, absorption, trapping) seront pris en compte afin d'être quantitatif. Notre étude expérimentale et théorique permet déjà d'estimer les pertes par quenching et le régime de saturation.
- Une calibration du signal dans l'enceinte cube est nécessaire afin de remonter à la concentration en aluminium.

D'autres espèces chimiques sont également intéressantes à sonder pour étudier les flammes de propergols. L'environnement gazeux autour des gouttes d'aluminium étant en partie inconnu, le

développement de la LIF sur les radicaux AlO , $AlCl$, ou Al_2O permettrait de remonter à leur concentration relative, ce qui constitue un champ nouveau d'investigation qui aiderait à la prédiction théorique. Enfin l'utilisation d'autres atomes peut aussi être révélatrice des phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans les jets de moteurs à propulsion solide. Par exemple, le dosage des métaux alcalins (Na et K) pourrait élargir l'utilisation de notre méthode à l'étude de la signature et de l'impact des jets de missiles.

Annexe A

Équations cinétiques après excitation de la raie 1 et 3

Pour une excitation de la raie 1, les équations cinétiques valent :

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_e}{dt} &= Q_{de}N_d + Q_{ce}N_c - (A_2 + Q_e^{tot})N_e \\
 \frac{dN_d}{dt} &= W_{bd}N_b + Q_{ed}N_e + Q_{cd}N_c - (A_1 + A_3 + Q_d^{tot} + W_{db})N_d \\
 \frac{dN_c}{dt} &= Q_{ec}N_e + Q_{dc}N_d - (A_4 + A_5 + Q_c^{tot})N_c \\
 \frac{dN_b}{dt} &= (A_2 + Q_{eb})N_e + (A_1 + Q_{db} + W_{db})N_d + Q_{cb}N_c + Q_{ab}N_a \\
 &\quad - (W_{bd} + Q_b^{tot})N_b \\
 \frac{dN_a}{dt} &= Q_{ea}N_e + (A_3 + Q_{da})N_d + Q_{ca}N_c + Q_{ba}N_b - Q_a^{tot}N_a
 \end{aligned} \tag{0.1}$$

En régime continu, les dérivées sont nulles. On trouve :

$$\begin{aligned}
 N_e^{(1)} &= \frac{W_{bd}N_b^{(1)}R_{ed}}{W_{db} + A_2 + Q_d^{tot} - Q_{ed}R_{ed} - Q_{cd}R_{cd}} \\
 N_d^{(1)} &= \frac{W_{bd}N_b^{(1)}}{W_{db} + A_2 + Q_d^{tot} - Q_{ed}R_{ed} - Q_{cd}R_{cd}} \\
 N_c^{(1)} &= \frac{W_{bd}N_b^{(1)}R_{cd}}{W_{db} + A_2 + Q_d^{tot} - Q_{ed}R_{ed} - Q_{cd}R_{cd}}
 \end{aligned} \tag{0.2}$$

Avec :

$$\begin{aligned}
 R_{ed} &\equiv \frac{N_e^{(1)}}{N_d^{(1)}} = \frac{Q_{de}(A_4 + A_5 + Q_c^{tot}) + Q_{dc}Q_{ce}}{(A_2 + Q_e^{tot})(A_4 + A_5 + Q_c^{tot}) - Q_{ec}Q_{ce}} \\
 R_{cd} &\equiv \frac{N_c^{(1)}}{N_d^{(1)}} = \frac{Q_{dc}(A_2 + Q_e^{tot}) + Q_{de}Q_{ec}}{(A_2 + Q_e^{tot})(A_4 + A_5 + Q_c^{tot}) - Q_{ec}Q_{ce}}
 \end{aligned} \tag{0.3}$$

Dans ces équations, l'indice (1) indique que la raie 1 est excitée. Nous avons aussi utilisé le fait que $A_2 = A_1 + A_3$.

De la même façon, pour une excitation de la raie 3 :

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_e}{dt} &= Q_{de}N_d + Q_{ce}N_c - (A_2 + Q_e^{tot} + W_{eb})N_e \\
 \frac{dN_d}{dt} &= W_{ad}N_a + Q_{ed}N_e + Q_{cd}N_c - (A_1 + A_3 + Q_d^{tot} + W_{da})N_d \\
 \frac{dN_c}{dt} &= Q_{ec}N_e + Q_{dc}N_d - (A_4 + A_5 + Q_c^{tot})N_c \\
 \frac{dN_b}{dt} &= (A_2 + Q_{eb})N_e + (A_1 + Q_{db})N_d + Q_{cb}N_b + Q_{ab}N_a - Q_b^{tot}N_b \\
 \frac{dN_a}{dt} &= Q_{ea}N_e + (A_3 + Q_{da} + W_{da})N_d + Q_{ca}N_c + Q_{ba}N_b - (Q_a^{tot} + W_{ad})N_a
 \end{aligned} \tag{0.4}$$

En régime continu, on trouve :

$$\begin{aligned}
 N_e^{(3)} &= \frac{W_{ad}N_a^{(3)}R_{ed}}{W_{da} + A_2 + Q_d^{tot} - Q_{de}R_{ed} - Q_{ce}R_{cd}} \\
 N_d^{(3)} &= \frac{W_{ad}N_a^{(3)}}{W_{da} + A_2 + Q_d^{tot} - Q_{de}R_{ed} - Q_{ce}R_{cd}} \\
 N_c^{(3)} &= \frac{W_{ad}N_a^{(3)}R_{cd}}{W_{da} + A_2 + Q_d^{tot} - Q_{de}R_{ed} - Q_{ce}R_{cd}}
 \end{aligned} \tag{0.5}$$

Avec :

$$\begin{aligned}
 R_{ed} &\equiv \frac{N_e^{(3)}}{N_d^{(3)}} = \frac{Q_{de}(A_4 + A_5 + Q_c^{tot}) + Q_{dc}Q_{ce}}{(A_2 + Q_e^{tot})(A_4 + A_5 + Q_c^{tot}) - Q_{ec}Q_{ce}} \\
 R_{cd} &\equiv \frac{N_c^{(3)}}{N_d^{(3)}} = \frac{Q_{dc}(A_2 + Q_e^{tot}) + Q_{de}Q_{ec}}{(A_2 + Q_e^{tot})(A_4 + A_5 + Q_c^{tot}) - Q_{ec}Q_{ce}}
 \end{aligned} \tag{0.6}$$

Comme dans les équations (0.3), l'indice (3) indique que la raie 3 est excitée.

Ces expressions sont utilisées dans les équations (1.46), (1.47), (1.48) et (1.49).

Annexe B : Structure de la simulation

La Figure 0.1 présente la structure du programme utilisé pour reproduire les spectres temporels et spectraux des transitions de l'aluminium. Plus de détails sont donnés dans la partie 4.5.

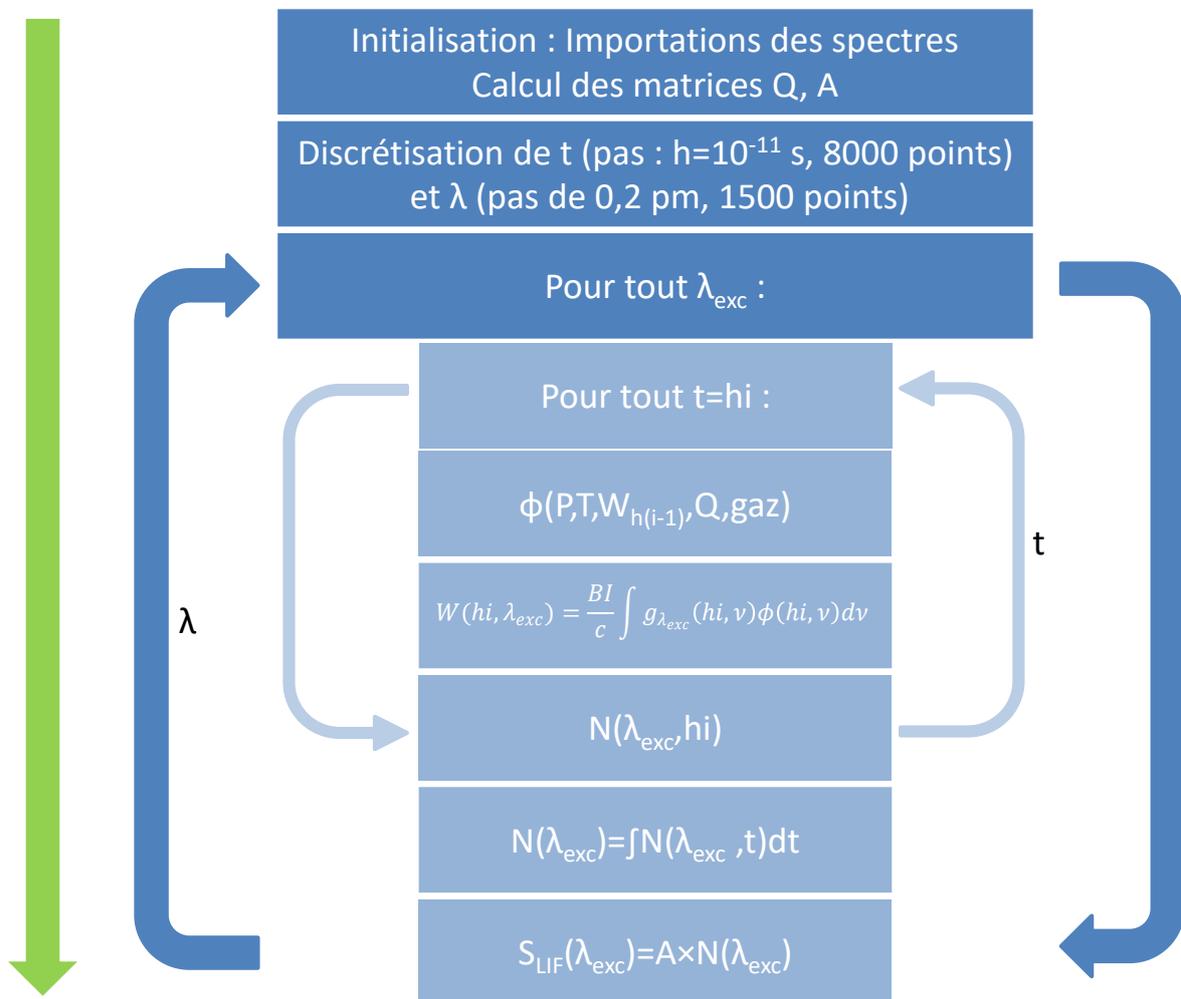


Figure 0.1 Structure du programme de simulation des spectres

Références

1. **Zare, R.N., et Dagdigian, P.J.** (1974) Tunable Laser Fluorescence Method for Product State Analysis. *Science*, **185** (4153), 739-747.
2. **Kohse-Höinghaus, K.** (1994) Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **20** (3), 203-279.
3. **Jeffries, J.B., Copeland, R.A., Smith, G.P., et Crosley, D.R.** (1988) Multiple species laser-induced fluorescence in flames. *Symp. Int. Combust.*, **21** (1), 1709-1718.
4. **Thurrow, B., Jiang, N., et Lempert, W.** (2013) Review of ultra-high repetition rate laser diagnostics for fluid dynamic measurements. *Meas. Sci. Technol.*, **24** (1), 012002.
5. **Kittler, C., et Dreizler, A.** (2007) Cinematographic imaging of hydroxyl radicals in turbulent flames by planar laser-induced fluorescence up to 5 kHz repetition rate. *Appl. Phys. B*, **89** (2-3), 163-166.
6. **Boxx, I., Slabaugh, C., Kutne, P., Lucht, R.P., et Meier, W.** (2015) 3 kHz PIV/OH-PLIF measurements in a gas turbine combustor at elevated pressure. *Proc. Combust. Inst.*, **35** (3), 3793-3802.
7. **Slabaugh, C.D., Pratt, A.C., et Lucht, R.P.** (2015) Simultaneous 5 kHz OH-PLIF/PIV for the study of turbulent combustion at engine conditions. *Appl. Phys. B*, **118** (1), 109-130.
8. **Hedman, T.D., Cho, K.Y., Satija, A., Groven, L.J., Lucht, R.P., et Son, S.F.** (2012) Experimental observation of the flame structure of a bimodal ammonium perchlorate composite propellant using 5 kHz PLIF. *Combust. Flame*, **159** (1), 427-437.
9. **Dorval, N., Bonnet, J., Marque, J.P., Rosencher, E., Chable, S., Rogier, F., et Lasgorceix, P.** (2002) Determination of the ionization and acceleration zones in a stationary plasma thruster by optical spectroscopy study: Experiments and model. *J. Appl. Phys.*, **91** (8), 4811-4817.
10. **Elias, P.Q., Packan, D., Bonnet, J., Ceccanti, F., Cesari, U., et De Tata, M.** (2009) Three-component LIF Doppler Velocimetry to measure the neutral cesium flow rate from a cesium-fed FEEP thruster. *IEPC Proceeding, IEPC*, IEPC-2009-173.
11. **Cau, M., Dorval, N., Cao, B., Attal-Trétout, B., Cochon, J.L., Loiseau, A., Farhat, S., et Scott, C.D.** (2006) Spatial Evolutions of Co and Ni Atoms During Single-Walled Carbon Nanotubes Formation: Measurements and Modeling. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6** (5), 1298-1308.
12. **Neri, A., Bianchi, S., Pascal, P., et Cutroni, M.** An Overview of Vega Solid Rocket Motors Development and Qualification Program, in *39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
13. **Kubota, N.** (2006) Combustion of Composite Propellants, in *Propellants and Explosives*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 181-233.
14. **Glorian, J.** (2015) *Cinétique hétérogène pour la combustion de l'aluminium*, Palaiseau, École nationale supérieure de techniques avancées.

15. **Washburn, E.B., Trivedi, J.N., Catoire, L., et Beckstead, M.W.** (2008) The Simulation of the Combustion of Micrometer-Sized Aluminum Particles with Steam. *Combust. Sci. Technol.*, **180** (8), 1502-1517.
16. **Bucher, P., Yetter, R.A., Dryer, F.L., Parr, T.P., Hanson-Parr, D.M., et Viceni, E.P.** (1996) Flames structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air. *Symp. Int. Combust.*, **26** (2), 1899-1908.
17. **Bucher, P., Yetter, R.A., Dryer, F.L., Parr, T.P., et Hanson-Parr, D.M.** (1998) PLIF species and ratiometric temperature measurements of aluminum particle combustion in O₂, CO₂ and N₂O oxidizers, and comparison with model calculations. *Symp. Int. Combust.*, **27** (2), 2421-2429.
18. **Bucher, P., Ernst, L., Dryer, F.L., Yetter, R.A., Parr, T.P., et Hanson-Parr, D.M.** (2000) Detailed Studies on the Flame Structure of Aluminum Particle Combustion, in *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, p. 689-722.
19. **Ernst, L.F., Dryer, F.L., Yetter, R.A., Parr, T.P., et Hanson-Parr, D.M.** (2000) Aluminum droplet combustion in fluorine and mixed oxygen/fluorine containing environments. *Proc. Combust. Inst.*, **28** (1), 871-878.
20. **Edwards, T., Weaver, D.P., Campbell, D.H., et Hulsizer, S.** (1986) Investigation of high pressure solid propellant combustion chemistry using emission spectroscopy. *J. Propuls. Power*, **2** (3), 228-234.
21. **Campbell, D.H., Hulsizer, S., Edwards, T., et Weaver, D.P.** (1986) Solid propellant combustion zone structure from analysis of hydroxylradical chemiluminescence. *J. Propuls. Power*, **2** (5), 414-422.
22. **Lu, Y.-C., Freyman, T., et Kuo, K.K.** (1995) Measurement of Temperatures and OH Concentrations of Solid Propellant Flames Using Absorption Spectroscopy. *Combust. Sci. Technol.*, **104** (1-3), 193-205.
23. **Homan, B.E., Miller, M.S., et Vanderhoff, J.A.** (2000) Absorption diagnostics and modeling investigations of RDX flame structure. *Combust. Flame*, **120** (3), 301-317.
24. **Modiano, S.H., et Vanderhoff, J.A.** (1994) Multichannel infrared absorption spectroscopy of solid propellant flames. *Combust. Flame*, **99** (1), 187-189.
25. **Mallery, C.F., et Thynell, S.T.** (2000) Line-of-Sight Variations of Temperature and Species in Solid Propellant Flames. *J. Propuls. Power*, **16** (3), 505-512.
26. **Aron, K., et Harris, L.E.** (1984) CARS probe of RDX decomposition. *Chem. Phys. Lett.*, **103** (5), 413-417.
27. **Stufflebeam, J.H., et Eckbreth, A.C.** (1989) CARS Diagnostics of Solid Propellant Combustion at Elevated Pressure. *Combust. Sci. Technol.*, **66** (4-6), 163-179.
28. **Kearney, S.P., et Guildenbecher, D.R.** (2016) Temperature measurements in metalized propellant combustion using hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering. *Appl. Opt.*, **55** (18), 4958-4966.
29. **Parr, T., Hanson-Parr, D., Smooke, M., et Yetter, R.** (2000) Laser diagnostic measurement of solid propellant flame structure for model validation, in *21st Aerodynamic Measurement Technology and Ground Testing Conference*, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
30. **Parr, T., et Hanson-Parr, D.** (2004) Cyclotetramethylene tetranitramine/glycidyl azide polymer/butanetriol trinitrate propellant flame structure. *Combust. Flame*, **137**, 38-49.
31. **Edwards, T., Weaver, D.P., et Campbell, D.H.** (1987) Laser-induced fluorescence in high pressure solid propellant flames. *Appl. Opt.*, **26** (17), 3496-3509.

32. **Hedman, T.D., Groven, L.J., Cho, K.Y., Lucht, R.P., et Son, S.F.** (2013) The diffusion flame structure of an ammonium perchlorate based composite propellant at elevated pressures. *Proc. Combust. Inst.*, **34** (1), 649-656.
33. **Avalon, G., Ugurtas, B., Grisch, F., et Bresson, A.** Numerical computations and visualization tests of the flow inside a cold gas simulation with characterization of a parietal vortex shedding, in *36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
34. **Chen, Y., Guildenbecher, D.R., Hoffmeister, K.N.G., Cooper, M.A., Stauffacher, H.L., Oliver, M.S., et Washburn, E.B.** (2017) Study of aluminum particle combustion in solid propellant plumes using digital in-line holography and imaging pyrometry. *Combust. Flame*, **182**, 225-237.
35. **Soo, M., Goroshin, S., Glumac, N., Kumashiro, K., Vickery, J., Frost, D.L., et Bergthorson, J.M.** (2017) Emission and laser absorption spectroscopy of flat flames in aluminum suspensions. *Combust. Flame*, **180**, 230-238.
36. **Hedman, T.D., Cho, K.Y., Pfeil, A., Satija, A., Mongia, H.C., Groven, L.J., Son, S.F., et Lucht, R.P.** (2012) High Speed PLIF Applied to Multiphase Combustion. *Spring Tech. Meet. Cent. States Sect. Combust. Inst.*
37. **Hedman, T.D., Reese, D.A., Cho, K.Y., Groven, L.J., Lucht, R.P., et Son, S.F.** (2012) An experimental study of the effects of catalysts on an ammonium perchlorate based composite propellant using 5 kHz PLIF. *Combust. Flame*, **159** (4), 1748-1758.
38. **Hedman, T.D., Groven, L.J., Lucht, R.P., et Son, S.F.** (2013) The effect of polymeric binder on composite propellant flame structure investigated with 5 kHz OH PLIF. *Combust. Flame*, **160** (8), 1531-1540.
39. **Devillers, R.W., Erades, C., Lambert, D., et Bellessa, J.** (2014) Mesure et suivi de particules, agglomérats et gouttes en combustion au dessus de la surface d'un propergol en combustion.
40. **Devillers, R.W., Le Besnerais, G., Nugue, M., et Cesco, N.** (2017) Experimental analysis of solid-propellant surface during combustion with shadowgraphy images: new tools to assist aluminum-agglomeration modelling. *EUCASS Proc.*
41. **Daily, J.W.** (1997) Laser induced fluorescence spectroscopy in flames. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **23** (2), 133-199.
42. **Fabre, C.** (2011) Atomes et Lumière, Interaction Matière Rayonnement.
43. **Alkemade, C.T.J., Hollander, T., Snelleman, W., et Zeegers, P.J.T.** (2013) *Metal Vapours in Flames*, Elsevier.
44. **Siara, I.N., Dubois, R.U., et Krause, L.** (1982) Temperature dependence of cross sections for $7^2P_{1/2} \leftrightarrow 7^2P_{3/2}$ excitation transfer and for quenching in cesium, induced in collisions with H_2 , N_2 , CH_4 , and CD_4 . *Can. J. Phys.*, **60** (2), 239-244.
45. **Lijnse, P.L.** (1973) Temperature dependence of the quenching of the Na-D-doublet by nitrogen molecules. *Chem. Phys. Lett.*, **18** (1), 73-76.
46. **Hilborn, R.C.** (1982) Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. *Am. J. Phys.*, **50** (11), 982-986.
47. (1995) Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R. L. Kurucz.
48. **Linstrom, P.J., et Mallard, W.G.** NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. *Natl. Inst. Stand. Technol. Gaithersburg MD 20899*.
49. **Van Calcar, R.A., Heuts, M.J.G., Van Uitert, B.K., Meijer, H.A.J., Hollander, T.J., et Alkemade, C.T.J.** (1982) Power broadening of the Na-D lines in a flame—II. The fluorescence line width as a function of the spectral irradiance of the pulsed dye laser. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **28** (1), 1-12.

50. **Liu, Y., Lin, J., Huang, G., Guo, Y., et Duan, C.** (2001) Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile. *J. Opt. Soc. Am. B*, **18** (5), 666.
51. **Olivero, J.J., et Longbothum, R.L.** (1977) Empirical fits to the Voigt line width: A brief review. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **17** (2), 233-236.
52. **Lessen, M. van, Schnabel, R., et Kock, M.** (1998) Population densities of Fe I and Fe II levels in an atomic beam from partially saturated LIF signals. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, **31** (9), 1931.
53. **Demtröder, P.D.W.** (2015) Nonlinear Spectroscopy, in *Laser Spectroscopy 2*, Springer Berlin Heidelberg, p. 83-147.
54. **Levine, J.** (2012) A simplified calculation of power-broadened linewidths, with application to resonance ionization mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **69**, 61-66.
55. **Joutsenoja, T., D'Anna, A., D'Alessio, A., et Nazzaro, M.I.** (2001) Ultraviolet Absorption Spectra of Carbon Dioxide and Oxygen at Elevated Temperatures. *Appl. Spectrosc.*, **55** (2), 130-135.
56. **Schulz, C., Jeffries, J.B., Davidson, D.F., Koch, J.D., Wolfrum, J., et Hanson, R.K.** (2002) Impact of UV absorption by CO₂ and H₂O on NO LIF in high-pressure combustion applications. *Proc. Combust. Inst.*, **2** (29), 2735-2742.
57. **Dougal, R.A., Williams, P.F., et Pease, D.C.** (1983) Time-resolved two-dimensional imaging of ground-state species using laser-induced fluorescence. *P F Paul Frazer Williams Publ.*
58. **Picard, S.D.L., Bussery-Honvault, B., Rebrion-Rowe, C., Honvault, P., Canosa, A., Launay, J.M., et Rowe, B.R.** (1998) Fine structure relaxation of aluminum by atomic argon between 30 and 300 K: An experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.*, **108** (24), 10319-10326.
59. **Vitelaru, C.** (2011) Caractérisation du procédé plasma de pulvérisation cathodique magnétron à ionisation additionnelle pour la synthèse de couches minces.
60. **Welzel, T., Pfeifer, T., Dunger, T., et Richter, F.** (2003) Characterisation of a BN magnetron sputtering process with an additional aluminium sputter electrode. *Surf. Coat. Technol.*, **166** (1), 51-59.
61. **Goehlich, A., Niemöller, N., et Döbele, H.F.** (1999) Laser based diagnostics of sputtered atoms and molecules.
62. **Jellum, G.M., et Graves, D.B.** (1990) Particulates in aluminum sputtering discharges. *J. Appl. Phys.*, **67** (10), 6490-6496.
63. **Vitelaru, C., Aniculaesei, C., Poucques, L. de, Minea, T.M., Boisse-Laporte, C., Bretagne, J., et Popa, G.** (2010) Tunable diode-laser induced fluorescence on Al and Ti atoms in low pressure magnetron discharges. *J. Phys. Appl. Phys.*, **43** (12), 124013.
64. **Honma, K.** (2003) Reaction dynamics of Al+O₂→AlO+O studied by the crossed-beam laser-induced fluorescence technique. *J. Chem. Phys.*, **119** (7), 3641-3649.
65. **Chen, K., Sung, C., Chang, J., Chung, T., et Lee, K.** (1995) Reactivities of spin-orbit states in Al(²P_{1/2,3/2}) + O₂(X³Σ_g⁻) → AlO(X²Σ⁺) + O(³P_{0,1,2}). A fluorescence imaging study. *Chem. Phys. Lett.*, **240** (1-3), 17-24.
66. **Parnis, J.M., Mitchell, S.A., et Hackett, P.A.** (1988) Complexation and abstraction channels in the Al + CO₂ reaction. *Chem. Phys. Lett.*, **151** (6), 485-488.
67. **Burakov, V.S., Tarasenko, N.V., et Savastenko, N.A.** (2001) Plasma chemistry in laser ablation processes. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **56** (6), 961-971.
68. **Telle, H.H., Beddows, D.C.S., Morris, G.W., et Samek, O.** (2001) Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser-induced breakdown spec-

- troscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **56** (6), 947-960.
69. **Dullni, E., Hintz, E., Roberto, J.B., Colchin, R.J., et Richards, R.K.** (1982) Measurement of the density and velocity distribution of sputtered Al in EBT-S by laser-induced fluorescence. *J. Nucl. Mater.*, **111–112**, 61-66.
 70. **Orsel, K., Groenen, R., Bastiaens, H.M.J., Koster, G., Rijnders, G., et Boller, K.-J.** (2013) Spatial and temporal mapping of Al and AlO during oxidation in pulsed laser ablation of LaAlO₃. *J. Instrum.*, **8** (10), C10021.
 71. **Goehlich, A., Gillmann, D., et Döbele, H.F.** (2001) An experimental investigation of angular resolved energy distributions of atoms sputtered from evaporated aluminum films. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **179** (3), 351-363.
 72. **Le Bihan, A., Lijour, Y., Giamarchi, P., Burel-Deschamps, L., et Stephan, L.** (2003) Direct determination of aluminum content in seawater by electrothermal atomization-laser excited atomic fluorescence. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **58** (1), 15-26.
 73. **Jönsson, G., et Lundberg, H.** (1983) Natural radiative lifetimes in the ²S_{1/2} and ²D_{5/2,3/2} sequences of aluminum. *Z. Für Phys. At. Nucl.*, **313** (3), 151-154.
 74. **Sasso, A., Demtröder, W., Colbert, T., Wang, C., Ehrlacher, E., et Huennekens, J.** (1992) Radiative lifetimes, collisional mixing, and quenching of the cesium ⁵D_J levels. *Phys. Rev. A*, **45** (3), 1670-1683.
 75. **Omenetto, N.** (1982) Response time of two- and three-level atomic and molecular systems to steplike excitation. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **37** (11), 1009-1012.
 76. **Nizamov, B., et Dagdigian, P.J.** (2000) Collisional Quenching and Energy Transfer of the z⁵D_J^o States of the Fe Atom. *J. Phys. Chem. A*, **104** (27), 6345-6350.
 77. **Goo, J.S., Lee, K., Bae, S.C., et Ku, J.K.** (1996) Collisional mixing among the z³D_J and z³F_J states of Fe atoms in He and Ar. *J. Chem. Phys.*, **105** (17), 7485-7494.
 78. **O'Brian, T.R., Wickliffe, M.E., Lawler, J.E., Whaling, W., et Brault, J.W.** (1991) Lifetimes, transition probabilities, and level energies in Fe I. *JOSA B*, **8** (6), 1185-1201.
 79. **Dorval, N., Foutel-Richard, A., Cau, M., Loiseau, A., Attal-Trétout, B., Cochon, J.L., Pigache, D., Bouchardy, P., Krüger, V., et Geigle, K.P.** (2004) In-Situ Optical Analysis of the Gas Phase during the Formation of Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4** (4), 450-462.
 80. **Cau, M., Dorval, N., Attal-Trétout, B., Cochon, J.-L., Foutel-Richard, A., Loiseau, A., Krüger, V., Tsurikov, M., et Scott, C.D.** (2010) Formation of carbon nanotubes: In situ optical analysis using laser-induced incandescence and laser-induced fluorescence. *Phys. Rev. B*, **81** (16), 165416.
 81. **Cau, M.** (2007) *Analyses optiques in situ lors de la synthèse de nanotubes de carbone monofeuilletés par vaporisation laser*, Paris 11.
 82. **Grisch, F., Orain, M., Dorval, N., et Cauty, F.** (2008) Laser-Based Measurements of Gas-Phase Chemistry in Energetic Materials Combustion, in *44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
 83. **Mohamed, A., Dorval, N., Vilmart, G., Orain, M., George, R., Scherman, M., Nafa, M., Bresson, A., Attal-Trétout, B., et Lefebvre, M.** (2015) Recent progress of laser metrology in chemically reacting flows at onera. *Prog. Flight Phys. – Vol. 9*, **9**, 207-228.
 84. **Dorval, N., Orain, M., Vilmart, G., Lambert, D., Erades, C., Cauty, F., Attal-Trétout, B., Fabignon, Y., et Bresson, A.** Detection of iron atoms by emission and LIF spectroscopy in solid propellant flames.

85. **Kitagawa, K., Itoh, S., Arai, N., et Gupta, A.K.** (2005) Profiling of Redox Atmosphere in Flames by Chemical Seeding/Planar Laser-Induced Fluorescence (CS/PLIF). *J. Eng. Gas Turbines Power*, **128** (4), 765-772.
86. **Kim, K.B., Masiello, K.A., et Hahn, D.W.** (2008) Reduction of soot emissions by iron pentacarbonyl in isooctane diffusion flames. *Combust. Flame*, **154** (1-2), 164-180.
87. **Hecht, C., Kronmayer, H., Dreier, T., Wiggers, H., et Schulz, C.** (2009) Imaging measurements of atomic iron concentration with laser-induced fluorescence in a nanoparticle synthesis flame reactor. *Appl. Phys. B*, **94** (1), 119-125.
88. **Tian, K., Li, Z.S., Staude, S., Li, B., Sun, Z.W., Lantz, A., Aldén, M., et Atakan, B.** (2009) Influence of ferrocene addition to a laminar premixed propene flame: Laser diagnostics, mass spectrometry and numerical simulations. *Proc. Combust. Inst.*, **32** (1), 445-452.
89. **Staude, S., Bergmann, U., et Atakan, B.** (2011) Experimental and Numerical Investigations of Ferrocene-Doped Propene Flames. *Z. Für Phys. Chem.*, **225** (11-12), 1179-1192.
90. **Hartmann, J.-M., Boulet, C., et Robert, D.** (2008) II - General Equations, in *Collisional Effects on Molecular Spectra*, Elsevier, Amsterdam, p. 9-62.
91. **Bonamy, L., et Emond, F.** (1995) Rotational-angular-momentum relaxation mechanisms in the energy-corrected-sudden scaling theory. *Phys. Rev. A*, **51** (2), 1235-1240.
92. **Foresman, J.B., et Frisch, Ae.** (1993) *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian, Incorporated.
93. **Mosburger, M., Sick, V., et Drake, M.C.** (2013) Quantitative high-speed burned gas temperature measurements in internal combustion engines using sodium and potassium fluorescence. *Appl. Phys. B*, **110** (3), 381-396.
94. **Atkins, P., et Paula, J. de** (2010) *Atkins' Physical Chemistry*, OUP Oxford.
95. **Bordo, K., et Rubahn, H.G.** (2012) Effect of Deposition Rate on Structure and Surface Morphology of Thin Evaporated Al Films on Dielectrics and Semiconductors. *Medziagotyra*, **18** (4), 313-317.
96. **Salzberg, A.P., Santiago, D.I., Asmar, F., Sandoval, D.N., et Weiner, B.R.** (1991) Collision-induced electronic quenching of aluminum monoxide. *Chem. Phys. Lett.*, **180** (3), 161-167.
97. **Goroshin, S., Bidabadi, M., et Lee, J.H.S.** (1996) Quenching distance of laminar flame in aluminum dust clouds. *Combust. Flame*, **105** (1-2), 147-160.
98. **Lynch, P., Fiore, G., Krier, H., et Glumac, N.** (2010) Gas-Phase Reaction in Nanoaluminum Combustion. *Combust. Sci. Technol.*, **182** (7), 842-857.
99. **Flinn, P.A., Gardner, D.S., et Nix, W.D.** (1987) Measurement and Interpretation of stress in aluminum-based metallization as a function of thermal history. *IEEE Trans. Electron Devices*, **34** (3), 689-699.
100. **Semaltianos, N.G.** (2001) Thermally evaporated aluminium thin films. *Appl. Surf. Sci.*, **183** (3-4), 223-229.
101. **Hwang, S.-J., Lee, J.-H., Jeong, C.-O., et Joo, Y.-C.** (2007) Effect of film thickness and annealing temperature on hillock distributions in pure Al films. *Scr. Mater.*, **56** (1), 17-20.
102. **Meivac** e-Vap Evaporation Sources.
103. **Polanyi, M., et Wigner, E.** (1928) Über die Interferenz von Eigenschwingungen als Ursache von Energieschwankungen und chemischer Umsetzungen. *Z. Für Phys. Chem.*, **139A** (1), 439-452.
104. **Alcock, C.B., Itkin, V.P., et Horrigan, M.K.** (1984) Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298-2500K. *Can. Metall. Q.*, **23** (3), 309-313.

105. **Chapman, S., et Cowling, T.G.** (1970) *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, Cambridge University Press.
106. **Ismail, A.F., Khulbe, K.C., et Matsuura, T.** (2015) *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*, Springer.
107. **Sedore, B.** (2013) Laser Welding of Alumina Ceramic Substrates with Two Fixed Beams.
108. **Gautier, B.** (1976) Conduction de la chaleur dans un solide en ablation sous l'action d'un rayonnement laser intense.
109. (2017) Reflectance. *Wikipedia*.
110. **Sugioka, K., Meunier, M., et Piqué, A.** (2011) *Laser Precision Microfabrication*, Springer Berlin Heidelberg.
111. **Morel, V.** (2011) Dynamique de la création d'un plasma d'aluminium induit par laser : Élaboration et validation d'un modèle collisionnel-radiatif.
112. **Gragossian, A., Tavassoli, S.H., et Shokri, B.** (2009) Laser ablation of aluminum from normal evaporation to phase explosion. *J. Appl. Phys.*, **105** (10), 103304.
113. **Günster, J., Görke, R., Heinrich, J.G., et Souda, R.** (2001) Pulsed laser ablation of dense sintered AlN and AlN powder samples studied by time-of-flight mass spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, **173** (1), 76-83.
114. **Lowndes, D.H., Desilva, M., Godbole, M.J., Pedraza, A.J., et Geohegan, D.B.** (1992) Ablation, Melting, and Smoothing of Polycrystalline Alumina by Pulsed Excimer Laser Radiation. *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, **285**.
115. **Gilgenbach, R.M., Lindley, R.A., Ching, C.H., et Lash, J.S.** (1993) Resonant-holographic-interferometry for absolute measurements of excimer laser-ablated neutral-atom plume line-density profiles. *AIP Conf. Proc.*, **288**, 421-426.
116. **Gilgenbach, R.M., et Ventzek, P.L.G.** (1991) Dynamics of excimer laser-ablated aluminum neutral atom plume measured by dye laser resonance absorption photography. *Appl. Phys. Lett.*, **58** (15), 1597-1599.
117. **Seyfang, B.C., Fardel, R., Lippert, T., Scherer, G.G., et Wokaun, A.** (2009) Micro-patterning for polymer electrolyte fuel cells: Single pulse laser ablation of aluminum films from glassy carbon. *Appl. Surf. Sci.*, **255** (10), 5471-5475.
118. **Fishburn, J.M., Withford, M.J., Coutts, D.W., et Piper, J.A.** (2006) Study of the fluence dependent interplay between laser induced material removal mechanisms in metals: Vaporization, melt displacement and melt ejection. *Appl. Surf. Sci.*, **252** (14), 5182-5188.
119. **Dreyfus, R.W., Kelly, R., et Walkup, R.E.** (1986) Laser-induced fluorescence studies of excimer laser ablation of Al₂O₃. *Appl. Phys. Lett.*, **49** (21), 1478-1480.
120. **Pedraza, A.J., Zhang, J.-Y., et Esrom, H.** (1992) Surface Modification of Aluminum Nitride and of Aluminum by Excimer Laser. *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, **285**.
121. **Ion, J.C.** (2000) Laser beam welding of wrought aluminium alloys. *Sci. Technol. Weld. Join.*, **5** (5), 265-276.
122. **Quintino, L., Miranda, R., Dilthey, U., Iordachescu, D., Banasik, M., et Stano, S.** (2010) Laser Welding of Structural Aluminium, in *Structural Connections for Lightweight Metallic Structures*, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 33-57.
123. **Mehmetli, B.A., Takahashi, K., et Sato, S.** (1996) Comparison of aluminum alloy welding characteristics with 1 kW CO and CO₂ lasers. *J. Laser Appl.*, **8** (1), 25-31.
124. **Vorob'ev, A.Y., Petrov, V.A., et Titov, V.E.** (2007) Fast heating and melting of alumina under the effect of concentrated laser radiation. *High Temp.*, **45** (4), 478-487.

125. **Molian, R., Shrotriya, P., et Molian, P.** (2008) Thermal stress fracture mode of CO₂ laser cutting of aluminum nitride. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **39** (7-8), 725-733.
126. **Ballal, D.R.** (1983) Flame Propagation Through Dust Clouds of Carbon, Coal, Aluminium and Magnesium in an Environment of Zero Gravity. *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, **385** (1788), 21-51.
127. **Risha, G., Huang, Y., Yetter, R., et Yang, V.** Experimental Investigation of Aluminum Particle Dust Cloud Combustion, in *43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
128. **Cassel, H.M.** (1964) *Some fundamental aspects of dust flames*, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington, D.C.
129. **Lomba, R.** (2016) Utilisation de la combustion métallique dans les machines thermiques.
130. **Trunov, M.A., Schoenitz, M., Zhu, X., et Dreizin, E.L.** (2005) Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders. *Combust. Flame*, **140** (4), 310-318.
131. **Parr, T.P., Johnson, C., et Hanson-Parr, D.** (2003).
132. **Rai, A., Lee, D., Park, K., et Zachariah, M.R.** (2004) Importance of Phase Change of Aluminum in Oxidation of Aluminum Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **108** (39), 14793-14795.
133. **Huang, Y., Risha, G.A., Yang, V., et Yetter, R.A.** (2009) Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air. *Combust. Flame*, **156** (1), 5-13.
134. **Cassel, H.M., Das Gupta, A.K., et Guruswamy, S.** (1948) Factors affecting flame propagation through dust clouds. *Symp. Combust. Flame Explos. Phenom.*, **3** (1), 185-190.
135. **Shoshin, Y., et Dreizin, E.** (2002) Production of Well-Controlled Laminar Aerosol Jets and Their Application for Studying Aerosol Combustion Processes. *Aerosol Sci. Technol.*, **36** (9), 953-962.
136. **Goroshin, S., Mamen, J., Higgins, A., Bazyn, T., Glumac, N., et Krier, H.** (2007) Emission spectroscopy of flame fronts in aluminum suspensions. *Proc. Combust. Inst.*, **31** (2), 2011-2019.
137. Spectral Emissivity Measurement Using FTIR Spectrophotometry : SHIMADZU (Shimadzu Corporation).
138. **Kraft, D., et Institut für Dynamik der Flugsysteme, D.F.V. für L.R. (DFVLR)** (1988) A software package for sequential quadratic programming.
139. **Efron, B., et Tibshirani, R.J.** (1994) *An Introduction to the Bootstrap*, CRC Press.
140. **Alkemade, C.T.J.** (1985) Anomalous saturation curves in laser-induced fluorescence. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **40** (10), 1331-1368.
141. **Van Calcar, R.A., Van de Ven, M.J.M., Van Uitert, B.K., Biewenga, K.J., Hollander, T., et Alkemade, C.T.J.** (1979) Saturation of sodium fluorescence in a flame irradiated with a pulsed tunable dye laser. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **21** (1), 11-18.
142. **Nordine, P.C., et Schiffman, R.A.** (1988) Containerless laser-induced fluorescence study of vaporization and optical properties for sapphire and alumina.
143. **Citron, M.L., Gray, H.R., Gabel, C.W., et Stroud, C.R.** (1977) Experimental study of power broadening in a two-level atom. *Phys. Rev. A*, **16** (4), 1507-1512.
144. **Hanson, R.K.** (2013) Quantitative laser diagnostics for combustion chemistry and propulsion.
145. **Gross, M.L., et Beckstead, M.W.** (2011) Steady-State Combustion Mechanisms of Ammonium Perchlorate Composite Propellants. *J. Propuls. Power*, **27** (5), 1064-1078.
146. **Yavor, Y., Gany, A., et Beckstead, M.W.** (2014) Modeling of the Agglomeration Phenomena in Combustion of Aluminized Composite Solid Propellant. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **39** (1), 108-116.

147. **Tinevez, J.-Y., Perry, N., Schindelin, J., Hoopes, G.M., Reynolds, G.D., Laplantine, E., Bednarek, S.Y., Shorte, S.L., et Eliceiri, K.W.** (2017) TrackMate: An open and extensible platform for single-particle tracking. *Methods*, **115**, 80-90.
148. **Crocker, J.C., et Grier, D.G.** (1996) Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies. *J. Colloid Interface Sci.*, **179** (1), 298-310.
149. **Thielicke, W., et Stamhuis, E.** (2014) PIVlab – Towards User-friendly, Affordable and Accurate Digital Particle Image Velocimetry in MATLAB. *J. Open Res. Softw.*, **2** (1).
150. **ORAIN, M., MERCIER, X., et GRISCH, F.** (2005) PLIF Imaging of Fuel-Vapor Spatial Distribution Around a Monodisperse Stream of Acetone Droplets: Comparison with Modeling. *Combust. Sci. Technol.*, **177** (2), 249-278.
151. **Gross, M.L., et Beckstead, M.W.** (2009) Diffusion Flame Calculations for Composite Propellants Using a Vorticity-Velocity Formulation. *J. Propuls. Power*, **25** (1), 74-82.
152. **Delaval, J.M., Dufour, C., et Schamps, J.** (1980) Rotational analysis of ultraviolet systems of FeCl. *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, **13** (24), 4757.
153. **Lei, J., et Dagdigian, P.J.** (2000) Molecular beam study of the ${}^6\Pi-X\ {}^6\Delta$ electronic transition in FeCl. *J. Chem. Phys.*, **112** (23), 10221-10227.
154. **Luque, J., et Crosley, D.R.** LIFBASE: Database and spectral simulation (version 2.1.1). *SRI International*.
155. **Cabon, J.Y., Giamarchi, P., et Le Bihan, A.** (2010) Determination of iron in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry and atomic fluorescence spectrometry: A comparative study. *Anal. Chim. Acta*, **664** (2), 114-120.

Titre : Détection de vapeurs d'atomes métalliques par Fluorescence Induite par Laser (LIF) : Application à la propulsion solide

Mots clés : LIF, Aluminium, Fer, Propergol solide, Imagerie, Atomes métalliques

Résumé : Cette thèse porte sur la méthode de Fluorescence Induite par Laser (LIF) à haute cadence développée sur deux atomes métalliques (Al et Fe) utilisés comme traceurs fluorescents dans les flammes de propergols solides où ils sont naturellement présents. Deux expériences d'évaporation de l'aluminium sont mises en œuvre pour mettre au point la technique dans des conditions contrôlées sur une large gamme de pressions et températures. Un modèle théorique du processus de fluorescence appliqué à ces deux atomes est élaboré pour calculer les taux de quenching du signal avec la pression et la température. Les données collisionnelles qui sont inconnues sont prédéterminées théoriquement pour Fe et expérimentalement pour Al.

Les coefficients de transferts d'énergie et d'élargissements spectraux par collisions de l'atome Al sont déterminés expérimentalement en environnement d'azote pur. Une étude du comportement du signal de Al avec l'énergie laser est effectuée pour mesurer les seuils de saturation avec les gaz N₂, Ar et He en fonction de la pression.

Le modèle permet de reproduire correctement les profils temporels et spectraux avec toutefois des approximations et des limitations qui sont explicitées.

Une première application de l'imagerie LIF sur Al dans une flamme de propergol solide aluminisé (10 bar et 3000 K) permet de visualiser des gouttes d'aluminium réactives et observer leur évolution dans la flamme.

Title : Detection of gaseous metal atoms by Laser Induced Fluorescence (LIF) : Application to solid propellant combustion

Keywords : LIF, Aluminum, Iron, Solid propellant, Imaging, Metallic atoms

Abstract : During the PhD thesis, high-speed laser induced fluorescence (LIF) of two metallic atoms (Al and Fe) is presented, in order to use them as fluorescent markers in solid propellant flames, where they are naturally present. LIF measurements are first performed inside two different evaporation chambers used to generate aluminum vapors in controlled conditions over a broad pressure and temperature range. A theoretical model of the LIF process is elaborated and applied to both atoms in order to calculate the signal quenching rate as a function of pressure and temperature. Unavailable collisional data are determined theoretically for Fe and experimentally for Al.

Energy transfer and collisional broadening coefficients are determined experimentally for the Al atom in pure nitrogen environment. Study of the signal level of Al as a function of laser intensity is undertaken to measure saturation thresholds in N₂, He and Ar as a function of pressure.

The model is used to properly reproduce the temporal and spectral profiles, though some approximations and limitations remain.

A first application of high-speed LIF imaging to the measurement of aluminum in a solid propellant flame (10 bar, 3000 K) is demonstrated. It allows us to clearly visualize reactive aluminum droplets in the flame and to follow their evolution in the flame.

