



**HAL**  
open science

# Développement de la spectroscopie DRASC femtoseconde à sonde à dérive de fréquence pour la thermométrie haute cadence dans les milieux gazeux réactifs

Frédéric Berthillier

► **To cite this version:**

Frédéric Berthillier. Développement de la spectroscopie DRASC femtoseconde à sonde à dérive de fréquence pour la thermométrie haute cadence dans les milieux gazeux réactifs. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMIR24 . tel-01773119

**HAL Id: tel-01773119**

**<https://theses.hal.science/tel-01773119v1>**

Submitted on 20 Apr 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.



Normandie Université

## THÈSE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité Energétique**

**Préparée à l'INSA de Rouen Normandie**

**Développement de la spectroscopie DRASC femtoseconde à sonde à dérive de fréquence pour la thermométrie haute cadence dans les milieux gazeux réactifs**

**Présentée par  
Frédéric BERTHILLIER**

**Thèse soutenue publiquement le 19/12/2017  
devant le jury composé de**

Mme Brigitte ATTAL-TRETOUT	Directrice de recherche à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA), Palaiseau	Rapporteur
M. Bruno LAVOREL	Directeur de recherche CNRS au laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne	Rapporteur
M. Claude ROZÉ	Professeur à l'Université de Rouen	Examineur
M. Pierre JOUBERT	Professeur à l'Université de Franche-Comté	Examineur
M. Marco DATURI	Professeur à l'Université de Caen Normandie	Invité
M. Frédéric GRISCH	Professeur à l'INSA de Rouen	Directeur de thèse
M. Benoît BARVIAU	Maître de conférences à l'Université de Rouen	Co-encadrant

**Thèse dirigée par Frédéric GRISCH et Benoît BARVIAU, laboratoire CORIA (UMR 6614 CNRS)**



À mon père,





# Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire CORIA (COMplexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie) entre octobre 2014 et décembre 2017. Je remercie les directeurs successifs Mourad BOUKHALFA et Armelle CESSOU de m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Mes remerciements s'adressent à Brigitte ATTAL-TRETOUT et Bruno LAVOREL pour avoir examiné mon manuscrit avec attention et pour toutes leurs remarques constructives. Je remercie également Claude ROZE, Marco DATURI et Pierre JOUBERT d'avoir accepté de participer à mon jury.

Ma plus grande reconnaissance et toute mon affection vont à mon directeur de thèse Frédéric GRISCH et à mon co-encadrant Benoît BARVIAU, pour m'avoir accordé leur confiance qui m'a permis de réaliser cette belle aventure. Je remercie premièrement Frédéric pour son encadrement, sa grande disponibilité et pour toute l'expertise scientifique qu'il a pu m'apporter sur un sujet aussi complexe que la DRASC. En plus de l'aspect scientifique, je retiendrai son humanité et sa grande gentillesse en toutes circonstances. Je remercie également Benoît qui a su prendre soin de moi du début à la fin, et grâce à qui j'ai appris à me familiariser avec les phénomènes d'optique non-linéaire. J'espère avoir été à la hauteur de ce fameux "premier thésard" que tout encadrant aime à se rappeler. J'ai réellement été touché par sa bienveillance et pour toute son implication envers moi.

L'aspect expérimental de cette thèse a nécessité de rassembler les compétences de différents services du laboratoire, à commencer par l'atelier qui m'a été d'une aide indispensable et dont je remercie tous ses membres. Une pensée particulière pour Thierry, compatriote Franc-Comtois, qui m'a énormément apporté sur la réalisation du capotage du système laser et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à échanger. Je remercie également le service métrologie, et particulièrement Saïd pour les connaissances qu'il m'a apporté, toujours avec gentillesse et bonne humeur. Je tiens à remercier le service informatique, Cédric et Guillaume, pour leur efficacité et leur réactivité. Je remercie le service administratif, à commencer par Valérie qui a été très accueillante dès le début. Merci à Isabelle, Amandine, Florence, Christine pour leur précieuse aide.

Je remercie également tous les chercheurs permanents du laboratoire avec qui j'ai pu échanger à propos de science ou d'autres sujets autour d'un café, au détour d'un couloir ou encore sur le terrain de foot. Je pense à Thomas, Pradip, Félix, Martine, Jérôme, Gilles G., Guillaume R., Corine, Florian, F-X, et Ammar.

Je ne peux pas séparer la réussite de cette thèse des interactions que j'ai eu avec l'ensemble des doctorants et des post-doctorants du laboratoire. Tout d'abord avec l'association des doctorants A2DoC qui a permis de tisser de nombreux liens d'amitiés. Je remercie donc l'ensemble des doctorants et post-doctorants que j'ai côtoyé et plus particulièrement Antoine, Pierre, Javier M., Abou, Juan Pablo, Petra, Julien A., Julien L., Maxime, Ly, Elliott, Félix, Javier A., Stefano, Irfan, Édouard, Geoffroy, Adil, Benjamin, Yann, Nathalie, Lancelot, et Hakim. La dernière année de cette thèse a permis de partager mon bureau avec Sylvain, avec qui nous avons "Drasqué" de nombreuses heures. Je le remercie pour tout ce qu'il m'a apporté durant cette période, notamment son énergie et sa bonne humeur, qui a rendu le travail quotidien très agréable. Ma fameuse Twingo du 25 te remercie aussi, elle n'aurait pas tenu le choc de fin de

thèse sans toi.

Enfin, je ne pourrai jamais assez remercier mes amis doctorants les plus proches avec qui j'ai passé de merveilleux moments qui resteront bien ancrés dans ma mémoire : le groupe de guitare RGB du jeudi soir, les barbecues, les anniversaires... Parmi eux je pense tout d'abord à Manu dont l'humanité et la générosité en font un ami très précieux. Je pense aussi à mon deuxième ami colombien Andrés qui je l'avoue n'est pas si mauvais au combo kebab-FIFA. Antonio mon partenaire de la meilleure équipe de Beer-Pong dont le nom restera gravé dans la légende. Lila la plus gentille, Erwan le cuisinier le plus exigeant, Florestan avec qui nous avons connu El Diablo, Thanh mon coloc intermittent, Chanisa avec qui j'ai partagé le bureau dans la dernière ligne droite, Marcos le papa d'une belle famille, et Stan qui trouve absolument tout génial.

Pour finir, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille qui a toujours été présente et qui m'a soutenue pendant les trois années de cette thèse. C'est aussi à vous que ce travail revient.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Table des figures</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Etat de l'art</b>	<b>13</b>
1.1 Diagnostics laser en combustion . . . . .	13
1.2 Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (DRASC) . . . . .	17
1.2.1 DRASC multiplex (Stokes large bande) . . . . .	21
1.2.2 DRASC double large bande (dual-broadband) . . . . .	24
1.2.3 DRASC double pompe (dual-pump) . . . . .	27
1.2.4 DRASC à la résonance . . . . .	28
1.3 DRASC en régime d'impulsions femtosecondes . . . . .	29
1.3.1 DRASC fs résolue temporellement . . . . .	29
1.3.2 DRASC fs à sonde à dérive de fréquence (CPP) . . . . .	32
1.3.3 DRASC hybride femtoseconde/picoseconde (fs/ps) . . . . .	35
1.3.4 Montages expérimentaux . . . . .	38
<b>2 Théorie de la DRASC en régime femtoseconde</b>	<b>43</b>
2.1 Interaction laser/matière . . . . .	43
2.1.1 Propagation non-linéaire . . . . .	44
2.1.2 Susceptibilité non-linéaire . . . . .	47
2.2 Modélisation temporelle des signaux DRASC résonant et non-résonant . . . . .	57
2.2.1 Organisation du programme DRASC . . . . .	59
2.2.2 Exploitation des spectres théoriques . . . . .	60
2.2.3 Effet de la polarisation . . . . .	64
2.3 Méthode de détermination de la température . . . . .	65
2.3.1 Algorithme "Differential Evolution" . . . . .	65
2.3.2 Choix de la fonction objectif . . . . .	66
<b>3 Dispositif expérimental et paramètres associés</b>	<b>71</b>
3.1 Description du montage DRASC fs CPP . . . . .	71
3.1.1 Réalisation de l'accord de phase . . . . .	74
3.1.2 Ajustement de l'énergie des faisceaux . . . . .	76
3.1.3 Mesure des durées d'impulsion . . . . .	77
3.1.4 Sensibilité à l'environnement . . . . .	78
3.2 Milieux de mesure . . . . .	80
3.2.1 Flux d'air et d'argon à température modérée . . . . .	80
3.2.2 Flamme de prémélange méthane / air . . . . .	81
3.3 Optimisation du signal DRASC . . . . .	83

3.3.1	Temps de chauffe du dispositif . . . . .	84
3.3.2	Dépendance du signal DRASC fs CPP à l'énergie de faisceaux incidents .	85
3.3.3	Précision de la longueur d'onde des faisceaux incidents . . . . .	87
<b>4</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>89</b>
4.1	Mesures de température . . . . .	89
4.1.1	Description de la méthodologie . . . . .	89
4.1.2	Prise en compte d'informations expérimentales . . . . .	92
4.1.3	Convergence de l'algorithme . . . . .	95
4.1.4	Mesures à température modérée (300-600 K) . . . . .	97
4.1.5	Mesures en flamme . . . . .	102
4.2	Analyse expérimentale et numérique des paramètres d'influence . . . . .	108
4.2.1	Etude numérique . . . . .	108
4.2.2	Délai pompe/sonde . . . . .	111
4.2.3	Exploration de l'influence du paramètre $\beta/\alpha$ . . . . .	118
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>121</b>
	<b>Annexes</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Éléments du montage DRASC fs</b>	<b>125</b>
A.1	Système laser femtoseconde . . . . .	125
A.1.1	Oscillateur . . . . .	125
A.1.2	Amplification . . . . .	127
A.2	Amplificateur Paramétrique Optique (OPA) . . . . .	129
A.2.1	OPA Light Conversion TOPAS Prime Plus . . . . .	129
A.3	Système de collection . . . . .	130
A.4	Cristaux non-linéaires . . . . .	131
A.5	Mesures d'impulsions ultracourtes . . . . .	133
	<b>Références</b>	<b>137</b>

# Table des figures

1.1	Schéma de principe des processus de fluorescence, phosphorescence et relaxation collisionnelle . . . . .	15
1.2	Schémas énergétiques de diffusion lors d'une interaction laser/matière . . . . .	16
1.3	Schéma énergétique du processus DRASC . . . . .	17
1.4	Evolution des spectres DRASC ro-vibrationnels de $N_2$ en fonction de la température. $P = 10^5$ Pa . . . . .	18
1.5	Spectres DRASC rotationnels de l'azote enregistrés à deux températures : 300 et 700 K. Chaque spectre est moyenné sur 300 signaux instantanés. L'intensité des deux spectres est normalisée à 1. . . . .	19
	(a) 300 K . . . . .	19
	(b) 700 K . . . . .	19
1.6	Evolution du nombre de publications relatives à la DRASC en combustion issue de la base de donnée Web of Science. . . . .	20
1.7	a. Schéma de principe de la DRASC à balayage. b. Schéma de principe de la DRASC multiplex [3] . . . . .	21
1.8	Diagramme d'énergie pour le processus DRASC rotationnelle. (a) DRASC rotationnelle utilisant un laser de pompe à bande étroite et un laser Stokes à bande large; (b) DRASC rotationnelle à excitation double large bande, où les lasers de pompe et Stokes sont des lasers à bande large alors que le laser de sonde est un laser à bande étroite. . . . .	23
1.9	Écart-types associés aux mesures de température instantanées dans l'air de Seeger et al. en DRASC rotationnelle (symbole triangle) et en DRASC vibrationnelle (symbole carré) [35] . . . . .	24
1.10	Positions spectrales des faisceaux pompe ( $\omega_1$ ) et Stokes large bande ( $\omega_2$ et $\omega'_2$ ) dans l'approche double large bande [41] . . . . .	25
1.11	Schéma énergétique du processus DRASC double pompe [38] . . . . .	27
1.12	Résumé des techniques DRASC multi-espèces instantanées [45] . . . . .	28
1.13	a. Schéma d'excitation Raman dans le régime ns. b. Schéma d'excitation Raman dans le régime fs. La transition Raman ( $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$ ) de la molécule d'azote à $2330 \text{ cm}^{-1}$ est représentée [75] . . . . .	29
1.14	Schémas de principe de la DRASC en régime fs. . . . .	30
	(a) Schéma énergétique du processus DRASC fs . . . . .	30
	(b) Diagramme temporel du processus DRASC fs résolue temporellement . . .	30
	(c) Décroissance de la cohérence Raman en DRASC fs résolue temporellement [75] . . . . .	30
1.15	Dépendance à la température du signal DRASC pour la molécule de $H_2$ . [78] . .	30
1.16	Signaux DRASC fs résolus en temps. . . . .	32
	(a) Signaux DRASC fs résolus en temps sur $N_2$ pour différentes pressions [75].	32
	(b) Signaux DRASC fs résolus en temps pour différentes richesses ( $\Phi$ ) sur une flamme de $H_2$ /air à pression atmosphérique [82] . . . . .	32

1.17 a.	En haut signaux obtenus en régime DRASC fs, en bas schéma de l'impulsion sonde ps à dérive de fréquence (CPP) où chaque fréquence analyse la cohérence à différents instants. Le signal temporel résultant est illustré dans l'exemple b. issu d'une simulation numérique. La mesure expérimentale dans le domaine temporel ne peut être réalisée car les variations temporelles sont trop rapides, mais le spectre résultant pour la molécule N <sub>2</sub> à 300K présenté en c. est accessible à l'aide d'un spectrographe. . . . .	33
1.18	Formation d'une impulsion ps par découpe spectrale d'une impulsion fs large bande par (a) montage 4f avec réseau et fente, (b) par filtre. c. Schéma temporel correspondant aux impulsions obtenues dans ces deux configurations. . . . .	35
1.19	Intensité des signaux non-résonant (argon) et résonant (azote) en fonction du délai temporel de sonde en DRASC rotationnelle hybride fs/ps [92] . . . . .	36
1.20	Spectres expérimentaux DRASC hybride fs/ps dans l'air ambiant et en flamme CH <sub>4</sub> /air obtenus avec une sonde de bande spectrale 0,7 cm <sup>-1</sup> générée par réseau de Bragg en volume représentée en figure interne [95]. . . . .	37
1.21	Schéma de principe de la compression par seconde harmonique (SHBC) [96]. . .	37
1.22	Géométrie de l'accord de phase. . . . .	38
	(a) Accord de phase non-collinéaire . . . . .	38
	(b) Accord de phase collinéaire . . . . .	38
1.23	Accord de phase déplié BOXCARS . . . . .	39
1.24	Arrangement géométrique des faisceaux lasers BOXCARS plan (gauche), BOX-CARS plié (droite) . . . . .	39
1.25	Configuration Planar BOXCARS pour la mesure 1D [104]. . . . .	40
2.1	Répartition de la population sur les niveaux ro-vibrationnels du N <sub>2</sub> pour deux températures. . . . .	50
	(a) 288 K . . . . .	50
	(b) 2100 K . . . . .	50
2.2	Spectres DRASC fs CPP calculés suivant le nombre de niveaux ro-vibrationnels pris en compte. . . . .	51
	(a) Nombre de niveaux vibrationnel à 2100 K . . . . .	51
	(b) Nombre de niveaux rotationnel à 2100 K . . . . .	51
	(c) Nombre de niveaux rotationnel à 300 K . . . . .	51
2.3	Simulation numérique des éléments hors diagonaux de la matrice <i>W</i> pour différentes températures, à pression atmosphérique en utilisant le modèle de Bonamy et al. [119] . . . . .	52
	(a) 273 K . . . . .	52
	(b) 2000 K . . . . .	52
2.4	Représentation graphique des profils Gaussien, Lorentzien et de Voigt. . . . .	53
2.5	Comparaison de spectres numériques DRASC fs CPP à 0,1 MPa, 1 MPa et 2 MPa à 300 K avec et sans prise en compte des effets d'interférences. . . . .	54
2.6	Comparaison de spectres numériques DRASC fs CPP à 0,1 MPa, 1 MPa et 2 MPa à 2000 K avec et sans prise en compte des effets d'interférences. . . . .	55
2.7	Diagramme explicatif des termes contenus dans l'expression de la susceptibilité résonante non-linéaire d'ordre 3 . . . . .	56
2.8	Fonction d'appareil (Princeton Isoplan 320). . . . .	58
2.9	Comparaison de spectres DRASC fs CPP avec et sans la prise en compte de la fonction d'appareil. . . . .	58
2.10	Schéma de l'organisation du programme DRASC dans le cas fs CPP. . . . .	59

2.11	Spectres DRASC fs CPP calculés en séparant les contributions résonantes et non-résonantes à $T = 1640$ K et pour un délai de sonde de $+1$ ps. Les graphes (a) sont issus de [120], les graphes (b) de notre programme. . . . .	60
2.12	Spectres DRASC fs CPP calculés en séparant les contributions résonantes et non-résonantes à $T = 288$ K pour deux délais de sonde : $0$ ps (a) et $+1$ ps (b). . . . .	61
2.13	Spectres DRASC fs CPP calculés en séparant les contributions résonantes et non-résonantes à $T = 2100$ K pour deux délais de sonde : $0$ ps (a) et $+1$ ps (b). . . . .	62
2.14	Spectrogrammes du signal DRASC fs CPP à (a) température ambiante ( $T = 288$ K), et (b) en flamme ( $T = 2100$ K) pour un délai de sonde nul. . . . .	62
2.15	Spectrogrammes de la contribution non-résonante (a) et résonante (b) du signal DRASC à température ambiante ( $T = 288$ K) pour un délai de sonde nul. . . . .	63
2.16	Spectrogrammes de la contribution non-résonante (a) et résonante (b) du signal DRASC à haute température ( $T = 2100$ K) pour un délai de sonde nul. . . . .	63
2.17	Comparaison d'un spectre bruité avec une base de donnée de spectres par la méthode des moindres carrés. . . . .	67
2.18	Comparaison des méthodes de moindres carrés. Les représentations logarithmiques (b), (d) et (f) correspondent respectivement aux signaux normalisés (a), (c) et (e). . . . .	68
3.1	Schéma du dispositif DRASC fs CPP. . . . .	73
3.2	Dispositif DRASC fs CPP. . . . .	74
3.3	Dispersion de la longueur d'onde en fonction du centrage du réseau $1200$ traits/mm pour la raie à $579$ nm du mercure . . . . .	75
3.4	Croisement de faisceaux dans un cristal de BBO pour vérification du recouvrement temporel des impulsions . . . . .	75
3.5	Positionnement des faisceaux pompe ( $675$ nm), sonde ( $675$ nm), Stokes ( $800$ nm) et Anti-Stokes (AS) sur les faces d'entrée des lentilles avant et après croisement. . . . .	76
3.6	Montage expérimental pour la visualisation du profil de faisceau . . . . .	77
3.7	Profil du faisceau Stokes à $800$ nm (a) et de sortie TOPAS à $675$ nm (b). Diamètre typique avant grandissement respectivement de $11$ mm et $5$ mm. . . . .	77
3.8	Traces d'intercorrélacion du faisceau sonde. a : intensité du max de chaque spectre. b : intégrale de chaque spectre . . . . .	78
3.9	Trace d'autocorrélacion de l'impulsion Stokes à $800$ nm réalisée avec l'autocorrélateur FemtoEasy. . . . .	79
3.10	Evolution de la puissance mesurée en sortie de l'amplificateur Legend. Les visites de maintenance de la part du constructeur sont indiquées en rouge. . . . .	79
3.11	$1000$ spectres DRASC fs CPP instantanés à $1$ kHz bruts (a) et normalisés (b) enregistrés dans l'air à température et pression ambiante. La moyenne est superposée vert. . . . .	80
3.12	Schéma du montage expérimental pour la mesure en jet chauffé. . . . .	81
3.13	Schéma du montage expérimental pour la mesure en flamme pré-mélangée $\text{CH}_4/\text{Air}$ . . . . .	81
3.14	Dispositif de mesure DRASC fs CPP sur une flamme de méthane/air. . . . .	82
3.15	$1000$ spectres DRASC fs CPP instantanés à $1$ kHz bruts (a) et normalisés (b) enregistrés en flamme. La moyenne est superposée vert. . . . .	83
3.16	Relevés de spectres DRASC fs CPP à température ambiante (a) sur la première heure de fonctionnement du laser sans changer les réglages de compression de l'impulsion et de délais temporels et (b) sur $30$ min sans changer les réglages de compression de l'impulsion et de délais temporels après $1\text{h}30$ d'utilisation des optiques. Une optimisation de la compression et des délais temporels a été effectuée à la fin de la première heure d'utilisation préalable. . . . .	84



3.17	Spectres DRASC absolus (a) et normalisés (b) en diminuant l'énergie du faisceau Stokes avec $E_p = 47$ mW et $E_s = 91$ mW. . . . .	86
3.18	Détermination du seuil d'énergie acceptable pour le faisceau Stokes avec $E_p = 47$ mW et $E_s = 91$ mW. La courbe représente l'amplitude brute du second pic du spectre DRASC en fonction de l'énergie du faisceau Stokes. . . . .	86
3.19	Spectres des impulsions sonde à 675 nm le 15 novembre 2016 (675,8 nm) et le 23 mars 2017 (678,7 nm). . . . .	87
3.20	Effet du changement de la longueur d'onde de sortie de l'OPA sur le signal non-résonant enregistré dans l'argon à température ambiante (a) et sur le signal DRASC enregistré dans l'air à température ambiante. . . . .	88
4.1	Schéma du principe de fonctionnement de la procédure de détermination de la température sur spectres instantanés au kHz. Le rappel des variables évaluées permet d'illustrer que les 9 premières variables sont déterminées sur le spectre moyen. . . . .	90
4.2	Comparaison de filtres de Savitzky-Golay d'ordre 1 (a), 2 (b) et 3 (c) sur un spectre DRASC fs CPP instantané à 288 K. . . . .	91
4.3	Trois amplitudes spectrales des impulsions Stokes, sonde et pompe enregistrées le même jour. . . . .	93
4.4	Comparaison de spectres DRASC fs CPP théoriques modélisés à 2100 K en utilisant 3 jeux de spectres des impulsions pompe, Stokes et sonde. . . . .	93
4.5	Spectrogramme de l'impulsion sonde obtenu par intercorrélation du faisceau sonde (ps) avec le faisceau Stokes (fs) . . . . .	94
4.6	Résultats obtenus sur le spectre instantané en flamme (a), pour lequel l'algorithme a déterminé 1000 couples ( $\beta/\alpha$ , T). . . . .	96
	(a) Spectre instantané (1 kHz) en flamme normalisé et non lissé. . . . .	96
	(b) Histogramme de température. . . . .	96
	(c) Evolution des valeurs de température en fonction de la mesure. . . . .	96
	(d) Répartition des valeurs de moindres carrés. . . . .	96
	(e) Répartition des valeurs de $\beta/\alpha$ . . . . .	96
4.7	Meilleur ajustement numérique (rouge) sur le spectre expérimental moyen à température ambiante (bleu). . . . .	97
4.8	Résultats obtenus sur une série d'acquisition de 1000 spectres instantanés dans l'air à température ambiante. . . . .	99
	(a) Exemples d'ajustement de spectres instantanés . . . . .	99
	(b) Histogramme de températures instantanées. . . . .	99
4.9	Résultats obtenus sur une série d'acquisition de 1000 spectres instantanés dans l'air à température ambiante. . . . .	100
	(a) Evolution des valeurs de température en fonction de la mesure. . . . .	100
	(b) Valeurs de moindres carrés. . . . .	100
	(c) Valeurs de $\beta/\alpha$ . . . . .	100
4.10	Meilleurs ajustements numériques trouvés sur les spectres DRASC fs CPP dans l'air à T = 394 K (a), 493 K (b) et 553 K (c) moyennés sur 1000 tirs. . . . .	101
4.11	Meilleur ajustement numérique (rouge) sur le spectre expérimental moyen en flamme (bleu). . . . .	102
4.12	Résultats obtenus sur une série de 1000 spectres instantanés en flamme méthane/air. . . . .	104
	(a) Exemples d'ajustement de spectres instantanés . . . . .	104
	(b) Histogramme de températures instantanées. . . . .	104

4.13	Statistiques issues de l'ajustement des 1000 spectres instantanés en flamme méthane/air. . . . .	105
	(a) Valeurs de température en fonction de la mesure. Le bruit numérique est représenté en jaune. . . . .	105
	(b) Valeurs de moindres carrés. . . . .	105
	(c) Valeurs de $\beta/\alpha$ . . . . .	105
4.14	1000 spectres instantanés (1 kHz) à richesse $\Phi = 1,25$ (a) et le meilleur ajustement numérique obtenu sur le spectre moyenné (b). . . . .	106
4.15	1000 spectres instantanés (1 kHz) à richesse $\Phi = 1,5$ (a) et le meilleur ajustement numérique obtenu sur le spectre moyenné (b). . . . .	107
4.16	Spectres DRASC fs CPP calculés en faisant varier le paramètre $\Phi$ pour différents délais pompe/sonde à $T = 300$ K. . . . .	109
	(a) Délai pompe/sonde -1 ps . . . . .	109
	(b) Délai pompe/sonde 0 ps . . . . .	109
	(c) Délai pompe/sonde +1 ps . . . . .	109
	(d) Délai pompe/sonde +2 ps . . . . .	109
4.17	Spectrogrammes des impulsions pompe, Stokes et sonde issus des meilleurs ajustements théoriques du spectre DRASC fs CPP à $T = 288$ K et $T = 2100$ K. . .	110
	(a) Pompe 288 K . . . . .	110
	(b) Pompe 2100 K . . . . .	110
	(c) Stokes 288 K . . . . .	110
	(d) Stokes 2100 K . . . . .	110
	(e) Sonde 288 K . . . . .	110
	(f) Sonde 2100 K . . . . .	110
4.18	Spectres DRASC fs CPP numériques à 553 K pour plusieurs valeurs de $\beta/\alpha$ . . .	111
4.19	Influence des paramètres de délais de sonde sur la forme du spectre DRASC fs CPP en fonction de la température. . . . .	112
	(a) Délai pompe/sonde -1 ps . . . . .	112
	(b) Délai pompe/sonde 0 ps . . . . .	112
	(c) Délai pompe/sonde +1ps . . . . .	112
	(d) Délai pompe/sonde +2ps . . . . .	112
4.20	Représentation temporelle des impulsions pompe, Stokes et sonde. Deux délais de sonde sont représentés ici : sonde 1 à 0 ps et sonde 2 avec un retard positif. .	113
4.21	Intensité des spectres DRASC fs CPP expérimentaux (a) et numériques (b) dans l'air à température et pression ambiante pour plusieurs délais de sonde entre $-2$ ps et $+2$ ps. . . . .	114
4.22	Intensité des spectres DRASC fs CPP expérimentaux (a) et numériques (b) en flamme à pression ambiante pour plusieurs délais de sonde entre $-2$ ps et $+2$ ps. . . . .	114
4.23	Intensité non normalisée des spectres DRASC fs CPP expérimentaux à température ambiante (a) et en flamme (b) pour plusieurs délais de sonde entre $-2$ ps et $+2$ ps. . . . .	115
4.24	Spectres à deux délais de sonde -2 ps (a) et +2 ps (c) obtenus en extrapolant le paramètre $\Delta t_{p/s}$ du meilleur ajustement à délai de sonde nul (b). . . . .	116
4.25	Spectres DRASC fs CPP à 2100 K normalisés en fonction du délai de la sonde par rapport à l'excitation. Les spectres numériques ajustés sont superposés en rouge. . . . .	117
4.26	Evolution des paramètres $\beta/\alpha$ déterminés par ajustement de spectres expérimentaux pour différents délais pompe/sonde à température ambiante (a) et en flamme (b). . . . .	118

4.27	Spectres (a) et intensités des spectres bruts (b) non-résonant (NR) mesurés dans un flux d'argon à température ambiante pour plusieurs délais. Spectres (c) et intensités des spectres DRASC bruts (d) mesurés dans un flux d'air à température pour plusieurs délais. . . . .	119
4.28	Spectres DRASC fs CPP bruts et normalisés à différents mélanges volumiques air/argon à température ambiante pour trois délais de sonde : -1 ps (a,b), 0 ps (c,d) et +1 ps (e,f). . . . .	120
A.1	Schéma général d'une chaîne laser femtoseconde . . . . .	125
A.2	Bande de gain de quelques matériaux amplificateurs . . . . .	126
A.3	Principe de fonctionnement du verrouillage de modes dans l'oscillateur fs "Vitesse" (Coherent) par effet de lentille Kerr. . . . .	127
A.4	Principe de fonctionnement du système d'amplification CPA. . . . .	129
A.5	Principe de fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique (OPA). Le signal est amplifié au passage dans le cristal non-linéaire d'ordre 2. . . . .	129
A.6	Schéma du fonctionnement du TOPAS . . . . .	130
A.7	Chronogramme des étapes de la phase d'enregistrement des spectres DRASC par la caméra synchronisée avec la cadence du laser . . . . .	131
A.8	Indices de réfraction n et de groupe m pour des ondes ordinaires et extraordinaires dans un BBO en fonction de la longueur d'onde [128] . . . . .	132
A.9	Accord de phase non-collinéaire . . . . .	133
A.10	Principe de fonctionnement de l'autocorrélateur multicoups. . . . .	134
A.11	Principe de l'autocorrélateur intensimétrique . . . . .	134
A.12	Principe du cross-corrélateur . . . . .	135
A.13	Gauche : Principe de fonctionnement de l'autocorrélation monocoup. Droite : Autocorrélateur monocoup FemtoEasy. . . . .	136

# Introduction

La population mondiale actuelle, qui s'élève à 7,55 milliards d'êtres humains, devrait atteindre 9,8 milliards en 2050 d'après les estimations d'un récent rapport de l'Organisation des Nations Unis [1]. L'activité humaine est tenue pour principale responsable de l'augmentation de la température à la surface du globe en raison des émissions de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone et le méthane. Ces gaz notamment issus du transport, de la production d'énergie et de l'agriculture, nécessitent d'être contrôlés pour éviter un désastre écologique de grande ampleur. Les récents accords de Paris sur le climat (COP21) témoignent d'une prise de conscience au sein de la société civile et dans la sphère politique. Conscient des menaces climatiques, 145 pays ont pour la première fois approuvé cet accord entré en vigueur le 4 novembre 2016, dont 55 pays représentant 55% des émissions de gaz à effet de serre. Dans le domaine du transport, responsable du quart des émissions de gaz à effet de serre en Europe [2], de gros efforts sont menés depuis plusieurs années par les industriels pour rendre les technologies de propulsion par voie de combustion plus propre, tout en garantissant une fiabilité et un coût minimum face à la concurrence internationale.

L'amélioration des systèmes de production d'énergie nécessite une bonne compréhension des phénomènes physiques qui interagissent, mêlant la mécanique des fluides, la thermodynamique, la cinétique chimique et le transport d'espèces chimiques. L'analyse expérimentale de ces mécanismes constitue une étape fondamentale dans la description détaillée du comportement des systèmes industriels. L'obtention de ces informations quantitatives permet en outre d'alimenter les codes de simulation numérique essentiels à l'amélioration des systèmes actuels et la conception des nouvelles technologies de combustion. La réalisation de l'étape d'analyse expérimentale nécessite de développer des outils de diagnostics avancés capables d'être performants dans des conditions réelles de fonctionnement, c'est à dire dans le cas de la propulsion aéronautique à haute pression ( $\sim 10$  MPa) et haute température ( $\sim 4000$  K). Bien que les sondes mécaniques permettent d'obtenir des informations de température (thermocouple) et de vitesse (sonde de Pitot et/ou fil chaud), l'inconvénient de ces techniques dites intrusives réside dans la perturbation liée à la présence de l'outil de mesure au sein de l'écoulement. A l'inverse, les techniques non-intrusives majoritairement basées sur l'utilisation d'une source laser, se servent des processus d'interaction lumière/matière pour extraire de l'information quantitative fiable sur les grandeurs scalaires physiques (température, pression, vitesse de gaz, structure de l'écoulement, distribution de taille de particules...) et chimiques (concentration, cinétique de réaction...) d'intérêt. Le développement des diagnostics non-intrusif a permis l'étude de la combustion jusqu'à l'intérieur de brûleurs industriels, turbines à gaz et moteurs à combustion interne. Parmi ces diagnostics non-intrusif, la diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC) est devenue depuis une quarantaine d'années un outil de référence incontournable dans le domaine de la combustion pour mesurer la température, la pression et la concentration d'espèces majoritaires en phase gazeuse [3]. Comme pour la majorité des diagnostics laser, les objectifs de développement visent à améliorer la précision et les résolutions temporelles des mesures, dans le but de décrire avec un grand détail les comportements turbulents à haute pression et haute température.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le projet DRUID (Diagnostic des Mécanismes

---

Réactionnels de Dépollution par Voie de Catalyse) qui a pour finalité de développer un dispositif d'analyse optique haute cadence pour décrire les étapes fondamentales d'une réaction de catalyse hétérogène se déroulant dans les systèmes de post-traitement automobiles. Ce projet est financé depuis 2014 par le Labex EMC3 "Energy Materials and Clean Combustion Center" qui fait partie des Labex lauréats de l'appel à projets "laboratoire d'Excellence" du programme d'Investissements d'Avenir (PIA) du gouvernement français. Le projet DRUID fédère deux laboratoires normands, le laboratoire Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie (CORIA) à Rouen et le Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS) à Caen. La réaction d'étude retenue pour ce projet est la réduction catalytique sélective (SCR : Selective Catalytic Reduction) qui permet de réduire les oxydes d'azotes (NOx) généralement issus de produits de combustion automobile. Cette technologie développée en vue de post-traiter les émissions polluantes intéresse fortement les industriels du secteur automobile qui sont soumis au respect de normes environnementales de plus en plus drastiques. La technologie SCR fait partie avec le piège à NOx des solutions actuellement développées pour réduire avec efficacité le rejet d'oxydes d'azotes issu des véhicules à moteur diesel. En effet, le régime de combustion pauvre du moteur diesel ne permet pas de traiter les NOx par un pot catalytique 3-voies classiquement implémenté sur les moteurs essence. Bien que les taux de traitement de la SCR atteignent les 98% [4], les processus physico-chimiques détaillés du processus de catalyse ne sont pas encore complètement décrits.

Les ambitions de ce projet sont multiples : d'une part, une caractérisation spatiale de la réaction et d'autre part une analyse dynamique à haute résolution temporelle. Afin de caractériser les intermédiaires réactionnels, l'analyse sera menée à la surface du catalyseur par la technique FTIR développée au LCS, mais également dans la phase gazeuse qui surplombe le matériau. Cette caractérisation de la phase gazeuse sera réalisée au CORIA via le développement des diagnostics laser DRASC fs et LIF fs pour la mesure de température et de concentration de polluants. Le second défi sous-jacent est l'analyse de la dynamique des mécanismes réactionnels, qui implique d'avoir une cadence élevée de prise de mesure. Pour atteindre ces objectifs ambitieux, les diagnostics développés au CORIA doivent fonctionner à la cadence du kHz, grâce à l'utilisation d'une source laser femtoseconde haute énergie couplée à un amplificateur paramétrique optique. Le LCS aura quant à lui à relever les verrous technique et technologique de réaliser des acquisitions avec un taux de répétition de l'ordre de la microseconde. Enfin, une synchronisation des différentes acquisitions et informations permettra de suivre dynamiquement la réaction catalytique dans les phases gazeuse et solide.

Ce projet Labex est le support de ma thèse, dont l'objectif est de développer un dispositif de mesure de température par DRASC basé sur un laser à impulsion femtoseconde (fs) et à haute cadence (1-10 kHz). Le plan du manuscrit s'articule de la manière suivante :

**Chapitre 1 :** Une présentation des diagnostics d'analyse des processus physico-chimiques couramment utilisés en combustion est suivie d'un historique de la DRASC en régime d'impulsion nanoseconde, au cours duquel d'importantes avancées ont été réalisées, tout en évoquant les limites et contraintes rencontrées. L'état de l'art sur l'approche DRASC femtoseconde est développé pour ensuite décrire plusieurs montages expérimentaux d'intérêt.

**Chapitre 2 :** Les aspects théoriques de la DRASC en régime femtoseconde sont développés en rappelant les notions de base de spectroscopie et d'interaction lumière/matière. L'ensemble des données spectroscopiques de la molécule d'azote ainsi que les équations permettant de générer des signaux DRASC est exposé. Le programme numérique de génération de spectres DRASC est schématiquement décrit, ainsi que la procédure de convergence du spectre théorique sur le spectre expérimental servant à la détermination de la température.

---

**Chapitre 3 :** Le détail de la mise en place du dispositif expérimental utilisé pour la génération de spectres DRASC fs est décrit dans ce chapitre. Une présentation des éléments du dispositif est suivie de l'explication des différentes étapes expérimentales à réaliser. Les différents milieux d'analyse sont ensuite exposés, ainsi que les études sur l'optimisation du signal DRASC obtenu dans ces milieux.

**Chapitre 4 :** La description de la méthodologie adoptée pour réaliser les mesures de températures instantanées au kHz est premièrement décrite, avant de présenter les résultats des mesures ainsi que leur analyse. L'influence de certains paramètres physiques clés comme le délai pompe/sonde ou encore le rapport des efficacités du signal DRASC résonant par rapport au signal DRASC non-résonant sont étudiés en détail de manière à évaluer leur impact sur la précision des mesures instantanées de température.

Une conclusion permettra de faire le bilan de ces activités scientifiques sur le développement de la thermométrie haute-cadence par DRASC fs et d'évoquer les perspectives d'étude, notamment l'installation du dispositif sur des systèmes industriels plus complexes.



# Chapitre 1

## Etat de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Diagnosics laser en combustion . . . . .</b>	<b>13</b>
<b>1.2</b>	<b>Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (DRASC) . . . . .</b>	<b>17</b>
1.2.1	DRASC multiplex (Stokes large bande) . . . . .	21
1.2.2	DRASC double large bande (dual-broadband) . . . . .	24
1.2.3	DRASC double pompe (dual-pump) . . . . .	27
1.2.4	DRASC à la résonance . . . . .	28
<b>1.3</b>	<b>DRASC en régime d'impulsions femtosecondes . . . . .</b>	<b>29</b>
1.3.1	DRASC fs résolue temporellement . . . . .	29
1.3.2	DRASC fs à sonde à dérive de fréquence (CPP) . . . . .	32
1.3.3	DRASC hybride femtoseconde/picoseconde (fs/ps) . . . . .	35
1.3.4	Montages expérimentaux . . . . .	38

---

### 1.1 Diagnosics laser en combustion

Parmi les diagnostics optiques utilisés en combustion, les méthodes dites passives consistent à enregistrer le rayonnement émis naturellement par le milieu. Ce rayonnement peut provenir d'un phénomène de luminescence (chimiluminescence) ou d'un rayonnement thermique. La chimiluminescence donne accès à la répartition de certains composés chimiques comme par exemple le radical OH dans le cas d'étude de flammes [5]. Le rayonnement thermique donne accès à une information de température de surface par la loi de rayonnement du corps noir (loi de Planck). Ces techniques sont utiles mais ne permettent pas d'obtenir de mesures quantitatives fiables sur le milieu d'intérêt. Les méthodes actives basées sur l'utilisation de lasers sont beaucoup plus efficaces pour obtenir des informations quantitatives. La description quantique de la matière, qui définit les états d'énergie dans lesquels une molécule peut se trouver, permet d'expliquer les échanges d'énergies impliqués lors de l'interaction d'une onde lumineuse (i.e. électromagnétique) avec des particules (atome, molécule, particule solide ou liquide), de manière à être capable d'interpréter les signaux résultants. Lors de l'interaction entre un gaz et un rayonnement, la lumière incidente peut subir deux effets ; soit elle est diffusée, soit elle est absorbée. Dans le premier cas, si le photon conserve son énergie initiale, on parlera de diffusion Rayleigh, en revanche lorsque l'interaction est inélastique, le photon cède alors de l'énergie à la molécule (sans que le photon soit entièrement absorbé) et le processus physique est communément appelé diffusion Raman. Nous détaillons dans les parties suivantes ces phénomènes d'absorption et de diffusion.



## Phénomènes d'absorption

Les états d'énergie possibles d'un atome ou d'une molécule sont représentés par des niveaux discrets répartis selon plusieurs types : énergie de rotation, vibration et électronique. Pour qu'une molécule absorbe un rayon lumineux, il est nécessaire que la fréquence de ce rayonnement corresponde à une énergie égale à la différence d'énergie entre deux états énergétiques discrets de la molécule. La molécule se trouve alors dans un état excité. L'énergie absorbée peut ensuite être restituée sous forme radiative (émission de photons) ou non-radiative (dégagement de chaleur).

Le diagnostic basé sur l'analyse de la quantité de signal lumineux absorbée sur une gamme de longueur d'onde caractéristique du milieu d'étude permet de remonter à l'information de concentration, mais également de température, de pression et de vitesse. Cependant, la principale limitation de ces mesures par absorption réside dans le fait qu'elle sont intégrées sur toute la longueur d'interaction avec le gaz ou le liquide, rendant impossible l'obtention de mesures ponctuellement résolues.

Afin d'obtenir une meilleure résolution spatiale, la Fluorescence Induite par Laser (LIF) est une technique qui s'est largement imposée au sein de la communauté de la combustion pour détecter et quantifier la présence d'espèces réactives intermédiaires et de radicaux à l'état de trace (quelques ppm) [6], [7]. Le principe est le suivant : lorsqu'une onde incidente possède une énergie correspondante à une fréquence propre d'excitation de la molécule, la molécule absorbe l'énergie du photon. La molécule monte dans un état excité pendant une durée de vie pouvant s'étendre de la nanoseconde à la microseconde, durée au bout de laquelle elle retournera vers son état de base suivant différents mécanismes radiatifs et/ou non radiatifs. L'un des processus radiatifs consiste à ce que la molécule retourne directement sur son état initial en cédant de manière spontanée un quantum d'énergie. On parle alors d'émission de fluorescence. Un autre processus radiatif appelé émission de phosphorescence, peut également intervenir. Dans ce cas, la molécule présente sur l'état excité est transférée d'abord par voie collisionnelle (agitation thermique) vers un état électronique métastable, état d'où elle retourne sur son état initial en émettant un quantum d'énergie. La molécule peut également retourner sur son état initial via des processus non radiatifs tels que des collisions inélastiques avec l'ensemble des molécules. Il se produit alors au sein des états quantiques de la molécule des transferts d'énergie rotationnelle, vibrationnelle ou électronique. Ce dernier type de transfert est appelé désexcitation collisionnelle ou quenching. Un autre processus non radiatif est la dissociation de la molécule liée à des interactions entre les atomes de la molécule. Lorsque la dissociation est produite d'un état électronique stable vers un état électronique répulsif, on parlera alors de prédissociation. Un résumé des processus de fluorescence, phosphorescence, et des relaxations collisionnelles est indiqué sur la figure 1.1. Un étalonnage du système pour des conditions thermodynamiques connues est tout d'abord nécessaire pour ensuite le comparer au signal de fluorescence dans les conditions à caractériser. Des exemples de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission de fluorescence pour quelques molécules d'intérêt en combustion sont présentées dans le tableau 1.1.

Molécule	C <sub>2</sub>	CH	CO	OH	HCO	CH <sub>2</sub> O	CN	NO
<b>Excitation (nm)</b>	514,5	425	2 × 230	310-312	245	355	388,5	226
<b>Émission (nm)</b>	516,5	423-432	484	310-312	276-284	425	380-390	285-400

Tableau 1.1 – Exemples de longueurs d'ondes d'excitation et d'émissions de fluorescence pour des molécules d'intérêt en combustion.

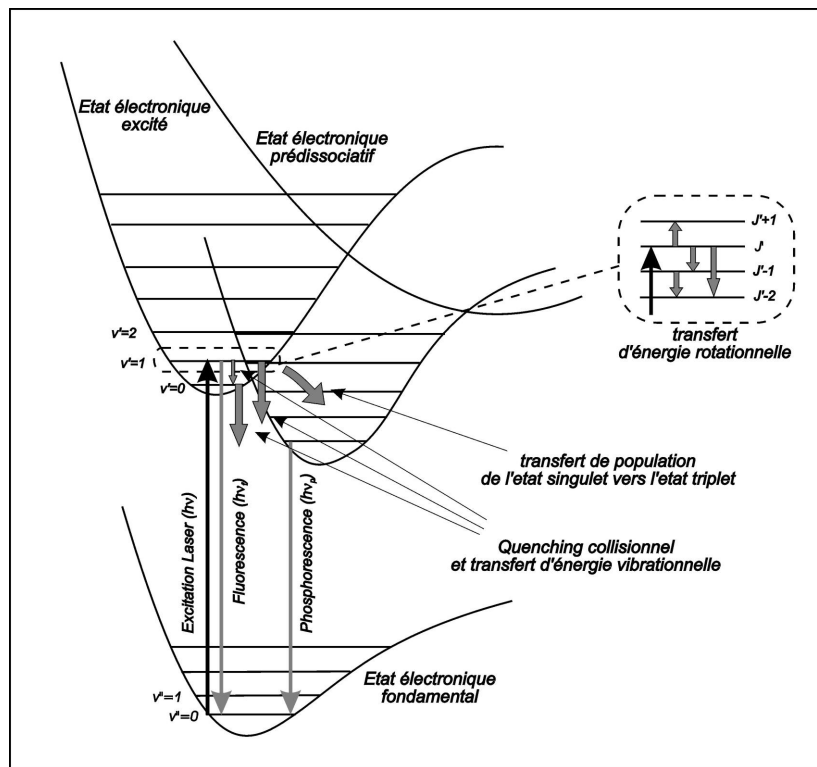


FIGURE 1.1 – Schéma de principe des processus de fluorescence, phosphorescence et relaxation collisionnelle

## Phénomènes de diffusion

La seconde famille de phénomènes physiques capables d'intervenir lors de l'interaction d'une onde lumineuse avec une molécule est la diffusion de la lumière par la molécule. Si les photons incidents n'échangent pas d'énergie avec la matière, on parlera de diffusion élastique (effet Rayleigh). Si le photon est absorbé par la matière et qu'un autre photon d'énergie plus faible est réémis, on parle alors de diffusion inélastique (cas de l'effet Raman). Parmi les processus élastiques, la diffusion Rayleigh est définie lorsque le rapport entre le diamètre  $d$  de la molécule et la longueur d'onde  $\lambda$  de l'onde incidente est très petit devant 1 ( $d/\lambda \ll 1$ ). L'intensité très élevée de ce signal de diffusion est proportionnelle à la longueur d'onde incidente à la puissance  $-4$ . L'onde diffusée possède alors la même fréquence que l'onde incidente (figure 1.2(a)). Pour cette raison, la diffusion Rayleigh ne permet pas de distinguer des espèces particulières, mais permet en revanche aux molécules de jouer le rôle de traceurs pour obtenir des cartographies de densité et de température. Lorsque la taille des particules est supérieure à la longueur d'onde ( $d/\lambda \gg 1$ ), on parle de diffusion de Mie, souvent source de bruit de mesure notamment lorsque les mesures par diffusion Rayleigh sont effectuées dans des milieux trop denses. La diffusion de Mie permet de suivre le mouvement des particules par des techniques comme la LDV (Laser Doppler Velocimetry), PTV (Particule Tracking Velocimetry) et PIV (Particule Imaging Velocimetry).

A l'inverse des processus élastiques, la diffusion inélastique de la lumière résulte d'un échange d'énergie entre l'onde incidente et la molécule. La diffusion Raman est un processus inélastique très rapide (de l'ordre de  $10^{-12}$  seconde) pour lequel l'onde diffusée est décalée d'une fréquence caractéristique de la molécule cible. En diffusion Raman spontanée, deux cas sont possibles : lorsque l'énergie est absorbée par la molécule (Stokes) ou bien lorsque l'énergie est perdue par la molécule (anti-Stokes) (voir figure 1.2). La différence d'énergie correspond à un changement de mouvement de la molécule (rotation ou vibration-rotation). La lumière diffusée change alors de

fréquence de telle manière que le décalage spectral soit caractéristique de la molécule considérée. La transition Raman pour un changement d'état électronique n'est pas accessible dans le spectre visible pour la plupart des molécules diatomiques et triatomiques. La diffusion Raman spontanée est un processus émettant des photons dans toutes les directions de l'espace rendant la collection du signal peu efficace en comparaison avec les approches cohérentes qui seront décrites ci-dessous.

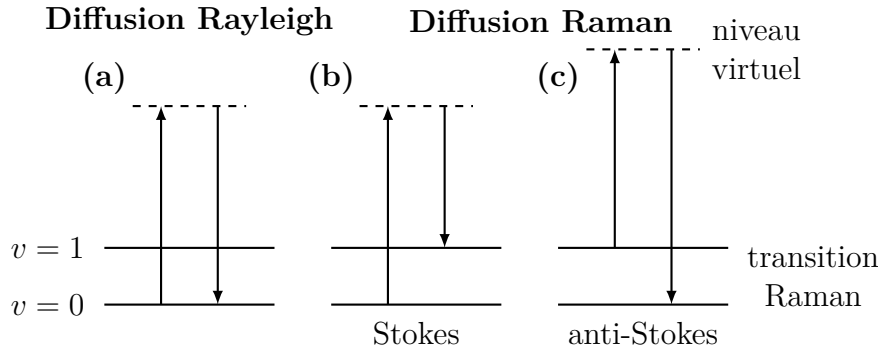


FIGURE 1.2 – Schémas énergétiques de diffusion lors d'une interaction laser/matière

Afin de donner un aperçu de la quantité de signal générée par différentes catégories de techniques optiques, le tableau 1.2 présente les valeurs des sections efficaces (grandeur proportionnelle à la quantité de signal) et des grandeurs scalaires mesurées en fonction du type d'interaction.

Type d'interaction	$d\sigma/d\Omega$ (cm <sup>2</sup> /st)	Grandeurs mesurées	Caractéristique
Diffusion de Mie	$10^{-15}$	taille, suies	diffusion élastique particule/photon
Diffusion Rayleigh	$10^{-27}$	température, fraction de mélange	diffusion élastique molécule/photon
Raman spontané	$10^{-30}$	majoritaires, température	diffusion inélastique
LIF	$10^{-18}$	intermédiaires, radicaux, température	absorption/émission résonante

Tableau 1.2 – Caractéristiques de quelques techniques laser utilisées en combustion.

Lorsque l'énergie du ou des faisceaux laser incidents devient trop importante, le comportement de la matière n'est alors plus linéaire comme pour les processus décrits précédemment. Dans ce cas, l'énergie apportée par le faisceau laser est suffisamment importante pour agir via la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois de la molécule qui représente la réponse au champ électrique incident. L'avantage de travailler dans ce régime est que cette susceptibilité donne accès à des informations sur la molécule comme la température et la concentration. Parmi les techniques optiques non-linéaires, la diffusion Raman stimulée, provoque une émission de photons à la fréquence Stokes, par l'interaction d'un faisceau pompe avec un faisceau sonde. Cette technique dite à deux couleurs en raison des deux faisceaux lasers impliqués présente l'avantage de ne pas nécessiter d'accord de phase particulier, c'est-à-dire une géométrie d'angle précise entre les faisceaux laser. De plus, le signal étant fonction de la partie imaginaire de

la réponse, il n'y a pas d'interférence entre la partie réelle et le fond non-résonant comme en DRASC. En revanche, dès que l'on cherche une grande sensibilité, il est nécessaire de combiner plusieurs sources lasers de sonde, ce qui rend le dispositif expérimental complexe. La DRASC fait également partie des techniques non-linéaires dont le principe sera largement décrit dans les parties suivantes.

## 1.2 Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (DRASC)

La Diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (DRASC), observée pour la première fois en 1965 par Maker et Terhune, est une technique générale de spectroscopie Raman et de mesure de température et de concentration d'espèces majoritaires en phase gazeuse impliquant l'interaction de trois faisceaux lasers (technique dite à 3 couleurs). Le processus d'interaction non-linéaire d'ordre trois, permet de générer un signal DRASC contenant des informations sur l'état thermodynamique de la molécule sondée. Par comparaison avec les techniques dites incohérentes, c'est-à-dire qui émettent dans toutes les directions de l'espace, le signal DRASC est unidirectionnel, donnant ainsi l'avantage de pouvoir collecter une plus grande quantité de signal indépendamment de tout autre source d'émission indésirable : faisceaux lasers et/ou fluorescence provenant de l'excitation de suies et d'autres espèces moléculaires présentes dans le volume de mesure. Les quantités élevées de signaux DRASC pouvant être générées ont dès lors suscité un grand intérêt dans le domaine du diagnostic optique en combustion. De nombreuses études ont montré sa fiabilité pour mesurer des températures locales de flammes conventionnelles à suitées [8], et au sein d'applications industrielles comme les moteurs à combustion interne [9], [10], turbines à gaz, moteurs aéronautiques, fours industriels [11], mais également en milieux plus extrêmes comme les plasmas [12]. Les données expérimentales de température et de concentration obtenues avec de très bonnes résolutions temporelles et spatiales, permettent également de valider les codes de simulation d'écoulements réactifs.

Le principe de la DRASC repose sur un schéma de type pompe/sonde dans lequel une molécule d'intérêt est d'abord excitée par deux impulsions laser "pompe" et "Stokes" lorsque leur différence de fréquence ( $\omega_P - \omega_{St}$ ) correspond à la fréquence de résonance Raman  $\omega_R$  de la molécule (figure 1.3). D'un point de vue macroscopique, les molécules du milieu (gaz,

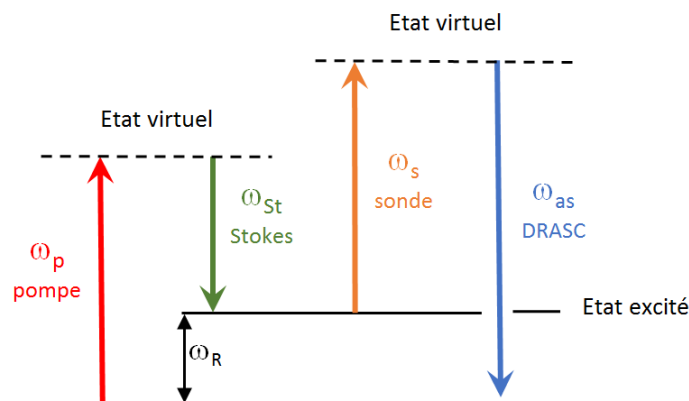


FIGURE 1.3 – Schéma énergétique du processus DRASC

liquide) ainsi excitées sont polarisées de manière à créer une cohérence dans le milieu, qui va naturellement décroître avec le temps par les processus de collisions. Le troisième faisceau laser "sonde", de fréquence  $\omega_S$ , est ensuite envoyé dans le milieu afin de générer par conservation de

l'énergie un quatrième faisceau cohérent à la fréquence anti-Stokes  $\omega_{as} = \omega_P - \omega_{St} + \omega_S$ , porteur d'information sur l'état thermodynamique de la molécule cible. Le signal DRASC peut résulter de l'excitation/sonde des niveaux rotationnels de la molécule, en restant au niveau vibrationnel  $v = 0$ , ou résulter de l'excitation de niveaux ro-vibrationnels plus élevés ( $v = 1$  par exemple). Pour cela, les transitions à sonder n'ont pas les mêmes fréquences et déterminent le choix des longueurs d'onde des faisceaux lasers incidents.

Dans le cas de niveaux d'énergie ro-vibrationnels, la figure 1.4 donne un exemple de la dépendance du signal DRASC à la température pour la molécule d'azote entre 300 et 2100 K. La transition vibrationnelle de  $N_2$  à  $2330 \text{ cm}^{-1}$  est souvent utilisée en raison de son abondance dans les écoulements réactifs en combustion aérobie. Les fréquences vibrationnelles Raman de la plupart des molécules d'intérêt en combustion se situent d'après le tableau 1.3 entre  $1000$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . La forme du spectre DRASC de l'azote (figure 1.4) a tendance à s'élargir avec l'augmentation de la température jusqu'à  $700 \text{ K}$  en raison du peuplement des niveaux rotationnels de la première bande de vibration ( $v = 0 \rightarrow v = 1$ ). Au delà de cette température, l'augmentation de la population sur des niveaux vibrationnels supérieurs provoque l'apparition de nouvelles bandes de vibration dites bandes "chaudes" ( $v = 1 \rightarrow v = 2$ ,  $v = 2 \rightarrow v = 3...$ ) situées à des décalages Raman plus faibles.

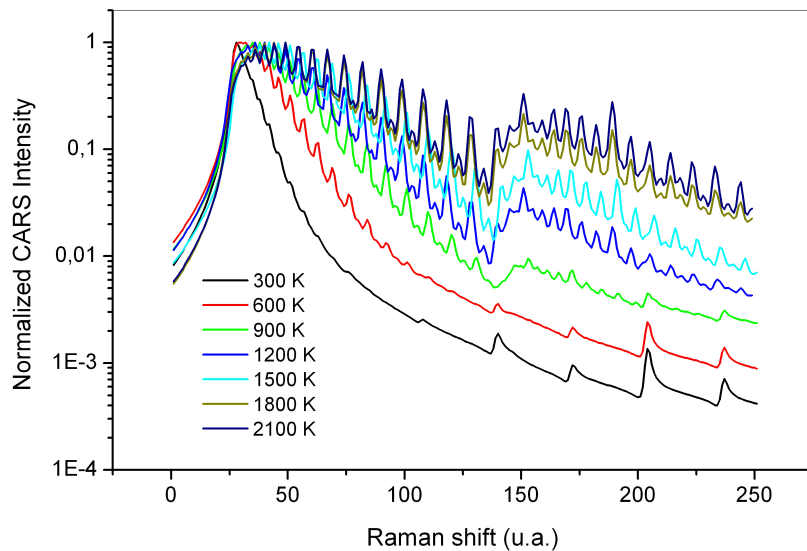


FIGURE 1.4 – Evolution des spectres DRASC ro-vibrationnels de  $N_2$  en fonction de la température.  $P = 10^5 \text{ Pa}$

Dans le cas purement rotationnel, la majorité des espèces chimiques présentes en milieu réactif possédant des fréquences de transition rotationnelles de l'ordre de quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$ , il est possible d'utiliser un seul laser Stokes couvrant ce domaine spectral. Comme observé sur la figure 1.5, le spectre DRASC de rotation pure sur l'azote se compose de raies de rotation isolées espacées avec un écart en fréquence proportionnel à la constante de rotation de la molécule. Une augmentation de la température du gaz décale l'intensité maximale du spectre de rotation vers les grands nombres d'onde suite au transfert des populations vers des niveaux de rotation plus élevés.

Le choix de la configuration ro-vibrationnelle ou purement rotationnelle pour la mesure de température par DRASC dépend de la gamme de pression et de température dans laquelle s'effectue la mesure :

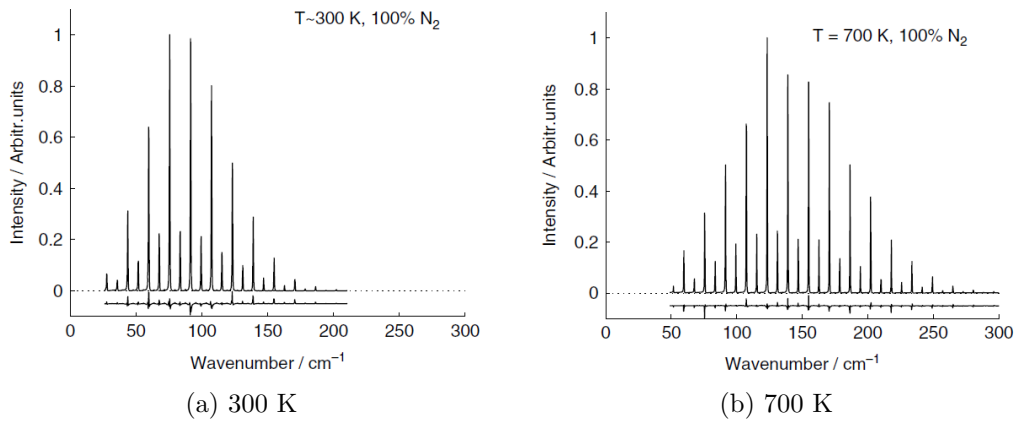


FIGURE 1.5 – Spectres DRASC rotationnels de l’azote enregistrés à deux températures : 300 et 700 K. Chaque spectre est moyenné sur 300 signaux instantanés. L’intensité des deux spectres est normalisée à 1.

- Une augmentation de la température du milieu aura pour conséquence d’augmenter la densité de population des niveaux ro-vibrationnels d’énergie supérieure selon la loi de distribution de Boltzmann. Pour la molécule d’azote, le premier niveau vibrationnel  $\nu = 1$  commence à être peuplé de manière significative à partir de 1200 K [13]. De ce fait, les spectres DRASC ro-vibrationnels sont plus adaptés de par leur sensibilité pour déterminer la température lorsque celle-ci dépasse 1200 K. En revanche en dessous de cette limite, les spectres DRASC de rotation pure sont avantageux pour plusieurs raisons : les raies rotationnelles sont plus faciles à résoudre que dans une branche Q de vibration où la superposition des nombreuses raies respectant la règle de sélection  $\Delta J = 0$  se mélangent. De plus, l’effet Raman générant des bandes de transitions plus fines et les sections efficaces étant plus large, l’intensité du signal DRASC en rotation pure est plus intense.
- Une augmentation de la pression dans le milieu aura tendance à élargir les raies de transitions de la molécule. Le large espacement entre les raies rotationnelles du spectre DRASC de rotation limite le recouvrement de ces lignes à haute pression, ce qui n’est pas le cas du spectre DRASC ro-vibrationnel bien plus sensible à cet effet.

Le développement de la DRASC est étroitement lié au développement des sources lasers. Depuis les premiers dispositifs des années 70, la majeure partie du développement de la DRASC a été réalisée avec des sources lasers à impulsions nanosecondes. Bien que ces sources laser permettent d’obtenir d’excellents résultats, l’impossibilité de procéder à des mesures instantanées au-delà de la dizaine de Hz constituent une limitation. Depuis le début des années 2000, la disponibilité commerciale de systèmes lasers à impulsions femtosecondes, offre le potentiel d’augmenter significativement la cadence des mesures DRASC. La technologie de génération d’impulsions ultracourtes permet d’atteindre des cadences de répétition allant jusqu’à 10 kHz tout en délivrant des puissances crêtes très élevées (de l’ordre de la centaine de GigaWatt). Cette perspective a motivé un grand nombre d’études DRASC fs en combustion au cours des dernières années. L’histogramme de la figure 1.6 présente le nombre de publications par années sur les mots clés "Coherent anti-Stokes Raman + Combustion" issues de la base de données Web of Science. Afin de donner une vue d’ensemble sur toutes ces études réalisées en DRASC, un historique des techniques développées en régime nanoseconde puis femtoseconde est présenté en détails dans les parties suivantes.

Molécule	Fréq. Raman (cm <sup>-1</sup> )	Molécule	Fréq. Raman (cm <sup>-1</sup> )
Hydrogène (Q1) H <sub>2</sub>	4155.1	Monoxyde d'azote NO	1877
Hydrogène (Q11) H <sub>2</sub>	3796.19	Éthylène ( $\nu_2$ ) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1388
Eau H <sub>2</sub> O	3652	Eau H <sub>2</sub> O	1595
Acétylène C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3370	Oxygène O <sub>2</sub>	1555
Ammoniac NH <sub>3</sub>	3334	Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	1388
Benzène C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3070	Éthylène C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1342
Éthylène C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3020	Dioxyde d'azote ( $\nu_1$ ) NO <sub>2</sub>	1320
Méthane ( $\nu_3$ ) CH <sub>4</sub>	3017	Protoxyde d'azote ( $\nu_1$ ) N <sub>2</sub> O	1285
Méthane ( $\nu_1$ ) CH <sub>4</sub>	2914	Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	1285
Méthanol CH <sub>3</sub> OH	2846	Dioxyde de soufre ( $\nu_1$ ) SO <sub>2</sub>	1151
Formaldéhyde CH <sub>2</sub> O	2765	Ozone O <sub>3</sub>	1103
Sulfure d'hydrogène H <sub>2</sub> S	2611	Ethane C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	993
Azote N <sub>2</sub>	2331	Benzène ( $\nu_2$ ) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	992
Protoxyde d'azote N <sub>2</sub> O	2224	Cyclohexane C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	802
Monoxyde de carbone CO	2143	Hexafluorure de soufre SF <sub>6</sub>	774
Acétylène C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1973	Dioxyde d'azote NO <sub>2</sub>	754

Tableau 1.3 – Fréquences de transitions vibrationnelles Raman d'espèces chimiques rencontrées en combustion

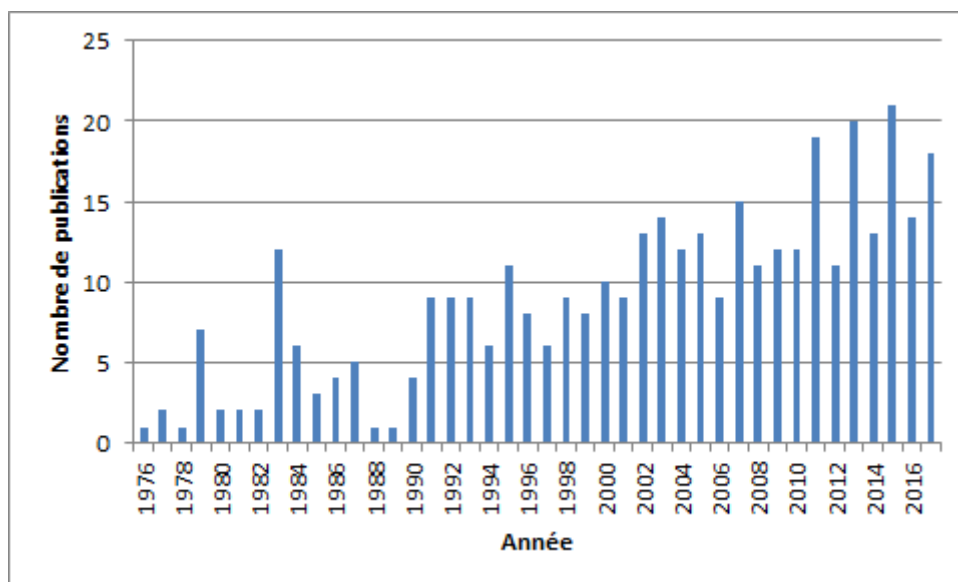


FIGURE 1.6 – Evolution du nombre de publications relatives à la DRASC en combustion issue de la base de donnée Web of Science.

### 1.2.1 DRASC multiplex (Stokes large bande)

La DRASC appliquée à la combustion a été introduite pour la première fois en 1973 par Taran et al. [14] (ONERA) en démontrant la possibilité de mesurer la concentration d'hydrogène dans un mélange  $N_2/H_2$  à différents taux de dilution. Suite à ces travaux, la mesure de température sur la molécule d'hydrogène à température ambiante et en flamme a été démontrée pour la première fois par Moya et al en 1975 [15]. Ces premiers développements de la DRASC pour effectuer des mesures de température et de concentrations d'espèces en milieu réactif ont donné lieu à un nombre important de démonstrations de faisabilité en conditions très variées allant de la démonstration de principe académique aux applications industrielles comme les moteurs à combustion interne [16], les turbines à gaz [17], ou bien les brûleurs haute pression [11]. Les avancées technologiques des sources lasers ont toujours accompagné les améliorations des dispositifs DRASC. Les premiers lasers à impulsions nanosecondes monomodes, i.e. n'autorisant qu'un seul mode longitudinal à osciller dans la cavité, délivraient une fréquence bien définie et possédaient donc une bande spectrale fine ( $\sim 0,003 \text{ cm}^{-1}$ ). C'est grâce à ce type de laser que la méthode d'acquisition DRASC à "balayage" a permis d'enregistrer, comme le montre la figure 1.7.a, le signal anti-Stokes à  $\omega_3$  par balayage séquentiel de la différence de fréquence  $\omega_1 - \omega_2$  de la transition Raman de la molécule.

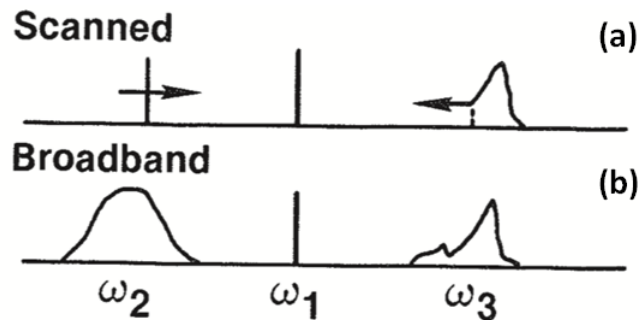


FIGURE 1.7 – a. Schéma de principe de la DRASC à balayage. b. Schéma de principe de la DRASC multiplex [3]

Bien que la résolution spectrale, fonction de la largeur spectrale du faisceau soit excellente, le principal inconvénient réside dans le temps d'acquisition qui peut atteindre plusieurs minutes, ce qui rend la technique inapplicable dans des écoulements turbulents. Pour contourner cette limitation, les transitions de la molécule active sont alors excitées simultanément, comme le montre la figure 1.7.b, par combinaison d'un faisceau pompe monochromatique ( $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ) avec un faisceau Stokes spectralement large (environ  $250 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette méthode, appelée "DRASC multiplex", plus appropriée aux milieux fluctuants ou transitoires que la méthode à "balayage", a été largement utilisée depuis la démonstration de principe effectuée par Roh et al. en 1976 [18]. La largeur spectrale du laser à colorant permettant de générer l'onde Stokes leur a permis d'enregistrer pour la première fois un spectre DRASC entier de la molécule d'hydrogène en instantané, c'est-à-dire à chaque impulsion laser.

À la fin des années 70, les mesures de température en DRASC multiplex se sont rapidement développées, particulièrement en sondant la molécule d'azote dans des milieux représentatifs du fonctionnement réel d'applications industrielles. Eckbreth et al. [19] ont ainsi montré que les environnements suités ont un impact très faible sur les mesures de température instantanées. Ces mesures ont été réalisées sur la molécule d'azote dans une flamme laminaire de propane hautement suitée avec une précision de 50 K sur la température de flamme. Toujours sur la molécule d'azote, Stenhouse et al. [20] ont réalisé les premières mesures à l'intérieur d'un cy-



lindre d'un moteur à combustion interne en utilisant des accès optiques en quartz. Cependant, les particules d'huile et de suies déposées à la surface des hublots, les forts gradients de densité à la surface de flamme et la présence de produits de combustion, induisent une distortion et une défocalisation des faisceaux laser, affectant la quantité de signal DRASC enregistrée. Afin de prendre en compte les fluctuations d'énergie au point focal dans la chambre de combustion, les faisceaux d'excitation en sortie de celle-ci sont redirigés et refocalisés dans une cellule d'argon. Le signal non-résonant résultant permet d'effectuer les corrections nécessaires. Switzer et al. [21] ont obtenu les premières mesures de température et de concentration de  $N_2$  et  $O_2$  dans une flamme de bluff-body avec des niveaux de turbulence et des recirculations d'air similaires à ceux observés dans de nombreux systèmes de combustion industriels. A la suite de ces années de développement, Péalat et al. [22] recensent deux principaux problèmes rencontrés en DRASC multiplex : (1) la présence d'un fond non-résonant issu du milieu environnant qui a pour conséquence de noyer la détection des raies peu intenses, et (2) une mauvaise reproductibilité tir-à-tir du signal induite par les fluctuations d'énergie de la source laser.

(1) Afin de remédier à ce premier problème, Rahn et al. proposent en 1979 une méthode de suppression du fond non-résonant basée sur une sélection particulière de la polarisation des faisceaux laser incidents ayant pour conséquence d'augmenter de plus de 200 le rapport signal sur bruit [23]. Cette méthodologie sera abordée plus en détail dans le chapitre 2. L'application de cette technique en flamme leur a permis d'améliorer la détection de la molécule de monoxyde de carbone d'un facteur 25.

(2) La seconde problématique concernant la reproductibilité du signal DRASC provient de l'utilisation des lasers à colorant large bande pour le faisceau Stokes. Les fluctuations associées sont liées à la compétition entre les différents modes à l'intérieur de la cavité laser [24]. Les fluctuations laser peuvent affecter de manière plus ou moins forte la précision de la mesure selon les positions spectrales des raies de la molécule considérée. Bien que la possibilité de moyennner un nombre important de spectres instantanés soit possible [25], une autre alternative consiste à remplacer le laser à colorant large bande par un laser amplifié par émission stimulée (ASE) éliminant ainsi les modes de fréquences discrets. Snowdon et al. [26] ont montré que l'utilisation d'une telle source laser (modeless dye laser en anglais) réduit le bruit d'un facteur 2 à 3 sur les spectres DRASC, permettant une amélioration de la précision, à savoir une précision réduite à 1% sur la mesure instantanée de température sur  $N_2$  à 1200 K. Hanh et al. ont également reporté une amélioration de la stabilité de la mesure de température en utilisant un laser ASE, avec une variation de la valeur moyenne de la température n'excédant pas 1,5% sur 5h de fonctionnement [27].

Dans le but d'améliorer la précision des mesures DRASC, il a été nécessaire d'approfondir la connaissance du comportement des raies des molécules étudiées. Des études ont évalué la dépendance à la température et à la pression des effets de mélange et d'élargissement de raies des branches Q, pour les espèces fréquemment rencontrées en combustion [28], [29], paramètres qui sont généralement mesurés par spectroscopie Raman stimulée (SRS). Les mécanismes d'élargissement de raies pour  $N_2$  ont notamment été mesurés par Lavorel et al. pour la branche Q de la molécule d'azote à haute température (2400 K) [28], afin d'être intégrés dans les codes de simulations numériques servant à la mesure de la température.

La précision des mesures de température en flamme reportée dans la littérature se trouve typiquement de l'ordre de 2 à 5% [3], [30], [31], [32], [33]. Hancock et al. ont comparé les précisions de mesures de température entre  $N_2$  et  $H_2$ , bien que les mesures de température par DRASC sur  $H_2$  soient moins répandues en raison de sa plus faible concentration dans les milieux réactifs. La thermométrie DRASC sur l'hydrogène présente un grand intérêt en combustion en raison de ses larges sections efficaces et des grands écartements entre les transitions rotationnelles de la branche Q. Hancock et al. sont arrivés à la conclusion que les résultats sur  $N_2$  présentent un excellent accord avec les codes de calculs de température adiabatiques de flamme.

## DRASC rotationnelle

Ayant uniquement mentionné jusqu'à présent l'historique de la DRASC multiplex en régime vibrationnel, de nombreux travaux sur la DRASC rotationnelle ont également été reportés dans la littérature. La première démonstration a été effectuée en 1976 par Barrett sur la molécule d'hydrogène [34]. Pour rappel, la figure 1.8 présente le schéma de principe énergétique pour deux exemples de configurations rotationnelles. La DRASC rotationnelle classique (a) consiste à faire croiser un faisceau pompe monochromatique avec un faisceau Stokes large bande de manière à ce que leur écart en fréquence soit accordé sur les fréquences des raies rotationnelles de la molécule sondée. Sur le deuxième schéma (b) qui représente la méthode "dual broadband rotational CARS" (voir partie 1.2.2), chaque raie rotationnelle est désormais excitée par des combinaisons multiples de fréquences résultantes de l'interaction entre les faisceaux pompe et Stokes tous deux large bande.

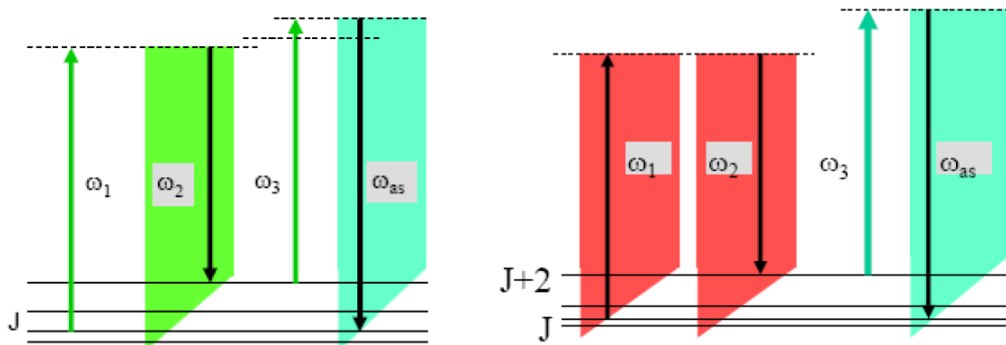


FIGURE 1.8 – Diagramme d'énergie pour le processus DRASC rotationnelle. (a) DRASC rotationnelle utilisant un laser de pompe à bande étroite et un laser Stokes à bande large; (b) DRASC rotationnelle à excitation double large bande, où les lasers de pompe et Stokes sont des lasers à bande large alors que le laser de sonde est un laser à bande étroite.

Les premiers résultats obtenus ont naturellement été comparés à ceux produits par la DRASC vibrationnelle avec les conclusions suivantes : (1) Il est possible de doser plusieurs espèces simultanément avec un seul laser à colorant, en tirant partie du fait que la plupart des molécules d'intérêt en combustion ont leurs fréquences rotationnelles Raman dans une région large d'environ  $200 \text{ cm}^{-1}$ ; (2) La répartition des raies est suffisamment dispersée ( $8 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{N}_2$ ) pour que les effets de rétrécissement par collisions ne soient pas pris en compte dans le calcul du spectre DRASC.

De plus, il a été observé que la dépendance du signal DRASC rotationnelle à la loi de distribution de population de Boltzmann est moins favorable à haute température qu'en DRASC vibrationnelle classique. Pour cette raison, l'utilisation de la DRASC rotationnelle est généralement préférable dans la gamme de faible température, i.e.  $< 1100 \text{ K}$ . La figure 1.9 montre les écart-types associés aux mesures instantanées de températures en DRASC vibrationnelle et en DRASC rotationnelle pour une même configuration sur la molécule de  $\text{O}_2$  [35].

En revanche, une des problématiques rencontrées dans les premiers développements de la DRASC rotationnelle concerne la séparation spectrale du faisceau DRASC par rapport aux faisceaux lasers incidents. En effet, les fréquences d'excitation des niveaux rotationnels restant inférieures à  $300 \text{ cm}^{-1}$ , les faisceaux lasers incidents se retrouvent spectralement proches du signal DRASC, ne permettant pas d'utiliser aisément de filtres spectraux. Cette difficulté a cependant été surmontée par l'utilisation de l'arrangement de faisceaux "folded BOXCARS" proposé par Eckbreth en 1978 [36] (voir partie 1.3.4).

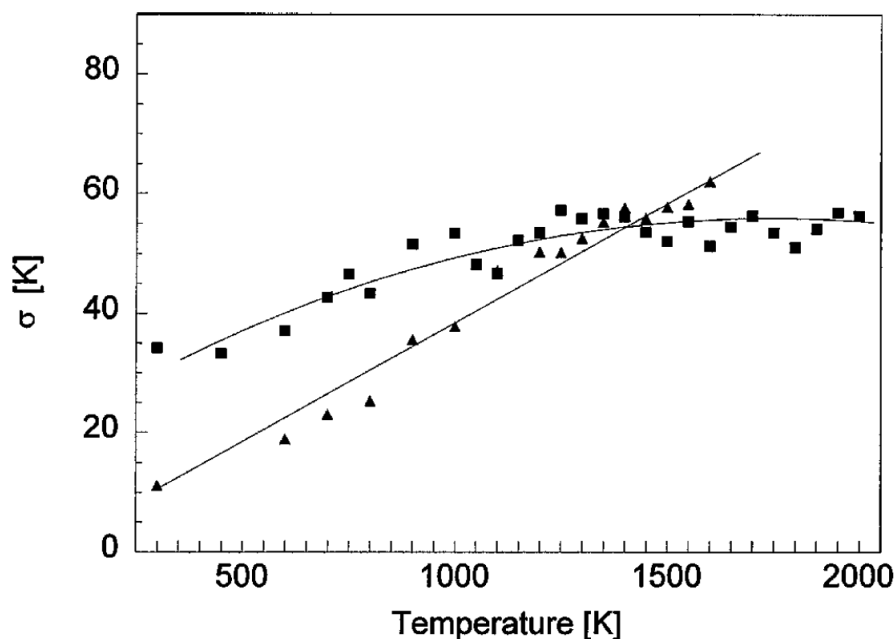


FIGURE 1.9 – Écarts-types associés aux mesures de température instantanées dans l'air de Seeger et al. en DRASC rotationnelle (symbole triangle) et en DRASC vibrationnelle (symbole carré) [35]

La DRASC multiplex a permis de doser avec succès de manière indépendante de nombreuses espèces chimiques comme  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ , et  $O_2$ . Il a cependant fallu attendre une dizaine d'années de développement avant de voir apparaître des techniques alternatives comme la DRASC double large bande pour réussir à mesurer la concentration de plusieurs molécules simultanément.

### 1.2.2 DRASC double large bande (dual-broadband)

Depuis le début des années 1980, une grande partie des travaux DRASC se sont orientés vers la détection simultanée de plusieurs espèces chimiques, tirant profit de la proximité des fréquences de transitions Raman de certaines molécules d'intérêt [37] (voir tableau 1.3). Lorsque ces fréquences sont suffisamment proches, l'unique laser large bande utilisé en DRASC multiplex permet de participer à l'excitation simultanée de deux ou trois molécules. Le tableau 1.4 présente les fréquences de transitions vibrationnelles Raman d'espèces chimiques rencontrées fréquemment en combustion et pour lesquelles un seul couple de faisceaux pompe/Stokes permet une excitation simultanée.

Espèce	fréq. Raman ( $cm^{-1}$ )	Espèce	fréq. Raman ( $cm^{-1}$ )
$N_2$	2331	$O_2$	1556
CO	2145	$CO_2$	1388
$H_2$ (S9)	2130	$H_2$ (S5)	1447

Tableau 1.4 – Fréquences de transition vibrationnelles Raman pour quelques espèces rencontrées en combustion et pour lesquelles un unique couple pompe/Stokes peut les exciter [38]

La configuration DRASC multiplex munie d'un laser Stokes large bande a permis à Aron en 1983 [39], puis Yueh et al. en 1988 [40], de mesurer en simultanée la concentration du CO ( $2145\text{ cm}^{-1}$ ) et du  $N_2$  ( $2330\text{ cm}^{-1}$ ). La présence d'une transition purement rotationnelle de

l'hydrogène dans la même zone spectrale a permis en plus à Yueh et al. de doser sa concentration. Stufflebeam et al. [37] ont également mesuré la concentration de ces deux molécules à la sortie d'un brûleur à propergol solide à haute pression (jusqu'à 35 atm), puis du  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en déplaçant la bande spectrale du laser Stokes. Cependant, la nécessité de décaler la longueur d'onde du laser Stokes ne permet pas de sonder en simultanément toutes ces molécules pour lesquelles la position spectrale des transitions n'est pas contenue dans la largeur spectrale du faisceau Stokes. Afin de contourner cette limitation, Eckbreth et son équipe ont développé au milieu des années 80 l'approche double large bande (dual broadband) en introduisant un second laser large bande dans le dispositif [41], [42].

La configuration double large bande (dual-broadband), dont le principe est décrit en figure 1.10 utilise deux lasers Stokes large bande de fréquences séparées  $\omega_2$  et  $\omega'_2$  pour exciter simultanément les transitions de plusieurs molécules. Le principe proposé par Eckbreth et Anderson [41] repose sur l'utilisation des faisceaux de pompe et de sonde monochromatiques ( $\lesssim 1 \text{ cm}^{-1}$ ) à la fréquence  $\omega_1$ . L'interaction de ces quatre faisceaux donne ainsi lieu à la génération de trois signaux DRASC aux fréquences  $2\omega_1 - \omega_2$ ,  $2\omega_1 - \omega'_2$ , et  $\omega_1 + \omega_2 - \omega'_2$ . Les positions spectrales des faisceaux incidents sont ajustables en fonction des molécules que l'on cherche à sonder (figure 1.10).

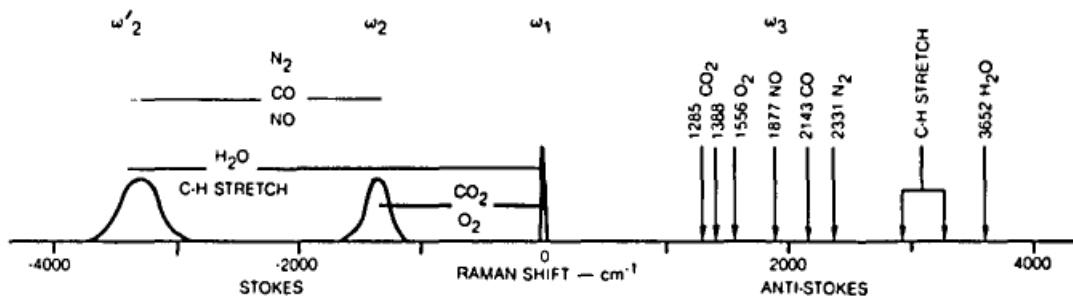


FIGURE 1.10 – Positions spectrales des faisceaux pompe ( $\omega_1$ ) et Stokes large bande ( $\omega_2$  et  $\omega'_2$ ) dans l'approche double large bande [41]

Cette technique permet de sonder simultanément plusieurs espèces chimiques dont les fréquences Raman sont trop éloignées pour être détectées en un seul tir laser par DRASC multiplex. Eckbreth et Anderson ont par exemple mesuré la concentration du  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , tandis que Antcliff et al. [43] se sont intéressés au couple  $\text{N}_2/\text{O}_2$  en milieu turbulent. Sur ce même couple de molécules, Péalat et al. ont effectué des mesures en flammes laminaire et turbulente et relatent une précision de 10-20% sur la concentration et de 3 à 5% pour la température [44]. Par la suite, la faisabilité de la technique a été démontrée par Eckbreth et al. sur  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [45]. Ces auteurs soulignent la nécessité d'augmenter le rapport signal sur bruit pour obtenir des mesures satisfaisantes à chaque tir laser.

Le principe de la DRASC double large bande a été transposé aux transitions purement rotationnelles par Eckbreth et Anderson en 1985 [41] puis par Alden et al. en 1986 [46], donnant par la suite de très bons résultats sur la gamme de température 300-1000 K et sur la gamme de pression 0.1-2 MPa. La DRASC double large bande rotationnelle a en particulier été appliquée sur le couple  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  [47], [48].

Dans l'objectif d'améliorer les précisions de mesures obtenues, plusieurs méthodes d'analyse de spectres DRASC rotationnels ont été comparées. Comme dans toute analyse de spectres DRASC, la température expérimentale est déterminée en cherchant la meilleure correspondance de forme avec un spectre théorique issu d'une librairie calculée à différentes températures et concentrations relatives. Cette comparaison se basant sur des algorithmes de minimisation

des moindres carrés, plusieurs études ont cherché à optimiser la précision de la correspondance théorie/expérience, ainsi que le temps d'exécution de ces algorithmes. La recherche des spectres théoriques incluant plusieurs molécules dans une librairie multidimensionnelle peut s'avérer très longue. Dans ce cas, les techniques basées sur l'analyse de Fourier sont plus adaptées. Schenk et al. [49] ont analysé les performances de six méthodes numériques d'ajustement de spectres théoriques sur les données expérimentales pour l'estimation de la température et de la concentration de  $O_2$  dans les mélanges  $N_2/O_2$ . Les algorithmes proposés sont basés sur la minimisation des moindres carrés avec différentes pondérations, sur de l'analyse de Fourier, et sur de l'inter-corrélation. Par la suite, Schenk et al. [50] ont effectué de nouvelles mesures jusqu'à 5 MPa à basse température (300 - 773 K). Leurs analyses ont montré que la pondération inverse, (i.e. donnant plus de poids aux faibles intensités) est une méthode plus performante à la méthode des moindres carrés classique. La difficulté de la recherche de spectres théoriques correspondants est accentuée lorsque certaines espèces sont faiblement présentes dans le mélange gazeux d'étude. Vestin et al. proposent en 2005 un algorithme qui permet de pondérer les espèces présentes de manière à prendre en compte les faibles concentrations [51]. Cet algorithme a été testé sur des faibles concentrations d'oxygène mélangées à de l'azote. Sur un mélange à 2% d'oxygène, l'erreur relative est d'environ 1% avec un écart-type de 0,5%, tandis que la méthode non-pondérée donne un écart-type six fois plus élevé et une erreur relative de 24%.

Plus récemment en 2007, Vestin et al. [52] ont enregistré des spectres simultanés de  $N_2$  et  $O_2$  dans une cellule à haute pression (0,5 MPa pour  $O_2$  et 1,55 MPa pour  $N_2$ ) et haute température (1800 K), donnant des mesures de température avec un écart-type relatif d'environ 1,5 %. Les mesures de température et concentration de  $N_2$  et  $O_2$  ont été évaluées dans des gaz imbrûlés issus de moteurs à combustion interne [53] avec des températures correspondantes aux valeurs de calculs théoriques. Cependant, il a été observé que la précision des mesures est dégradée par les fluctuations des modes des lasers pompe et Stokes. Cette technique a permis de sonder d'autres molécules comme le dioxyde de carbone dans des mélanges avec de l'azote et de l'oxygène [54], [55], [56].

Aldén et al. [57] ont obtenu de meilleures précisions de mesure de température avec un montage DRASC rotationnelle double large bande qu'avec la DRASC conventionnelle rotationnelle large bande que ce soit sur une flamme ou sur un écoulement d'air à température ambiante. Une combinaison des systèmes DRASC vibrationnelle et purement rotationnelle permettrait de tirer profit des avantages de chacune des configurations, à savoir une meilleure précision à basse température en rotationnel et à haute température en vibrationnel. Bengtsson et al. ont proposé un système de mesure simultanée d'un hydrocarbure (méthane, propane, éthane, éthène, ou benzène) par DRASC vibrationnelle avec les molécules d'azote et d'oxygène par DRASC double large bande rotationnelle [58]. Pour réaliser ces mesures en flamme, une configuration double folded BOXCARS a été implémentée (voir partie 1.3.4). La détection des signaux rotationnels et vibrationnels est réalisée sur le même capteur par un dispositif de miroirs installés à l'intérieur du spectrographe. Brackmann et al. ont également combiné les DRASC rotationnelle et vibrationnelle sur une flamme suitée pré-mélangée  $C_2H_4$ /air pour mesurer les concentrations de  $O_2$  (spectre rotationnel) et de CO (spectre vibrationnel) [59].

L'utilisation de faisceaux pompe et Stokes issus de la même source large bande permet de réduire le bruit des fluctuations par moyennage du nombre plus important de combinaisons de fréquences de transitions Raman. La DRASC double large bande rotationnelle a aussi permis de mesurer des largeurs de raies pour  $H_2$ , avec des résultats plus précis qu'en DRASC multiplex [60]. L'amélioration de la précision de mesure de température par l'utilisation d'un laser amplifié par émission stimulé pour du double large bande a été réalisé en flamme [61], en moteur scramjet à hydrogène [62] et en brûleur  $H_2-O_2$  [63].

Kearney et al. ont utilisé la DRASC double large bande purement rotationnelle pour mesurer un profil de température dans un flux de transfert de chaleur convectif [64]. Bood et al.

ont effectué des mesures multipoints en séparant les faisceaux pour réaliser trois croisements de faisceaux folded BOXCARS en DRASC rotationnelle double large bande [65], ce qui représente un premier pas vers la DRASC 1D. L'amélioration de la méthode double large bande rotationnelle concerne la gestion des fluctuations des modes laser, la meilleure connaissance de l'élargissement des raies dû aux différents partenaires de collisions, ainsi que le développement de techniques de minimisation ou rejetion de signaux indésirables.

### 1.2.3 DRASC double pompe (dual-pump)

Le développement parallèle depuis la fin des années 80 de la DRASC double pompe par Teets et par Lucht [66], a permis de sonder comme avec la DRASC double large bande, deux espèces simultanément. La configuration double pompe a été appliquée sur des mélanges  $N_2/CO_2$ ,  $N_2/CH_4$ ,  $O_2/CO$ ,  $N_2/O_2$  et  $N_2/H_2$ . La technique consiste à utiliser deux lasers de pompe monochromatiques de fréquence  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , chacun étant dédié à une molécule particulière de manière à ce que leur différence de fréquence avec un troisième faisceau Stokes large bande,  $\omega_1 - \omega_s$  et  $\omega_2 - \omega_s$  permettent d'exciter les transitions des deux molécules. Chaque molécule ayant été excitée par un couple pompe/Stokes particulier, deux signaux DRASC sont émis à la même fréquence  $\omega_1 + \omega_2 - \omega_s$  et  $\omega_2 + \omega_1 - \omega_s$  (illustré en figure 1.11). De manière à pouvoir identifier les signaux provenant des deux molécules, la fréquence du second laser de pompe est délibérément choisie proche de  $\omega_1$  afin de pouvoir utiliser un système unique de collection spectrale des signaux.

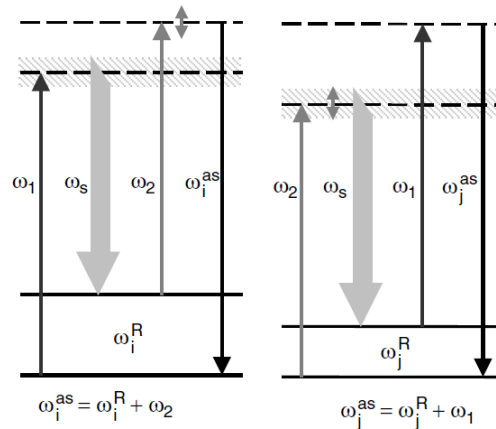


FIGURE 1.11 – Schéma énergétique du processus DRASC double pompe [38]

De nombreuses combinaisons de molécules ont été mesurées simultanément par cette technique comme  $N_2-O_2$  [66], [30],  $N_2-H_2$  [67],  $N_2-CH_4$  [68], [69], [70],  $N_2-C_3H_8$  (propane) [66],  $N_2-CH_3OH$  (méthanol) et  $N_2-CO_2$ , ainsi que dans des flammes suitées [71] (figure 1.12). Il se trouve que dans le cas de ces mesures en flamme suitée, les transitions rotationnelles de  $H_2$  coïncident avec les spectres du  $N_2$  et  $O_2$ , rendant possible la détection de ces trois espèces chimiques en plus de la température. Weikl et al. [72] ont réalisé la mesure simultanée de température et concentration sur trois molécules éthylène, oxygène, et azote en DRASC double pompe sur une flamme  $C_2H_4$  partiellement pré-mélangée. La proximité des fréquences de transition de l'éthylène ( $1623\text{ cm}^{-1}$  et  $1342\text{ cm}^{-1}$ ) et de l'oxygène ( $1556\text{ cm}^{-1}$ ) a permis d'utiliser le même laser de pompe pour ces deux molécules. Beyrau et al. ont également effectué ces mesures sur  $C_2H_5$ ,  $O_2$  et  $N_2$ , ainsi que sur  $N_2-O_2-CO$  toujours dans une flamme de méthane partiellement pré-mélangée [31].

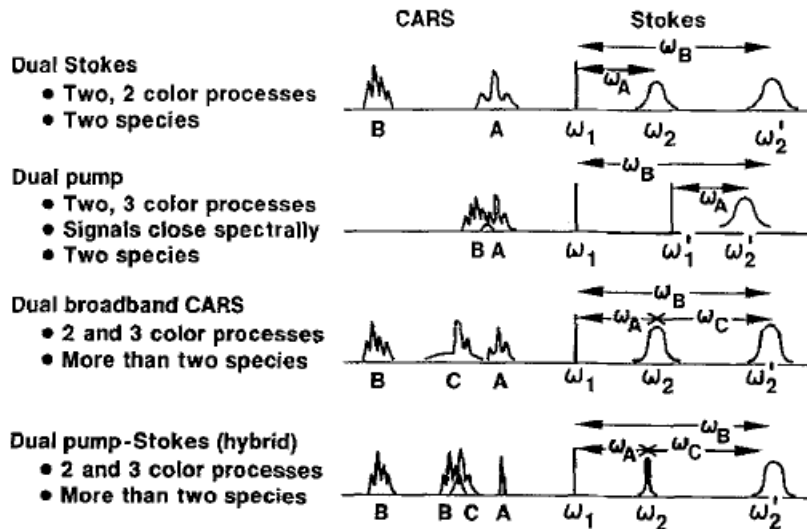


FIGURE 1.12 – Résumé des techniques DRASC multi-espèces instantanées [45]

### 1.2.4 DRASC à la résonance

Dans le cas où l'on cherche à déterminer les concentrations d'espèces chimiques à l'état de trace, la DRASC vibrationnelle ne permet pas de générer suffisamment de signal. Une solution pour augmenter la quantité de signal est de réaliser des résonances avec les états électroniques de la molécule à l'aide de faisceaux lasers monochromatiques dans l'UV. Attal et al. ont effectué la première démonstration de production de signal DRASC à la résonance sur des vapeurs de  $I_2$  [73]. Hanna et al. ont effectué des mesures sur NO [74].

Dans les parties précédentes, la description non-exhaustive des travaux effectués en régime d'impulsions nanosecondes a permis de démontrer que la DRASC ns est un diagnostic reconnu pour obtenir des précisions de mesures typiquement de l'ordre de 2% sur la gamme 800-2000K. Malgré cela, plusieurs inconvénients sont à noter. Premièrement, la présence d'interférences destructives entre le signal non-résonant et le signal DRASC résonant qui affectent la précision et la sensibilité des mesures. Deuxièmement, la nécessité de caractériser avec précision la composition chimique du milieu et les transferts d'énergie par collisions. Enfin, la cadence limitée de la mesure ( $\sim 10$  Hz) ne permet pas de réaliser des études sur la dynamique des phénomènes évoluant rapidement dans le temps. La récente possibilité de réaliser des mesures DRASC dans le domaine temporel à l'échelle femtoseconde ( $10^{-15}$  s) va permettre, comme cela va être décrit dans la partie suivante, de lever une partie des limitations associées au régime nanoseconde.

## 1.3 DRASC en régime d'impulsions femtosecondes

Les avancées technologiques des sources lasers impulsives ont permis, depuis le début des années 2000, de développer des configurations expérimentales de mesure par diagnostic DRASC dans le régime d'impulsion femtosecondes (DRASC fs). La DRASC fs consiste à exciter le milieu par deux impulsions fs pompe et Stokes afin de créer une cohérence Raman. Les impulsions fs ayant une largeur de bande spectrale beaucoup plus importante qu'en régime ns, plusieurs paires de photons sont capables d'exciter la transition Raman de la molécule. La figure 1.13 illustre la différence entre les mécanismes d'excitation de la molécule d'azote en régime ns (a) et fs (b).

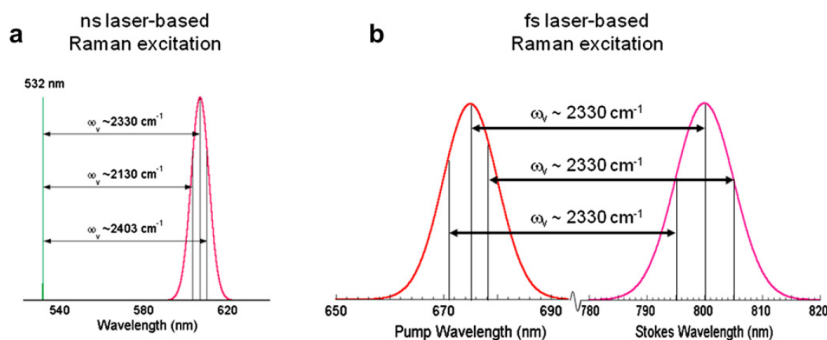


FIGURE 1.13 – a. Schéma d'excitation Raman dans le régime ns. b. Schéma d'excitation Raman dans le régime fs. La transition Raman ( $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$ ) de la molécule d'azote à  $2330 \text{ cm}^{-1}$  est représentée [75]

La transition vibrationnelle Raman ( $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$ ) du  $\text{N}_2$  étant de  $2330 \text{ cm}^{-1}$ , la raie spectrale fine de l'impulsion ns à  $532 \text{ nm}$  ne permet d'obtenir qu'un seul écart en fréquence de  $2330 \text{ cm}^{-1}$  avec la seconde impulsion large bande (figure 1.13.a). Les autres transitions possibles à  $2130$  et  $2403 \text{ cm}^{-1}$  sont accessibles grâce à la largeur de l'impulsion large bande. En revanche, pour le cas de l'excitation en régime fs (figure 1.13.b), la largeur de bande spectrale des deux impulsions excitatrices permet de former plusieurs couples de photons dont la différence de fréquence correspond à  $2330 \text{ cm}^{-1}$ . En effet, la largeur spectrale d'une impulsion de  $100 \text{ fs}$  correspond à  $150 \text{ cm}^{-1}$  pour une impulsion gaussienne et limitée par transformée de Fourier, soit environ 1000 fois plus que la largeur de raie des transitions de l'azote ( $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) [76]. Par conséquent, la contribution de toutes les paires de photons permet de générer une cohérence Raman beaucoup plus forte qu'en régime ns, amplifiant ainsi très fortement la génération du signal DRASC.

### 1.3.1 DRASC fs résolue temporellement

Contrairement à la DRASC ns où l'analyse de la cohérence se déroule dans le domaine fréquentiel, la DRASC fs résolue en temps procède à une analyse temporelle. Cela est explicité formellement dans le chapitre 2. Suite à l'excitation initiale, une troisième onde fs vient sonder la décroissance de la cohérence à différents instants. La figure 1.16a présente le schéma classique d'excitation-sonde fréquentiel en DRASC fs, et en figure 1.16b le diagramme temporel du processus DRASC fs résolue temporellement.

La courbe de la figure 1.14c représente un exemple de l'évolution temporelle de la décroissance observée pour la molécule d'azote à différentes températures [75]. L'évolution de la cohérence, représentative de l'état de polarisation du milieu, est ici reproduite par l'enregistrement successif du signal DRASC à chaque retard temporel  $\tau$  de l'impulsion sonde. Sur cette



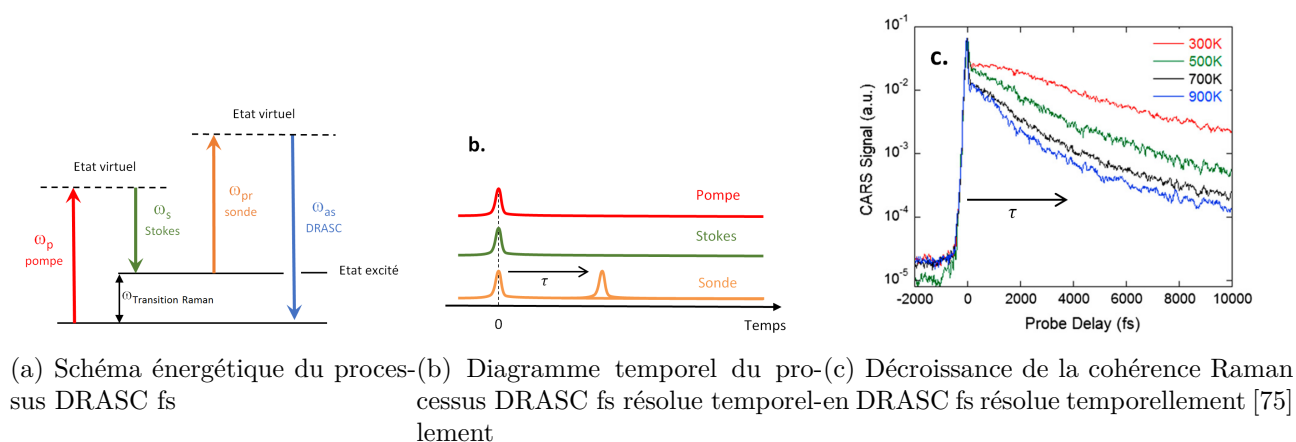
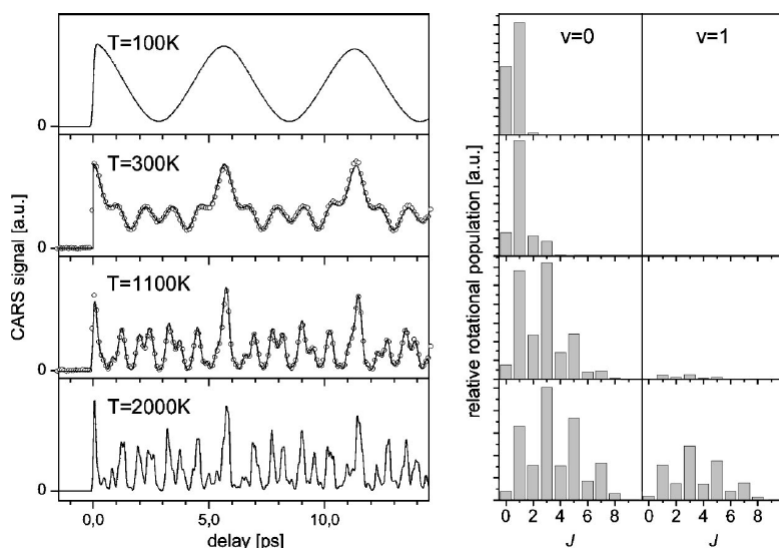


FIGURE 1.14 – Schémas de principe de la DRASC en régime fs.

figure 1.14c, apparaît clairement dans les premiers instants un pic intense représentatif de la superposition des contributions résonantes et non-résonantes du signal DRASC. Au cours du temps, la cohérence décroît en raison du déphasage des différentes fréquences Raman excitées. Cette méthode DRASC fs résolue en temps donne accès à des informations spectroscopiques par analyse des tout premiers instants qui suivent l'excitation initiale. L'analyse de la courbe de décroissance permet également d'extraire l'information de température, mais ne permet pas en revanche d'effectuer de mesures instantanées. Des mesures de températures ont été réalisées par DRASC fs résolue temporellement sur la molécule d'azote [77], [78], [79]. La figure 1.15 issue de [78], représente avec la molécule d'hydrogène un bon exemple pour la compréhension de l'évolution temporelle de la cohérence à différentes températures. À 100 K, le peuplement des niveaux étant moins important, le signal apparaît comme un battement régulier. En revanche à plus forte température, le peuplement de nombreux niveaux implique une multitude de fréquences de transitions qui résulte en un signal beaucoup plus complexe.


 FIGURE 1.15 – Dépendance à la température du signal DRASC pour la molécule de H<sub>2</sub>. [78]

L'avantage de procéder à une analyse du signal dans le domaine temporel est la possibilité de s'affranchir des contributions non-résonantes afin d'accéder à des constantes spectroscopiques.

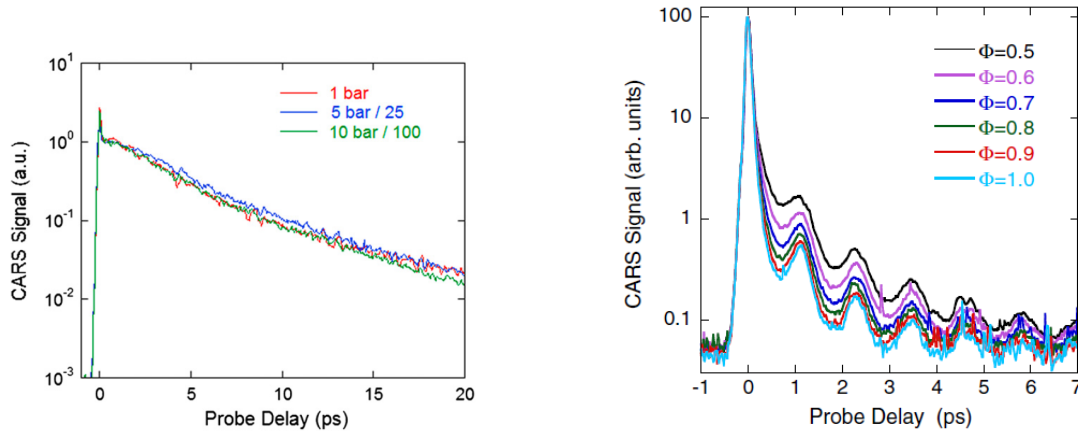
piques comme l'élargissement de raies à haute pression. L'étude de ces structures de battement du signal DRASC résolu en temps a permis d'extraire pour différentes molécules, les données spectroscopiques dès lors accessibles aux échelles de temps fs. En phase gazeuse, la première démonstration d'excitation par impulsions fs a été réalisée par Hayden et Chandler [80] pour étudier la forme de la décroissance de la cohérence due au déphasage des différentes contributions dans le cas basse pression (limitant ainsi les collisions) du benzène et du 1,3,5 hexatriène. Ces molécules de taille importante possèdent une grande section efficace Raman, permettant de générer des signaux très intenses. L'intérêt de l'étude du 1,3,5 hexatriène, outre sa forte non-linéarité optique, réside dans le fait que c'est un des constituants du polyacétylène très utilisé en biologie photochimique. La décroissance observée de la cohérence sur  $\sim 10ps$  pour le benzène est attribuée à la partie isotrope de la polarisabilité (notée  $\alpha$  dans la partie théorique), alors que la décroissance plus rapide pour la seconde molécule due aux nombreuses transitions des branches O,P,R,S impliquées, renseigne sur la partie anisotrope de la polarisabilité.

L'analyse des structures du signal DRASC fs a permis à Lang et Motzkus de déterminer les constantes d'énergie rotationnelle et vibrationnelle de plusieurs molécules [78]. Pour obtenir des mesures précises, les signaux ont été enregistrés dans un faisceau de molécules (environnement non-collisionnel) afin d'analyser les fréquences de battement sur un temps plus long sans être impacté par la décroissance due aux collisions. Les constantes rotationnelles du  $CO_2$  ont été mesurées par mélange à quatre ondes dégénéré (DFWM) grâce à la relation directe entre les battements des transitions Raman observées et la constante de rotation  $B_e$ . Toujours dans cette étude, la DRASC fs a permis de réviser les constantes d'anharmonicité rotationnelles  $\alpha_e$  de l'acétylène et celles de plus haut termes  $\beta_e$  de l'hydrogène avec une excellente précision. La constante de vibration du  $N_2$  a également été mesurée par DRASC fs dans une flamme méthane/air à pression atmosphérique.

La résolution temporelle accessible grâce aux impulsions fs permet de sonder les molécules avant apparition des premiers effets de collisions. L'intervalle de temps entre deux collisions est d'environ 110 ps à 1 bar et 300 K pour  $N_2$ . Pour la molécule d'azote, Knopp et al. reportent l'insensibilité du signal DRASC à ces effets de collisions en dessous de 25 ps [81]. Au-delà, les collisions inter-moléculaires qui peuvent être provoquées par une augmentation de la pression accentuent fortement la décroissance, mènent à l'apparition de recouvrements de raies, ce qui complexifie le travail de modélisation. L'étude de ce comportement a permis à Knopp et al. [81] de valider les modèles de transfert d'énergie rotationnels (RET) des molécules  $N_2$  et  $C_2H_2$  à haute pression.

Les premières études en flamme réalisées en 2001 par Beaud et al. [77] ont permis une mesure de température sur une flamme méthane/air à pression atmosphérique en sondant les branches Q ( $\Delta J = 0$ ) du  $N_2$ . L'information de température est extraite du taux de décroissance de la cohérence Raman durant les premières ps suivant l'excitation, durant lesquelles les effets de collisions sont négligeables jusqu'à 1 MPa (figure 1.16.a) [82]. Cette méthode a également été utilisée par Roy et al. pour mesurer la température de l'azote par DRASC fs dans une flamme  $H_2$ /air issue d'un brûleur Hencken avec une précision estimée entre  $\pm 40$  K and  $\pm 50$  K [82]. La variation de la richesse de flamme entre 0,5 et 1 a permis d'après la figure 1.16.b d'observer une décroissance plus forte du signal DRASC avec l'augmentation de la richesse. L'ensemble de ces publications a montré que l'intérêt d'avoir une excitation courte permet de s'affranchir des effets de collisions, et qu'une faible superposition temporelle avec la sonde implique une diminution drastique du fond non-résonant.

L'utilisation d'impulsions fs a également permis de développer d'autres techniques comme la DRASC électroniquement hors résonance, la RIPS, DFWM et la Rotational Coherence Spectroscopy (RCS) qui est la forme la plus simple de DRASC non-résonante dans le cas dégénéré ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ ). Dans ce cas, uniquement les transitions rotationnelles de la molécule sont impliquées et le signal temporel issue de la RCS présente des fréquences de battement propor-



(a) Signaux DRASC fs résolus en temps sur  $N_2$  pour différentes pressions [75].

(b) Signaux DRASC fs résolus en temps pour différentes richesses ( $\Phi$ ) sur une flamme de  $H_2$ /air à pression atmosphérique [82]

FIGURE 1.16 – Signaux DRASC fs résolus en temps.

tionnelles à la constante de rotation  $B_e$ .

Pour résumer, la DRASC fs offre deux principaux avantages par rapport au régime ns, à savoir : (1) un affranchissement des effets des collisions entre molécules, dû à la réduction du temps de mesure, inférieur (5 – 10 ps) au temps caractéristique de collisions. Les premiers instants de la décroissance ne dépendant que de la température ; (2) Une réduction, voire une élimination du signal DRASC non-résonant, rendant l'interprétation du signal moins complexe. Un troisième avantage à l'utilisation des sources fs concerne la cadence de répétition des impulsions offrant la possibilité d'augmenter la résolution temporelle de la mesure. Auparavant limités à la dizaine de Hz en régime ns et ps, les systèmes fs permettent désormais d'accéder à des cadences de l'ordre de la dizaine de kHz, voir au-delà. Comme cela a été décrit, la technique DRASC fs résolue temporellement a permis d'accéder à des données spectroscopiques précises et d'effectuer des mesures de température en milieux réactifs. En revanche, l'inconvénient majeur de cette technique réside dans le temps d'acquisition de la mesure (plusieurs minutes) qui suppose un milieu stable. Les mesures présentées ci-dessus ne peuvent donc pas être menées dans des conditions réelles de chambre de combustion. Il a donc fallu développer d'autres techniques et d'autres mises en oeuvre de ces lasers fs, afin d'exploiter la mesure haute cadence de ces sources laser et accéder à des mesures instantanées jusqu'au kHz dans des milieux fluctuants.

Deux techniques utilisant des impulsions fs ont été développées depuis une dizaine d'années pour contourner la limitation de la durée d'acquisition de la méthode DRASC fs résolue en temps. Les méthodes "chirped-probe-pulse" (CPP) et "hybride femtoseconde/picoseconde" (fs/ps) consistent à exciter rapidement le milieu via deux impulsions fs (100 fs), puis à sonder la cohérence Raman sur un temps plus long à l'aide d'une impulsion de durée ps. La différence entre ces deux approches réside dans la manière de générer ce troisième faisceau sonde ps à partir de la source fs.

### 1.3.2 DRASC fs à sonde à dérive de fréquence (CPP)

La sonde à dérive de fréquence (CPP : Chirped Probe Pulse) obtenue à partir d'une impulsion fs, consiste à "étaler" temporellement les fréquences du spectre large de l'impulsion fs par passage dans un élément dispersif comme un barreau de verre. La figure 1.17.a présente en haut le signal DRASC fs tel qu'il a été présenté en figure 1.14c de la section précédente. Le

schéma en regard illustre le principe de la technique CPP : l'excitation par deux impulsions au temps 0 et un sondage par une sonde longue de 2 à 3 ps, permet d'interroger le milieu durant les premiers instants de décroissance de la cohérence. Chaque fréquence de l'impulsion sonde vient sonder à différents instants l'évolution temporelle de la cohérence, ainsi l'information sur la décroissance de la cohérence est acquise en un seul tir laser.

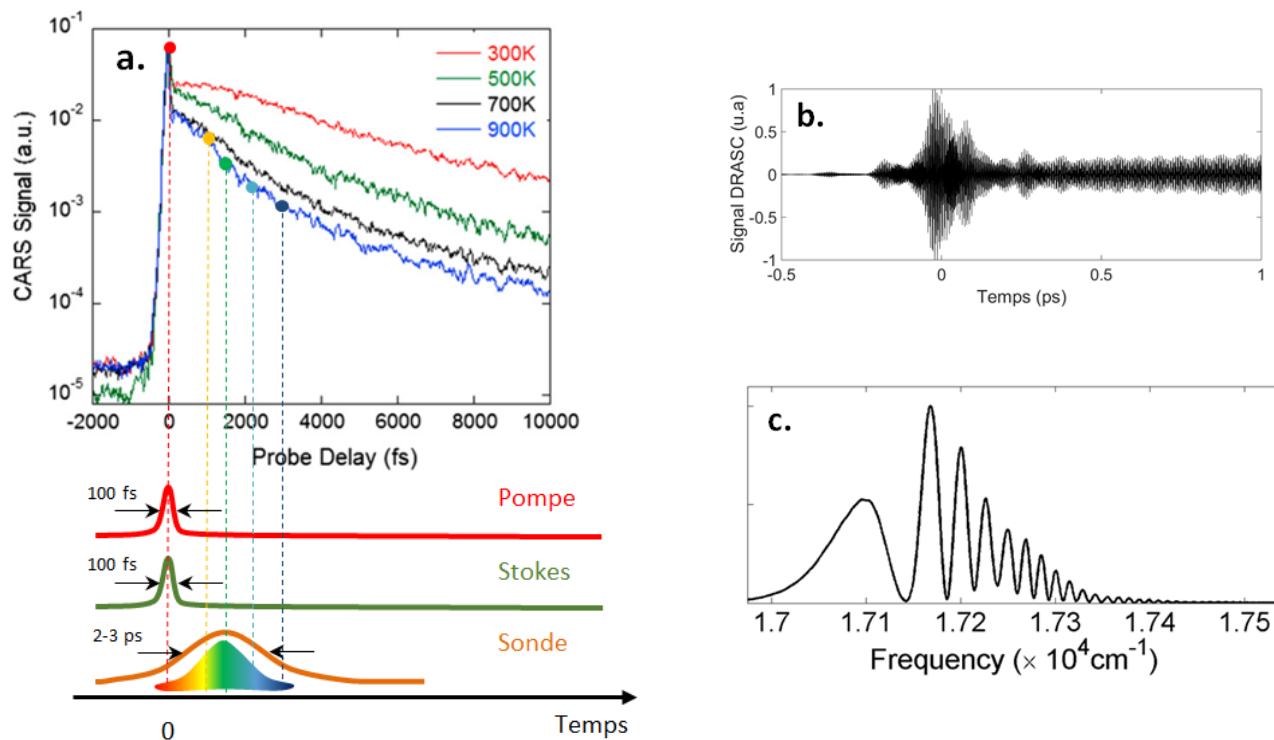


FIGURE 1.17 – a. En haut signaux obtenus en régime DRASC fs, en bas schéma de l'impulsion sonde ps à dérive de fréquence (CPP) où chaque fréquence analyse la cohérence à différents instants. Le signal temporel résultant est illustré dans l'exemple b. issu d'une simulation numérique. La mesure expérimentale dans le domaine temporel ne peut être réalisée car les variations temporelles sont trop rapides, mais le spectre résultant pour la molécule  $\text{N}_2$  à 300K présenté en c. est accessible à l'aide d'un spectrographe.

La figure 1.17.b présente un exemple numérique, dans le domaine temporel de la signature de  $\text{N}_2$  par DRASC fs CPP. Pour pouvoir enregistrer expérimentalement ce signal, il faudrait disposer de capteurs dont la résolution temporelle serait de l'ordre de la fs. La technologie actuelle sur le marché ne permet pas d'obtenir une telle résolution. Pour cette raison, l'analyse du signal DRASC fs CPP est réalisée dans le domaine spectral. La forme du signal représenté en figure 1.17.c est alors exploitable pour effectuer un post-traitement numérique afin de déterminer la température correspondante à ce spectre. Il est important de souligner que contrairement aux spectres obtenus en régime ns, la forme du spectre CPP ne représente pas directement les transitions Raman de la molécule, car le signal résulte ici d'interférences entre les signaux créés pour chaque fréquence de la sonde (voir chapitre 2).

Historiquement, la DRASC fs CPP a été la première technique utilisée en régime fs pour effectuer des mesures instantanées. Mise en place en 2002 par Lang et Motzkus, la première configuration DRASC fs CPP a permis de mesurer la température dans une cuve d'hydrogène à  $P = 500$  mbar [79]. La molécule d'hydrogène n'étant pas présente en grande quantité dans les écoulements réactifs, Roy et al. [83] ont appliqué la DRASC fs CPP sur la molécule  $\text{N}_2$  plus abondante dans les flammes. Les mesures sur  $\text{N}_2$  ont tout d'abord été réalisées dans un écoulement d'air chauffé à 900 K, puis sur une flamme stabilisée  $\text{H}_2/\text{air}$  à pression atmosphérique

en comparant le spectre expérimental avec un modèle théorique. Richardson et al. ont utilisé avec succès la thermométrie DRASC fs CPP dans des environnements fluctuants comme sur un brûleur Hencken  $H_2$ /air avec un taux de fluctuation à 10 Hz maîtrisé par un écoulement d'air puis sur une flamme turbulente méthane/air [84]. Dans ces études sur  $N_2$ , le sondage s'effectue systématiquement dans une zone temporelle très proche de l'excitation initiale, à savoir entre 1 et 2 ps après l'excitation. Le front montant de la sonde (2 à 3 ps de largeur à mi-hauteur) possède encore pour ce délai une zone de recouvrement temporel avec l'excitation. De ce fait, le spectre DRASC résultant est issu d'interférences entre les signaux résonant et non-résonant. Afin de s'affranchir de la contribution non résonante, Richardson et al. ont mis en place une configuration particulière de la polarisation des trois faisceaux incidents pour supprimer le signal non-résonant du spectre DRASC fs CPP enregistré à 5 kHz dans une flamme stabilisée  $H_2$ /air à pression atmosphérique [85] (voir chapitre 2). L'analyse de ces résultats ne présente en revanche aucune amélioration significative sur la précision de la mesure. La technique DRASC fs CPP a également été utilisée pour mesurer des concentrations d'espèces chimiques en mélange binaire dans une cuve chauffée à pression atmosphérique [86]. Les concentrations de mélange air/argon ont été mesurées à partir de la proportion de signal résonant/non-résonant (ratio  $\beta/\alpha$ ) trouvée par leur programme d'ajustement numérique. La concentration d'argon a été déterminée avec une erreur absolue de l'ordre de 2,5% sur la gamme 10-98% d'argon lorsque la température reste fixée à 300 K et pour un retard temporel de sonde égal à 1 ps. À 900 K, la meilleure précision de mesure a été observée pour un délai de sonde de 2ps, pour lequel une précision de 2% a été relevée sur la gamme de concentration d'argon 10-75%. L'étude numérique et expérimentale de l'influence de ce paramètre de délai pour nos cas d'étude fait l'objet d'une partie (chapitre 4) de ce manuscrit. Cette étude s'est également intéressée au mélange  $CO-N_2$  à 300 K et 900 K en raison de l'importance du CO pour les processus de combustion et profitant de la proximité des fréquences de transition Raman du CO et du  $N_2$  (respectivement 2140 et 2330  $cm^{-1}$ ). Pour ce mélange à 300 K, des mesures ont été effectuées en supprimant le signal non-résonant par des techniques de polarisation sans que cela n'apporte de précision supplémentaire au cas incluant la partie non-résonante dans le signal DRASC. Lorsque la mesure de température instantanée est réalisée en milieu turbulent, l'intensité des signaux générés peut être très variable selon la température du point mesuré. Entre 300 K et 2400 K, l'intensité du signal chute de trois ordres de grandeur. De ce fait, le réglage du gain de la caméra de détection n'est pas toujours adapté et peut provoquer des phénomènes de saturation. Alors qu'en régime ns, une solution pour contourner cette problématique proposée par Kearney et al. [87] est de séparer le capteur CCD de son système de détection en 8 zones indépendantes, la haute cadence des mesures DRASC fs CPP ne permet pas de créer des zones de lecture indépendantes avec le matériel actuellement disponible. La solution proposée par Dennis et al. consiste à utiliser deux chaînes d'acquisition séparées d'un ratio 10-90% avec des réglages correspondant l'un à haute et l'autre à basse température [88]. Les mesures effectuées sur une flamme hydrogène/air à 5 kHz avec le système de détection à deux voies ont permis une meilleure résolution des mesures, en améliorant la qualité des enregistrements de spectres à basse température. Dennis et al. ont par la suite effectué des mesures DRASC fs CPP à 5 kHz en milieu hautement turbulent dans une turbine à gaz [89]. Deux conditions d'instabilités thermo-acoustiques ont été générées lors de la mesure localisée à plusieurs endroits de la flamme pour résoudre sa structure. Le haut niveau de turbulence de cette étude pouvait laisser craindre que des variations d'indice viendraient perturber le recouvrement spatio-temporel des impulsions, ce qui n'a pas été observé par les auteurs. Un étalonnage préalable a été effectué sur un brûleur Hencken  $H_2$ /air stationnaire afin de fixer les paramètres liés au laser, inclus dans le modèle théorique développé au sein des laboratoires Sandia. Pour cela, le programme d'ajustement théorie/expérience a comparé des séries de spectres moyens à différentes richesses issus de 2000 spectres instantanés. Parmi les problématiques rencontrées, la diffusion de l'onde pompe sur

les hublots vient perturber l'enregistrement du signal DRASC. Pour y remédier, une solution proposée serait de changer la longueur d'onde sortante de l'OPA pour une longueur d'onde qui ne perturberait pas l'enregistrement. Les efficacités de conversion de l'OPA n'étant pas équivalentes selon la longueur d'onde, cette solution se ferait au prix d'une énergie plus faible après conversion.

### 1.3.3 DRASC hybride femtoseconde/picoseconde (fs/ps)

La seconde technique instantanée développée en DRASC fs propose de supprimer une partie du spectre large bande de l'impulsion fs afin d'obtenir une impulsion de durée plus longue. La figure 1.18 présente deux exemples pour réaliser cette découpe spectrale, une première possibilité est de disperser spatialement le spectre et d'en sélectionner une partie par passage dans une fente au centre d'un montage 4f (a), ou encore par passage au travers d'un filtre (b). La figure 1.18(c) présente les formes temporelles résultantes de ces deux approches, avec une forme asymétrique caractéristique dans le cas du filtre lorentzien. Contrairement à la technique CPP, la finesse spectrale de la sonde issue d'un dispositif hybride fs/ps permet alors une interprétation plus simple du spectre DRASC, au détriment d'une perte d'énergie due à la suppression des autres fréquences. Le spectre DRASC recueilli possède alors un aspect plus proche d'un spectre DRASC en régime ns où les raies de transitions sont visibles.

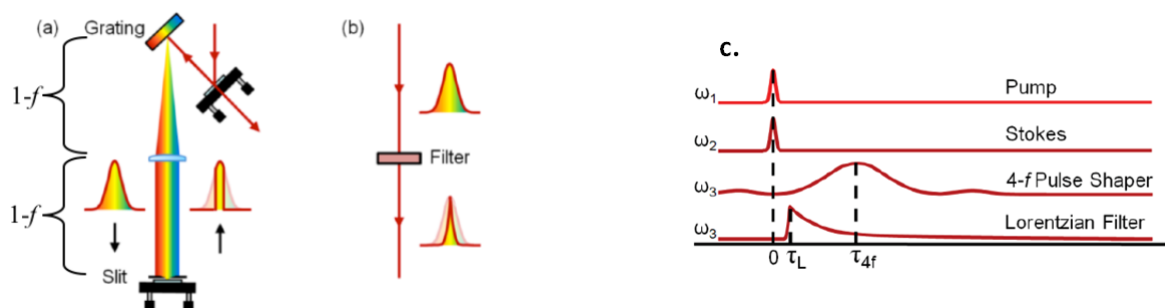


FIGURE 1.18 – Formation d'une impulsion ps par découpe spectrale d'une impulsion fs large bande par (a) montage 4f avec réseau et fente, (b) par filtre. c. Schéma temporel correspondant aux impulsions obtenues dans ces deux configurations.

La première démonstration de DRASC hybride fs/ps a été réalisée en 2006 par Prince et al. [90] pour visualiser l'évolution des modes de vibration Raman du toluène, de la rhodamine et du chloroforme. La configuration expérimentale mise en place utilise un montage 4f comme présenté sur la figure 1.18.a. L'ouverture réglable de la fente permet d'ajuster de façon continue la largeur spectrale de l'impulsion de  $15 \text{ cm}^{-1}$  jusqu'à la largeur initiale du pulse fs de  $350 \text{ cm}^{-1}$ . L'application de cette technique pour la thermométrie en flamme fluctuante a été réalisée sur  $N_2$  par Miller et al. [91]. Les mesures à 500 Hz ont confirmé le potentiel de cette méthode de mesure de température par des précisions inférieures à 2,2% jusqu'à 2400 K. Comme en DRASC ns, la mesure de température par excitation des niveaux vibrationnels est beaucoup moins précise en dessous de  $\sim 1200 \text{ K}$ , température en deçà de laquelle la technique rotationnelle est plus précise. La démonstration de la technique hybride fs/ps a donc également été effectuée par excitation des transitions purement rotationnelles du  $N_2$  par Miller et al. [92] sur la gamme de température 300-800 K. Un montage 4f comme présenté en figure 1.18.a. a permis de générer une impulsion sonde de largeur spectrale  $\sim 2,1 \text{ cm}^{-1}$  suffisante pour résoudre les transitions rotationnelles de la molécule d'azote pour laquelle la séparation moyenne entre chaque raie est de  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ . La sonde a été retardée de 13,5 ps par rapport à l'excitation initiale pour supprimer



totalemment le signal non-résonant du spectre DRASC et minimiser les effets de collisions. La figure 1.19 représente l'intensité des signaux DRASC non-résonant (argon) et résonant (azote) en fonction du délai de sonde. Alors que la présence de fond non-résonant disparaît rapidement avec l'augmentation du délai de sonde (courbe noire), les effets de collisions apparaissent causant la lente décroissance du signal.

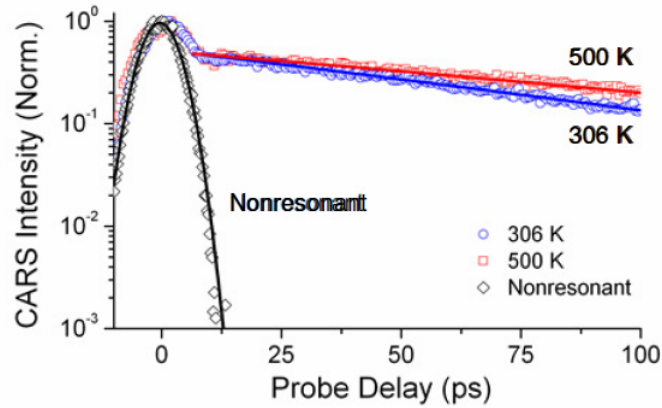


FIGURE 1.19 – Intensité des signaux non-résonant (argon) et résonant (azote) en fonction du délai temporel de sonde en DRASC rotationnelle hybride fs/ps [92]

La haute résolution à la fois spectrale et temporelle de la mesure DRASC rotationnelle hybride fs/ps a permis de comparer les populations de niveaux rotationnels en fonction du délai de sonde. La décroissance des populations étant liée aux transferts d'énergie collisionnel, il a été observé que ces effets n'ont pas besoin d'être pris en compte dans le calcul du spectre théorique à pression atmosphérique si le délai de sonde ne dépasse pas 30 ps [92]. La dégradation des transitions visibles sur le spectre DRASC hybride fs/ps par la présence du fond non-résonant rend la recherche de sa minimisation plus intéressante qu'en régime CPP pour lequel ces transitions ne sont de toute façon pas visibles. Une étude sur la forme temporelle des impulsions sondes générées par trois méthodes de découpe spectrale a été menée par Miller et al. dans une flamme  $H_2$ /air stabilisée [93]. Le but étant de placer la sonde suffisamment proche de l'excitation initiale pour garder une quantité de signal importante tout en évitant de subir les effets collisionnels. Cette étude a permis de montrer l'avantage d'utiliser une forme d'impulsion temporellement asymétrique comme représentée sur la figure 1.18.c générée par le passage de l'impulsion fs large bande à travers un filtre Lorentzien. Le bénéfice apporté par cette forme temporelle consiste à réduire au maximum la génération de signal non-résonant par la forte pente ascendante malgré la proximité avec l'excitation. Ce type d'impulsion a permis pour un délai pompe/sonde optimal de 310 fs de réduire la quantité de signal non-résonant d'un facteur 250 tout en générant 44,6% du signal résonant maximal émis lorsque les trois impulsions sont synchronisées. Pour comparaison, les impulsions symétriques issues du montage 4f avec une ouverture de 400  $\mu m$  et 800  $\mu m$  minimisent la quantité de signal non-résonant à un délai pompe/sonde respectivement de 5,5 ps et 2,77 ps permettant de générer une intensité de signal DRASC de 11,7% et 19,4% du signal maximal. La forme temporelle de la sonde asymétrique résultant de la transformée de Fourier d'une forme spectrale Lorentzienne a été exploitée par Stauffer et al. [94] dans le cas rotationnel sur l'azote à relative basse température (540 K). Contrairement à Miller et al., la sonde asymétrique a été formée à l'aide d'un étalon Fabry-Pérot de manière à former une bande spectrale de  $\sim 5,6 \text{ cm}^{-1}$ . Le fait d'utiliser un étalon Fabry-Pérot génère plusieurs modes de fréquences, limitant ainsi la zone spectrale à l'intervalle spectral libre (ISL). Plus récemment, Schermann et al. [95] ont proposé d'utiliser un réseau de Bragg en volume pour réaliser une impulsion sonde asymétrique de largeur spectrale très étroite ( $0,7 \text{ cm}^{-1}$ ) afin d'observer les

transitions de la molécule d'azote dans l'air ambiant et en flamme méthane/air avec une très bonne résolution spectrale. Un exemple des spectres obtenus dans l'air ambiant et en flamme est donné en figure 1.20. Dans le second cas, il est possible de distinguer très clairement les trois bandes de vibrations incluant les structures rotationnelles visibles à haute température.

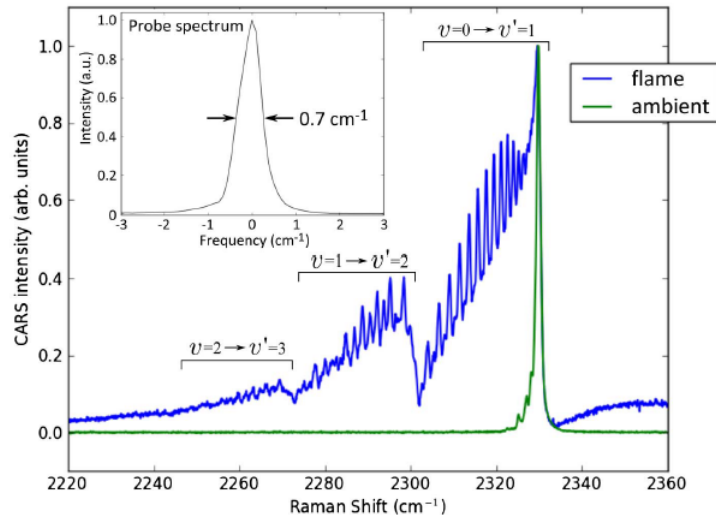


FIGURE 1.20 – Spectres expérimentaux DRASC hybride fs/ps dans l'air ambiant et en flamme  $\text{CH}_4/\text{air}$  obtenus avec une sonde de bande spectrale  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  générée par réseau de Bragg en volume représentée en figure interne [95].

Une autre approche pour générer une impulsion ps à spectre étroit a été utilisée par Kearney et Scoglietti [96] utilisant la compression par seconde harmonique (SHBC : Second Harmonic Bandwidth Compression) et permettant d'obtenir des énergies de sonde plus élevées qu'avec le filtre Lorentzien ou l'étalon Fabry-Pérot. Le principe illustré en figure 1.21 consiste à séparer l'impulsion fs initiale en deux répliques identiques pour leur appliquer à chacune une dérive de fréquence opposée. La somme de fréquence de ces deux impulsions est alors obtenue par passage dans un cristal non-linéaire, ayant pour conséquence de réduire considérablement la bande spectrale initiale. Kearney passe ainsi d'une impulsion fs de  $180 \text{ cm}^{-1}$  avec une énergie de 2,8 mJ à une impulsion ps de  $5-6 \text{ cm}^{-1}$  à 1,1 mJ.

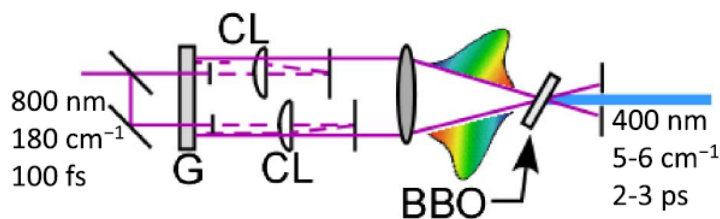


FIGURE 1.21 – Schéma de principe de la compression par seconde harmonique (SHBC) [96].

Une comparaison très récente des deux techniques CPP et hybride fs/ps a été réalisée par Richardson et al. [97]. Des mesures de température sur le  $\text{N}_2$  ont été effectuées pour les deux méthodes dans les mêmes conditions expérimentales, à savoir avec la même source laser et le même jour. Les conclusions de cette étude ont montré que les deux techniques présentent des intensités de signaux et des précisions de mesure de température similaires. Cependant, la technique CPP demande des temps de calculs plus importants dûs à une meilleure connaissance requise des paramètres lasers à intégrer dans le modèle théorique.



Les parties précédentes ont exposé les aspects fréquentiels et temporels des configurations DRASC en régime ns et fs. Les arrangements spatiaux usuellement employés permettant d'effectuer les mesures sont détaillés dans la partie suivante, prenant en compte les contraintes de conservation de la quantité de mouvement qui y sont associées.

### 1.3.4 Montages expérimentaux

#### Mesures ponctuelles

L'ensemble de ces configurations repose sur la conservation (ou quasi-conservation) de la condition d'accord de phase entre les faisceaux pompe, Stokes, sonde et anti-Stokes. Cette relation s'exprime, avec  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$ , et  $\vec{k}_3$  respectivement les vecteurs d'onde des faisceaux pompe/sonde, Stokes et anti-Stokes et  $\vec{k}_i = |\omega_i n_i / c|$  de la manière suivante :

$$2\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_3 \quad (1.1)$$

Cette condition d'accord de phase est illustrée sur le schéma de la figure 1.22a. La manière la plus simple de réaliser le recouvrement de faisceaux dans un milieu à dispersion négligeable, i.e un gaz, est de focaliser colinéairement les trois faisceaux (figure 1.22b). Les informations de concentration et de température déduites de cette configuration sont alors intégrées sur une distance pouvant atteindre quelques mm. Malgré la simplicité de mise en place, la détection du signal généré n'est pas immédiate car les 4 faisceaux sont superposés dans la même direction. Si les longueurs d'ondes du processus le permettent, il est alors nécessaire de procéder à un filtrage spectral de manière à isoler le signal DRASC.

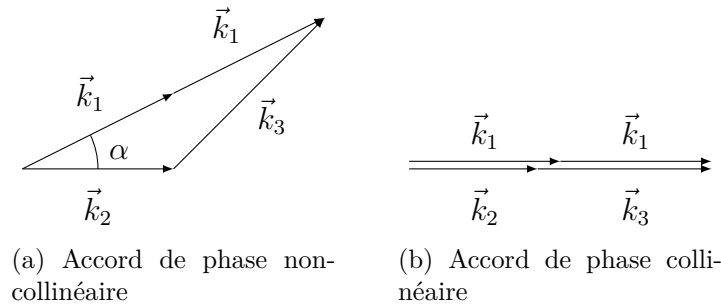


FIGURE 1.22 – Géométrie de l'accord de phase.

Une alternative au filtrage spectral consiste à faire croiser les faisceaux de manière à ce que le signal DRASC résultant de l'interaction soit dirigé dans une direction unique : c'est le croisement de faisceaux BOXCARS, proposé en 1978 par A.C. Eckbreth [36] qui permet de filtrer spatialement le signal DRASC des autres faisceaux, ainsi que d'augmenter la résolution spatiale de la mesure. La figure 1.23 présente le schéma d'accord de phase associé à cette configuration. Le volume de mesure est alors défini comme la zone de croisement des faisceaux après passage à travers une lentille sphérique. La figure 1.24 illustre deux géométries de croisement réalisables : la configuration BOXCARS "plan" où le faisceau DRASC se propage en étant confondu avec le faisceau pompe, et la configuration BOXCARS "pliée" (ou "folded" BOXCARS) imposant la propagation du faisceau DRASC dans une direction autre que celles des faisceaux lasers incidents.

Sachant que le signal DRASC est proportionnel au carré du volume de mesure, une augmentation de la résolution spatiale s'accompagne d'une réduction quadratique de l'intensité du signal. La plupart des dispositifs développés en DRASC fs ont pour objectif de réaliser des mesures ponctuelles de température ou de concentration. Les trois faisceaux incidents pompe,

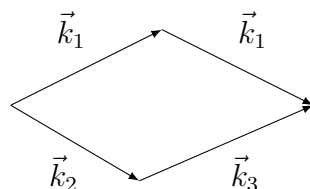


FIGURE 1.23 – Accord de phase déplié BOXCARS

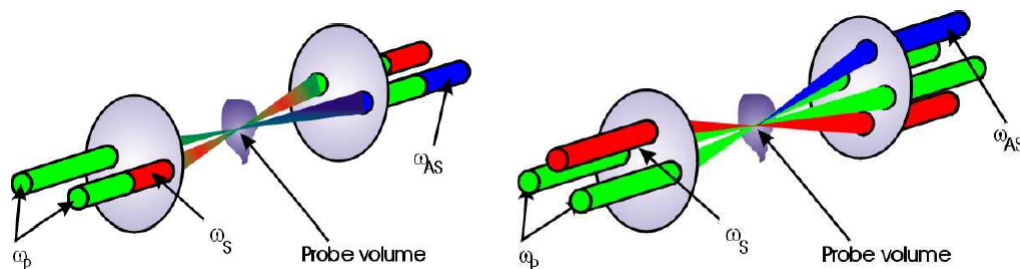


FIGURE 1.24 – Arrangement géométrique des faisceaux lasers BOXCARS plan (gauche), BOXCARS plié (droite)

Stokes et sonde sont focalisés en un point par une lentille sphérique afin de former un volume de mesure cylindrique. Le diamètre  $d$  et la longueur  $l$  du cylindre formé au point de focalisation d'un faisceau laser est donné par [36], avec  $f$  la longueur de focalisation de la lentille,  $D$  le diamètre du faisceau au niveau de la lentille, et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau supposé gaussien :

$$d = 4\lambda f / \pi D \quad (1.2a)$$

$$l = \pi d^2 / 2\lambda \quad (1.2b)$$

Quelques exemples de dimensions de volume de mesure sont donnés dans le tableau 1.5. Bien que la résolution spatiale peut être excellente avec des focales de lentilles très courtes, si l'énergie disponible au volume de mesure est trop importante, la possibilité de ioniser puis de dissocier les molécules peut modifier la signature DRASC.

Longueur focale (cm)	Diamètre ( $\times 10^{-3}$ cm)	Surface ( $\times 10^{-6}$ cm <sup>2</sup> )	Longueur ( $\times 10^{-1}$ cm)
10	0,611	0,293	0,122
20	1,22	1,17	0,488
50	3,06	7,35	3,05
100	6,11	29,3	12,2

Tableau 1.5 – Exemples de différents volumes de mesure pour un faisceau de diamètre 1 cm à 5320 Å [36]

## Mesures 1D

La mesure DRASC 1D, qui permet d'accéder à des informations très importantes en combustion comme un gradient de température le long d'une ligne, nécessite une quantité d'énergie

plus importante qu'en configuration ponctuelle. En effet, le passage à la mesure 1D implique une perte d'intensité du signal DRASC, celle-ci étant proportionnelle au carré du volume de mesure créée par l'interaction entre les faisceaux Pompe, Stokes et Probe ( $I_{sig} \propto V^2$ ). Le volume de mesure formé en 1D étant beaucoup plus important, les faisceaux incidents doivent fournir suffisamment d'énergie pour émettre du signal DRASC. C'est la raison pour laquelle les mesures DRASC 1D sont actuellement limitées à la cadence de l'ordre de la dizaine de Hz à cause de l'énergie nécessaire ( $\sim 30mJ$ ) pour le faisceau sonde sur ce genre d'approche. Le manque d'énergie de la plupart des sources laser ns n'a pas permis de réaliser de nombreuses applications. Cependant, quelques configurations 1D réalisées en régimes ns sont listés ci-dessous. Les premières tentatives de mesure 1D ont été réalisées par Murphy dans le but de collecter la concentration de  $CH_4$  sur 5mm le long d'un jet [98], puis par Snow et al. sur une ligne de 1,8mm dans un flux de  $N_2/O_2$  [99]. Cependant, ces systèmes laser n'ont pas permis d'atteindre le niveau de signal suffisant pour obtenir des mesures quantitatives, ni sonder les molécules à haute température. Une méthode alternative proposée par Kurtz consiste à effectuer une mesure multipoints simultanée distribuée sur une ligne sans pour autant que les points soient reliés afin de former une ligne complète [100], [65], [101]. En 1996, Jonuscheit et al. ont réalisé les premières mesures réellement quantitatives de température dans l'air allant jusqu'à 1500 K sur une distance de 2 mm [102]. La commercialisation des sources rapides picosecondes puis femtosecondes ont finalement permis de réaliser des mesures sur des distances de l'ordre de 12-20 mm pour des températures allant jusqu'à 1500 K [103]. La mise en place de dispositifs DRASC fs en 1D a permis de mesurer des températures adiabatiques de flamme sur plusieurs millimètres [104] [105]. La figure 1.25 présente la configuration mise en place par Kulatilaka et al. [104] pour sonder les niveaux vibrationnel de  $N_2$  en utilisant la technique DRASC fs CPP. Les travaux de Bohlin et al. [105] utilisent quant à eux un schéma expérimental dit à deux faisceaux [106], [107] dans lequel un unique laser ultracourt (7 fs) est responsable de l'excitation de plusieurs molécules, sondées ensuite par un faisceau spectralement fin (70 ps) sur une distance de 1,3 mm. La mise en place d'une seconde configuration pour laquelle le laser exciteur à 7 fs est remplacé par une impulsion de 45 fs, a permis d'atteindre une précision de la mesure sur une distance de 5 mm, de  $\sim 1\%$  à température ambiante, et de l'ordre de 3% en flamme.

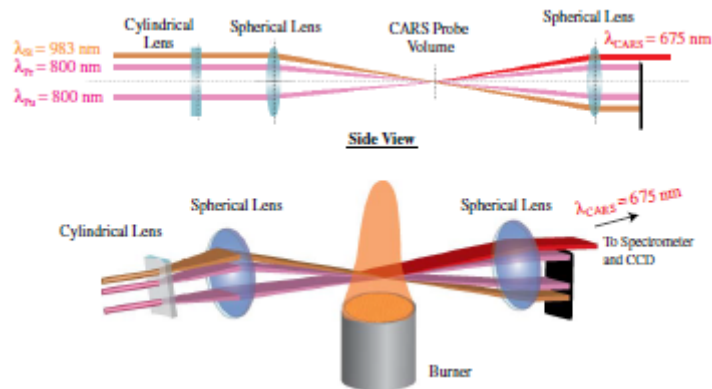


FIGURE 1.25 – Configuration Planar BOXCARS pour la mesure 1D [104].

## Mesures 2D

L'extension de la technique 1D à l'imagerie 2D a été rendue possible avec les énergies fournies par les lasers femtosecondes. Il a fallu pour cela modifier le montage optique DRASC classique à trois faisceaux de manière à obtenir une résolution spatiale bi-dimensionnelle. La première démonstration 2D effectuée par Bohlin et Kliewer en 2014, s'appuie sur un montage

à deux faisceaux [108]. Afin de détecter le signal à la fois dans l'espace temporel et spectral, l'utilisation d'une technique d'imagerie hyperspectrale a été nécessaire. Bohlin et Kliewer ont donc réalisé sur une zone de dimensions de  $\sim 2$  par 9 mm, une cartographie instantanée de température entre 450 K et 2000 K et de concentration de  $O_2$  et  $N_2$  dans une flamme méthane/air. Le développement de la mesure 2D permet d'envisager de nombreuses investigations d'intérêt en combustion comme les zones proches de parois afin de comprendre les mécanismes de stabilisation de flammes.

### Mesures très haute cadence

Dans un objectif d'augmentation de la cadence de mesure, la thermométrie DRASC à très haute cadence a été développée en régime picoseconde à 100 kHz [109]. Cette cadence d'impulsions a été obtenue par une technologie laser délivrant des impulsions de 100 ps en mode burst, c'est-à-dire sur une durée limitée à la milliseconde. Les mesures sur de plus grandes échelles temporelles sont pour le moment impossibles avec cette solution, mais c'est à ce jour la seule méthode qui permette d'atteindre un tel niveau de répétition d'impulsions adapté à la mesure de température par DRASC. Néanmoins, de telles performances nécessitent de faire des compromis sur la précision de la mesure, et notamment sur la qualité de la reproductibilité dans le temps. Récemment, Miller et al. ont bénéficié de ce type de laser pour effectuer des mesures de température en 2D par cette méthode très haute cadence [110].



# Chapitre 2

## Théorie de la DRASC en régime femtoseconde

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Interaction laser/matière . . . . .</b>	<b>43</b>
2.1.1	Propagation non-linéaire . . . . .	44
2.1.2	Susceptibilité non-linéaire . . . . .	47
<b>2.2</b>	<b>Modélisation temporelle des signaux DRASC résonant et non-résonant . . . . .</b>	<b>57</b>
2.2.1	Organisation du programme DRASC . . . . .	59
2.2.2	Exploitation des spectres théoriques . . . . .	60
2.2.3	Effet de la polarisation . . . . .	64
<b>2.3</b>	<b>Méthode de détermination de la température . . . . .</b>	<b>65</b>
2.3.1	Algorithme "Differential Evolution" . . . . .	65
2.3.2	Choix de la fonction objectif . . . . .	66

---

L'analyse théorique du diagnostic DRASC en régime femtoseconde nécessite d'introduire plusieurs concepts fondamentaux. Ce chapitre traite de l'établissement des équations qui régissent le comportement du signal DRASC en régime fs et qui serviront à présenter l'architecture du programme de simulation de spectres DRASC développé dans le cadre de cette étude. Des exemples numériques issus de ce programme permettront d'illustrer le comportement du spectre DRASC fs CPP afin d'en améliorer son interprétation physique. La détermination de la température expérimentale par le diagnostic DRASC implique une comparaison numérique/expérimentale, qui a nécessité dans notre cas le développement d'une méthode basée sur un algorithme génétique, et qui sera détaillée en fin de chapitre.

### 2.1 Interaction laser/matière

Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec une molécule, celle-ci peut changer d'état en effectuant une transition entre deux niveaux énergétiques. Contrairement au cas de l'atome simple pour lequel l'état électronique seul définit les transitions possibles, une molécule possède des degrés de liberté supplémentaires et est capable d'avoir des mouvements de vibration et de rotation. Un changement dans l'un de ces trois modes provoque une transition, ce qui rend la situation plus complexe. Afin de simplifier la méthode d'analyse et la construction du diagramme énergétique, il est possible de découpler les 3 types d'excitation pour les traiter

séparément. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer qui fait l'hypothèse que la variation de la fonction d'onde électronique varie peu en fonction des coordonnées des noyaux. Les molécules diatomiques possèdent des modes de vibration et de rotation qui peuvent être modélisés schématiquement par des masses reliées par une tige rigide dans le cas rotationnel et par un ressort dans le cas vibrationnel. La dynamique de ces comportements est approximée par des lois de la mécanique classique comme l'oscillateur harmonique et le rotateur rigide. L'énergie totale d'une telle molécule est composée comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. L'énergie potentielle est plutôt liée aux configurations électroniques tandis que l'énergie cinétique découle des mouvements de translation, de vibration et de rotation. Dans le cas de la DRASC, ce sont les mouvements de vibration et de rotation qui vont être analysés. Une molécule peut vibrer 1000 fois en une seule rotation, ce qui justifie que ces deux types de mouvement peuvent être considérés indépendants, et considérer l'énergie de la molécule comme la somme de ces deux mouvements (approximation de Born-Oppenheimer).

Nous allons décrire dans la suite, la réponse moléculaire induite par une onde lumineuse en partant de l'équation de propagation de la lumière. En explicitant le cas d'une réponse non-linéaire du milieu, nous détaillerons les termes spectroscopiques propres à la molécule d'intérêt, illustrés par des résultats de simulations numériques.

### 2.1.1 Propagation non-linéaire

On définit le champ électrique d'un faisceau laser comme une onde électromagnétique  $\vec{E}$  d'amplitude  $A(z, t)$ , de fréquence  $\omega$  et se propageant dans une direction  $z$  :

$$\vec{E} = \left[ \frac{1}{2} A(z, t) \exp(-i(\omega t - \vec{k}\vec{z}) + c.c) \right] \vec{e}_z \quad (2.1)$$

La propagation de la lumière dans un milieu diélectrique comme l'air est décrite par une équation d'onde découlant de l'équation de Maxwell-Faraday :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.2)$$

En appliquant l'opérateur rotationnel à l'équation 2.2 on obtient :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla} \times \left( -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E} = \vec{\nabla} \times \left( -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right) \quad (2.4)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (2.5)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.6)$$

Considérant le faisceau laser de divergence quasi-nulle ( $\nabla \cdot \vec{E} \simeq 0$ ) et en séparant le terme de polarisation linéaire  $\vec{P}^{(L)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}$ , des termes non-linéaires  $\vec{P}^{(NL)} = \epsilon_0 (\chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E})$ , avec  $\epsilon_0$  la permittivité et  $\chi$  le tenseur susceptibilité, on obtient d'après l'équation 2.6 :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(L)}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

Analysons terme par terme le développement de l'équation (2.7). Le premier terme s'exprime :

$$\Delta \vec{E} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{\partial A(z, t)}{\partial z} e^{-i(\omega t - kz)} + ikA(z, t)e^{-i(\omega t - kz)} \right] \vec{e}_z \quad (2.8)$$

$$= \left[ \frac{\partial^2 A(z, t)}{\partial z^2} e^{-i(\omega t - kz)} + 2ike^{-i(\omega t - kz)} \frac{\partial A(z, t)}{\partial z} - A(z, t)k^2 e^{-i(\omega t - kz)} \right] \vec{e}_z \quad (2.9)$$

L'approximation de l'enveloppe lentement variable considère que l'enveloppe de l'onde varie lentement selon  $z$  par rapport au terme  $\exp(ikz)$  dépendant de la longueur d'onde. On peut alors négliger sa dérivée seconde de telle sorte que  $\frac{\partial^2 A(z, t)}{\partial z^2} \ll k \frac{\partial A(z, t)}{\partial z}$ . On obtient alors :

$$\Delta \vec{E} = \left[ 2ike^{-i(\omega t - kz)} \frac{\partial A(z, t)}{\partial z} - A(z, t)k^2 e^{-i(\omega t - kz)} \right] \vec{e}_z \quad (2.10)$$

Le second terme de l'équation (2.7) nous donne :

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \left[ -\frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left[ -i\omega A(z, t)e^{-i(\omega t - kz)} \right] \right] \vec{e}_z \quad (2.11)$$

$$= \left[ \frac{\omega^2}{c^2} A(z, t)e^{-i(\omega t - kz)} \right] \vec{e}_z \quad (2.12)$$

Le troisième terme de l'équation (2.7) nous donne :

$$-\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(L)}}{\partial t^2} = \left[ \chi^{(1)} \frac{\omega^2}{c^2} A(z, t)e^{-i(\omega t - kz)} \right] \vec{e}_z \quad (2.13)$$

En sommant les termes (2.10) (2.12) et (2.13) et sachant que  $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}(1 + \chi^{(1)})$ , l'équation (2.7) se réduit donc à :

$$\boxed{\left[ -2ik \frac{\partial A(z, t)}{\partial z} e^{ikz} \right] \vec{e}_z = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{P}^{(NL)}} \quad (2.14)$$

L'équation (2.14) contient le terme  $\vec{P}^{(NL)}$  de polarisation non-linéaire que nous allons développer. Partons du cas linéaire pour lequel l'interaction du champ électrique avec la matière composée de charges positives et négatives va induire une oscillation du dipôle  $\vec{p}$ . La matière étant constituée d'une densité  $N$  de dipôles, on peut définir la polarisation induite globale  $\vec{P} = N \cdot \vec{p}$ . Le mouvement électronique des charges induit se comporte comme un oscillateur harmonique lorsque le champ électrique appliqué n'est pas trop intense. On obtient alors une réponse linéaire :

$$\vec{P}_L = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (2.15)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité et  $\chi$  le tenseur susceptibilité. Si le champ électrique devient intense, le potentiel d'interaction s'aplatit et l'oscillation électronique diffère alors d'une sinusoïde (polarisation + harmoniques). La perturbation peut se décomposer alors en série de Taylor :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} \right) \quad (2.16)$$

On obtient donc une relation non-linéaire entre la polarisation induite et le champ électrique. Ce régime a été observé pour la première fois par Fanken et al. en 1961 lors de la génération de seconde harmonique d'un laser à rubis à travers une lame de quartz [111]. Cette non-linéarité



dépend de la structure microscopique de la matière. Par exemple, les cristaux non-linéaires produisant des effets NL de type  $\chi^2$  présentent tous une asymétrie par inversion de la maille cristalline (non centro-symétrique).

Dans notre cas d'étude, la polarisation responsable de l'effet Raman est la polarisation non-linéaire d'ordre 3 :

$$\vec{P}^{(3)} = \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} \vec{E}_j \vec{E}_k \vec{E}_l \quad (2.17)$$

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_3, \vec{r}) = \frac{\epsilon_0}{4} \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_3, \omega_0, -\omega_2, \omega_1) \vec{E}_j(\omega_0, \vec{r}) \vec{E}_k^*(\omega_2, \vec{r}) \vec{E}_l(\omega_1, \vec{r}) \quad (2.18)$$

avec  $\omega_3$  la fréquence anti-Stokes telle que  $\omega_3 = \omega_0 + \omega_1 - \omega_2$  et  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  le tenseur de rang 4 avec un maximum de 81 termes. Dans le cas des gaz et des liquides qui sont des milieux isotropiques, des propriétés de permutations et de symétrie réduisent le nombre d'éléments indépendants, à savoir que parmi les 21 termes non-nuls, les trois termes  $\chi_{1212}^{(3)}$ ,  $\chi_{1122}^{(3)}$  et  $\chi_{1221}^{(3)}$  (correspondants à  $\chi_{xyxy}^{(3)}$ ,  $\chi_{xxyy}^{(3)}$  et  $\chi_{xyyx}^{(3)}$  dans un repère  $(xyz)$  donné) sont indépendants et vérifient la relation :

$$\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)} \quad (2.19)$$

ce qui réduit l'expression de la polarisation d'ordre 3, en exprimant les champs incidents comme  $\vec{E}(\omega_j, \vec{r}) = \vec{e}_j A_j(\omega_j) e^{i(\vec{k}_j \cdot \vec{r})}$  avec  $\|\vec{e}_j\| = 1$ , à :

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_3, \vec{r}) = \frac{6\epsilon_0}{4} \left[ \chi_{1122}^{(3)} \vec{e}_0(\vec{e}_2 \cdot \vec{e}_1) + \chi_{1212}^{(3)} \vec{e}_1(\vec{e}_0 \cdot \vec{e}_2) + \chi_{1221}^{(3)} \vec{e}_2(\vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1) \right] A_0(\omega_0) A_2^*(\omega_2) A_1(\omega_1) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}_2 + \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} \quad (2.20)$$

Dans le cas de la DRASC, seulement deux fréquences sont nécessaires, la première  $\omega_0 = \omega_1$  sert de faisceaux de pompe, et la deuxième  $\omega_2$  sert de faisceau Stokes, donnant :

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_3, \vec{r}) = \frac{3\epsilon_0}{4} \left[ \chi_{1122}^{(3)} \vec{e}_p(\vec{e}_s \cdot \vec{e}_p) + \chi_{1212}^{(3)} \vec{e}_p(\vec{e}_p \cdot \vec{e}_s) + \chi_{1221}^{(3)} \vec{e}_s \right] A_1^2(\omega_1) A_2^*(\omega_2) e^{i(2\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} \quad (2.21)$$

En introduisant la relation d'accord de phase entre les vecteurs d'ondes  $\Delta \vec{k} = \vec{k}_3 - 2\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ , et en posant  $z$  la direction du faisceau anti-Stokes ( $\Delta \vec{k} \cdot \vec{r} = \Delta k z$ ) on obtient d'après l'équation 2.14 :

$$\frac{\partial}{\partial z} A_3(\omega_3) = \frac{2i\pi\omega_3^2}{k_3 c^2} \vec{e}_3 \chi^{(3)} A_1(\omega_1) A_2^*(\omega_2) A_1(\omega_1) e^{-i(\Delta k z)} \quad (2.22)$$

On obtient alors l'amplitude  $A_3$  du signal DRASC en intégrant l'expression précédente sur la longueur  $L$  délimitant la zone d'interaction des faisceaux lasers avec le matériau :

$$A_3(\omega_3) = \frac{2i\pi\omega_3^2}{k_3 c^2} \chi^{(3)} A_1^2(\omega_1) A_2^*(\omega_2) \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{\Delta k} \quad (2.23)$$

Sachant que l'intensité du signal DRASC est reliée au champ électrique par la relation  $I = cn/8\pi \|A\|^2$  [112], on obtient :

$$I = \frac{256\pi^4 \omega_3^2}{n_1^2 n_2 n_3 c^4} |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2 L^2 \left( \frac{\sin(\Delta k L/2)}{\Delta k L/2} \right)^2 \quad (2.24)$$

Cette équation permet de déduire plusieurs propriétés sur le signal DRASC :

- L'intensité du signal DRASC est maximale lorsque le terme de phase  $\Delta \vec{k} = \vec{k}_3 - 2\vec{k}_1 +$

$\vec{k}_2$  est nul, ce qui impose une émission de fréquence  $\omega_3$  dans une direction précise et unique. Lorsque cette condition de phase n'est plus respectée, quasiment aucune création de photons à la fréquence anti-Stokes n'est possible. Quelques configurations possibles ont été décrites en fin de chapitre précédent (section 1.3.4).

- L'intensité du signal DRASC dépend quadratiquement de l'intensité du laser pompe  $I_1$  et linéairement de l'intensité du laser Stokes  $I_2$ .
- L'intensité du signal DRASC est fonction du carré du module de la susceptibilité non-linéaire du matériau. Une connaissance théorique de son évolution avec la température et la concentration de la molécule sonde permettra d'accéder à leurs mesures.

### 2.1.2 Susceptibilité non-linéaire

La susceptibilité non-linéaire du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  s'exprime comme la somme d'un terme résonant  $\chi_r^{(3)}$  fonction de la réponse du matériau à son excitation et d'un terme non-résonant  $\chi_{nr}^{(3)}$  caractéristique entre autres de la réponse de l'environnement où se trouve plongé le matériau :

$$\chi^{(3)} = \chi_r^{(3)} + \chi_{nr}^{(3)} \quad (2.25)$$

La susceptibilité non-résonante  $\chi_{nr}^{(3)}$  contient les contributions des résonances Raman éloignées de la fréquence de vibration du matériau ainsi que celles générées par la déformation des nuages électroniques par les champs électriques incidents.  $\chi_{nr}^{(3)}$  est une grandeur réelle évoluant lentement avec  $(\omega_1 - \omega_2)$  et est définie, avec  $C_i$  la fraction molaire et  $\chi_{nr,i}^{(3)}$  la susceptibilité non-résonante de la molécule  $i$  composant le mélange gazeux, pour un mélange gazeux comme :

$$\chi_{nr}^{(3)} = \sum_i C_i \chi_{nr,i}^{(3)} \quad (2.26)$$

La susceptibilité résonante qui décrit la réponse Raman du matériau lorsque  $(\omega_1 - \omega_2)$  est accordée avec la fréquence de vibration de la molécule active. Ce terme est complexe avec existence de parties réelles et imaginaires. La partie réelle est liée aux propriétés dispersives du matériau alors que la partie imaginaire est significative des propriétés de résonance. La susceptibilité résonante s'exprime, avec  $N$  la concentration,  $\alpha$  la polarisabilité isotropique,  $\Delta\rho^{(0)}$  la différence de population entre les niveaux [113] :

$$\chi_R^{(3)} = \frac{iN}{\hbar} \sum_j \alpha_j \sum_k \alpha_k \Delta\rho_k^{(0)} G_{jk}^{-1} \quad (2.27)$$

La matrice  $G$  représente les effets de mécanismes collisionnels entre molécules, mais également la réponse de la molécule active. En effet celle-ci contient les fréquences de résonance, le déplacement et l'élargissement des raies sous l'effet des collisions. Partant de cette équation 2.27, nous allons développer dans les parties suivantes, le terme de polarisabilité  $\alpha$ , le calcul de la population des niveaux énergétiques, et la matrice  $G$ .

### Moment dipolaire et tenseur polarisabilité

La diffusion Raman provient de l'oscillation du moment dipolaire  $\vec{p}$  induite par le produit de la polarisabilité  $\alpha$  du milieu par le champ électrique incident  $\vec{E}$ . Ce moment dipolaire est dépendant de la fréquence d'excitation de la molécule et s'écrit :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.28)$$

La polarisabilité représente la propriété d'un matériau à diffuser de la lumière incidente. C'est une mesure du degré de déplacement des électrons par rapport au noyau de la molécule. La polarisabilité caractérise donc la réponse d'un milieu à un champ électrique. En général, la polarisabilité d'une molécule possède des propriétés anisotropes, c'est-à-dire que pour des distances égales au centre de la molécule, la polarisabilité peut prendre des valeurs différentes en fonction de la direction. La conséquence est que la polarisabilité est un tenseur. L'effet Raman vibrationnel vient de la dépendance de ce tenseur vis-à-vis de la vibration. Celui-ci comporte un terme statique  $\alpha_0$  évalué à la position d'équilibre et un terme dépendant de la coordonnée de vibration  $Q$  lié au mode de vibration de la molécule [3] :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \quad (2.29)$$

La polarisabilité statique  $\alpha_0$  est à la source de la diffusion Rayleigh. Le terme contenant le tenseur de polarisabilité dérivé, généralement noté  $\alpha'$  est lui responsable de la diffusion Raman vibrationnelle. La coordonnée  $Q$  oscille à la fréquence naturelle de la molécule  $\omega_v$ ,

$$Q = Q_0 \cos(\omega_v t) \quad (2.30)$$

Le moment dipolaire induit par un champ électrique de fréquence  $\omega_0$  s'exprime donc :

$$\vec{p} = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos(\omega_v t) \right] \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.31)$$

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{\vec{E}_0 Q_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \{ \cos[(\omega_0 + \omega_v)t] + \cos[(\omega_0 - \omega_v)t] \} \quad (2.32)$$

Le premier terme de fréquence  $\omega_0$  correspond à la diffusion Rayleigh du signal incident de même fréquence. Le second terme correspond lui à la diffusion Raman, d'un signal décalé de l'onde incidente par une fréquence  $\omega_v$  caractéristique du milieu sondé. Les termes en  $\omega_0 + \omega_v$  et  $\omega_0 - \omega_v$  obtenus correspondent respectivement aux signaux anti-Stokes et Stokes de l'interaction.

Dans le cas d'une molécule isotrope, la polarisabilité  $\alpha$  est un scalaire. En revanche si l'on considère une molécule anisotrope orientée de manière arbitraire dans un repère cartésien, le moment dipolaire induit s'exprime en fonction du tenseur de polarisabilité :

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

Ce tenseur est dans la plupart des cas symétrique ( $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ ), ce qui donne six composantes du tenseur indépendantes. En prenant maintenant le cas d'un milieu isotrope comme un gaz contenant plusieurs molécules anisotropes comme décrit précédemment, le tenseur de polarisabilité résultant moyenne les polarisabilités individuelles issues de l'orientation arbitraire de chaque molécules. Les composantes du tenseur résultant sont alors [3] :

$$\overline{(\alpha_{xx})^2} = \overline{(\alpha_{yy})^2} = \overline{(\alpha_{zz})^2} = \frac{1}{45} (45a^2 + 4\gamma^2) \quad (2.34)$$

$$\overline{(\alpha_{xy})^2} = \overline{(\alpha_{yz})^2} = \overline{(\alpha_{zx})^2} = \frac{1}{15} \gamma^2 \quad (2.35)$$

Les termes  $a$  de valeur moyenne et  $\gamma$  d'anisotropie sont les invariants par rapport à l'orien-

tation de la molécule et sont donnés par :

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.36)$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)] \quad (2.37)$$

Le tenseur peut s'écrire en la somme de deux tenseur d'après (2.29) :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{0xx} & \alpha_{0xy} & \alpha_{0xz} \\ \alpha_{0yx} & \alpha_{0yy} & \alpha_{0yz} \\ \alpha_{0zx} & \alpha_{0zy} & \alpha_{0zz} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha'_{xx} & \alpha'_{xy} & \alpha'_{xz} \\ \alpha'_{yx} & \alpha'_{yy} & \alpha'_{yz} \\ \alpha'_{zx} & \alpha'_{zy} & \alpha'_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

Le premier tenseur indépendant du temps pour la diffusion Rayleigh, et le second tenseur de la polarisabilité dérivée pour la vibration Raman, chacun possédant ses invariants  $a_0, \gamma_0$  et  $a', \gamma'$ .

La réponse du moment dipolaire au champ électrique dépend de l'orientation dans laquelle celui-ci est analysé. Dans le cas de transitions vibrationnelles de la branche Q anti-Stokes, l'élément du tenseur dans la direction z s'exprime [3] :

$$\overline{(\alpha_{zz})^2} = \frac{v\hbar}{2m_{mol}\omega} [(a')^2 + \frac{4}{45}b_{J,J}(\gamma')^2] \quad (2.39)$$

Avec  $v$  le nombre quantique vibrationnel du niveau supérieur de la transition,  $m_{mol}$  la masse de la molécule considérée, et  $b_{J,J}$  le coefficient de Placzek-Teller donné pour la branche Q avec J le nombre quantique rotationnel :

$$b_{J,J} = \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \quad (2.40)$$

## Population des niveaux

La répartition de population sur les  $i$  niveaux énergétiques  $n$  d'une molécule est définie par la loi de répartition de Boltzmann, avec  $g$  la dégénérescence,  $E$  l'énergie,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température :

$$F_i = \frac{n_i}{n} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (2.41)$$

Dans cette expression, le seul terme inconnu est l'énergie  $E$  pour chaque niveau  $i$ . Le calcul de cette énergie représentée sous forme de matrice est issu des constantes rotationnelles de la base de données GILSON. Nous avons tracé avec notre programme, la répartition de population sur les niveaux ro-vibrationnels de la molécule d'azote. Celle-ci a été calculée à température ambiante et à 2100 K en figure 2.2. Ces graphes montrent que le peuplement est moins important sur les niveaux vibrationnels supérieurs à température ambiante (figure 2.1a) qu'à haute température (figure 2.1b).

En fonction de la gamme de température, le calcul de tous les niveaux ro-vibrationnels n'est pas toujours utile pour générer un spectre DRASC. Nous avons tracé avec notre programme numérique des spectres DRASC fs CPP avec différents nombres de niveaux ro-vibrationnels pris en compte (figure 2.2). En figure 2.2c sont présentés les spectres à 300 K pour des niveaux ro-vibrationnels pris en compte entre 5 et 99. On observe en accord avec la figure 2.1a qu'il est alors nécessaire de calculer au minimum 30 niveaux rotationnels pour ne pas modifier la forme

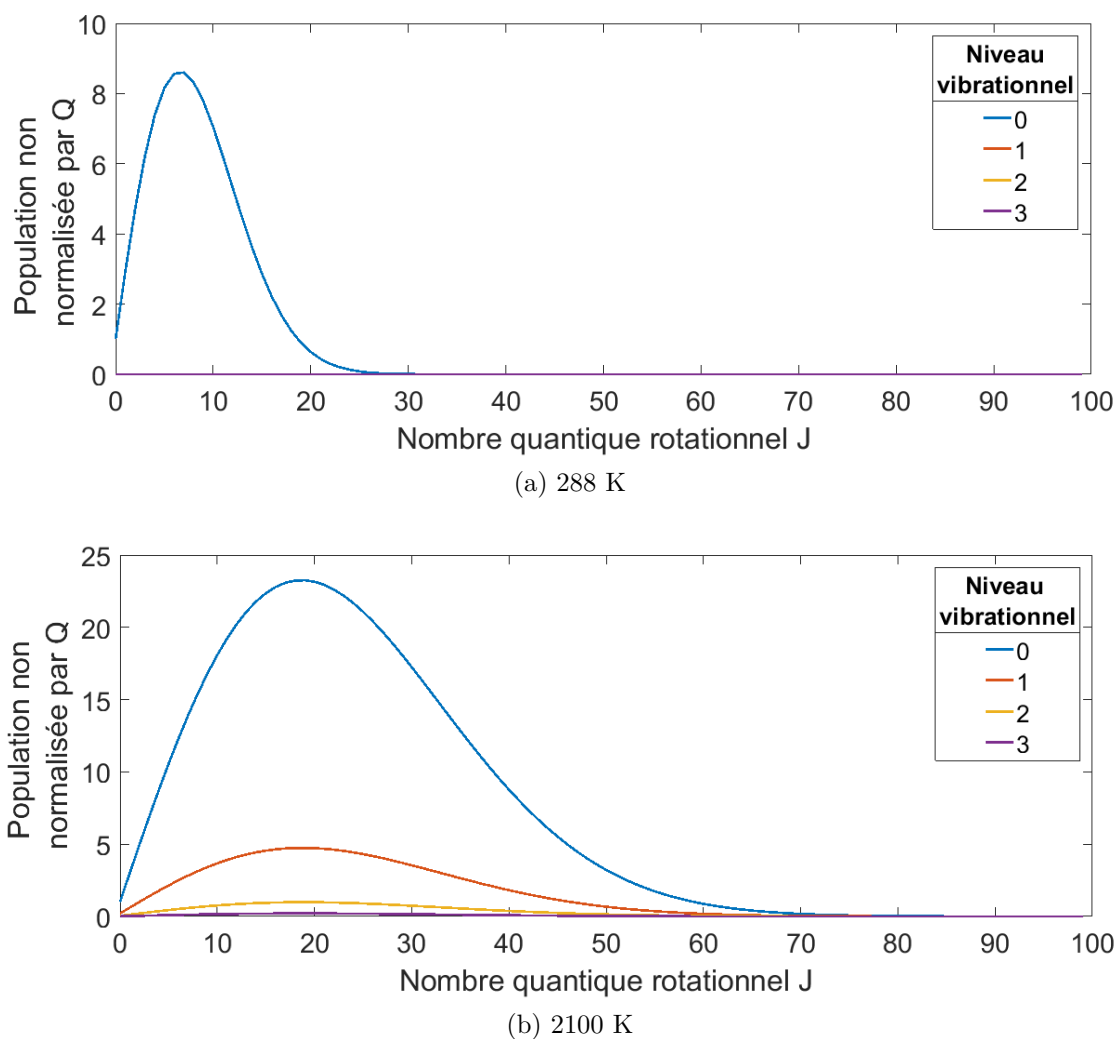
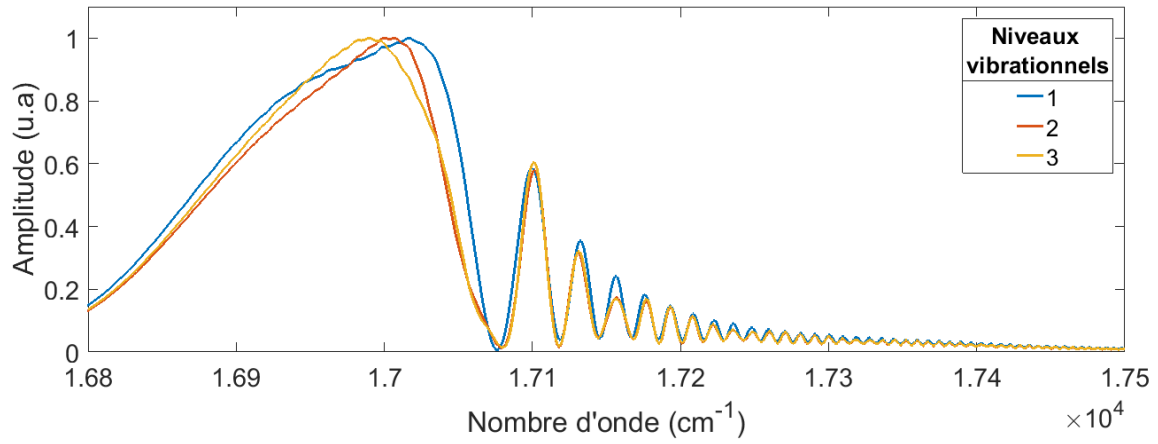
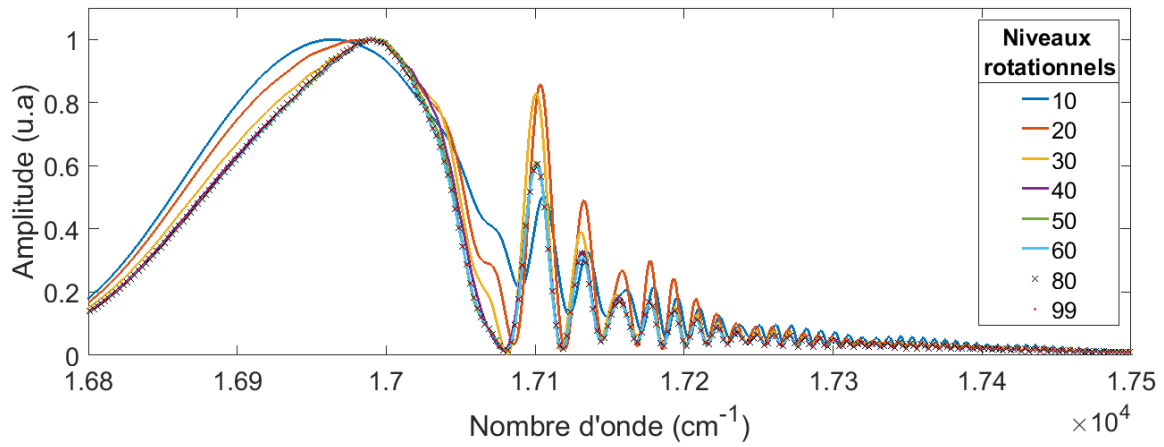


FIGURE 2.1 – Répartition de la population sur les niveaux ro-vibrationnels du  $N_2$  pour deux températures.

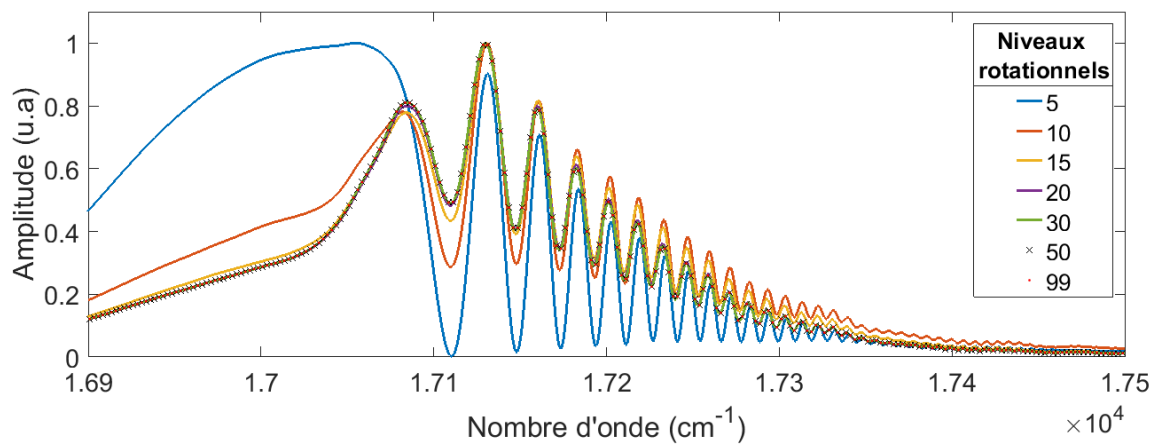
du spectre. En revanche, la prise en compte des niveaux de vibration supérieurs au premier niveau peut être ignorée. Les figures 2.2a et 2.2b illustrent l'effet de la prise en compte des niveaux ro-vibrationnels à plus haute température (2100 K). On observe, en accord avec la figure 2.1b qu'il est nécessaire de prendre en compte au moins 3 niveaux vibrationnels et 80 niveaux rotationnels pour ne pas modifier la forme du spectre final. Ces observations, valables sur la molécule d'azote nous permettent ainsi d'optimiser le temps de calcul du spectre DRASC en adaptant le nombre de niveaux pris en compte selon la gamme de température considérée.



(a) Nombre de niveaux vibrationnel à 2100 K



(b) Nombre de niveaux rotationnel à 2100 K



(c) Nombre de niveaux rotationnel à 300 K

FIGURE 2.2 – Spectres DRASC fs CPP calculés suivant le nombre de niveaux ro-vibrationnels pris en compte.

## Matrice $G$ : effets collisionnels

La matrice  $G$  qui intervient dans l'expression (2.27) et qui représente les effets de collisions entre molécules, ainsi que la position, l'intensité, la largeur, et le déplacement des raies Raman s'exprime :

$$G_{i,k} = i(\omega_P - \omega_S - \omega)\delta_{jk} + \left(\frac{\Gamma_j}{2} - i\Delta_j\right)\delta_{jk} + W_{jk}(1 - \delta_{jk}) \quad (2.42)$$

Les termes  $W_{jk}$  avec  $j \neq k$  sont les éléments hors diagonaux de la matrice de relaxation  $W$  décrivant les transferts d'énergie entre les différents états d'énergie de rotation de la molécule (Rotational Energy Transfert : RET). Lorsque ces transferts d'énergie entre niveaux rotationnels ne se produisent pas, on se trouve alors dans une configuration dite de raies isolées. Ces termes respectent la règle de la balance détaillée assurant l'existence d'un équilibre thermodynamique du système moléculaire avant et après collision :

$$\rho_{kk}W_{jk} = \rho_{jj}W_{kj} \quad (2.43)$$

Les termes de la matrice de relaxation peuvent être déterminés par un modèle de transfert d'énergie des niveaux rotationnels. Plusieurs de ces modèles ont été développés pour la molécule  $N_2$ , soit en se basant sur des lois statistiques (MEG : Modified Energy Gap) qui supposent que les taux de transfert d'énergie ne dépendent que de l'écart  $\Delta E_{j'j} = |E_{j'} - E_j|$  à travers une loi de puissance [114], [115], ou exponentielle [116], [117], [113], soit en se basant sur des lois dynamiques (ECS : Energy Corrected Sudden) [118]. Nous avons fait le choix dans notre code de simulation de spectres DRASC d'utiliser la Modified Energy Gap law (MEG law) de Bonamy et al. [119], caractérisée par 4 paramètres ajustables  $A(295 \text{ K})$ ,  $N$ ,  $\Delta$ ,  $\beta$ , avec  $T$  la température :

$$ReW_{j'j} = A \left(\frac{295}{T}\right)^N \left(\frac{1 + 1.5E_j/kT\Delta}{1 + 1.5E_{j'}/kT}\right)^2 \exp\left(-\beta\frac{|E_{j'} - E_j|}{kT}\right) \quad (2.44)$$

Le choix de cette loi MEG est également justifiée par l'obtention de meilleures correspondances avec les spectres expérimentaux qu'avec une loi ECS [119]. Nous avons représenté sur la figure 2.3, les éléments hors diagonaux de la matrice de relaxation  $W$  à la température de 273 K (a) et 2000 K (b) qui sont issus de notre calcul numérique.

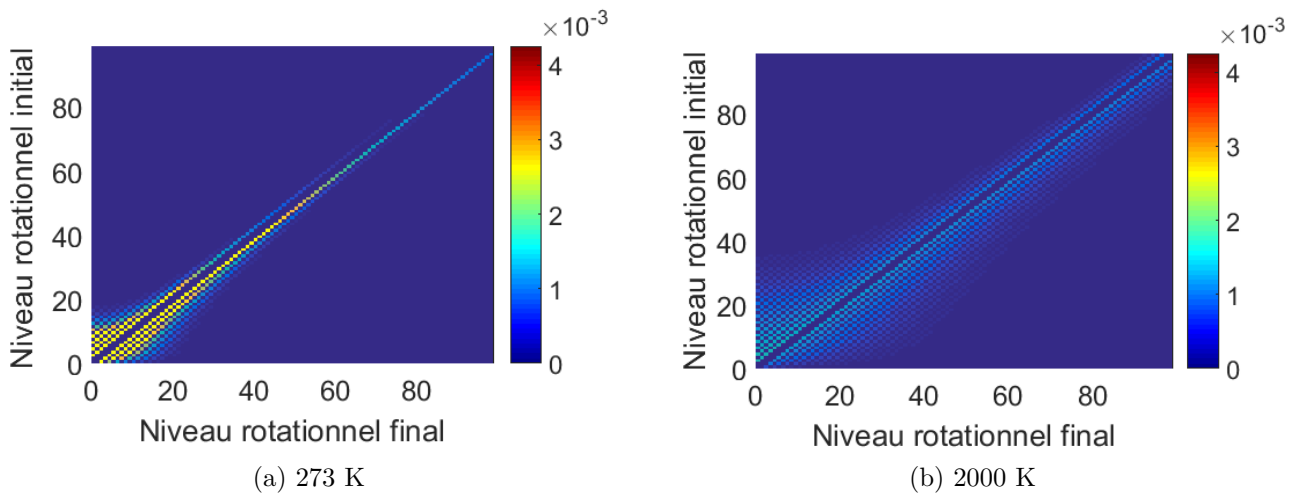


FIGURE 2.3 – Simulation numérique des éléments hors diagonaux de la matrice  $W$  pour différentes températures, à pression atmosphérique en utilisant le modèle de Bonamy et al. [119]

Sur cette figure, on observe des interactions fortes entre les niveaux rotationnels proches, signifiant que la répartition se fait près de la diagonale. De plus, dans le cas à plus forte température, on observe un élargissement de ces interactions niveau à niveau et un élargissement de la largeur autour de la diagonale.

L'expression de la matrice  $G$  (équ. 2.42) comporte un coefficient d'élargissement de raies  $\Gamma_j$  que nous allons détailler ci-dessous.

### Coefficient d'élargissement de raies

Le coefficient d'élargissement de raie pour chaque transition moléculaire s'écrit avec  $\gamma_v$  l'élargissement (négligeable pour  $N_2$ ) provoqué par l'effet des collisions sur la vibration :

$$\Gamma_j = -p \sum_{j \neq k} ReW_{jk} + \gamma_v \quad (2.45)$$

Une transition d'un état énergétique à un autre en théorie se fait à une fréquence déterminée. En réalité, des effets physiques vont entrer en jeu pour élargir cette raie de transition : (1) L'élargissement naturel des raies ; (2) L'effet Doppler qui résulte des mouvements de translation des molécules est considéré comme prépondérant dans le cas où la pression est considérée comme faible ( $< 10^3$  Pa). On ne considère alors pas les effets de collisions dans cette approximation dite de raies isolées ; (3) L'effet de pression : lorsque la pression augmente dans un milieu gazeux, les molécules vont subir des collisions impliquant des échanges d'énergies et donc un élargissement des niveaux énergétiques. Pour un domaine de pression compris entre  $10^3$  et  $5 \cdot 10^4$  Pa, l'élargissement des transitions peut se modéliser par un profil de Voigt résultant d'une convolution de la forme gaussienne liée à l'effet Doppler et du profil de Lorentz conséquence des interactions intermoléculaires (figure 2.4).

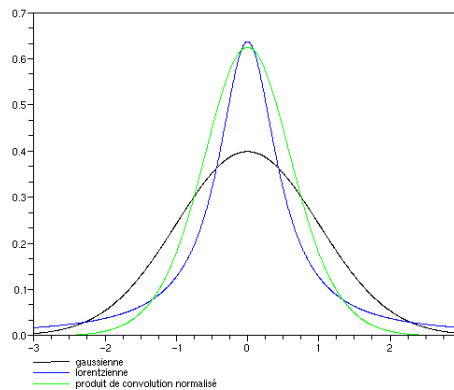


FIGURE 2.4 – Représentation graphique des profils Gaussien, Lorentzien et de Voigt.

Pour des domaines de haute pression ( $> 5 \cdot 10^4$  Pa), les transferts d'énergie significatifs entre les différents niveaux de rotation produisent des interférences entre raies qui sont prises en compte dans les modèles de type MEG ou ECS évoqués précédemment.

Des exemples de la prise en compte de cet effet d'interférences entre raies dans notre code de simulation de spectres DRASC fs CPP sont présentés pour trois pressions 0,1, 1 et 2 MPa en figure 2.5 à 288 K et en figure 2.6 à 2000 K. Ces graphes montrent que l'effet de pression n'a aucune influence à 0,1 MPa pour chacune des deux températures. En revanche, lorsque la pression atteint 1 et 2 MPa, les spectres à température ambiante sont affectés par la prise en compte de cet effet. La répartition de la population à 2000 K étant plus étendue qu'à température ambiante, les mécanismes d'élargissement de raie représentés jusqu'à 2 MPa sont moins prononcés et ne modifient que très faiblement la forme du spectre.



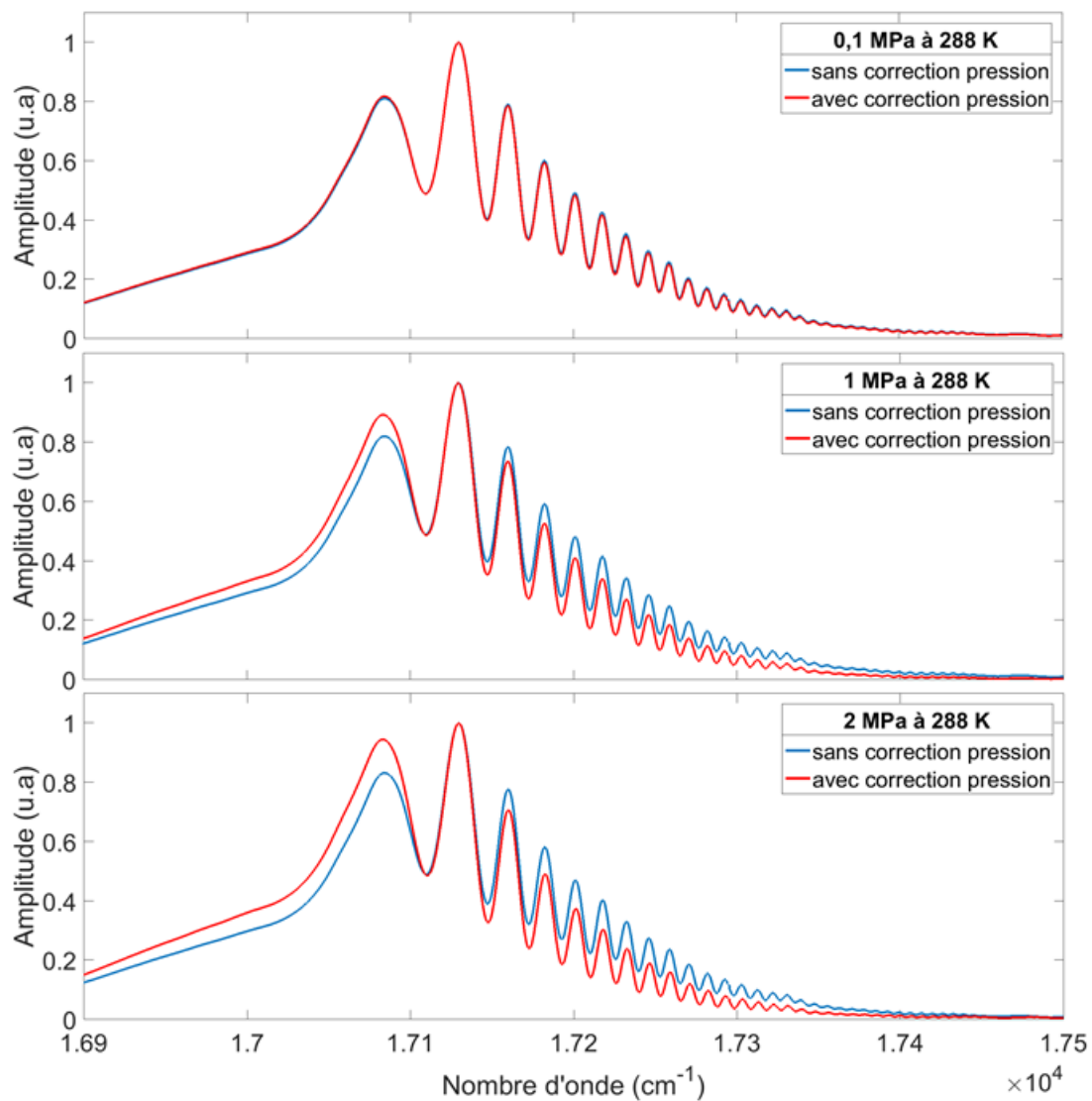


FIGURE 2.5 – Comparaison de spectres numériques DRASC fs CPP à 0,1 MPa, 1 MPa et 2 MPa à 300 K avec et sans prise en compte des effets d'interférences.

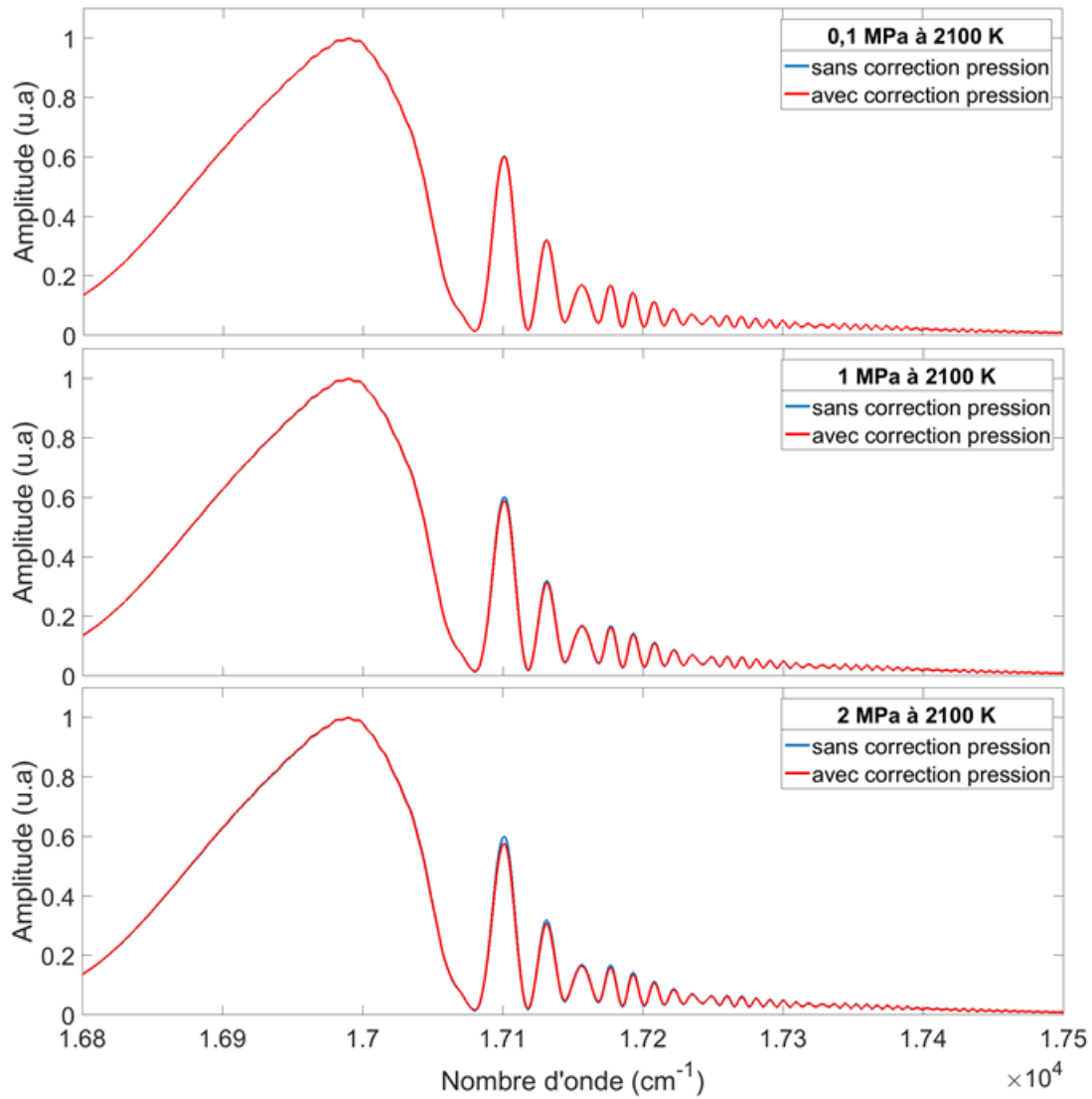


FIGURE 2.6 – Comparaison de spectres numériques DRASC fs CPP à 0,1 MPa, 1 MPa et 2 MPa à 2000 K avec et sans prise en compte des effets d'interférences.

### Résumé des termes constitutifs de l'expression de $\chi_R^{(3)}$

Afin de résumer les différents termes inclus dans l'expression 2.27 de la susceptibilité résonante non-linéaire d'ordre 3 ( $\chi_R^{(3)}$ ), un tableau récapitulatif est présenté en figure 2.7.

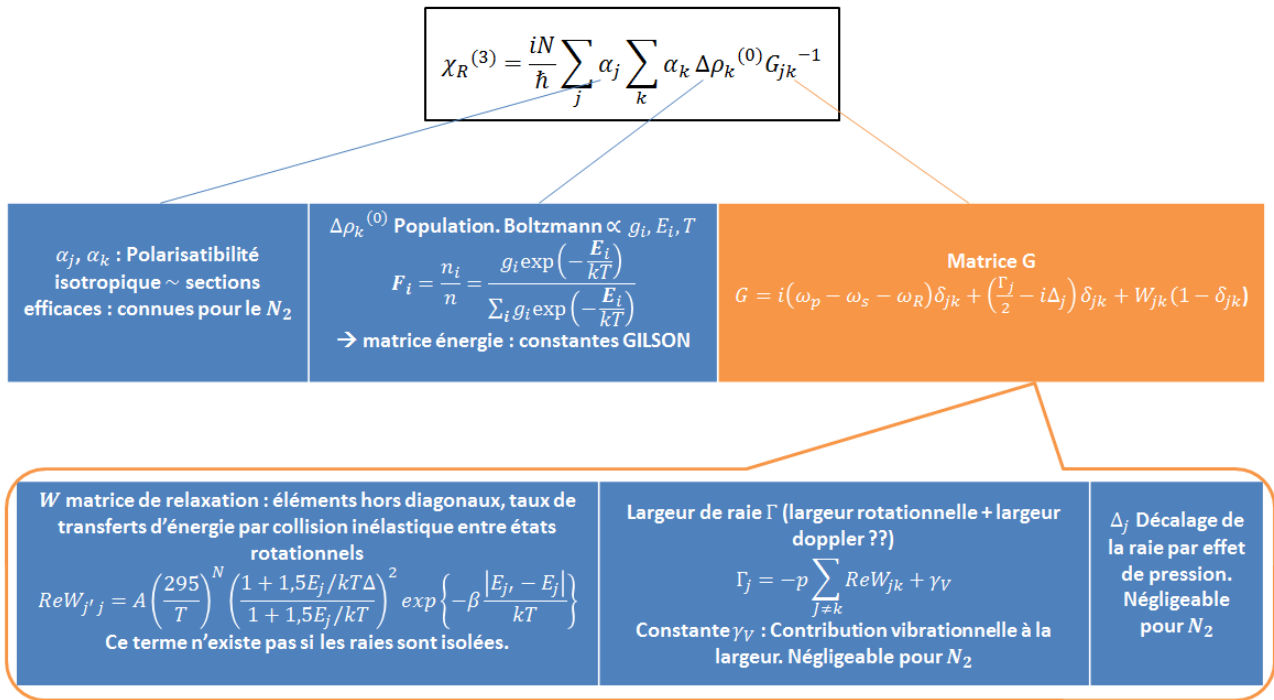


FIGURE 2.7 – Diagramme explicatif des termes contenus dans l'expression de la susceptibilité résonante non-linéaire d'ordre 3

L'implémentation de ces équations dans le code de simulation est commune aux paramètres requis pour générer des spectres dans le régime ns, ps, fs, fs CPP et hybride fs/ps. Bien qu'il soit capable de calculer des spectres DRASC dans chacune de ces configurations, nous détaillerons dans la partie suivante, les équations permettant de réaliser des spectres DRASC fs CPP.

## 2.2 Modélisation temporelle des signaux DRASC résonant et non-résonant

Afin de procéder au calcul d'un spectre DRASC fs CPP, il est aisé de travailler dans le domaine temporel. Une fois que les étapes de calcul auront été réalisées, le retour dans l'espace des fréquences par une transformée de Fourier, nous permettra de reproduire les spectres DRASC fs CPP observés expérimentalement. La réponse temporelle de la molécule aux faisceaux lasers incidents comporte une partie non-résonante résultante de l'interaction des faisceaux entre eux mais également avec les autres molécules constituant le milieu d'étude. La partie résonante est uniquement liée à l'interaction des champs électriques des impulsions pompe  $E_p$  et Stokes  $E_{St}$  avec la molécule d'étude. La partie non-résonante s'exprime avec  $\alpha$  un coefficient arbitraire [120] :

$$P_{nres}(t) = \alpha E_p(t) E_{St}(t) \quad (2.46)$$

La partie résonante pondérée par un facteur  $\beta$  est donnée par [120] :

$$P_{res}(t) = \beta \left[ \int_{-\infty}^t E_p(t') E_{St}(t') dt' \right] \times \sum_i \left\{ \Delta N_i \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i \cos(\omega_i t + \phi) \exp(-\Gamma_i t) \right\} \quad (2.47)$$

Cette dernière expression comporte un terme regroupant la somme sur toutes les transitions d'une équation regroupant les termes spectroscopiques de la molécule comme la différence de distribution de population  $\Delta N_i$ , la section efficace Raman  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i$ , les fréquences de transitions Raman  $\omega_i$ , et la largeur de raie  $\Gamma_i$ , sommés sur toutes les transitions  $i$ . Le déphasage entre les contributions résonante et non-résonante est exprimé par le terme  $\Phi$ . Comme cela a été évoqué dans la partie bibliographique, le paramètre du taux de décroissance de la cohérence  $\Gamma_i$  due aux effets de collisions est à considérer au delà de  $\sim 15ps$  après l'excitation Raman initiale lorsque la pression n'excède pas  $20bar$  [75]. Développons le terme de section efficace Raman  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  qui représente l'intensité de diffusion d'une raie Raman, c'est-à-dire une quantité par unité d'angle solide. La section efficace dépend des invariants du tenseur susceptibilité décrit auparavant :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i = \frac{(\omega_{pr} + \omega_i)^4}{16\pi^2 c^4 \epsilon_0^2} (\alpha_{zz})^2 \quad (2.48)$$

On obtient ainsi l'expression suivante pour chaque transition  $i$  en  $m^2$  [120] :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i = \frac{\hbar v}{32m_{N_2} \pi^2 \epsilon_0^2 c^4 \omega_i} (\omega_{pr} + \omega_i)^4 \times \left[ (a')^2 + \frac{4}{45} b_{J,J} (\gamma')^2 \right] \quad (2.49)$$

Les valeurs des invariants du tenseur susceptibilité données par Richardson et al. [120] valent  $(a')^2 = 1.515 \times 10^{-59} C^4 m^2 / J^2$  et  $(\gamma')^2 = 2.062 \times 10^{-59} C^4 m^2 / J^2$  pour la molécule  $N_2$ . Dans notre code, nous calculons d'abord la section efficace pour la branche Q de la manière suivante, avec les paramètres  $(a')^2 = 1.0$  et  $(\gamma')^2 = 1.76$  [121] qui ont été normalisés :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,j} = \left[ (a')^2 + \frac{4}{45} b_{J,J} (\gamma')^2 \right] (v) \quad (2.50)$$

Nous ajoutons ensuite les termes restants de l'équation 2.49. L'utilisation de ces variables normalisées explique la différence obtenue entre les paramètres  $\beta/\alpha$  que nous obtenons et ceux de la littérature [120].

Le signal DRASC étant généré lors de l'interaction de l'impulsion sonde avec la cohérence Raman, le signal anti-Stokes  $E_{AS}$  s'exprime par le produit du champ électrique de la sonde  $E_s$

avec la somme des contributions résonante (equ. 2.47) et non résonante (equ. 2.46) :

$$E_{AS}(t) = E_s(t) [P_{res}(t) + P_{nres}(t)] \quad (2.51)$$

En appliquant le module au carré de la transformation de Fourier à l'expression temporelle, l'expression suivante permet de modéliser le spectre DRASC qui sera comparé aux acquisitions expérimentales :

$$S_{AS}(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{AS}(t) \times e^{j\omega t} dt \right|^2 \quad (2.52)$$

Afin de reproduire avec précision un spectre DRASC expérimental, il est nécessaire que le code numérique prenne en compte les conditions expérimentales comme la fonction d'appareil du spectrographe. En effet, la raie spectrale sur la caméra CCD d'analyse possède une certaine largeur contrairement à un pic de Dirac infiniment fin. Pour illustrer ce phénomène, nous avons enregistré la raie d'émission la plus intense d'une lampe d'étalonnage au mercure à 546,075 nm (figure 2.8) qui est la raie la plus intense dans la zone spectrale proche du signal DRASC (584 nm). Nous avons intégré la prise en compte de cette fonction d'appareil dans notre programme par convolution avec les spectres DRASC. La figure 2.9 illustre l'effet de la prise en compte de la fonction d'appareil sur un spectre numérique à 300 K. La très faible différence induite par la correction (graphe rouge) est visible en effectuant un zoom sur les oscillations. On observe alors que l'application de cette correction a pour effet de réduire l'amplitude des oscillations.

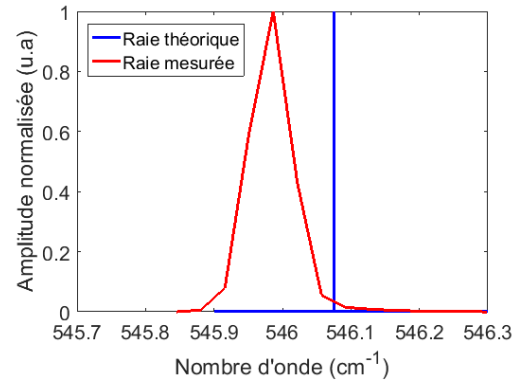


FIGURE 2.8 – Fonction d'appareil (Princeton Isoplan 320).

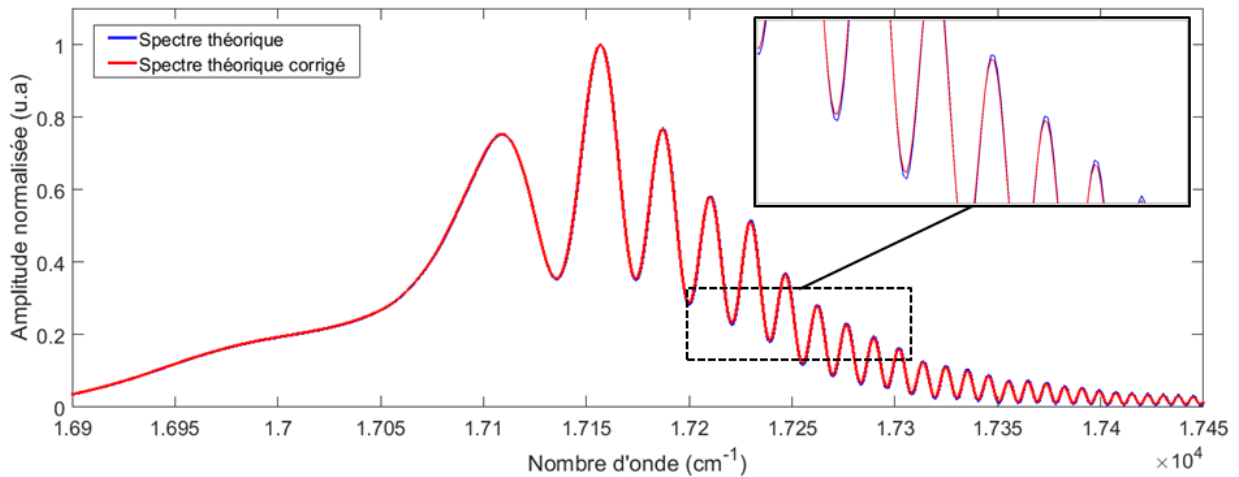


FIGURE 2.9 – Comparaison de spectres DRASC fs CPP avec et sans la prise en compte de la fonction d'appareil.

### 2.2.1 Organisation du programme DRASC

Afin de résumer les étapes de calcul qui ont été successivement décrites dans les parties précédentes, le diagramme de la figure 2.10, présente l'architecture du code numérique permettant la génération d'un spectre DRASC fs CPP. La définition des paramètres d'entrée permet de choisir comme nous l'avons vu en partie 2.1.2, le nombre de niveaux ro-vibrationnels pris en compte, ainsi que les raies O, Q et S pour le calcul de la molécule  $N_2$ . Ce schéma numérique est applicable à d'autres molécules, et peut être affecté de facteurs de pondération correspondants aux fractions molaires de plusieurs espèces chimiques dans le cas d'un mélange. Malgré le fait que toutes nos expériences se déroulent à pression atmosphérique, il est possible de modifier la pression afin de tester le modèle de prise en compte des effets de pression (voir partie 2.1.2). Les caractéristiques des impulsions pompe, Stokes et sonde sont définies par leur spectre et leur phase. Les spectres sont issus de données expérimentales tandis que les phases sont actuellement définies numériquement (voir chapitre 4). Sur ce diagramme, la partie en pointillé orange représente le module de calcul des spectres DRASC fs CPP. Les autres modules permettant de calculer des spectres en régime ns et fs ne sont pas représentés ici mais utilisent les mêmes étapes qui précèdent le choix du régime particulier.

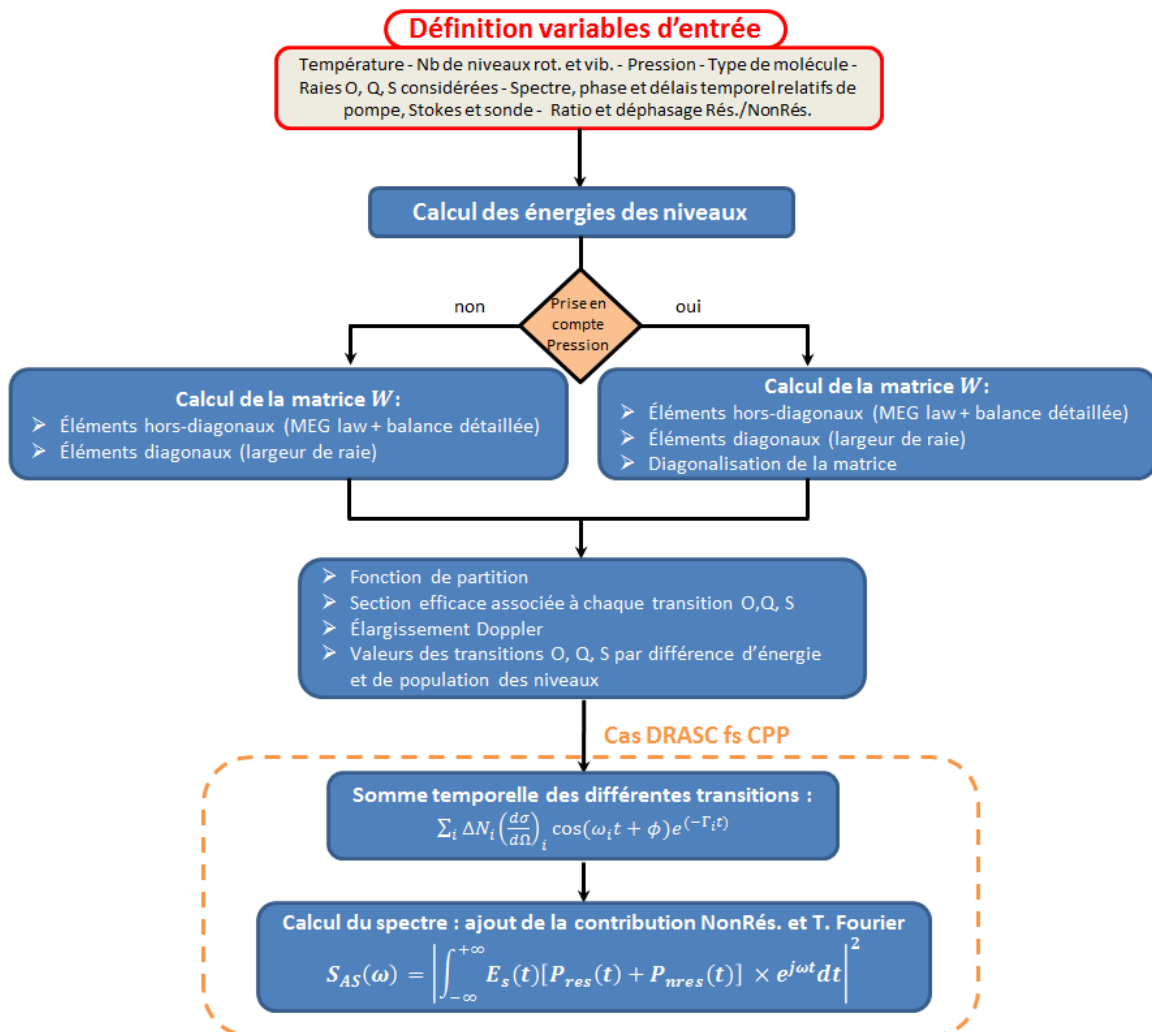


FIGURE 2.10 – Schéma de l'organisation du programme DRASC dans le cas fs CPP.

## 2.2.2 Exploitation des spectres théoriques

Bien que le code de calcul développé soit capable de calculer des spectres DRASC résolus en fréquence (régime ns à fs), nous nous limiterons ici à quelques exemples de spectres DRASC fs en régime CPP qui constituent notre cadre d'étude. Afin d'aborder la forme particulière de la forme des spectres DRASC dans ce régime, il est judicieux d'isoler les contributions résonante et non-résonante. En effet, le signal résulte d'interférences constructive et destructive de ces deux contributions. La figure 2.11 illustre à  $T = 1640$  K les spectres normalisés, dont les poids de ces deux contributions ne sont pas visibles. Les figures 2.11(a) sont issues de la littérature [120], tandis que les figures 2.11(b) proviennent de nos calculs prenant en compte les mêmes paramètres laser. La similitude des résultats obtenus tend à valider notre programme de calcul. On observe dans les deux cas un spectre non-résonant continu. Le spectre résonant présente quand à lui de légères oscillations, qui ne sont pas très significatives en comparaison avec le spectre DRASC final.

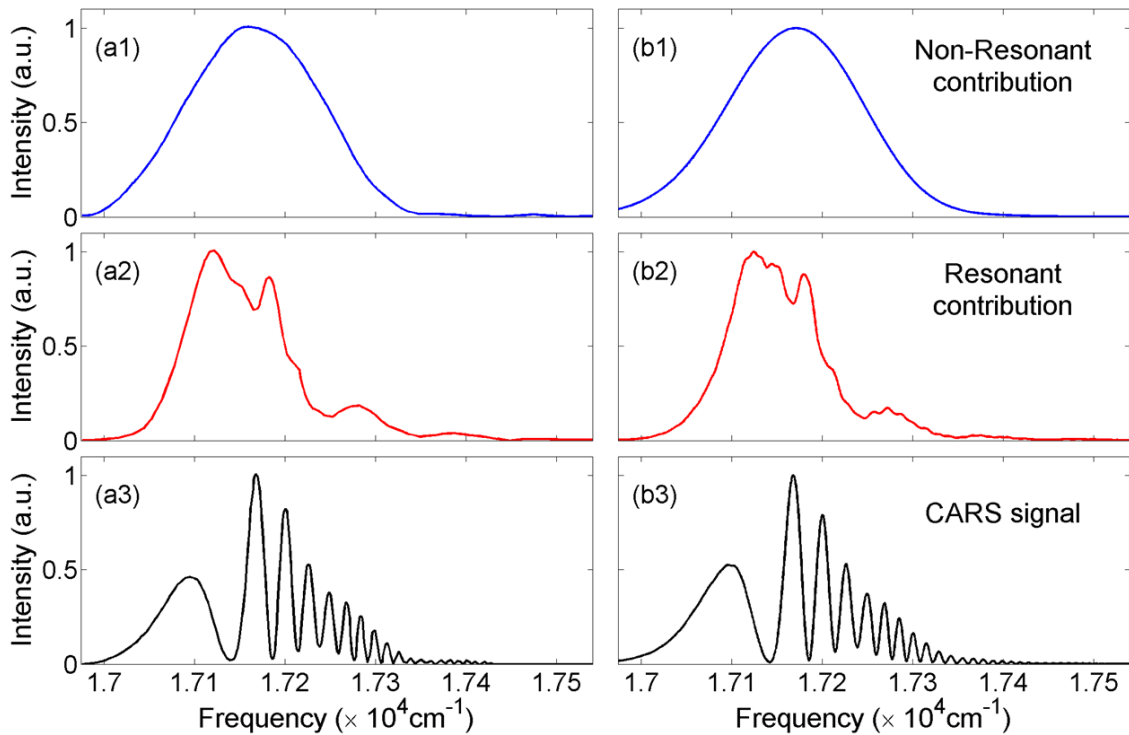


FIGURE 2.11 – Spectres DRASC fs CPP calculés en séparant les contributions résonantes et non-résonantes à  $T = 1640$  K et pour un délai de sonde de +1 ps. Les graphes (a) sont issus de [120], les graphes (b) de notre programme.

L'analyse du comportement du signal DRASC en fonction de paramètres comme le délai relatif pompe/sonde constitue un des intérêts du calcul numérique. Ce délai de sonde a été modifié dans nos calculs de spectres prenant en compte nos paramètres lasers. La figure 2.12.a représente les contributions résonante et non-résonante du signal DRASC fs CPP pour un délai de sonde nul à la température de 288 K. Par comparaison avec la figure 2.11, la contribution résonante présente des oscillations plus marquées qui peuvent être identifiables à celles du spectre DRASC. De plus, on observe un important décalage spectral entre les deux contributions. La modification de la forme de la contribution résonante lorsque le délai de sonde est augmenté à +1 ps est illustrée par la figure 2.12.b. Celle-ci présente des oscillations moins marquées qu'au délai de sonde nul. L'augmentation du délai se traduit également par un déplacement du spectre vers les hautes fréquences. La même analyse en délai de sonde est menée sur les

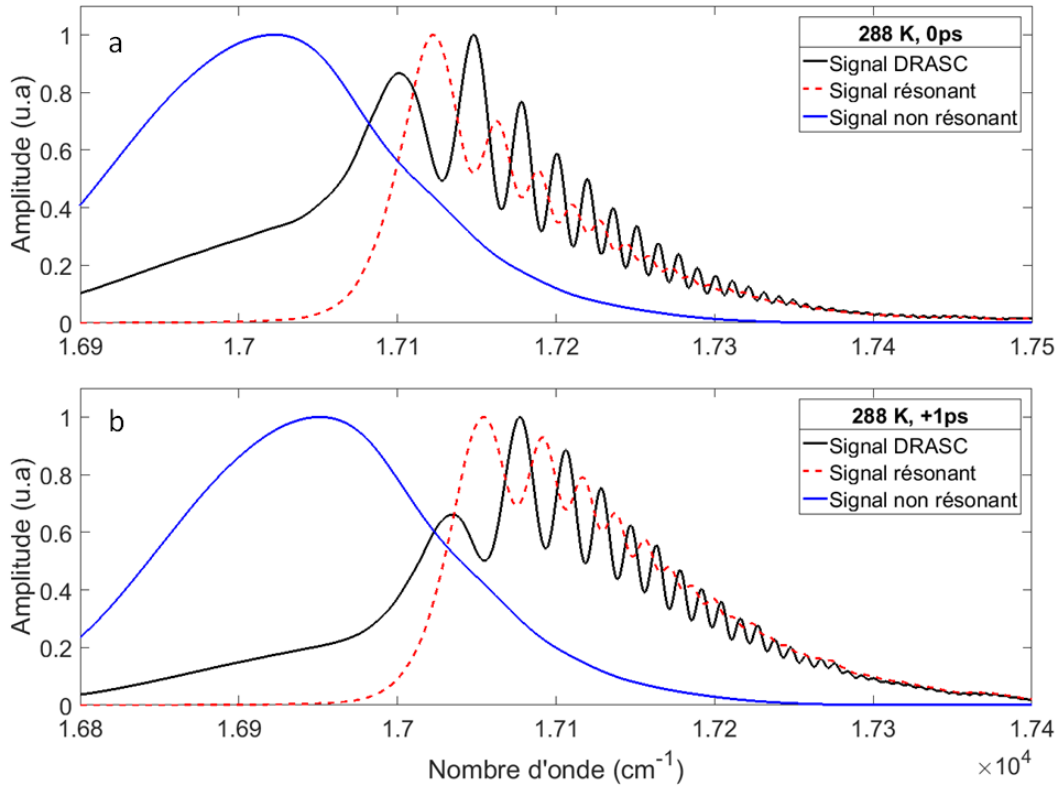


FIGURE 2.12 – Spectres DRASC fs CPP calculés en séparant les contributions résonantes et non-résonantes à  $T = 288$  K pour deux délais de sonde : 0 ps (a) et +1 ps (b).

spectres DRASC à 2100 K représentés sur la figure 2.13. L'augmentation de la température a pour conséquence de diminuer les oscillations de la contribution résonante. Dans ce cas, le signal DRASC total présente une interaction plus marquée avec la contribution non-résonante.

Afin d'approfondir l'analyse de l'interaction entre les contributions résonante et non-résonante, nous avons tracé les spectrogrammes, c'est-à-dire les représentations spectro-temporelles, des signaux DRASC normalisés prenant en compte nos paramètres lasers expérimentaux. En figure 2.14 sont représentés les spectrogrammes du signal DRASC à  $T = 288$  K (a) et à  $T = 2100$  K (b) pour un délai de sonde nul. Dans l'encart qui surplombe chaque spectrogramme, est représenté le signal temporel du champ électrique et sur la droite le spectre correspondant. On observe sur le spectrogramme du signal DRASC à 300 K (a) que le premier pic du côté des grandes longueurs d'onde est très largement issu de la contribution au temps initial correspondant à l'excitation. En revanche, l'apparition des plus faibles oscillations vers les faibles longueurs d'ondes coïncide avec l'interaction plus tardive de la sonde. Sur le spectrogramme à 2100 K (b), le premier pic correspond comme à 288 K, à l'interaction au délai de sonde nul, avec cependant une forme plus arrondie. Il semble se dessiner sur le spectrogramme deux directions desquelles sont issues les plus faibles oscillations. Cette représentation spectro-temporelle a également été appliquée aux signaux résonant et non-résonant. Sur la figure 2.15(a) est représentée le spectrogramme du signal résonant à  $T = 288$  K issu de l'interaction des trois faisceau au temps  $t = 0$  et pour lequel est retrouvée la forme de la figure 2.12. La figure 2.15(b) présente le spectrogramme de la contribution résonante qui s'étend sur environ 2 ps. La figure 2.16 illustre la répartition spectro-temporelle des contributions résonante et non-résonante à 2000 K. La répartition temporelle du signal résonant est moins étendue qu'à 288 K. Cette séparation des contributions permet d'identifier l'origine des formes obtenues sur les spectrogrammes des signaux DRASC.



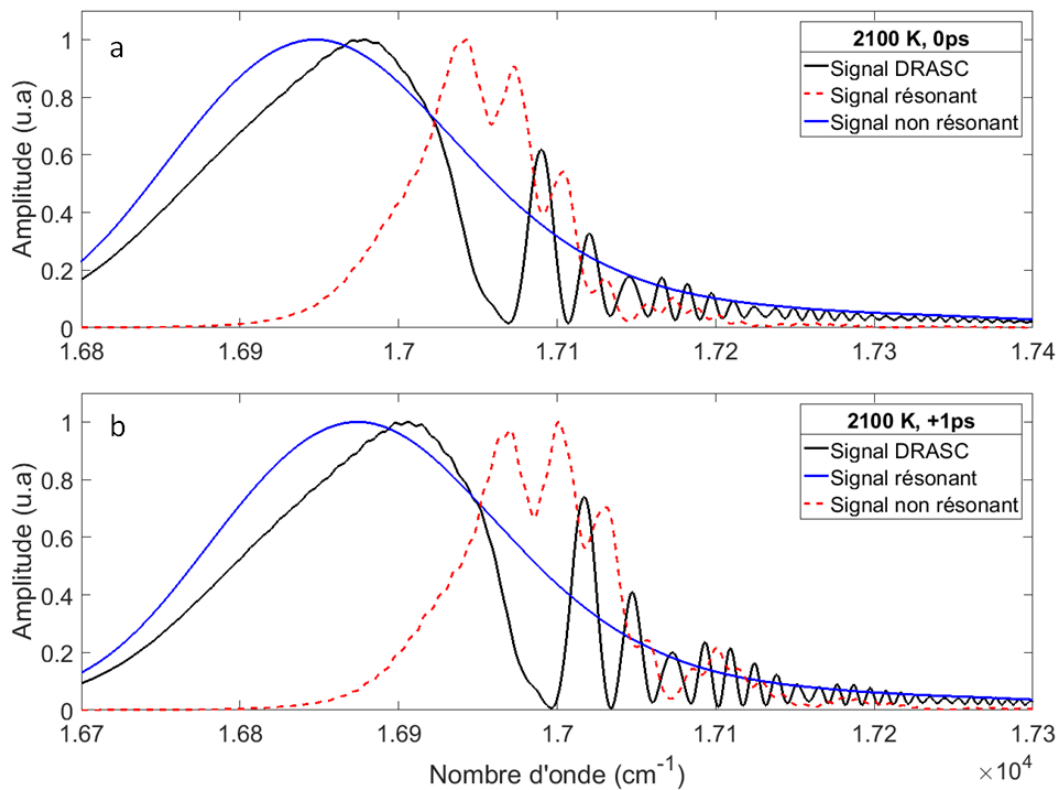


FIGURE 2.13 – Spectres DRASC fs CPP calculés en séparant les contributions résonantes et non-résonantes à  $T = 2100$  K pour deux délais de sonde : 0 ps (a) et +1 ps (b).

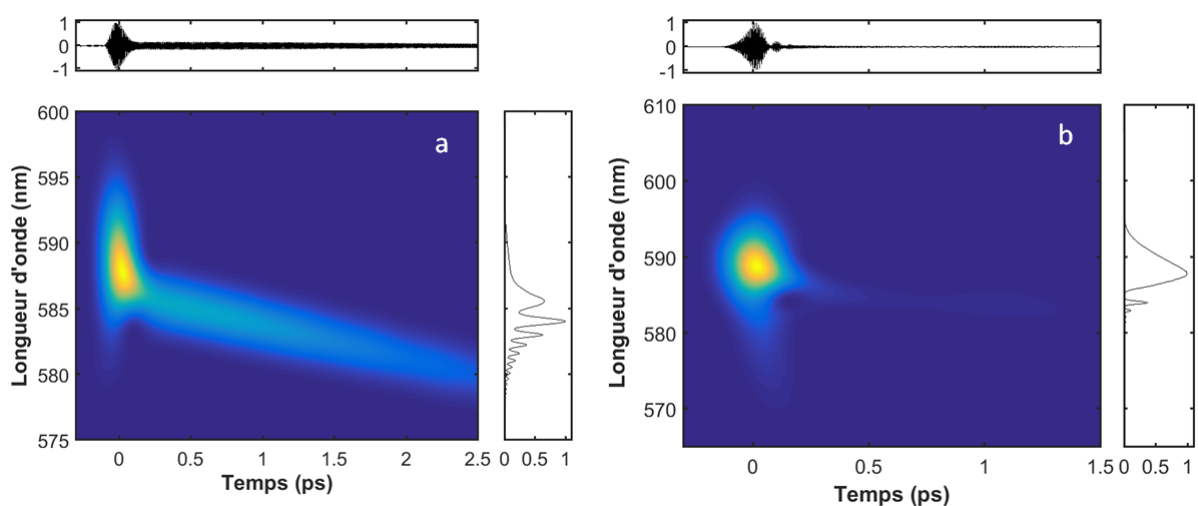


FIGURE 2.14 – Spectrogrammes du signal DRASC fs CPP à (a) température ambiante ( $T = 288$  K), et (b) en flamme ( $T = 2100$  K) pour un délai de sonde nul.

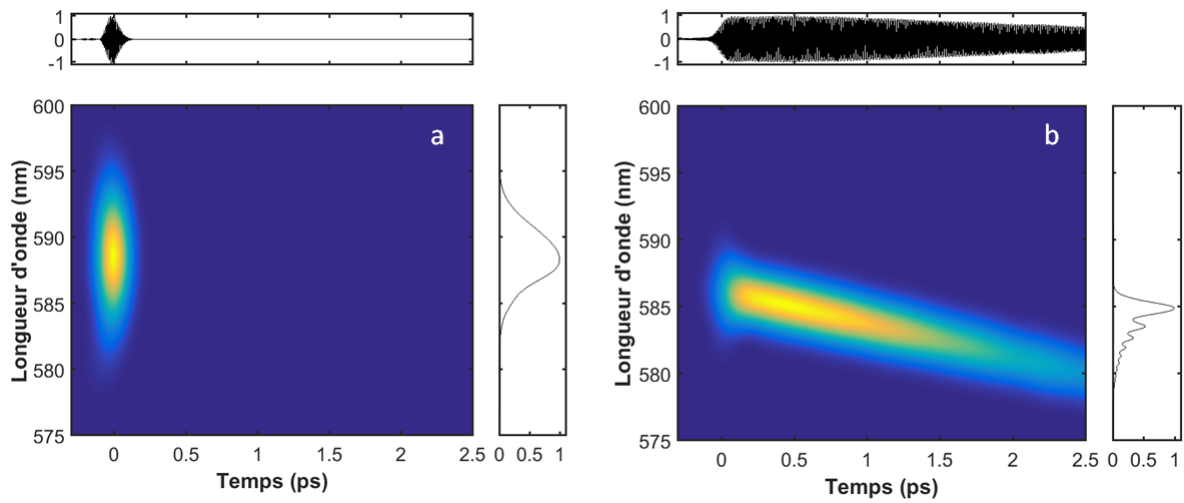


FIGURE 2.15 – Spectrogrammes de la contribution non-résonante (a) et résonante (b) du signal DRASC à température ambiante ( $T = 288$  K) pour un délai de sonde nul.

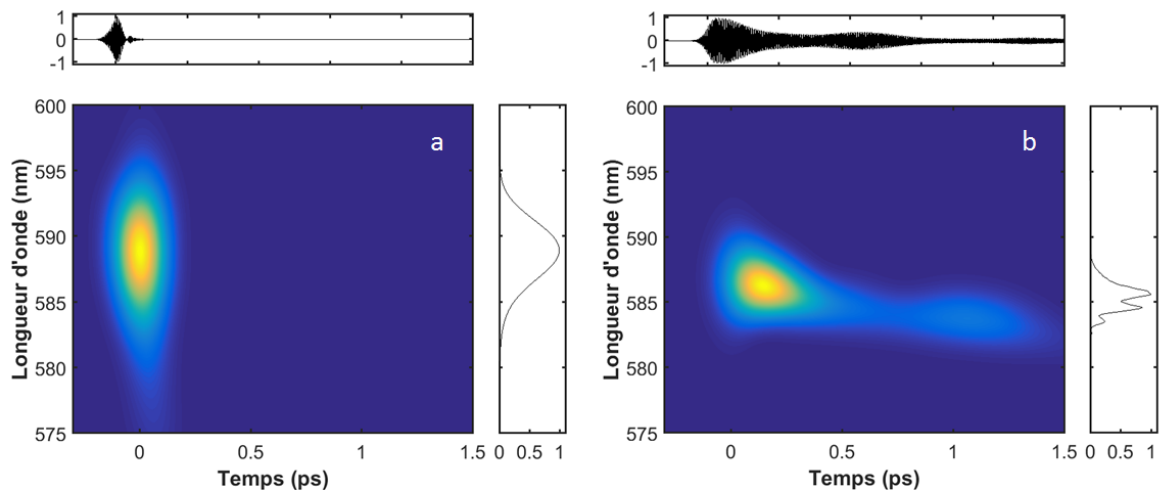


FIGURE 2.16 – Spectrogrammes de la contribution non-résonante (a) et résonante (b) du signal DRASC à haute température ( $T = 2100$  K) pour un délai de sonde nul.

### 2.2.3 Effet de la polarisation

Afin de séparer expérimentalement les contributions résonante et non résonante du signal DRASC, la mise en place de conditions particulières de polarisation des faisceaux incidents est évoqué de façon théorique dans ce paragraphe. Les contributions résonante et non-résonante de la susceptibilité électrique du 3ème ordre ayant des propriétés de symétrie de tenseur différentes, celles-ci sont polarisées selon des directions différentes dans le signal DRASC. Ces directions dépendent de l'orientation de la polarisation des faisceaux pompe et Stokes séparées d'un angle  $\theta$ . La polarisation du faisceau anti-Stokes s'exprime alors :

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_3) = \frac{3\epsilon_0}{4} [(\chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)})\vec{e}_p \cos\theta + \chi_{1221}^{(3)}\vec{e}_s] A_1^2(\omega_1)A_2^*(\omega_2) \quad (2.53)$$

En plaçant un analyseur optique sur le trajet du faisceau DRASC, on obtient :

$$P^{(3)}(\omega_3) = \frac{3\epsilon_0}{4} [(\chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)})\vec{e}_p \cos\theta + \chi_{1221}^{(3)}\vec{e}_s] A_1^2(\omega_1)A_2^*(\omega_2)\vec{e}_{analyseur} \quad (2.54)$$

En définissant l'angle  $\Phi$  comme l'angle entre la direction de l'analyseur et celle de la polarisation du faisceau Stokes, on obtient :

$$P^{(3)}(\omega_3) = \frac{3\epsilon_0}{4} [(\chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)})\cos(\Phi - \theta)\cos(\theta) + \chi_{1221}^{(3)}\cos\Phi] A_1^2(\omega_1)A_2^*(\omega_2) \quad (2.55)$$

Deux cas pour l'orientation des angles entre les faisceaux pompe/Stokes et l'analyseur sont à considérer :

- Lorsque les polarisations des faisceaux sont alignées avec celle de l'analyseur, à savoir  $\Phi = \theta = 0$ . Dans ce cas, la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 se réduit au terme  $\chi_{1111}^{(3)}$  représentant l'addition de la susceptibilité résonante de la molécule active et de la susceptibilité non-résonante du milieu sondé :

$$P^{(3)}(\omega_3) = \frac{3\epsilon_0}{4} [\chi_{1111}^{(3)R} + \chi_{1111}^{(3)NR}] A_1^2(\omega_1)A_2^*(\omega_2) \quad (2.56)$$

La susceptibilité non-résonante étant fonction des molécules constituant le milieu, cette configuration sera donc réservée à l'analyse d'écoulements gazeux homogènes et stationnaires dont leurs compositions chimiques sont connus séparément.

- Lorsque les polarisations sont non parallèles, le terme non-résonant peut être annulé. En utilisant la relation suivante :

$$\chi_{1122}^{(3)NR} = \chi_{1212}^{(3)NR} = \chi_{1221}^{(3)NR} = \frac{1}{3}\chi_{1111}^{(3)NR} \quad (2.57)$$

On obtient :

$$P^{(3)}(\omega_3) = \frac{3\epsilon_0}{4} [(\chi_{1122}^{(3)R} + \chi_{1212}^{(3)R})\cos(\Phi - \theta)\cos\theta + \chi_{1221}^{(3)R}\cos\Phi + \chi_{1111}^{(3)NR}(2\cos(\Phi - \theta)\cos\theta + \cos\Phi)] A_1^2(\omega_1)A_2^*(\omega_2) \quad (2.58)$$

Afin d'optimiser le signal DRASC, on cherche à minimiser le terme non-résonant par :

$$(2\cos(\Phi - \theta)\cos\theta + \cos\Phi) = 0 \quad (2.59)$$

Et maximiser le terme résonant :

$$(\chi_{1122}^{(3)R} + \chi_{1212}^{(3)R})\cos(\Phi - \theta)\cos\theta + \chi_{1221}^{(3)R}\cos\Phi = \max \quad (2.60)$$

Une solution qui satisfait à ce système d'équation est  $\Phi = 120$  deg et  $\theta = 60$  deg

Il est toutefois important de souligner que cette configuration de polarisations croisées s'accompagne d'une réduction théorique du signal DRASC d'un facteur 16 par rapport à la configuration de polarisations parallèles. Bien que cette configuration ait été validée expérimentalement par Richardson et al. [85] en régime fs CPP, nous n'avons pas été à ce jour jusqu'à appliquer et valider cette configuration avec notre dispositif de mesure DRASC.

## 2.3 Méthode de détermination de la température

La description du programme de simulation de spectres DRASC fs CPP ayant été effectuée, le principe de son utilisation dans la méthodologie de mesure expérimentale est maintenant exposé. La mesure de la température à partir d'un spectre expérimental est basée sur une comparaison de la forme du spectre DRASC expérimental avec un spectre DRASC numérique. Pour effectuer cette comparaison, il est nécessaire de disposer d'outils mathématiques adaptés à faire évoluer les paramètres du modèle en fonction d'un critère d'évaluation. Nous avons donc implémenté dans notre programme DRASC un algorithme de minimisation de fonction multi-paramètres qui est présenté dans la partie suivante.

### 2.3.1 Algorithme "Differential Evolution"

L'approche générale de cet algorithme consiste à choisir une fonction de mérite qui mesure l'accord entre les données expérimentales et le modèle, puis d'ajuster les paramètres du modèle de façon à converger vers un extremum. Parmi les méthodes de minimisation de fonction existantes, nous avons fait le choix d'utiliser l'algorithme génétique "Differential Evolution" (DE) développé en 1994 par Kenneth Price [122], reconnu comme étant une méthode d'optimisation globale simple à utiliser, rapide et robuste. Le modèle de génération de spectres DRASC fs CPP que nous utilisons et qui a été décrit dans les parties précédentes contient 11 variables dépendantes des paramètres expérimentaux (listées dans le tableau 2.1), incluant la température. Ces paramètres concernent la caractérisation des trois impulsions laser pompe, Stokes et sonde (phases spectrales d'ordre 2 et 3), les délais temporels relatifs entre les impulsions pompe/Stokes et pompe/sonde, le rapport  $\beta/\alpha$  et le déphasage  $\Phi$  entre les contributions résonante et non résonante, ainsi qu'un décalage en fréquence pour prendre en compte l'alignement de la caméra. Chacun de ces paramètres est délimité par des bornes de variation déterminées par l'utilisateur. Nous verrons dans le chapitre 3 comment nous pouvons diminuer le temps de convergence en réduisant les bornes de calcul de certains paramètres par l'obtention d'informations expérimentales.

Le principe général de fonctionnement de l'algorithme "Differential Evolution" pour converger vers un jeu de 11 paramètres est le suivant :

1. Initialisation de la population : plusieurs jeux de paramètres aléatoires sont choisis. Chaque jeu forme un vecteur de dimension  $n$  paramètres.
2. Génération de la perturbation : chaque jeu de paramètres est modifié par la différence pondérée de deux vecteurs sélectionnés aléatoirement. Le facteur de pondération compris

$E_p(t)$	Amplitude du spectre	Expérimental
	Phase du 2nd ordre	Numérique
	Phase du 3ème ordre	Numérique
$E_{St}(t)$	Amplitude du spectre	Expérimental
	Phase du 2nd ordre	Numérique
	Phase du 3ème ordre	Numérique
$E_s(t)$	Amplitude du spectre	Expérimental
	Phase du 2nd ordre	Numérique
	Phase du 3ème ordre	Numérique
<b>Paramètres moléculaires</b>	Phase $\Phi$	Numérique
	Ratio $\beta/\alpha$	Numérique
	Température	Numérique
<b>Paramètres expérimentaux</b>	$\Delta t$ entre $E_p(t)$ et $E_{St}(t)$	Numérique
	$\Delta t$ entre $E_p(t)$ et $E_s(t)$	Numérique
	$\Delta f$ sur capteur CCD	Numérique

Tableau 2.1 – Liste des paramètres du modèle déterminés soit de façon expérimentale ou par l’algorithme génétique.

entre 0 et 1 contrôle le taux d’évolution de la population. Il n’y a pas de limite supérieure mais les valeurs efficaces sont rarement supérieures à 1.

3. Mutation : un vecteur test est crée en additionnant à la perturbation (différence pondérée de deux vecteurs aléatoires) un troisième vecteur choisi lui aussi aléatoirement dans la population initiale. Ce vecteur test va entrer en compétition avec le vecteur de la population initiale de même indice.
4. Sélection : Le vecteur test est comparé au vecteur de la population initiale de même indice. Si son évaluation par la fonction objectif donne un meilleur résultat qu’avec le vecteur de la population initiale, alors le vecteur test va devenir le nouveau vecteur de la prochaine génération (itération) de population. Dans le cas contraire, on jette le vecteur test et le vecteur initial est conservé.

Lors de la 4ème étape d’évaluation, il est nécessaire de fournir à l’algorithme une fonction objectif. Plusieurs fonctions ont été testées dans notre cas et sont exposées dans la partie suivante.

### 2.3.2 Choix de la fonction objectif

La fonction objectif couramment choisie pour minimiser deux courbes est une évaluation par la formule des moindres carrés. Son expression est donnée pour chaque point du spectre expérimental défini par  $(x_i, y_i)$  avec  $i = 0, \dots, N - 1$  avec le modèle numérique  $y(x)$  à  $M$  paramètres ajustables  $a_j$  avec  $j = 0, \dots, M - 1$  :

$$\sum_{i=0}^{N-1} [y_i - y(x_i(a_0 \dots a_{M-1}))]^2 \quad (2.61)$$

Nous avons dans un premier temps effectué des tests sur des spectres bruités pour vérifier la pertinence de cette méthode. Pour cela, un spectre numérique issu d’une base de données générée entre un délai de sonde compris entre +1 et +2 ps par pas de 0,1 ps et un paramètre de  $\beta/\alpha$  compris entre 5e-13 et 15e-13 par pas de 1e-13 a été bruité de 3 façons et comparé à la base de donnée dont il est issu. En effet, il est possible que les spectres expérimentaux

présentent des niveaux de bruit qui affectent la comparaison avec un spectre théorique lisse. La figure 2.17 présente la superposition du spectre bruité avec le spectre numérique possédant la valeur de moindres carrés la plus faible. Sur les figures 2.17(a) et (b), le bruit appliqué est trop important pour que la comparaison par moindres carrés permette de retrouver le spectre initial parmi la base de données. En effet, bien que le délai trouvé soit exact, le spectre numérique qui correspond le mieux d'après cette évaluation par moindres carrés possède un ratio  $\beta/\alpha$  différent ( $5e-13$  au lieu de  $6e-13$ ). En revanche, le spectre bruité à 2% présenté en figure 2.17(c) a été correctement reconnu parmi la base de données. Ainsi, nous pouvons conclure que la méthode des moindres carrés est adaptée à la comparaison de spectres DRASC fs CPP dans la mesure où le bruit associé reste en dessous d'une valeur comprise entre 2 et 10 %. Dans le cas contraire, il sera nécessaire d'appliquer un lissage numérique avant de procéder à la comparaison (voir chapitre 4).

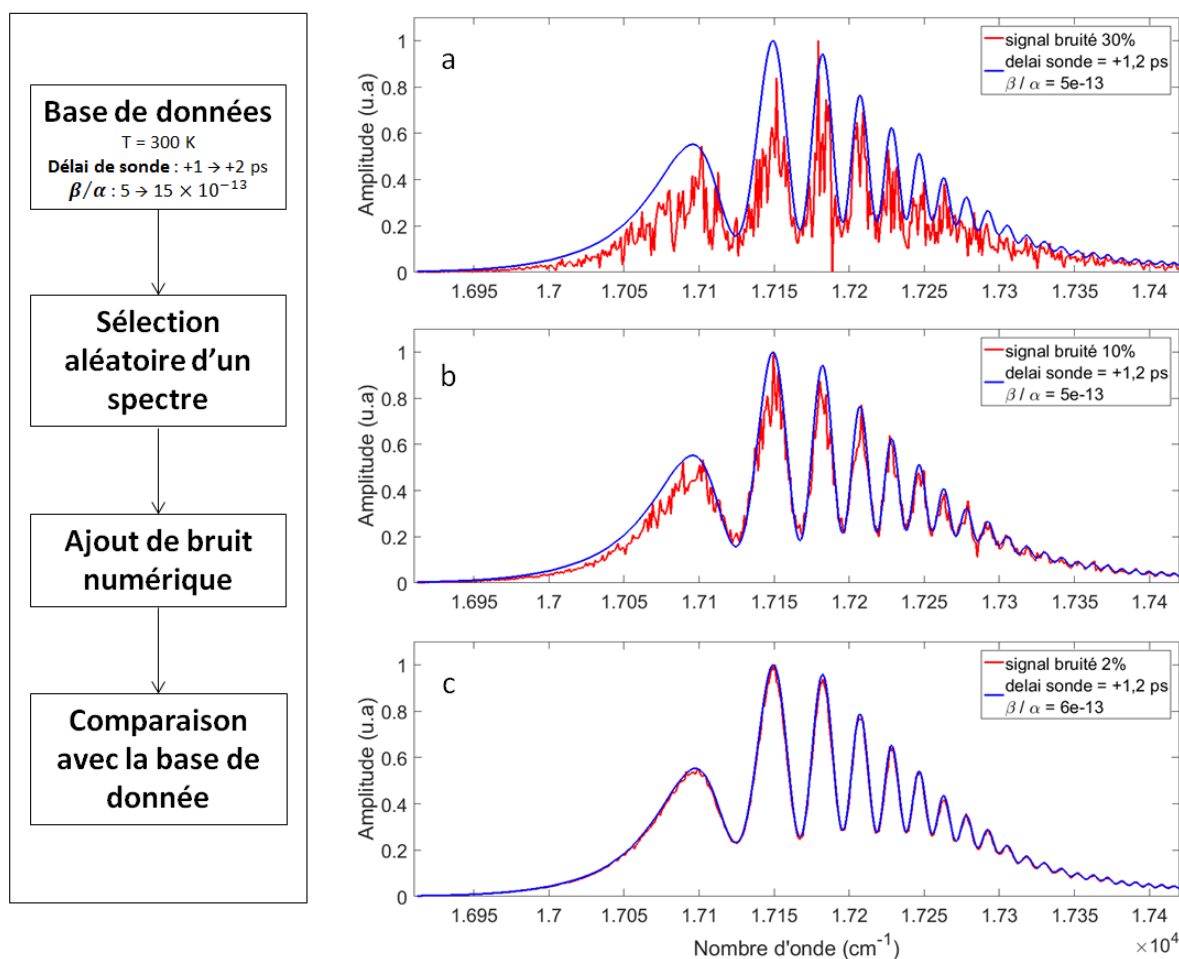


FIGURE 2.17 – Comparaison d'un spectre bruité avec une base de donnée de spectres par la méthode des moindres carrés.

Bien que la formule 2.61 soit adaptée à notre cas d'étude, nous avons observé que la forme des spectres DRASC fs CPP nécessite d'avoir une très bonne analyse du recouvrement des faibles oscillations du spectres à haute fréquence, en raison de la grande sensibilité de cette zone à la température. C'est pourquoi nous avons cherché à accorder une attention toute particulière à cette zone en adaptant la formule des moindres carrés classique (équ. 2.61). Pour cela nous avons accordé un poids qui évolue linéairement entre 1 et 1,35 vers les grands nombres d'onde,

en utilisant l'expression suivante :

$$\sum_{i=0}^{N-1} [y_i - y(x_i(a_0 \dots a_{M-1}))]^2 \times \left(\frac{x_i}{x_0}\right)^{\frac{10x_i}{x_0}} \quad (2.62)$$

Toujours dans l'objectif de raffiner l'ajustement aux nombres d'onde élevés, nous avons testé une troisième formulation issue de la littérature, cette fois basée sur une comparaison de spectres sous forme logarithmique dérivée des formulations présentées par Péalat [123] et modifiée pour nos études. Afin de comparer l'efficacité de ces trois formulations, la figure 2.18 présente des résultats d'ajustement réalisés avec notre programme numérique sur un spectre expérimental enregistré en flamme.

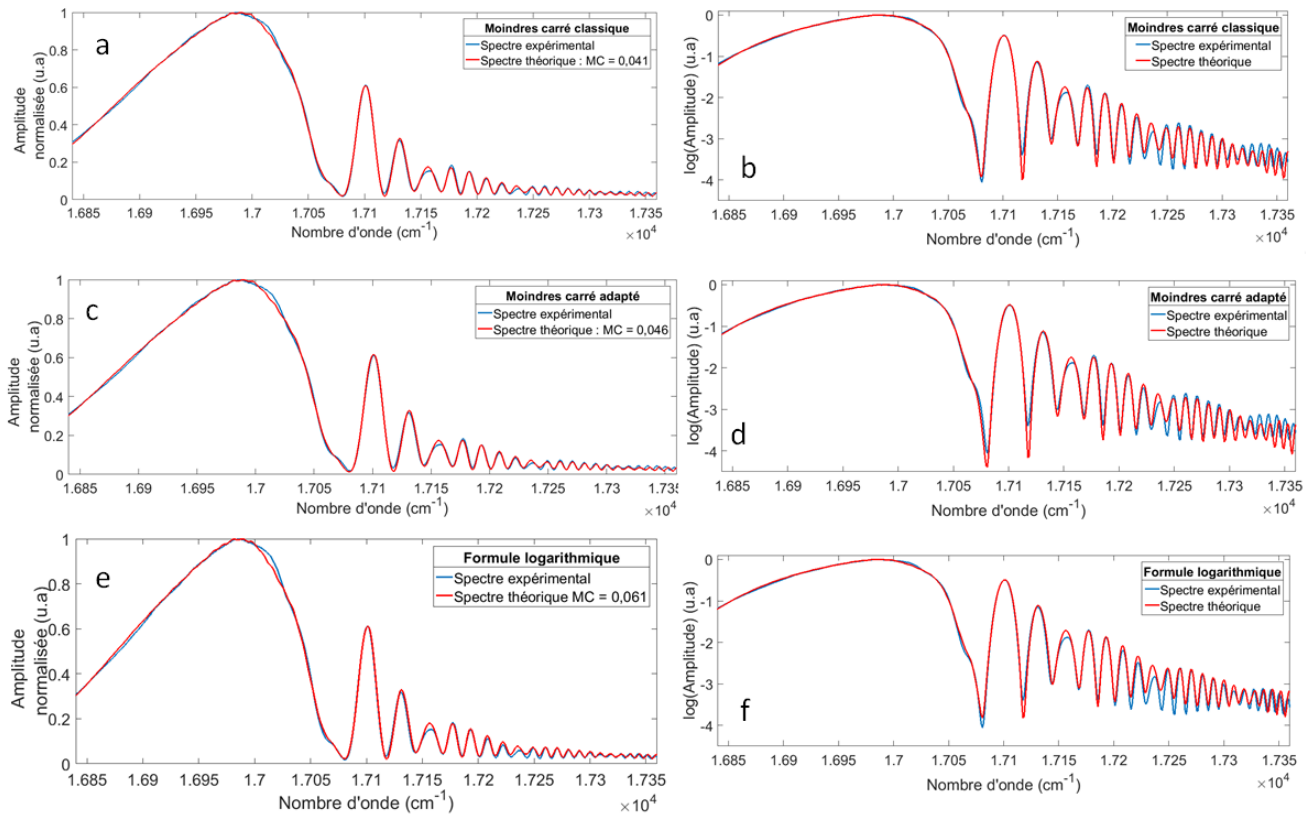


FIGURE 2.18 – Comparaison des méthodes de moindres carré. Les représentations logarithmiques (b), (d) et (f) correspondent respectivement aux signaux normalisés (a), (c) et (e).

La colonne de gauche présente les spectres sous forme linéaire tandis que la colonne de droite les représente sous forme logarithmique. Dans les trois cas, les conditions de calcul sont identiques, à savoir réalisé avec 100 vecteurs de population initiales et 1000 itérations. La différence de forme des faibles oscillations entre les meilleurs ajustements sont plus visibles en représentation logarithmique (b), (d) et (f) qu'en représentation linéaire (a), (c) et (e). La méthode des moindres carrés adaptée (équ. 2.62) ne semble pas apporter d'amélioration significative par rapport à la méthode classique (équ. 2.61), particulièrement au niveau des grands nombres d'onde pour lesquels l'ajustement nécessite encore d'être amélioré. Bien que la zone située entre  $1,722 \cdot 10^4$  et  $1,725 \cdot 10^4$  soit également difficile à ajuster par la méthode logarithmique, les 5 dernières oscillations à droite du spectre sont mieux représentées par cette méthode. Ces trois méthodes se présentent ainsi comme de bonnes solutions pour ajuster les spectres DRASC fs CPP expérimentaux. Le fait qu'aucune d'entre elles ne se démarque particulièrement par son

efficacité nous a amené à coder les trois formulations, afin de laisser le libre choix à l'utilisateur. Ainsi, n'ayant pas encore déterminé la limite inférieure cible pour chacune de ces fonctions, nous ne fixons pas de valeur cible à l'algorithme mais uniquement un nombre d'itérations au bout duquel le calcul s'arrête.

L'objet de ce chapitre a été de décrire les équations qui régissent le comportement du spectre DRASC fs CPP qui ont été intégrées dans le code de simulation numérique. Quelques résultats numériques ont été présentés, puis la méthodologie adoptée pour remonter à une information de température expérimentale à partir de ce modèle a été explicitée. Nous allons maintenant décrire dans le chapitre suivant la mise en place expérimentale du dispositif DRASC fs CPP nous permettant de générer des spectres DRASC dans différents milieux d'étude.





# Chapitre 3

## Dispositif expérimental et paramètres associés

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Description du montage DRASC fs CPP</b>	<b>71</b>
3.1.1	Réalisation de l'accord de phase	74
3.1.2	Ajustement de l'énergie des faisceaux	76
3.1.3	Mesure des durées d'impulsion	77
3.1.4	Sensibilité à l'environnement	78
<b>3.2</b>	<b>Milieux de mesure</b>	<b>80</b>
3.2.1	Flux d'air et d'argon à température modérée	80
3.2.2	Flamme de prémélange méthane / air	81
<b>3.3</b>	<b>Optimisation du signal DRASC</b>	<b>83</b>
3.3.1	Temps de chauffe du dispositif	84
3.3.2	Dépendance du signal DRASC fs CPP à l'énergie de faisceaux incidents	85
3.3.3	Précision de la longueur d'onde des faisceaux incidents	87

---

Le banc expérimental de diagnostic DRASC fs pour la mesure de température n'existait pas au laboratoire CORIA avant le début de cette thèse. Notre équipe s'est alors doté en 2014 d'une nouvelle source laser femtoseconde à haute énergie et d'un Amplificateur Paramétrique Optique pour développer cette activité. La mise en place et la maîtrise de la maintenance quotidienne de ce matériel hautement complexe et coûteux a nécessité plusieurs mois de prise en main. La première partie de ce chapitre présente les éléments constitutifs de la chaîne d'acquisition DRASC fs. Dans une seconde partie, la méthodologie adoptée pour obtenir des signaux DRASC fs en régime CPP sera décrite, ainsi que les différents milieux dans lesquels les mesures ont été réalisées.

### 3.1 Description du montage DRASC fs CPP

Le dispositif de mesure de température par spectroscopie DRASC femtoseconde à sonde à dérive de fréquence décrit par la figure 3.1 est basé sur l'utilisation d'une source laser femtoseconde Titane : Saphir constituée d'un oscillateur (Coherent, Vitesse) et d'un amplificateur (Coherent Legend Elite Duo HE+III) délivrant des impulsions de durée 100 fs à 800 nm à la cadence de répétition de 1 kHz. L'oscillateur permet de générer des impulsions courtes peu énergétiques (quelques nJ) à la cadence de 80 MHz. Le système d'amplification CPA (étireur,

amplificateurs, compresseur) est quand à lui constitué d'un étireur pour élargir temporellement l'impulsion et diminuer sa puissance crête, suivi de deux étages d'amplification. Le premier est formé d'une cavité multi-passage pompée optiquement par un laser haute puissance à 23W (Coherent, Evo 45) permettant d'obtenir une énergie après amplification de  $\sim 7,5$  mJ. Le second étage est pompé optiquement de manière contra-propagative par un deuxième laser à 45W (Coherent, Evo HE) permettant d'atteindre en un unique passage l'énergie des impulsions à  $\sim 15,8$  mJ. Après une dernière étape de recompression temporelle, l'énergie résultante en sortie d'amplificateur est de  $\sim 12$  mJ par impulsion. La chaîne laser actuellement réglée au kHz en sortie d'amplification a la capacité de monter à 10 kHz divisant par conséquent l'énergie de sortie par un facteur dix. Une annexe en fin de document (Annexe A) fournit de plus amples informations sur le fonctionnement de la chaîne laser fs. Afin de générer une seconde longueur d'onde nécessaire au processus d'excitation que nous appliquons, un Amplificateur Paramétrique Optique (OPA, Light Conversion TOPAS Prime Plus) et son module d'extension UV (Nir-UVis) convertit la longueur d'onde d'une partie du faisceau issu de la source fs de 800 nm à 675 nm avec une énergie de 500  $\mu$ J.

La différence de fréquence obtenue entre les faisceaux pompe à 675 nm et Stokes à 800 nm permet alors d'exciter les transitions rovibrationnelles de  $N_2$  à  $\nu = 2331$   $cm^{-1}$ . La gamme de longueurs d'onde accessible par l'OPA se situe entre 200 nm et 2  $\mu$ m, autorisant le sondage d'autres molécules comme  $H_2$  (4155 et 3796  $cm^{-1}$ ),  $O_2$  (1556  $cm^{-1}$ ), CO (2145  $cm^{-1}$ ), et  $CO_2$  (1388 et 1285  $cm^{-1}$ ). Le descriptif complet de son fonctionnement est détaillé en annexe A. Le schéma de la figure 3.1 décrit le trajet optique des faisceaux en sortie de l'amplificateur Legend. Une optique séparatrice divise le faisceau en deux parties, dont l'une servira de faisceau Stokes et l'autre de faisceaux pompe et sonde après passage dans l'OPA. Le faisceau à 675 nm issu de l'OPA passe à travers deux filtres pour éliminer les composantes spectrales indésirables, puis au travers d'un télescope pour obtenir le même diamètre que le faisceau Stokes, avant d'être séparé par une optique séparatrice permettant de former les faisceaux pompe et sonde. Ce dernier passe au travers d'un barreau de verre (SF11) de 30 cm afin d'élargir la durée temporelle de l'impulsion de  $\sim 100$  fs à  $\sim 2,5$  ps. Le phénomène de dispersion induit par le barreau de verre retarde la propagation de certaines composantes spectrales par rapport aux autres en raison de la dépendance de l'indice de réfraction à la longueur d'onde. La largeur spectrale de l'impulsion femtoseconde est suffisamment grande pour observer cet effet de dispersion et par conséquence augmenter significativement la durée de l'impulsion. Afin de faire coïncider temporellement les trois impulsions au niveau du croisement de faisceau, il est nécessaire d'allonger le trajet optique des autres faisceaux, ce qui justifie le nombre d'aller-retour effectués par le faisceau Stokes avant focalisation. Le réglage précis de cette synchronisation est réalisé par l'utilisation de lignes à retard micrométriques motorisées (Newport ESC301) sur lesquelles sont positionnés des coins de cube permettant de garantir un retour parallèle au faisceau incident. La précision de mouvement de ces lignes à retard est de 0,5  $\mu$ m, ce qui correspond, en prenant en compte l'aller-retour du faisceau dans le coin de cube, à un retard temporel de  $\sim 3,33$  fs. L'utilisation de la ligne à retard sur le trajet du faisceau sonde, permet également de faire varier le délai relatif pompe-sonde, qui est un paramètre d'intérêt pour la comparaison avec la simulation numérique. Pour respecter la condition d'accord de phase, une configuration de croisement de faisceaux du type BOXCARS plié (folded BOXCARS), dont la description a été faite au chapitre 1.3.4, est réalisée avec des lentilles de focale 250 mm. Comme indiqué, le volume de mesure ainsi créé prend la forme d'un cylindre dont nous avons mesuré expérimentalement les dimensions. Le diamètre d'un trou formé dans une carte au point focal a été mesuré par un microscope électronique donnant  $d = 50\mu m$ . La longueur du cylindre a quand à elle été déterminée en déplaçant une lame de verre le long de l'axe du cylindre tout en enregistrant le signal DRASC non-résonant, résultant en une longueur de  $l = 1,2$  mm. Enfin, le signal DRASC généré à 583 nm est filtré spatialement des trois autres faisceaux incidents avant d'être transporté par des miroirs vers

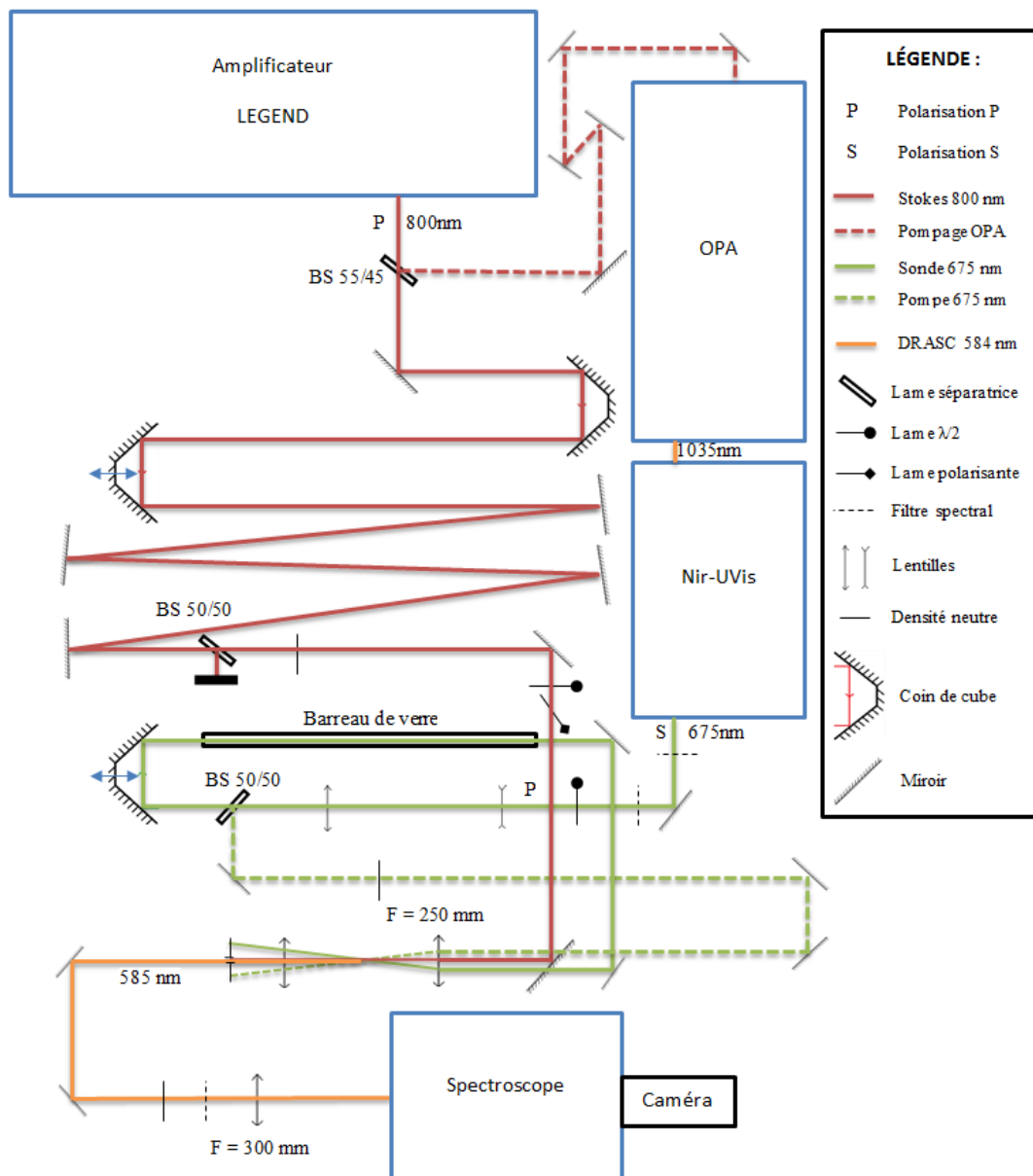


FIGURE 3.1 – Schéma du dispositif DRASC fs CPP.

un spectrographe (Princeton Isoplan 320) et une caméra CCD (ProEM-HS 512x512) refroidie à  $-50^{\circ}\text{C}$  pour réduire le bruit d'acquisition, dont la cadence d'acquisition est synchronisée à la cadence du laser. Le diagramme de synchronisation de l'acquisition est détaillé en annexe A. Le spectrographe possède 3 types de réseaux dispersifs : 600 traits/mm, 1200 traits/mm et 1600 traits/mm. Nous avons caractérisé la fonction d'appareil du spectromètre en utilisant une lampe d'étalonnage au mercure (Hg) émettant une raie du mercure à 579,07 nm, proche de la longueur d'onde du signal DRASC (583 nm). La largeur de la raie a été enregistrée par le spectrographe pour les trois réseaux et intégrée dans le calcul du spectre DRASC théorique. La dispersion de la longueur d'onde en fonction du centrage du réseau a été évaluée sur cette même raie du mercure et est présentée pour le réseau 1200 traits/mm en figure 3.3. Les valeurs enregistrées via un spectromètre fibré pour chaque centrage de réseau résultent d'une moyenne de 100 spectres. Ces valeurs représentées en bleu se situent toutes dans une zone très proche de la valeur théorique représentée en rouge. De plus, un étalonnage en intensité a été réalisé par le module additionnel "IntelliCal" de la caméra, permettant lors de l'enregistrement des spectres

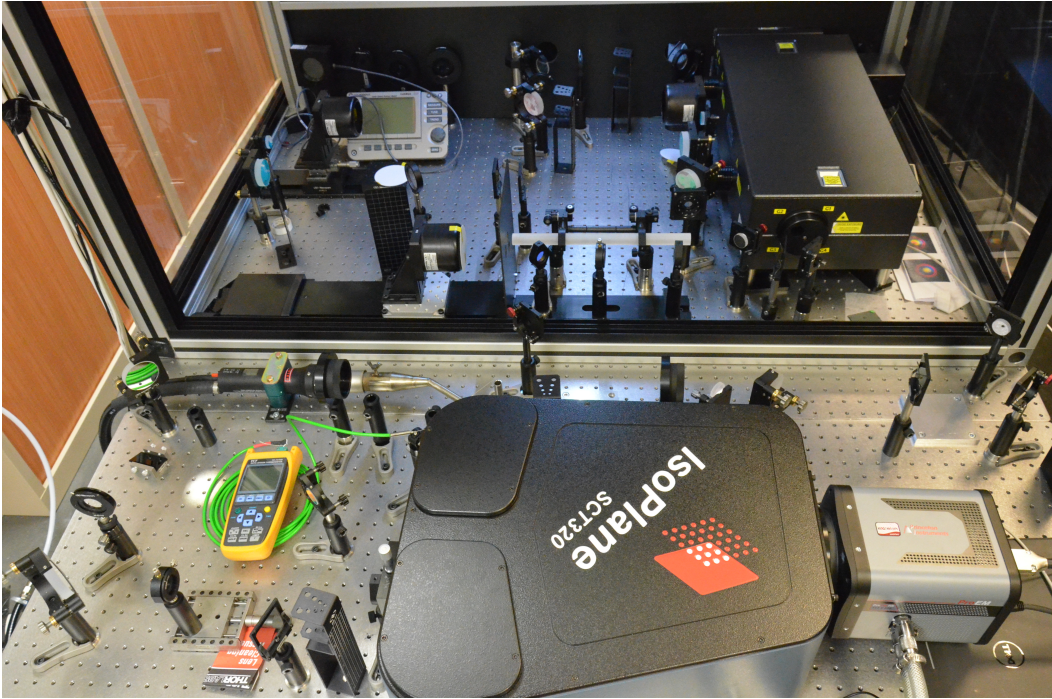


FIGURE 3.2 – Dispositif DRASC fs CPP.

sur la caméra via le logiciel "Lightfield", de tenir compte de la correction d'amplitude.

### 3.1.1 Réalisation de l'accord de phase

Parmi les étapes décrites précédemment pour générer un signal DRASC fs CPP, la réalisation de l'accord de phase entre les trois faisceaux incidents constitue une étape particulièrement délicate à réaliser en régime fs. Pour rappel, le respect de l'accord de phase entre les vecteurs d'onde  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$  et  $\vec{k}_3$  des trois faisceaux incidents pompe, Stokes et sonde, avec  $|\vec{k}| = \omega/c$ , implique la minimisation d'après le diagramme d'énergie (figure 1.23) de :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_3 - 2\vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (3.1)$$

Cette condition impose un ajustement angulaire entre les faisceaux au volume de mesure. Une fois cette procédure effectuée, la synchronisation temporelle des impulsions est réalisée à l'aide des lignes à retard en maximisant le signal de la somme de fréquence généré après passage des impulsions focalisées dans un cristal de BBO (figure 3.4).

Les étapes à réaliser dans l'ordre chronologique sont les suivantes :

1. Alignement spatial des faisceaux courte et longue distance sur une cible afin de s'assurer de leur parallélisme : les faisceaux pompe et sonde sont séparés de 12 mm, et le faisceau Stokes est à 7 mm en dessous de l'axe horizontal de la lentille de focalisation (voir figure 3.5) ;
2. Positionnement de la lentille de focalisation ;
3. Vérification du recouvrement spatial en plaçant un diaphragme au point de focalisation des trois faisceaux. L'observation du passage des faisceaux à travers le diaphragme est facilitée par l'utilisation d'une lunette de visualisation infrarouge ;
4. Réglage du recouvrement temporel par doublage au sein d'un cristal de BBO.

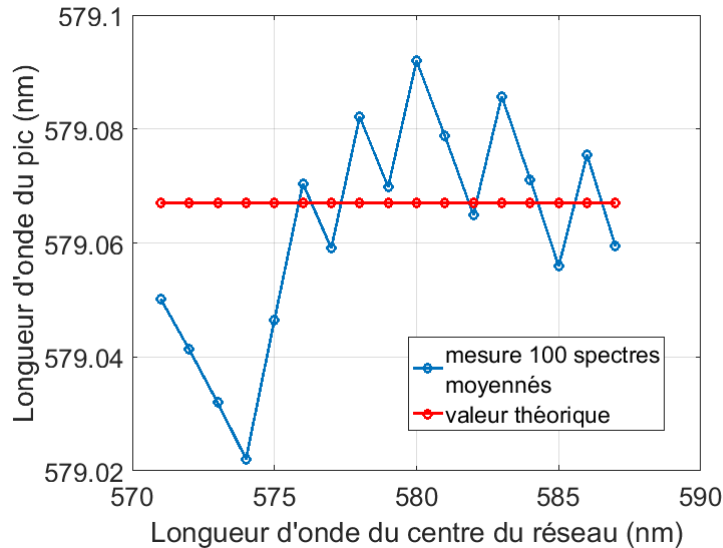


FIGURE 3.3 – Dispersion de la longueur d’onde en fonction du centrage du réseau 1200 traits/mm pour la raie à 579 nm du mercure

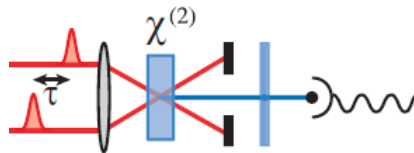


FIGURE 3.4 – Croisement de faisceaux dans un cristal de BBO pour vérification du recouvrement temporel des impulsions

Pour l’étape 4, trois paramètres sont à optimiser simultanément : (1) la position du cristal au niveau du point de focalisation ; (2) après avoir obtenu le doublage en fréquence sur chacun des faisceaux par rotation du cristal, l’angle est ajusté au milieu de ces deux positions ; (3) lorsque l’angle du cristal est ajusté, le réglage des délais temporel des deux impulsions par les lignes à retard micrométriques est effectué. Lors de cette procédure, il est nécessaire de s’assurer que l’énergie des faisceaux, voire de la somme des faisceaux, soit inférieure au seuil d’endommagement du cristal de BBO. Pour satisfaire ce critère, une densité neutre a été positionnée devant le cristal de manière à appliquer le même retard optique aux trois impulsions. Dans notre configuration, le signal de somme de fréquence émis à 366 nm est détecté par un spectromètre fibré. Le réglage le plus critique concerne l’ajustement du délai temporel entre les impulsions pompe et Stokes. En effet, ces deux impulsions mesurent toutes deux une centaine de fs. Il est alors plus aisé de réaliser l’optimisation temporelle entre les faisceaux pompe et sonde par obtention du signal de somme de fréquence, étant donné que la sonde possède une durée temporelle plus large. Cette optimisation du signal de somme de fréquence avec l’impulsion sonde permet de s’approcher d’un délai pompe/sonde proche de zéro. De plus, comme le montre la figure 3.5, les faisceaux pompe et sonde se situent de part et d’autre du centre de la lentille, garantissant un croisement optimal. Lorsque l’ensemble des paramètres géométriques et temporels sont optimisés, un signal anti-Stokes est généré sur le quatrième sommet du losange formé par les positions des faisceaux présenté sur la figure 3.5.

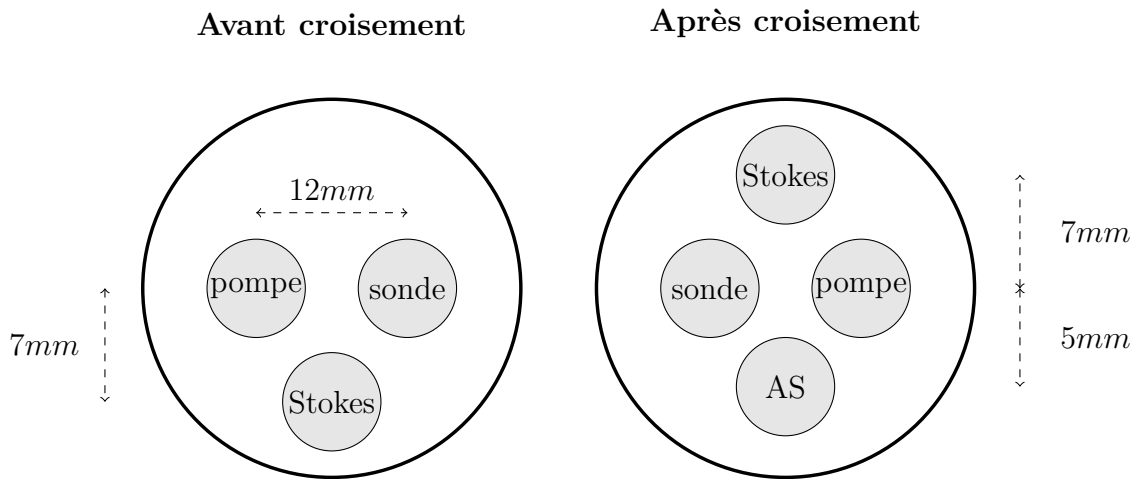


FIGURE 3.5 – Positionnement des faisceaux pompe (675 nm), sonde (675 nm), Stokes (800 nm) et Anti-Stokes (AS) sur les faces d’entrée des lentilles avant et après croisement.

### 3.1.2 Ajustement de l’énergie des faisceaux

Afin de maximiser le signal DRASC tout en restant en dessous des énergies induisant des effets parasites (voir l’étude en fonction de l’énergie des faisceaux de la partie 3.3.2), nous avons adapté l’énergie des impulsions incidentes de deux façons différentes.

La première consiste à placer des lames de densités neutres sur les chemins optiques, ce qui présente l’inconvénient d’induire un retard temporel induit par l’épaisseur des lames de 1 à 3 mm. Le tableau 3.1 illustre l’effet d’un filtre optique usuel NG 11 de 1 mm d’épaisseur, pour lequel le retard induit par la traversée est d’environ 900 fs, soit 9 fois la largeur à mi-hauteur de nos impulsions 100 fs. D’autres types de densités neutres (NG 4, NG 5 et NG 12) d’épaisseurs variables (1 à 3 mm) ont tous été caractérisées de la même manière.

Filtre	$\lambda$ (nm)	Transmission (%)	Retard induit (fs)
NG 11 - 1mm	798	69	870
NG 11 - 1mm	675	71,5	930

Tableau 3.1 – Exemple de retards temporels induits par les densités neutres Schott NG11 d’épaisseur 1 mm utilisées pour les longueurs d’ondes des faisceaux pompe/sonde (675 nm) et Stokes (800 nm).

Un échauffement trop important des densités a conduit à leur endommagement voir à une brisure de celles-ci. L’observation de ce phénomène de brisure est apparu après plusieurs mois d’utilisation de ces densités sur le trajet du faisceau. Une étude sur la qualité du profil de faisceau a alors été menée afin de s’assurer que celui-ci ne comportait pas de point chaud (sur-intensité spatiale). Le dispositif que nous avons mis en place pour cela est décrit en figure 3.6. Une caméra a été placée en aval du volume de mesure DRASC pour visualiser le profil de chacun des faisceaux à 800 nm et 675 nm, après en avoir prélevé une petite fraction (4%) dans le but d’éviter d’endommager le capteur CCD. Les profils de faisceaux ainsi obtenus, présentés en figure 3.7, n’indiquent pas la présence de sur-intensité particulière pouvant être la cause de la brisure des densités neutres. Toutefois, afin de préserver les densités neutres, nous avons réduit l’énergie incidente et nous avons positionné en amont de celles-ci une lame séparatrice à 50%, représentée sur le schéma 3.1.

La seconde solution pour faire varier l’énergie est d’utiliser un montage en série constitué d’une lame d’onde  $\lambda/2$  et d’un polariseur. La polarisation incidente étant quasi-rectiligne, la



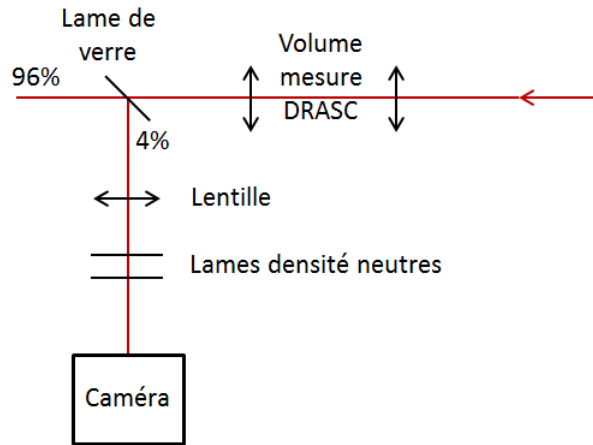


FIGURE 3.6 – Montage expérimental pour la visualisation du profil de faisceau

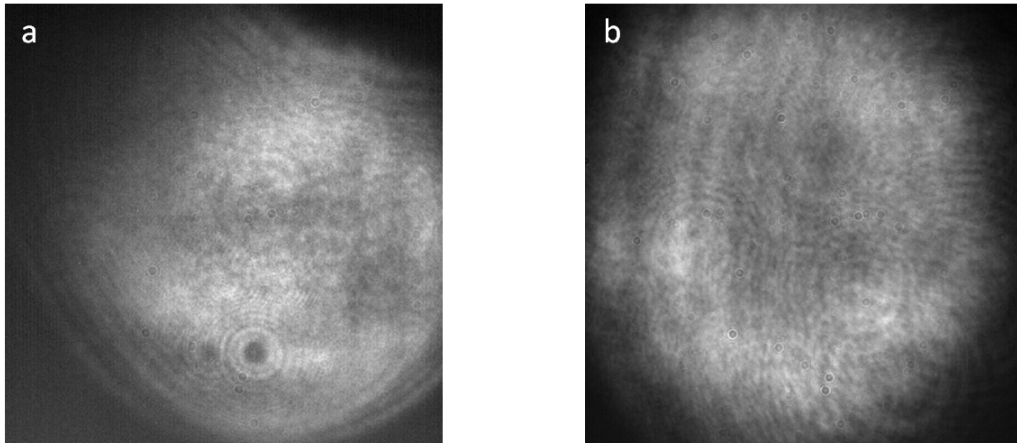


FIGURE 3.7 – Profil du faisceau Stokes à 800 nm (a) et de sortie TOPAS à 675 nm (b). Diamètre typique avant grossissement respectivement de 11 mm et 5 mm.

lame  $\lambda/2$  va effectuer une rotation de l'axe de polarisation du faisceau. Par projection sur l'axe du polariseur, seulement une partie de cette onde sera transmise. Ainsi la polarisation de sortie est une fois encore rectiligne mais atténuée. L'avantage de ce dispositif est de ne pas modifier la synchronisation temporelle des impulsions au volume de mesure. Le schéma du dispositif en figure 3.1 indique l'état de polarisation rectiligne S ou P sur chacun des faisceaux. Comme précisé la polarisation du faisceau Stokes en sortie du doublet  $\lambda/2$  - polariseur est de type P. De cette manière, l'énergie du faisceau Stokes au point de mesure est ajustable entre 20  $\mu\text{J}$  et 200  $\mu\text{J}$ . Les énergies des faisceaux pompe et sonde sont quand à eux, atténuées avec les densités neutres et sont évaluées respectivement à  $\sim 50$  et 100  $\mu\text{J}$ . La polarisation des trois faisceaux au volume de mesure est identique (horizontale S) pour maximiser la quantité de signal DRASC généré. En revanche, si l'on cherche à réduire la composante non-résonante du signal, il faudra modifier les polarisations comme expliqué dans la partie théorique (chapitre 2.2.3).

### 3.1.3 Mesure des durées d'impulsion

Dans le but d'avoir accès aux propriétés temporelles des impulsions impliquées dans le processus DRASC, des outils de mesure de la durée d'impulsions ont été mis en place. Ceux-ci



permettent non seulement de caractériser notre dispositif, mais également de vérifier la qualité du transport des impulsions jusqu'au point de mesure. La mesure de la durée temporelle de l'impulsion sonde a été réalisée par un montage d'intercorrélation entre le faisceau sonde ps à 675 nm et le faisceau Stokes fs à 800 nm. Le spectre de la somme de fréquence généré par passage dans un cristal de BBO a été enregistré pour plusieurs délais relatifs entre les impulsions. En traçant la courbe d'intensité de ce signal, nous pouvons obtenir l'information sur la durée temporelle. Deux manières de reconstruire cette trace d'intercorrélation ont été utilisées : en prenant en compte soit l'intensité maximale de chaque spectre ou l'intégrale de chaque spectre. Les mesures représentées en figure 3.8 permettent de déterminer la largeur de l'impulsion à  $\sim 2,5$  ps en ayant fait l'hypothèse d'une forme gaussienne, impliquant un facteur  $\sqrt{2}$  entre les largeurs à mi-hauteur de la trace d'intercorrélation et de l'impulsion.

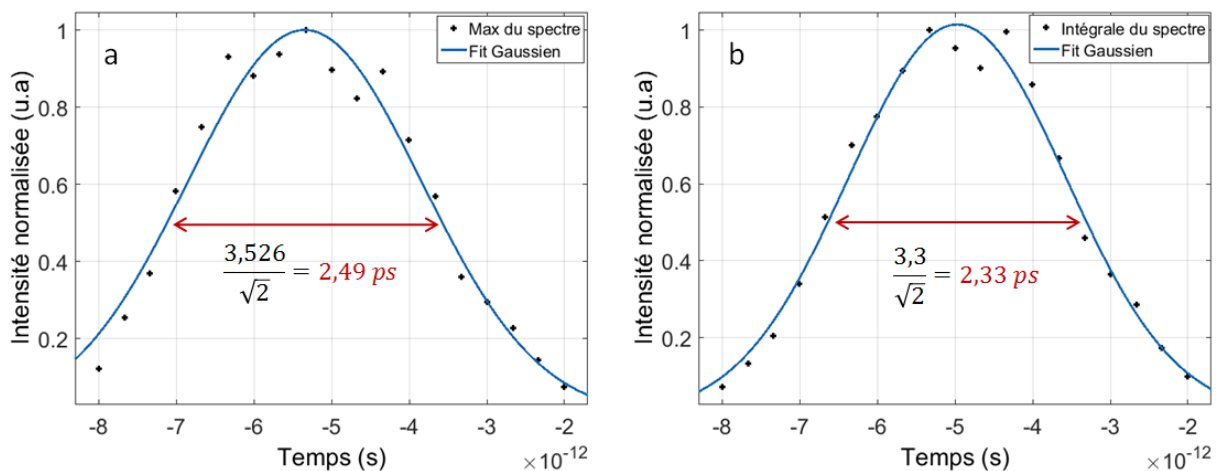


FIGURE 3.8 – Traces d'intercorrélation du faisceau sonde. a : intensité du max de chaque spectre. b : intégrale de chaque spectre

La figure 3.9 présente la caractérisation de la durée de l'impulsion femtoseconde Stokes à 800 nm qui a été effectuée par un autocorrélateur commercial (FemtoEasy) dont le principe de fonctionnement est décrit en annexe A. En supposant que la forme de l'impulsion soit de nature gaussienne, la valeur mesurée au niveau du volume de mesure DRASC est de 119 fs. Sachant qu'une mesure de largeur d'impulsion par autocorrélation n'est jamais absolue car celle-ci dépend de l'hypothèse faite sur sa forme (gaussienne, lorentzienne...), nous pouvons considérer que la largeur des impulsions arrivant au volume de mesure correspond aux données constructeur de la source laser. Ces propriétés temporelles des impulsions issues de notre système laser présentent une sensibilité aux conditions environnementales. Nous avons observé tout au long de la mise en place du diagnostic que ces conditions affectent tout particulièrement l'énergie de sortie de l'amplificateur.

### 3.1.4 Sensibilité à l'environnement

La stabilité du dispositif de mesure et en particulier de l'étage d'amplification du laser fs est extrêmement dépendante des conditions de température et d'hygrométrie de la pièce. En effet, les nombreuses optiques présentes dans le dispositif d'amplification sont sujettes à des effets de dilatation thermique, modifiant l'alignement du faisceau laser. Des variations d'énergie en sortie de la chaîne laser ont été observées en cas de forts changements de ces conditions. La mise en place d'un capot isolant autour du système complet, ainsi qu'une circulation d'air sec régulée en température à 22 °C et en hygrométrie à 5% fut une étape indispensable du développement du

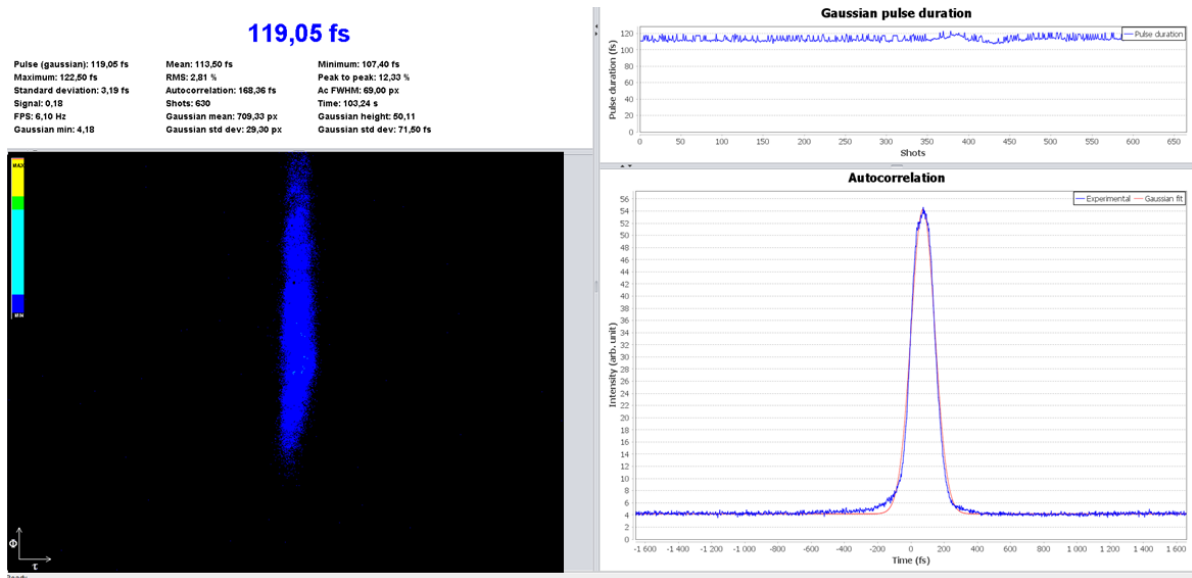


FIGURE 3.9 – Trace d'autocorrélation de l'impulsion Stokes à 800 nm réalisée avec l'autocorrélateur FemtoEasy.

banc DRASC. L'effet de la mise en place de la régulation de température et d'hygrométrie est clairement visible sur l'évolution de la puissance de sortie de l'amplificateur Legend illustré par la figure 3.10. Les performances ainsi grandement améliorées ne nécessitent en général qu'une reprise de l'alignement à l'intérieur des cavités amplificatrices tous les 6 mois.

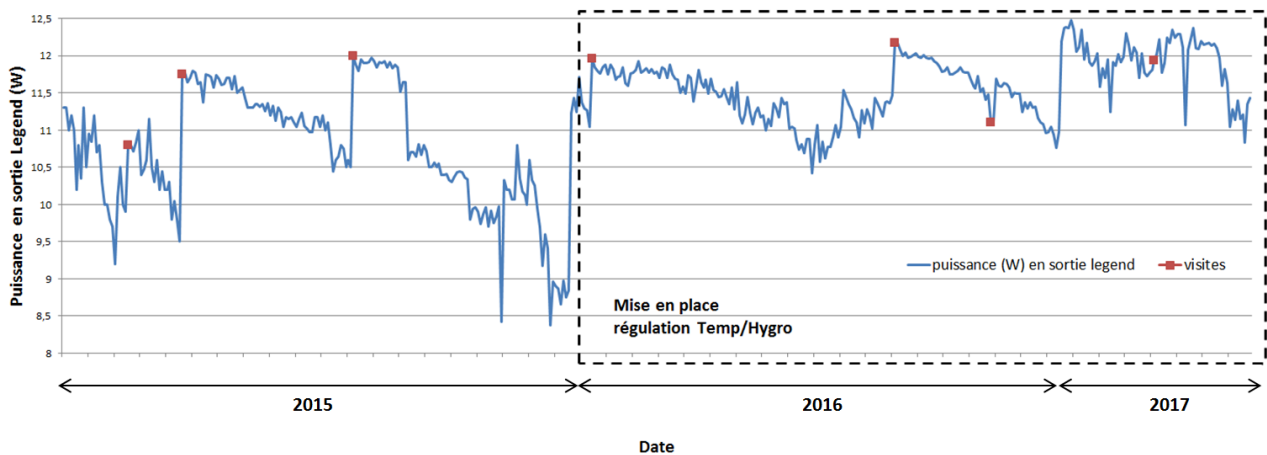


FIGURE 3.10 – Evolution de la puissance mesurée en sortie de l'amplificateur Legend. Les visites de maintenance de la part du constructeur sont indiquées en rouge.

Lors des expériences, nous avons également observé une baisse d'énergie et un changement de la forme du spectre des impulsions issues de l'OPA au cours du temps. Ce comportement décrit dans la partie 3.3.3 est dû à la dérive de l'étage de compression de l'amplificateur Legend. En ajustant régulièrement la position du réseau de compression, il est possible d'obtenir une énergie plus stable.

## 3.2 Milieux de mesure

Plusieurs étapes de développement sont nécessaires pour mettre en place le banc de mesure DRASC fs CPP, avant de passer à des mesures en conditions réelles à haute-pression et haute-température. Dans un premier temps, nous avons acquis des spectres DRASC fs CPP dans l'air ambiant à pression atmosphérique. À partir de ces données, les spectres doivent être analysés pour extraire des informations utiles à la compréhension de la physique de l'interaction DRASC fs CPP. La seconde étape fût de faire varier la température de l'air par la mise en place d'un réchauffeur d'air, avant d'effectuer des mesures en milieu réactif à plus haute température dans une flamme de pré-mélange méthane/air.

### 3.2.1 Flux d'air et d'argon à température modérée

Les premiers signaux DRASC acquis ont été réalisés dans l'air à température et pression ambiante. La figure 3.11.a présente un exemple de 1000 spectres instantanés à 1 kHz enregistrés sur 1 ms dans un flux d'air à température et pression ambiantes, avec le signal moyen représenté en vert. La quantité de signal DRASC généré étant trop importante pour la caméra, nous avons

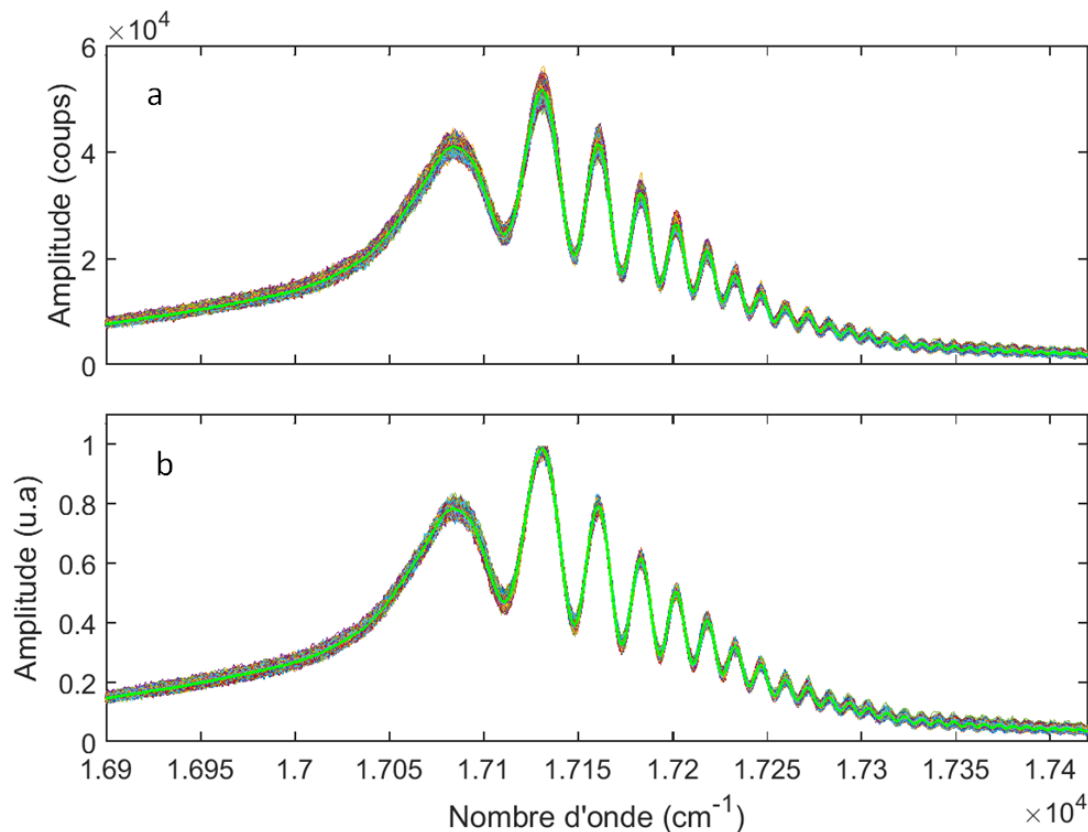


FIGURE 3.11 – 1000 spectres DRASC fs CPP instantanés à 1 kHz bruts (a) et normalisés (b) enregistrés dans l'air à température et pression ambiante. La moyenne est superposée vert.

placé des densités neutres devant la fente du spectromètre pour se placer en dessous du seuil de saturation du capteur CCD (60 000 coups). La comparaison des spectres DRASC expérimentaux avec le modèle numérique nécessite après lissage de normaliser l'intensité des signaux (figure 3.11.b) afin de minimiser les fluctuations d'énergie du faisceau DRASC dont l'effet est ici minime. Une très bonne reproductibilité des spectres normalisés tir-à-tir est obtenue avec un écart moyen observé par rapport au spectre moyenné de 4,2 %. Ces très faibles fluctuations de

forme du spectre DRASC observées nous ont permis dans un premier temps de travailler sur un spectre moyenné pour mettre au point la technique de mesure.

Afin de réaliser des mesures à température contrôlée, nous avons mis en place un réchauffeur (Leister Diode PID) alimenté par deux débitmètres permettant d'injecter de l'air ou de l'argon à pression atmosphérique. Les mesures effectuées en flux d'azote pur ( $N_2$ ), permettent d'obtenir une quantité de signal DRASC plus importante que dans l'air. Le dispositif est illustré en figure 3.12. Ce dispositif permet de faire varier la température du flux d'air ou d'argon entre 300 K et 600 K avec un débit maximal de 45 NI/min (Normo litre par minute). Un thermocouple a été placé à quelques mm de la buse afin de mesurer la température au niveau du volume de mesure DRASC.

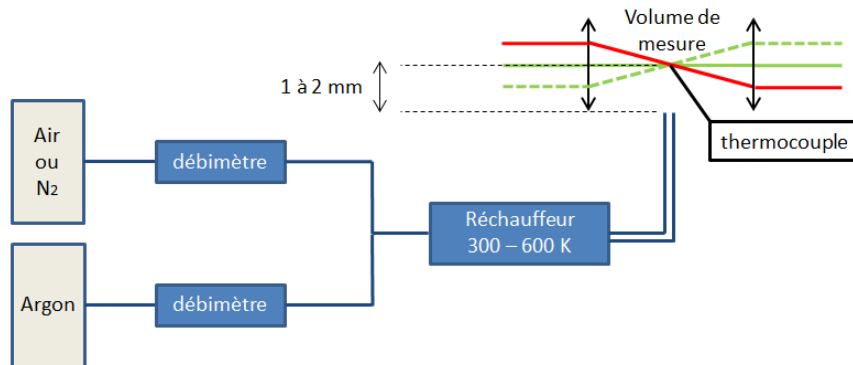


FIGURE 3.12 – Schéma du montage expérimental pour la mesure en jet chauffé.

Ce premier système nous a permis d'analyser les spectres DRASC fs CPP dans une configuration expérimentale simplifiée. Une fois l'analyse de la température effectuée dans cette gamme de température, l'objectif a été d'appliquer la mesure DRASC dans une configuration haute température. Pour cela, nous avons mis en place un brûleur permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 2000 K.

### 3.2.2 Flamme de prémélange méthane / air

Une flamme de prémélange méthane/air ( $CH_4$ /air) a été mise en place au niveau du volume de mesure DRASC comme l'illustre le schéma de la figure 3.13.

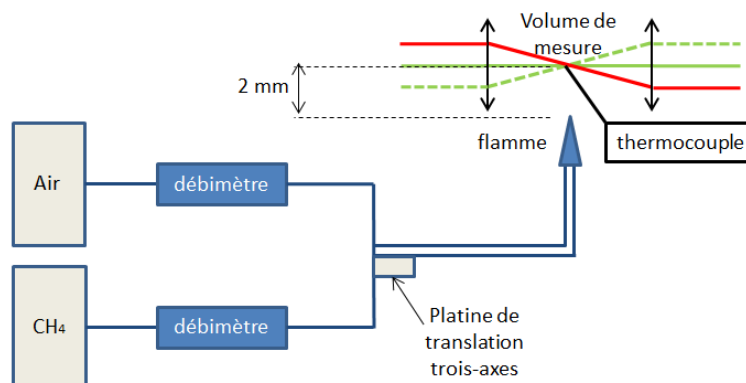


FIGURE 3.13 – Schéma du montage expérimental pour la mesure en flamme pré-mélangée  $CH_4$ /Air.

Le brûleur est placé sur une platine de translation trois-axes de manière à contrôler la position exacte de la mesure au sein de la flamme. En condition optimale, nous nous sommes placés dans les gaz brûlés à 2 mm au dessus de la frontière du cône de flamme. Le programme Labview qui a été mis en place permet de contrôler les débits de gaz de  $\text{CH}_4$  entre 0,005 et 0,007 g/s avec un débit d'air fixé à 0,08 g/s. De cette manière, la richesse de la flamme est ajustable entre  $\Phi = 1,1$  et 1,5 (voir tableau 3.2). La richesse a été calculée par la formule suivante :

$$\Phi = \frac{[fuel]/[ox]}{[fuel]/[ox]_{stoecho}} \quad (3.2)$$

$\Phi$	1,068	1,282	1,496
$q_{ox}$ (g/s)	0,08	0,08	0,08
$q_{fuel}$ (g/s)	0,005	0,006	0,007

Tableau 3.2 – Richesses de flamme accessibles par le montage expérimental.

Le croisement des faisceaux lasers dans la flamme est illustré par la figure 3.14 sur laquelle les faisceaux pompe et sonde sont visibles à 675 nm, contrairement au faisceau Stokes qui l'est beaucoup moins à 800 nm.

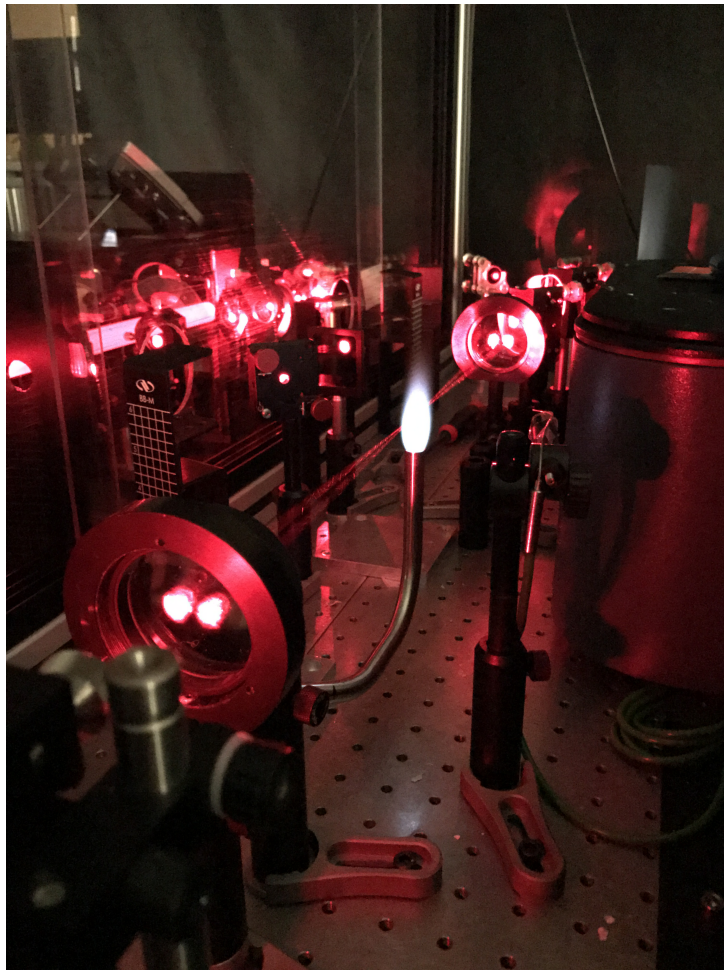


FIGURE 3.14 – Dispositif de mesure DRASC fs CPP sur une flamme de méthane/air.

Les spectres DRASC fs CPP enregistrés en flamme présentent une quantité de signal plus faible que dans l'air ambiant, en raison d'une plus large répartition de la population sur des



niveaux ro-vibrationnels élevés de  $N_2$ . Un exemple de 1000 spectres DRASC fs CPP instantanés à 1 kHz à la richesse 1 est présenté sur la figure 3.15.a. L'intensité de signal obtenue en flamme est ici 50 fois plus faible qu'à température ambiante. Les densités neutres positionnées devant la fente du spectromètre pour les mesures à température ambiante ont été ôtées de manière à maximiser la quantité de signal DRASC sur le capteur CCD. Contrairement au cas de température ambiante, la dispersion des spectres instantanés se resserre autour de la moyenne lorsque l'opération de normalisation en figure 3.15.b. est réalisée. Cette dispersion des spectres est évaluée avec un écart-type par rapport à la moyenne de 5,24 %.

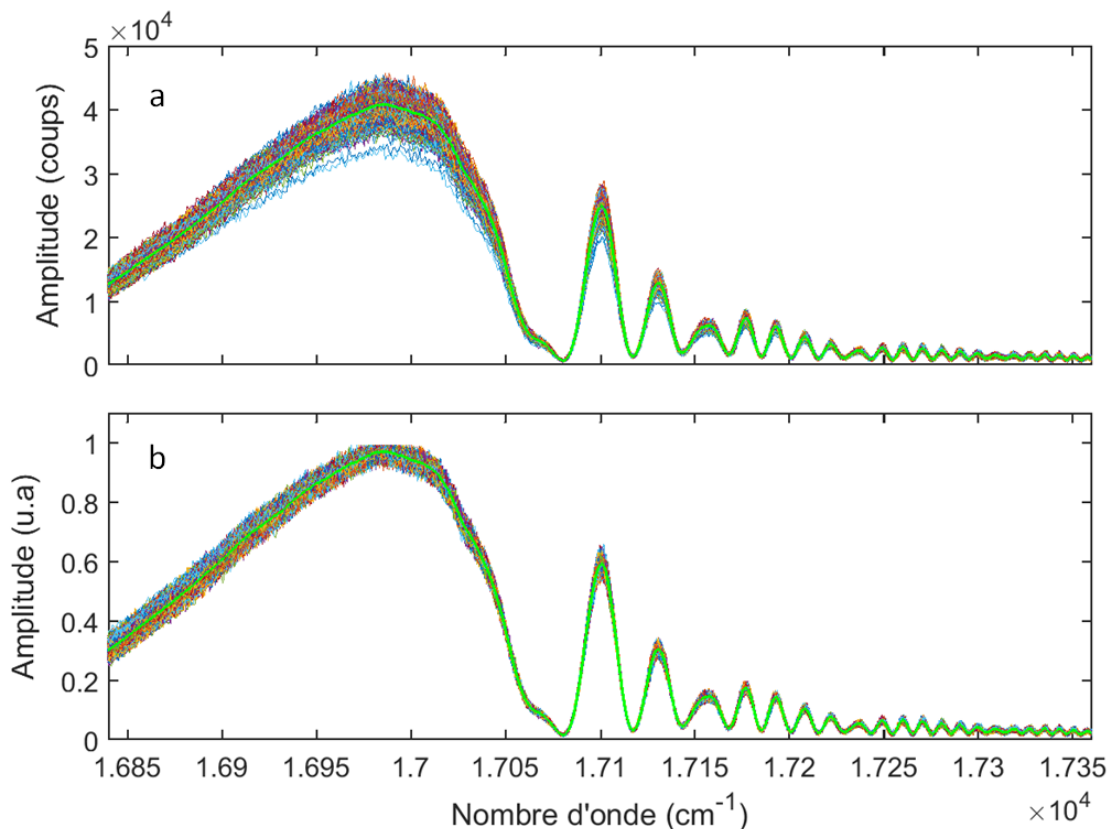


FIGURE 3.15 – 1000 spectres DRASC fs CPP instantanés à 1 kHz bruts (a) et normalisés (b) enregistrés en flamme. La moyenne est superposée vert.

Bien que les évolutions des oscillations du spectre soient suffisantes pour déterminer la température, celles-ci pourraient être améliorées par une intensité de signal DRASC plus importante en augmentant l'énergie apportée au volume de mesure. En effet, comme le montre le schéma de la figure 3.1, les dispositifs d'atténuation mis en place (lame séparatrice, densités neutres et polariseur) sur le trajet du faisceau Stokes nous permettent de disposer d'une quantité d'énergie supplémentaire. Cependant, les fortes puissances crêtes des impulsions fs imposent de ne pas dépasser un seuil d'énergie au delà de laquelle des phénomènes de saturation du milieu peuvent modifier la forme du spectre, rendant son interprétation trop complexe. Cette question est abordée dans la partie suivante.

### 3.3 Optimisation du signal DRASC

Avant de présenter les résultats expérimentaux enregistrés au sein des milieux d'analyse présentés au paragraphe précédent, cette partie introduit les études réalisées préalablement sur les conditions nécessaires à la prise de mesures fiables et reproductibles. Des études sur les

énergies des faisceaux nécessaires pour la prévention de dépôt d'énergie trop important dans le milieu, l'effet de la dérive en fréquence de l'OPA, ainsi que la nécessité de respecter un temps de chauffe de la source laser fs suffisant sont autant de pré-requis nécessaires à réaliser avant d'entreprendre toute mesure DRASC.

### 3.3.1 Temps de chauffe du dispositif

Afin de réaliser des mesures dans de bonnes conditions, il est nécessaire que chaque paramètre ayant un impact sur la génération du spectre DRASC (énergie, longueur d'onde) soit optimisé. Dans ce paragraphe, la stabilité du laser de pompe et de l'ensemble du dispositif est analysée. En effet, la source fs utilisée est très énergétique et soumet les optiques et leur support à de forts gradients thermiques qui peuvent modifier le trajet du faisceau laser. Sachant qu'entre la sortie de l'amplificateur et le volume de mesure, les faisceaux parcourent une distance de plus de 5 mètres, une faible variation en angle au début de leur propagation peut impacter sur le croisement des faisceaux lasers. Pour réaliser cette étude, des spectres DRASC sont enregistrés à différents délais après allumage du laser. La figure 3.16.a indique que durant la première heure de fonctionnement du dispositif optique, les spectres subissent une modification de forme importante. A la fin de cette première heure, l'optimisation de l'étage de compression

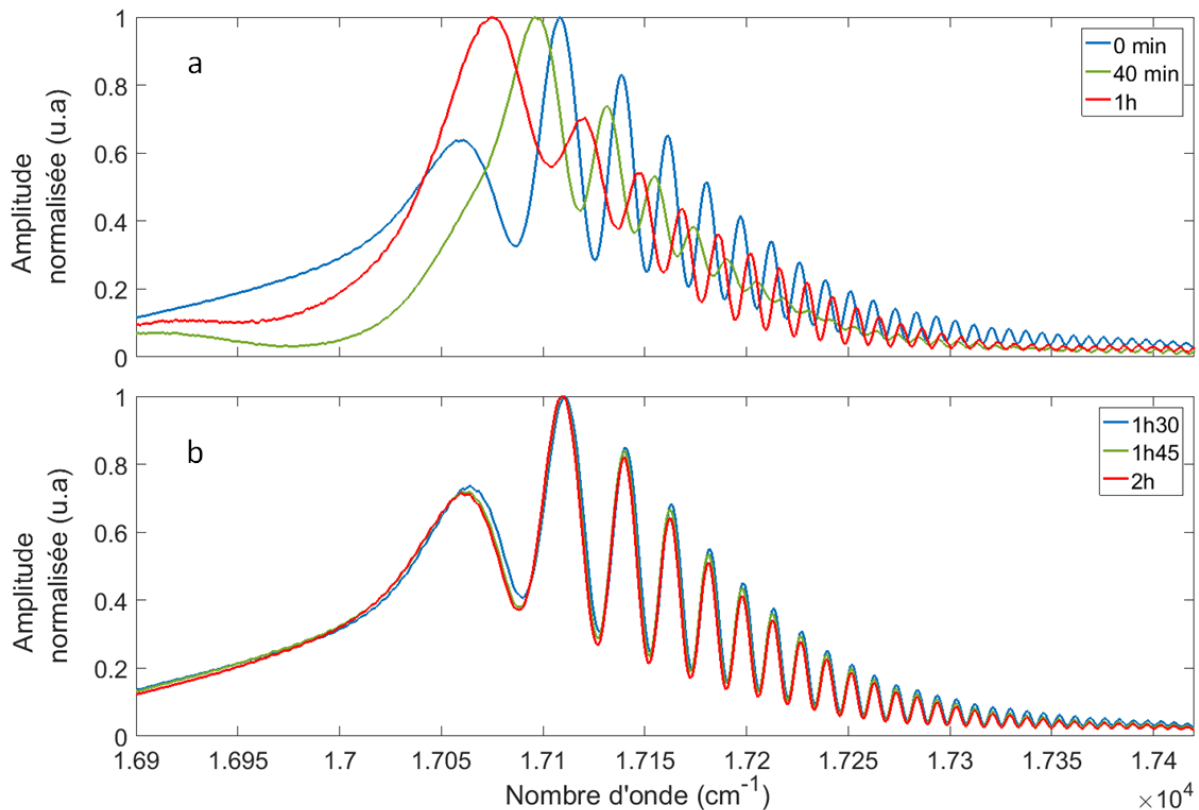


FIGURE 3.16 – Relevés de spectres DRASC fs CPP à température ambiante (a) sur la première heure de fonctionnement du laser sans changer les réglages de compression de l'impulsion et de délais temporels et (b) sur 30 min sans changer les réglages de compression de l'impulsion et de délais temporels après 1h30 d'utilisation des optiques. Une optimisation de la compression et des délais temporels a été effectuée à la fin de la première heure d'utilisation préalable.

de l'amplificateur (Legend) et des délais temporels des impulsions lasers, permet de retrouver une forme de spectre semblable à celle observée au temps initial. Le signal a ensuite été enregistré jusqu'à deux heures après le début de l'expérience, sans optimisation supplémentaire. Le

résultat acquis après thermalisation du système laser présenté en figure 3.16.b montre ainsi une bonne reproductibilité du signal DRASC pour réaliser des expériences sur une durée d'essais longue. De plus, la procédure consistant à faire passer les faisceaux lasers sur les optiques du dispositif DRASC pendant 1h30 avant de commencer à effectuer les réglages d'optimisation pour la génération de signal DRASC est systématiquement réalisée à chaque expérience. La stabilisation thermique du comportement thermique à la surface des optiques permet alors de réaliser un alignement précis des faisceaux lasers au point de focalisation sans observer de dérèglement par la suite.

### 3.3.2 Dépendance du signal DRASC fs CPP à l'énergie de faisceaux incidents

Dans le but d'évaluer l'énergie maximale qu'il est possible d'apporter au volume de mesure sans induire d'effets parasites sur la production de signal DRASC, des mesures avec différentes énergies ont été réalisées. Pour cela, la variation de l'énergie des faisceaux incidents a été réalisée selon deux manières. Comme indiqué au chapitre précédent, la gestion des énergies et l'atténuation des faisceaux lasers sont réalisées avec des densités neutres pour les faisceaux pompe et sonde, et par un couple lame d'onde  $\lambda/2$  - polariseur pour le faisceau Stokes. La mise en place de cette méthode de variation d'énergie par polarisation permet aisément d'ajuster l'énergie de l'onde Stokes entre 60 et 280  $\mu\text{J}$ . En testant plusieurs atténuations apportées par les densités neutres, l'énergie des faisceaux pompe et sonde (675 nm) est fixée à respectivement 47  $\mu\text{J}$  et 91  $\mu\text{J}$  de manière à s'assurer d'être suffisamment éloigné d'une situation de saturation. Les spectres DRASC correspondant aux différentes énergies d'impulsion Stokes ont été enregistrés par palier de 10  $\mu\text{J}$  à température ambiante (300 K) et à un délai pompe/sonde nul, configuration pour laquelle l'intensité du signal DRASC est la plus forte. Les spectres bruts représentés en figure 3.17.a permettent de donner un aperçu de l'évolution du signal DRASC.

La quantité de signal collectée ne suit pas une évolution linéaire avec l'énergie du faisceau Stokes, en particulier à partir de 200  $\mu\text{J}$ , énergie à partir de laquelle l'intensité n'augmente quasiment plus. L'analyse de la modification de la forme des spectres est plus aisée sur la représentation normalisée de ces spectres représentés en figure 3.17.b. Des variations de formes sont observables sur le premier pic du côté des faibles nombres d'onde pour lequel une stabilisation semble se mettre en place au-delà de 150 mW. Le second pic reste quand à lui stable pour chaque configuration. En revanche, les faibles oscillations présentes aux grands nombres d'onde se détériorent fortement et tendent à disparaître à partir de 200  $\mu\text{J}$ .

La figure 3.18 représente l'énergie maximale mesurée sur le spectre en fonction de l'énergie de l'impulsion Stokes. Cette prise de mesure a été effectuée en faisant d'abord décroître l'énergie Stokes, puis accroître l'énergie jusqu'à son énergie d'origine. Le but de ces expériences consiste alors à observer si on retrouve le seuil d'énergie d'origine et si des effets d'hysteresis apparaissent. La saturation du milieu responsable de ce changement de comportement est visible par l'apparition d'un plateau à partir de 160 mW. De ce fait, la limite d'énergie Stokes acceptable a été déterminée à 160 mW (soit 160  $\mu\text{J}$ ).

La même étude a été menée sur les spectres enregistrés en flamme. Les niveaux d'énergie ro-vibrationnels étant plus peuplés à cause de l'augmentation de la température, le seuil de tolérance se situe donc plus bas. Par mesure de précaution, le niveau d'énergie du faisceau Stokes lors de nos expériences a été fixé à 130 mW et parfois même en dessous de 100 mW. Cette procédure de vérification du niveau d'énergie des faisceaux incidents nécessite d'être renouvelée périodiquement en raison des modifications liées à la réalisation du croisement de faisceau. En effet, une amélioration de la qualité du croisement géométrique des trois faisceaux nous a permis de réduire l'énergie du faisceau Stokes à 50 mW. Lors de cette étude, nous avons également quantifié la quantité de signal enregistrée sur notre capteur CCD en fonction de



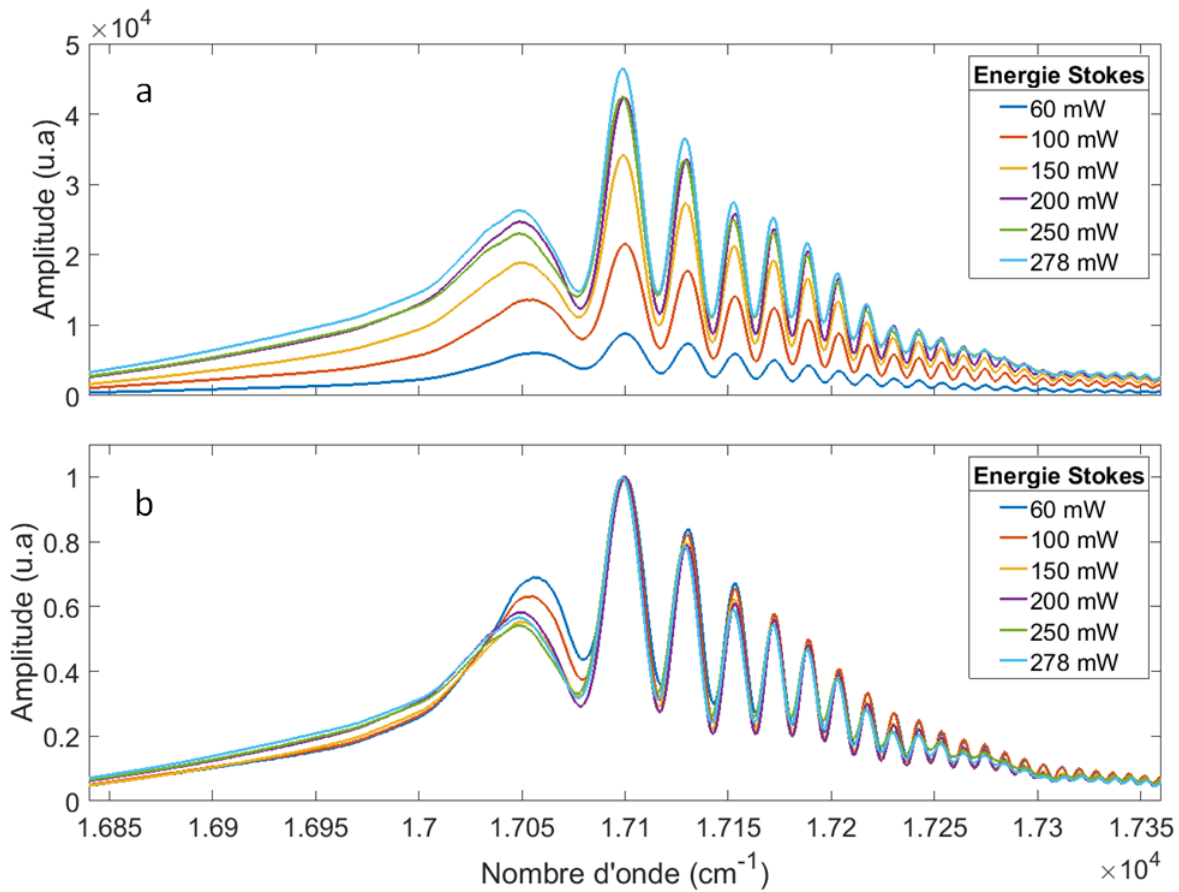


FIGURE 3.17 – Spectres DRASC absolus (a) et normalisés (b) en diminuant l'énergie du faisceau Stokes avec  $E_p = 47$  mW et  $E_s = 91$  mW.

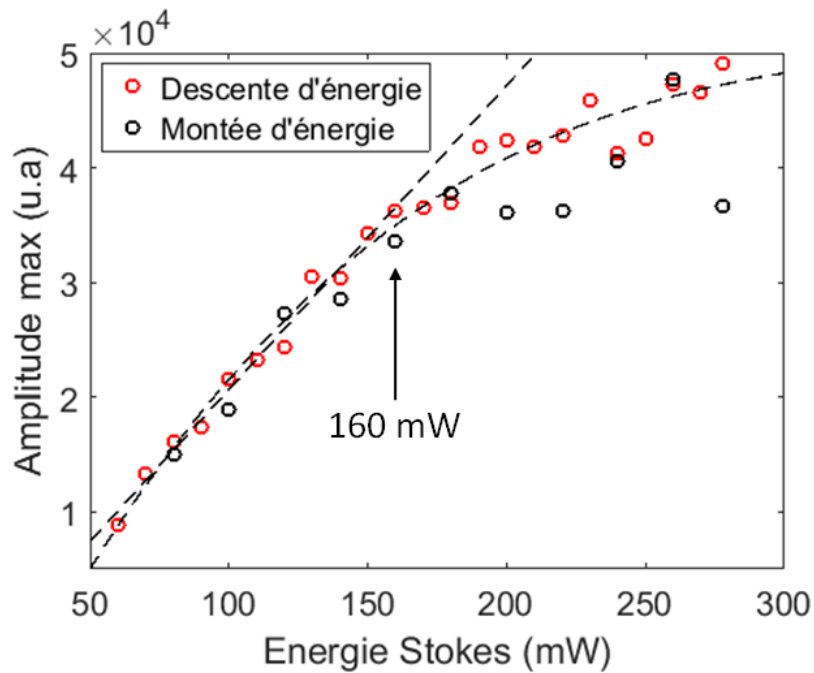


FIGURE 3.18 – Détermination du seuil d'énergie acceptable pour le faisceau Stokes avec  $E_p = 47$  mW et  $E_s = 91$  mW. La courbe représente l'amplitude brute du second pic du spectre DRASC en fonction de l'énergie du faisceau Stokes.

$E_{St}$ ( $\mu\text{J}$ )	30	40	50	60	135
Nombre de coups sur CCD	14 000	20 000	25 000	30 000	50 000

Tableau 3.3 – Indication du nombre de coups sur la caméra CCD en fonction de l'énergie de l'impulsion Stokes. Les énergies des impulsions pompe et sonde valent respectivement 45  $\mu\text{J}$  et 84  $\mu\text{J}$ . Le gain de la caméra est réglé sur 20. Une densité neutre d'atténuation NG4 de 2 mm est placée devant l'entrée du spectromètre.

l'énergie Stokes. Le tableau 3.3 présente le nombre de coups maximal atteint par le spectre DRASC en fonction de l'énergie du faisceau Stokes. Ces données ont été obtenues pour des énergies de pompe et sonde égales à  $E_p = 45 \mu\text{J}$  et  $E_s = 84 \mu\text{J}$ , avec un gain de caméra de  $G = 20$ , sachant que le signal DRASC généré est atténué par une densité NG 4 de 2 mm avant son entrée dans le spectrographe.

### 3.3.3 Précision de la longueur d'onde des faisceaux incidents

Les caractéristiques énergétiques des faisceaux lasers incidents ayant été définis, il est nécessaire de connaître la précision absolue des valeurs des longueurs d'ondes de chacun des faisceaux lasers. La longueur d'onde du signal DRASC généré dépend en effet des longueurs d'ondes des trois faisceaux incidents telle que :

$$\frac{1}{\lambda_{DRASC}} = \frac{1}{\lambda_{pompe}} - \frac{1}{\lambda_{Stokes}} + \frac{1}{\lambda_{sonde}} \quad (3.3)$$

Sachant que la transition Raman de la molécule d'azote est de  $2330 \text{ cm}^{-1}$  et que la longueur d'onde du faisceau Stokes mesurée au croisement est de 801 nm, la longueur d'onde du faisceau pompe issu de l'OPA doit être égale à 675 nm pour générer un signal anti-Stokes à 583 nm. La mesure des spectres des faisceaux au niveau du croisement est primordiale car cela constitue une donnée d'entrée de l'algorithme de recherche de température. Un enregistrement de ces spectres est donc réalisé lors de chaque expérience, ce qui nous a permis en les superposant pour différentes dates, d'observer une dérive de la longueur d'onde du faisceau issu de l'OPA. Il est en effet possible que le réglage d'angle du cristal non-linéaire servant au mixage de fréquence à l'intérieur de l'OPA ne corresponde plus avec l'alignement du faisceau incident, qui a tendance à changer au cours du temps. Bien que la consigne appliquée à l'OPA soit fixée à 675 nm, la figure 3.19 illustre très clairement cette dérive de la fréquence centrale, observée sur une période de 4 mois. Initialement située à 675,8 nm en novembre 2015, la longueur d'onde centrale s'est décalée jusqu'à 678,7 nm en mars 2017.

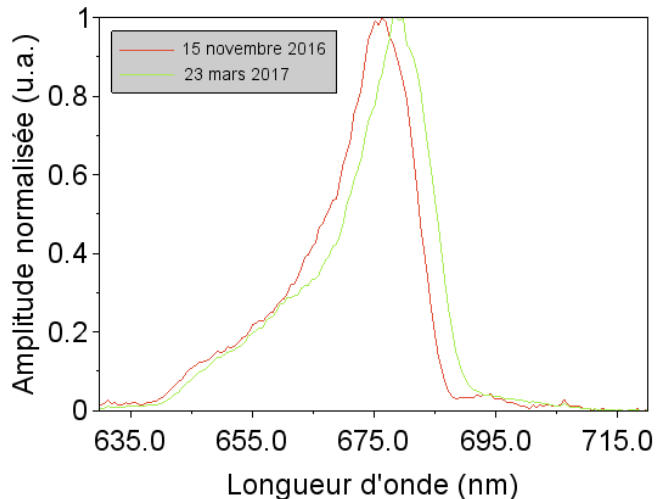


FIGURE 3.19 – Spectres des impulsions sonde à 675 nm le 15 novembre 2016 (675,8 nm) et le 23 mars 2017 (678,7 nm).

Afin d'observer l'impact d'une dérive en longueur d'onde sur la mesure DRASC, nous avons accentué cet effet en changeant manuellement la consigne en longueur d'onde de l'OPA, puis en mesurant le signal DRASC résultant. Le spectre DRASC a été enregistré pour plusieurs

longueurs d'onde entre 675 nm et 672 nm. La figure 3.20.a présente tout d'abord le signal non résonant mesuré dans un jet d'argon. En effet, l'argon étant un atome, il ne présente pas de modes de rotation. On observe sur le signal non résonant un décalage de la longueur d'onde centrale, conforme à la prédiction de l'équation 3.3. En ce qui concerne le signal DRASC, représenté en figure 3.20.b, celui-ci tend également à décaler l'énergie vers la décroissance oscillante ou vers le flanc croissant pour lequel la contribution du fond non-résonant est majoritaire (voir figure 2.11).

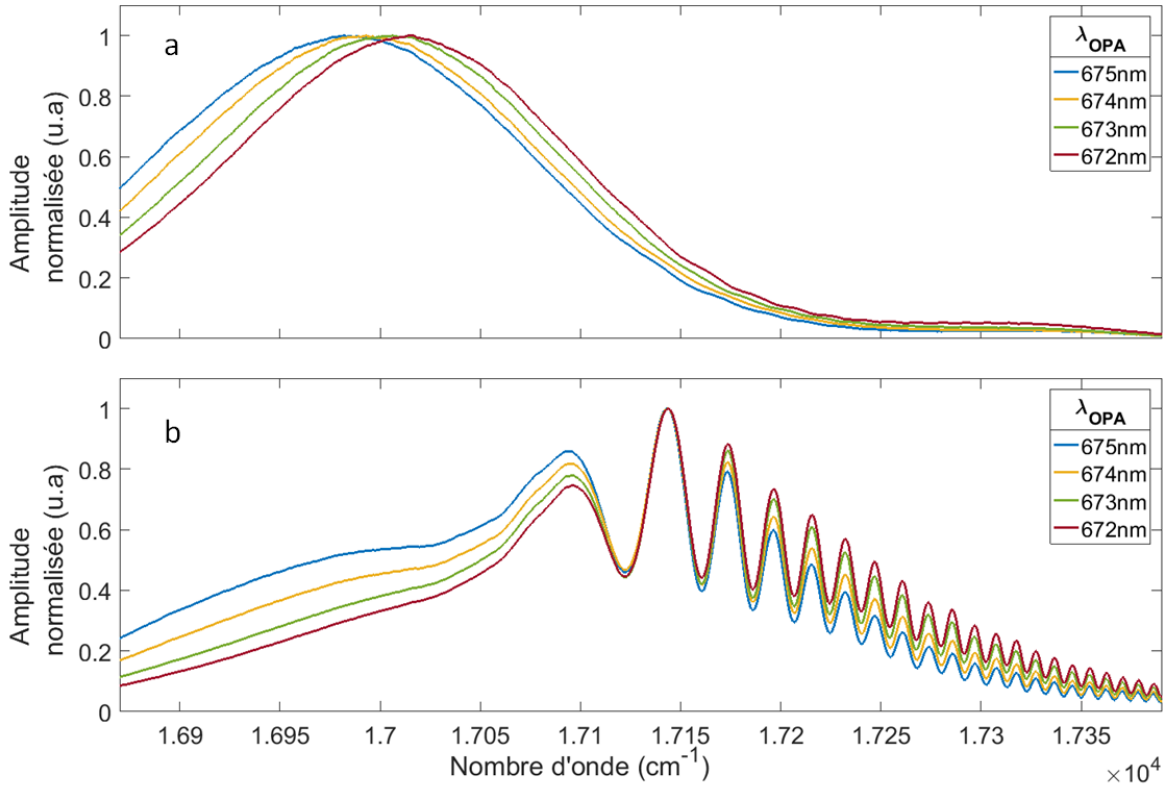


FIGURE 3.20 – Effet du changement de la longueur d'onde de sortie de l'OPA sur le signal non-résonant enregistré dans l'argon à température ambiante (a) et sur le signal DRASC enregistré dans l'air à température ambiante.

Cette étude menée sur la précision de la longueur d'onde du faisceau à 675 nm issu de l'OPA nous a permis de quantifier l'effet de sa dérive sur la qualité du spectre DRASC résultant. Ces observations ont donc conduit à contrôler avec vigilance une possible variation de cette longueur d'onde. Ainsi, la comparaison systématique des longueurs d'onde lors de chaque manipulation a été intégrée à la procédure d'expérience DRASC de manière à prévenir toute dérive. Dans le cas où cette situation se produit, la solution mise en place consiste à effectuer un ré-alignement du faisceau à l'intérieur de l'OPA. De plus, l'alignement régulier du système de conversion de fréquence permet de maximiser l'énergie de sortie dédiée aux faisceaux pompe et sonde.

La description dans ce chapitre du dispositif optique et de génération des flux d'air/argon et de flamme nous ont permis de réaliser des mesures instantanées à 1 kHz reproductibles. La confrontation des spectres DRASC fs CPP théoriques avec les spectres expérimentaux obtenus dans les configurations étudiées font l'objet du prochain chapitre.

# Chapitre 4

## Résultats expérimentaux

### Sommaire

---

<b>4.1 Mesures de température . . . . .</b>	<b>89</b>
4.1.1 Description de la méthodologie . . . . .	89
4.1.2 Prise en compte d'informations expérimentales . . . . .	92
4.1.3 Convergence de l'algorithme . . . . .	95
4.1.4 Mesures à température modérée (300-600 K) . . . . .	97
4.1.5 Mesures en flamme . . . . .	102
<b>4.2 Analyse expérimentale et numérique des paramètres d'influence .</b>	<b>108</b>
4.2.1 Etude numérique . . . . .	108
4.2.2 Délai pompe/sonde . . . . .	111
4.2.3 Exploration de l'influence du paramètre $\beta/\alpha$ . . . . .	118

---

Lors du chapitre précédent, les conditions expérimentales requises pour utiliser notre source laser fs et l'OPA pour obtenir des spectres DRASC avec une bonne reproductibilité et une quantité de signal suffisante pour effectuer des mesures de température ont été évoquées. Ce chapitre s'attache donc à présenter les résultats expérimentaux obtenus dans les différents milieux d'analyse. Nous détaillerons premièrement la méthodologie d'analyse des spectres que nous avons choisie de mettre en place, puis les résultats seront exposés. La volonté d'améliorer la technique expérimentale et la démarche numérique nous a amené dans la dernière partie de ce chapitre à analyser en détail certaines grandeurs physiques d'influence telles que la dépendance du ratio des contributions résonante et non-résonante en fonction du délai de sonde ou du pourcentage d'argon dans le mélange gazeux.

## 4.1 Mesures de température

### 4.1.1 Description de la méthodologie

Les premiers enregistrements de spectres DRASC fs CPP ont été effectués dans l'air ambiant à pression atmosphérique. La forme des spectres expérimentaux qui a déjà été présentée en figure 3.11, est comparée à celle des spectres théoriques pour extraire la température au moyen d'un algorithme génétique. Le fonctionnement de l'algorithme génétique consiste à générer une population initiale de  $I$  individus, où chaque individu est un vecteur de 11 paramètres aléatoires compris entre les bornes inférieure et supérieure définies dans le tableau 4.2. Pour chaque individu de la population, un spectre théorique est généré, et la valeur de sa différence par

moindres carrés avec le spectre expérimental est calculée. Ainsi, une valeur de moindres carrés est associée à chaque individu. C'est alors que le processus itératif s'enclenche : une nouvelle population de  $I$  individus est générée par combinaison d'individus de la première génération, et à nouveau le spectre théorique est calculé pour chaque individu avec une estimation de moindres carrés. La comparaison des 2 générations et des valeurs de moindres carrés associés est réalisée de manière à ne conserver que les individus associés aux plus faibles valeurs de moindres carrés. Une nouvelle itération produit, à partir de combinaisons entre les meilleurs individus, un nouvel ensemble de  $I$  individus et ainsi de suite.

Deux méthodes peuvent être employées pour stopper la génération de nouvelles populations : soit en fixant la valeur du moindres carrés cible stoppant l'algorithme lorsque ce seuil est atteint, soit en forçant le programme à effectuer un nombre d'itérations prédéterminé. La variabilité des niveaux de signal et des rapports signal-à-bruit en fonction des conditions opératoires ont orienté notre choix vers la seconde méthode, c'est-à-dire un nombre fixé d'itérations. La procédure d'analyse mise en place en l'état actuel de nos exploitations est décrite schématiquement en figure 4.1. Un nombre initial de 100 vecteurs et 1000 itérations est utilisé pour l'analyse du spectre moyen puis un nombre réduit est retenu pour l'exploitation des 1000 spectres instantanés consécutifs.

L'obtention de la température résulte donc du programme numérique permettant de simuler les spectres DRASC à partir de la spectroscopie de la molécule  $N_2$ , de l'interaction des faisceaux d'excitation et de sonde, et des paramètres ajustés. Ces paramètres ajustables, dont la température, sont déterminés grâce aux itérations de l'algorithme génétique. Avant de présenter le résultat de nos expériences et de déterminer la précision, via des fonctions de probabilité (PDF), nous détaillons ici les étapes de la procédure de calcul illustrée par le schéma de la figure 4.1.

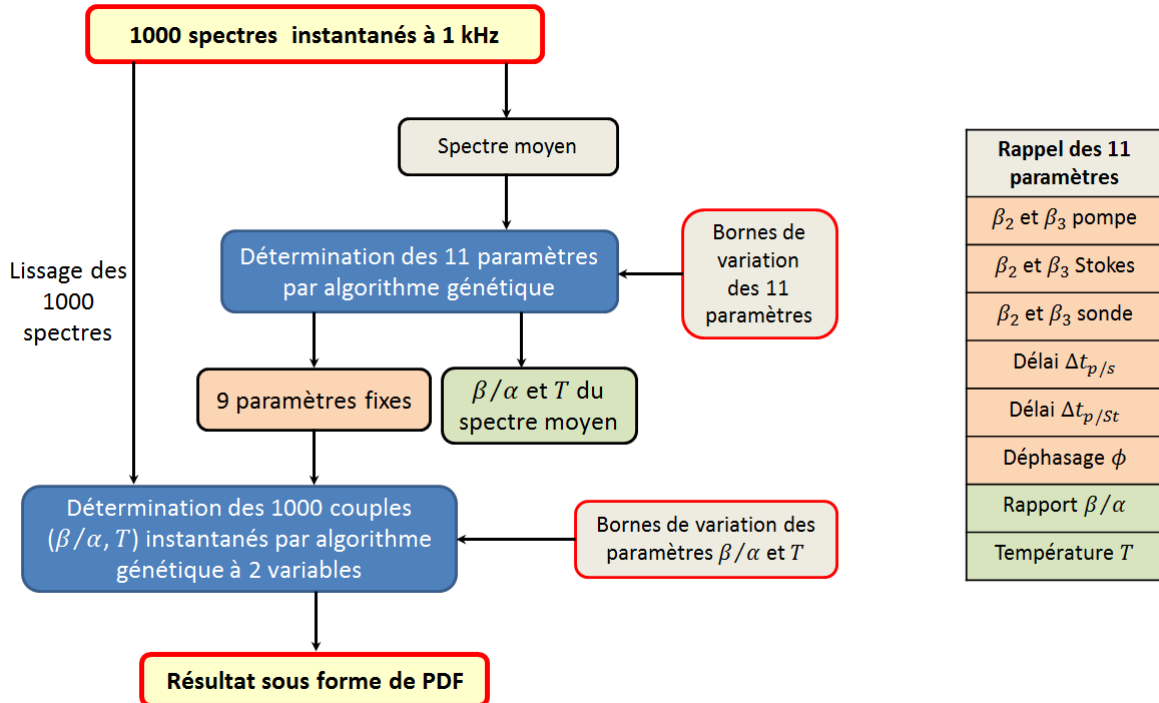


FIGURE 4.1 – Schéma du principe de fonctionnement de la procédure de détermination de la température sur spectres instantanés au kHz. Le rappel des variables évaluées permet d'illustrer que les 9 premières variables sont déterminées sur le spectre moyen.

Les expériences menées à la cadence du laser de 1 kHz sur une seconde d'acquisition sont

collectées pour chaque mesure et le spectre moyen est calculé. Ainsi, un échantillon représentatif de 1000 spectres instantanés est enregistré à chaque prise de mesure. La première étape consiste à ajuster un spectre calculé au spectre expérimental moyen grâce à l'algorithme génétique afin de converger vers les 11 paramètres du modèle théorique. On rappelle que ces paramètres, listés dans le tableau de la figure 4.1, sont les données d'entrée du programme de calcul de spectres DRASC présenté au chapitre 2. L'utilisation de l'algorithme génétique sur les 1000 spectres instantanés avec 11 paramètres variables serait trop chronophage. Il se trouve que parmi les 11 paramètres variables, six d'entre eux correspondent aux caractéristiques des faisceaux laser, et deux aux délais temporels, considérés comme fixes durant la mesure. De plus, le paramètre de déphasage  $\Phi$  entre les contributions résonante et non-résonante évolue peu. Ainsi, il est possible d'utiliser l'algorithme génétique sur les spectres instantanés en ne faisant varier que deux paramètres :  $\beta/\alpha$  et la température. L'analyse par l'algorithme génétique est donc menée une fois avec 11 paramètres sur l'estimation du spectre moyen, puis sur les 1000 spectres instantanés mais avec seulement deux paramètres variables. Lors de cette étape d'ajustement sur les spectres instantanés, un lissage est appliqué sur les spectres individuels avec un filtre de Savitzky-Golay d'ordre 2 sur 7 points. La figure 4.2, qui présente la différence

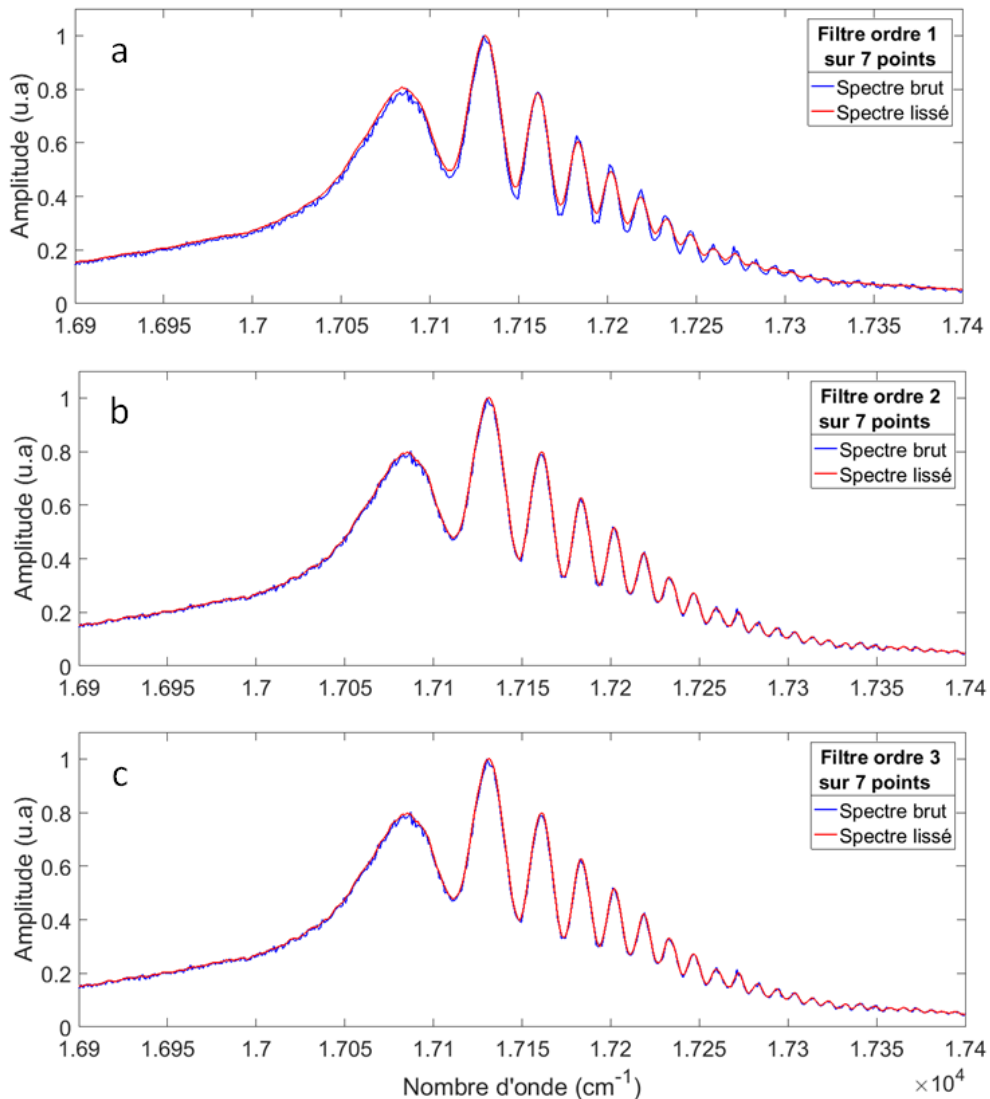


FIGURE 4.2 – Comparaison de filtres de Savitzky-Golay d'ordre 1 (a), 2 (b) et 3 (c) sur un spectre DRASC fs CPP instantané à 288 K.

de lissage effectuée sur un spectre instantané collecté à 288 K selon l'ordre du filtre utilisé, montre clairement l'intérêt d'utiliser l'ordre 2 par rapport à l'ordre 1. En effet, l'ordre 2 permet de conserver fidèlement les oscillations du front descendant du spectre. Le passage à l'ordre supérieur n'apporte pas d'amélioration significative. Une étude sur le nombre de points utilisés pour effectuer le lissage a également été effectuée, et le moyennage sur 7 points contigus donne un résultat performant. C'est en effet un bon compromis entre la minimisation de bruit et la conservation d'information, particulièrement sur les faibles oscillations à haute fréquence. Lors de la mise en place initiale de cette procédure, nous disposions d'un paramètre variable supplémentaire qui consiste à appliquer un décalage spectral afin de prendre en compte l'alignement relatif du spectre sur les pixels de la barette CCD de la caméra. En effet, de légers effets de "beam steering" sur les faisceaux incidents et le faisceau DRASC généré peuvent influencer l'angle d'incidence du signal sur l'entrée du spectrographe. Cette incertitude sur la position spectrale du signal corrigée par le terme  $\Delta f$  était initialement un paramètre à déterminer par l'algorithme. Le recalage pouvant être effectué par détection de pic, le paramètre de décalage en fréquence  $\Delta f$  a été retiré de la liste des paramètres que l'algorithme doit trouver. Le nombre de variables étant alors réduit, le temps de calcul est alors réduit lui aussi. Pour ce faire, une détection automatique du pic maximal sur le spectre expérimental permet de transférer l'information de la position spectrale au modèle afin de les superposer. Cette étape réalisée lors de chaque itération avant l'évaluation par les moindres carrés nous a permis de réduire le temps de calcul. Pour exemple, les temps de calcul de cette procédure sur un ordinateur de bureau est de 70 heures pour le spectre moyen et 200 heures pour les 1000 spectres instantanés. Le passage sur des machines de calcul dédiées nous a permis par la suite de réduire significativement cette durée.

### 4.1.2 Prise en compte d'informations expérimentales

Afin d'améliorer la procédure exposée ci-dessus, c'est-à-dire la précision du calcul de la température (en diminuant les valeurs de moindres carrés) et la minimisation du temps de calcul, la prise de données expérimentales fiables a été rendue nécessaire. En effet, comme indiqué dans le tableau des paramètres de la figure 4.1, plusieurs caractéristiques expérimentales sont ajustées par l'algorithme génétique. Par exemple, la prise en compte des impulsions pompe, Stokes et sonde expérimentales impacte directement la forme du spectre calculé. Sachant que pour caractériser complètement une impulsion, il faut disposer de deux informations telles que l'amplitude et la phase spectrale, ou bien l'amplitude temporelle et la phase temporelle.

#### Amplitude spectrale

Durant les expériences sont enregistrées, les amplitudes du spectre des trois impulsions avant le croisement des faisceaux à l'aide d'un spectromètre fibré. Cet enregistrement au plus près du volume de mesure permet d'obtenir les spectres des impulsions interagissant dans le processus DRASC, ce qui correspond à l'interaction que nous simulons. La figure 4.3 présente trois enregistrements (impulsions (1), (2) et (3)) effectués le même jour pour chacune des impulsions pompe, Stokes et sonde. Bien que de légères modifications soient visibles sur le spectre de l'impulsion Stokes (a), celles-ci sont plus significatives sur les impulsions pompe (b) et sonde (c). On observe en effet, une dérive de la fréquence centrale des impulsions pompe et sonde sur une durée totale de 45 min entre les prises (1) et (3). Ces impulsions à 675 nm sont issues de l'OPA dont la conversion de fréquence est sensible au réglage de la compression de l'impulsion fs en sortie d'amplificateur Legend (voir description au chapitre 3).

Afin d'estimer l'impact de la variation de forme de ces amplitudes spectrales sur le spectre DRASC, les spectres DRASC correspondants aux données expérimentales (1), (2) et (3) ont été calculés avec notre programme de simulation. Ces spectres sont représentés en figure 4.4.



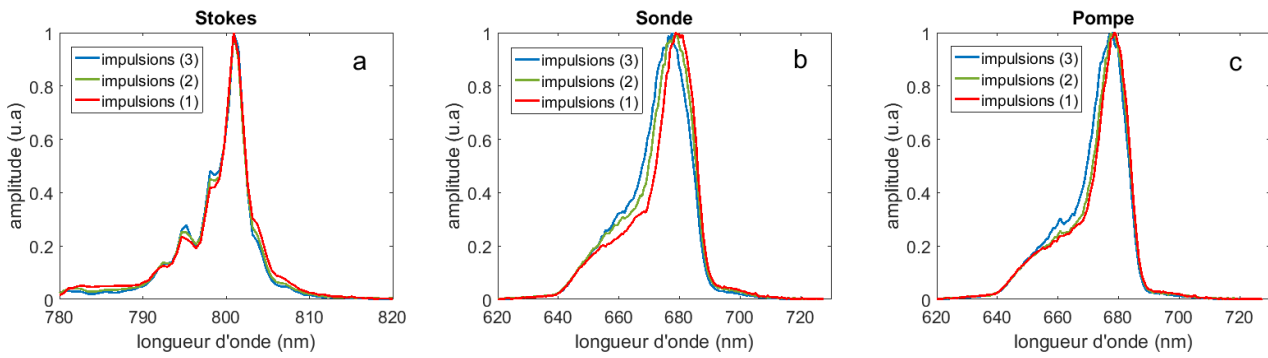


FIGURE 4.3 – Trois amplitudes spectrales des impulsions Stokes, sonde et pompe enregistrées le même jour.

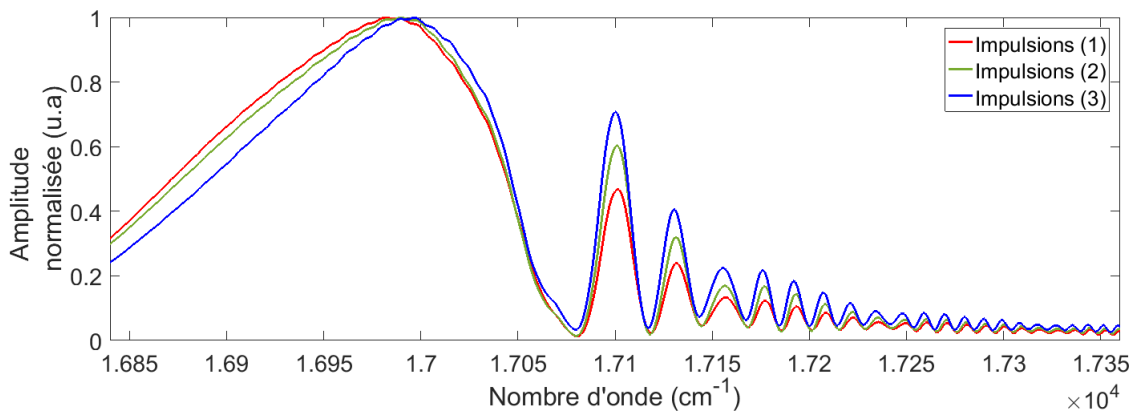


FIGURE 4.4 – Comparaison de spectres DRASC fs CPP théoriques modélisés à 2100 K en utilisant 3 jeux de spectres des impulsions pompe, Stokes et sonde.

Des modifications importantes sur l'amplitude des oscillations du spectre DRASC sont alors observées. L'observation de cette grande sensibilité aux spectres des impulsions a amené à procéder à des enregistrements systématiques pendant les manipulations. Un enregistrement systématique et régulier des trois amplitudes spectrales est ainsi réalisé, afin de garantir une précision optimale lors du calcul de la température. Cela signifie que lors des manipulations, tout enregistrement d'un spectre DRASC doit obligatoirement s'accompagner de l'enregistrement de l'amplitude spectrale des trois impulsions.

Comme cela a été évoqué précédemment, la détermination complète du champ électrique d'une impulsion nécessite non seulement de connaître l'amplitude de son spectre, mais aussi sa phase spectrale. L'accès à l'information de la phase spectrale peut se faire par l'intermédiaire d'un appareil de type FROG ou SPIDER que nous ne possédons pas encore au laboratoire. Une mise en place d'un montage d'acquisition du spectrogramme de l'impulsion sonde (ps), par un montage d'intercorrélacion avec une impulsion fs a été spécifiquement développé et installé pour pallier à cette contrainte.

## Phase spectrale

Les informations spectro-temporelles de l'impulsion sonde ont été obtenues par intercorrélacion entre le faisceau sonde (ps) et le faisceau Stokes (100 fs). Le principe de l'intercorrélacion consiste à faire focaliser les deux faisceaux lasers dans un cristal non-linéaire et de faire varier la longueur du trajet optique de l'un par rapport à l'autre. Lorsque les impulsions se recouvrent



temporellement, un signal de somme de fréquence est généré dans le cristal. L'enregistrement du spectre de somme de fréquence en fonction du délai temporel appliqué sur l'une des impulsions permet de tracer un spectrogramme. La manipulation a été effectuée juste après le volume de mesure DRASC. Nous avons mis en place une ligne à retard (Newport ESC301) et un spectromètre fibré (Avantes) tous deux pilotés par Labview. Les faisceaux sont focalisés avec une lentille de focale 100 mm dans un cristal de Beta Barium Borate ( $\beta - BaB_2O_4$ ) (voir annexe A). La figure 4.5 présente le spectrogramme de l'impulsion sonde obtenu expérimentalement par intercorrélation.

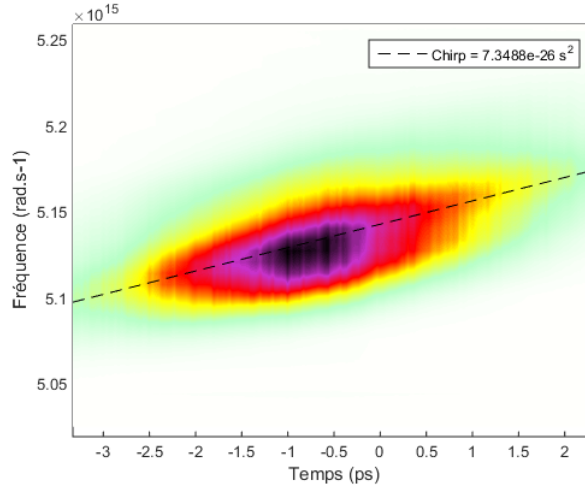


FIGURE 4.5 – Spectrogramme de l'impulsion sonde obtenu par intercorrélation du faisceau sonde (ps) avec le faisceau Stokes (fs)

Le coefficient directeur de la droite en pointillée passant par les maximums de chaque spectre permet de donner une valeur de la phase spectrale d'ordre 2 ( $\beta_2$ ) de l'impulsion sonde qui vaut ici  $\beta_2 = 7,3488 \times 10^{-26} \text{ s}^2$ . Cette valeur étant amenée à changer d'un jour à l'autre, elle constitue un repère autour duquel le paramètre de phase peut varier. Pour estimer le changement du coefficient  $\beta_2$  d'un jour à l'autre, nous avons effectué cette même mesure à différentes dates. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

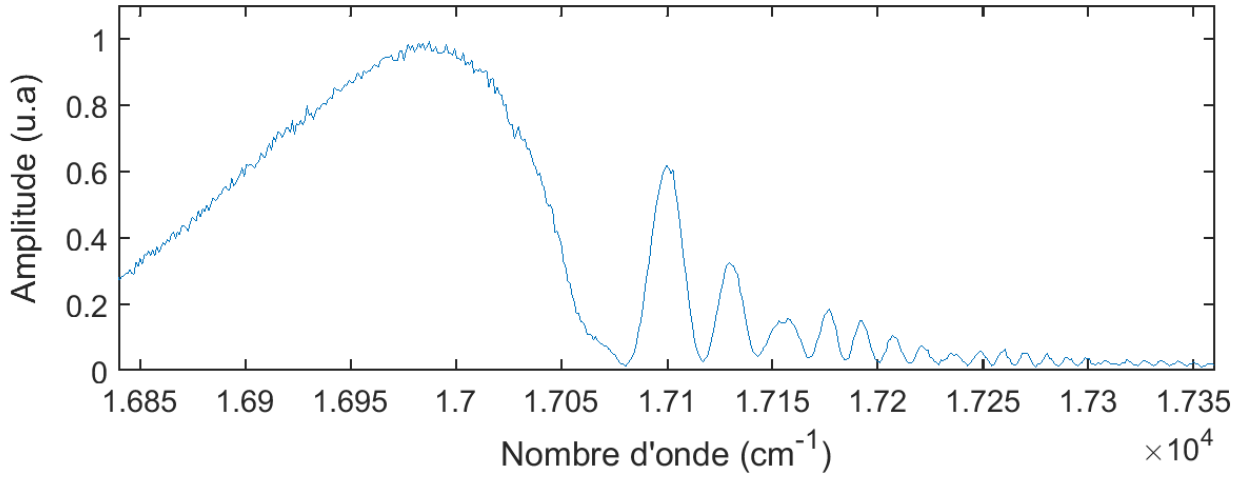
<b>11 avril 2016</b>	<b>31 mai 2016</b>	<b>01 juin 2016</b>	<b>02 juin 2016</b>
$7.9479 \times 10^{-26}$	$9.5644 \times 10^{-26}$	$7.5153 \times 10^{-26}$	$7.3386 \times 10^{-26}$
		$7.5261 \times 10^{-26}$	$7.3488 \times 10^{-26}$
		$7.5665 \times 10^{-26}$	

Tableau 4.1 – Valeurs de  $\beta_2$  en  $\text{s}^2$  de l'impulsion sonde mesurées expérimentalement après intercorrélation

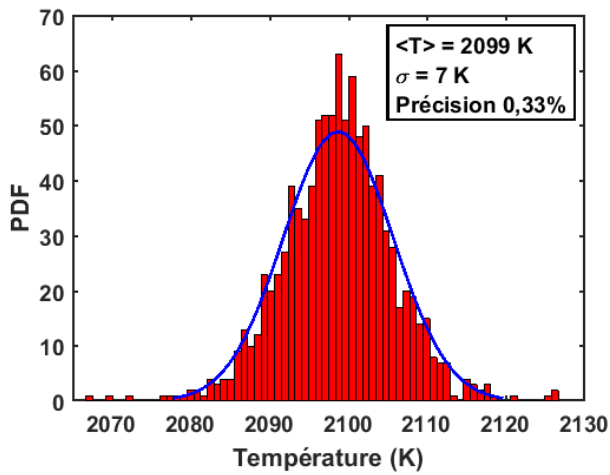
Les mesures présentées dans ce tableau se situent toutes entre  $7,3$  et  $8 \times 10^{-26} \text{ s}^2$ , excepté pour la mesure du 31 mai 2016. Afin d'évaluer la pertinence de ces mesures, nous avons effectué le calcul théorique de la phase spectrale d'ordre 2 qui est la dérivation de la vitesse de groupe par rapport à la pulsation  $\omega$ . La dispersion de vitesse de groupe donnée par le constructeur pour le matériau SF11 à 675 nm qui constitue notre barreau de verre est de  $246,34 \text{ fs}^2/\text{mm}$ . Pour une longueur de 300 mm dans notre cas, on obtient un paramètre de phase théorique de  $\beta_2 = 7,3902 \times 10^{-26} \text{ s}^2$ . Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur des  $\beta_2$  mesurés expérimentalement, et nous permet donc d'adapter les bornes numériques de recherche de ce paramètre autour de cette valeur. Nous précisons ici que la variable associée au paramètre  $\beta_2$  dans notre programme numérique correspond à la quantité physique réelle  $\frac{\beta_2}{2}$ .

### 4.1.3 Convergence de l'algorithme

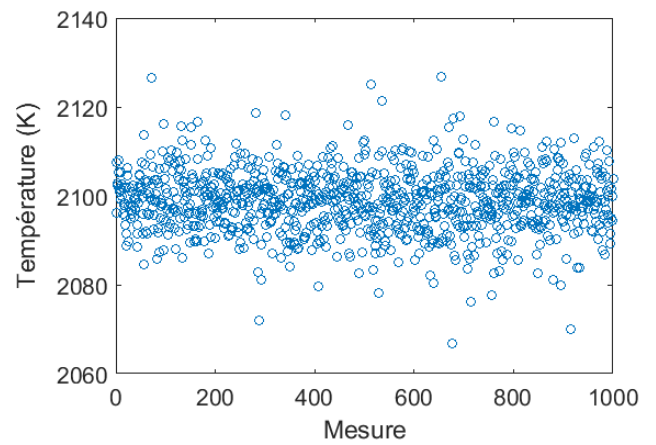
Après avoir détaillé les étapes de la méthode de détermination de la température instantanée, nous allons estimer la robustesse de cette technique d'analyse. Pour cela, un calcul a été effectué sur un jeu de données expérimentales utilisé en flamme. Après avoir déterminé les 9 paramètres fixes sur le spectre moyen, les paramètres  $\beta/\alpha$  et de température ont été déterminés 1000 fois pour un seul spectre instantané. La figure 4.6a présente le spectre instantané en flamme qui a été analysé. Le résultat de l'analyse est présenté sous forme de PDF en figure 4.6b, sur laquelle a été ajustée une courbe de distribution normale. L'écart-type de ces données de température est de  $\sigma = 6,985K$ , ce qui fait un écart par rapport à la moyenne  $\langle T \rangle = 2099K$  de **0,33** %. Cette très faible dispersion est illustrée par la représentation des valeurs obtenues à chaque mesure en figure 4.6c. La figure 4.6d présente la dispersion de la valeur des moindres carrés et des valeurs du paramètre variable (au sens de l'algorithme génétique)  $\beta/\alpha$  sur la figure 4.6e. Les valeurs de  $\beta/\alpha$  se trouvent en majorité entre 6,9 et  $7,1 \times 10^{-13}$  et les plus faibles valeurs des moindres carrés convergent autour de la température moyenne trouvée. La forme ovale de cette répartition indique que le paramètre  $\beta/\alpha$  varie significativement sur une faible gamme de température, ce qui sous entend que ce paramètre, une fois déterminé son ordre de grandeur va peu modifier la valeur de la température déduite du post-traitement. Cette procédure ayant permis d'évaluer le bruit numérique associé à la procédure de l'algorithme génétique, celle-ci constitue un point de référence pour la comparaison avec les résultats obtenus sur 1000 spectres instantanés.



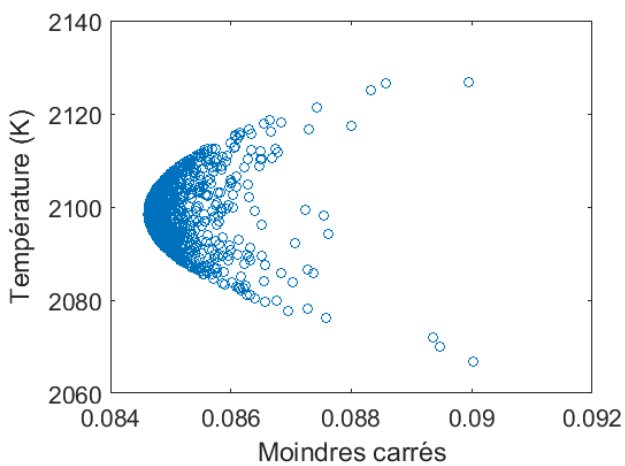
(a) Spectre instantané (1 kHz) en flamme normalisé et non lissé.



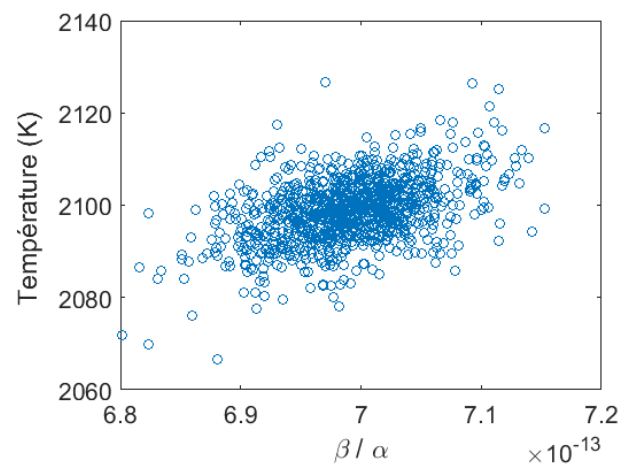
(b) Histogramme de température.



(c) Evolution des valeurs de température en fonction de la mesure.



(d) Répartition des valeurs de moindres carrés.



(e) Répartition des valeurs de  $\beta/\alpha$ .

FIGURE 4.6 – Résultats obtenus sur le spectre instantané en flamme (a), pour lequel l'algorithme a déterminé 1000 couples  $(\beta/\alpha, T)$ .

#### 4.1.4 Mesures à température modérée (300-600 K)

Les éléments constitutifs de la chaîne d'acquisition ont été présentés au chapitre 3. Le début de ce chapitre présente en premier lieu les conditions expérimentales optimales pour la prise de mesure, et ensuite la méthode d'analyse numérique utilisée pour déduire la température des spectres DRASC instantanés. Cette partie expose les résultats obtenus pour un jet d'air, un mélange air/argon et une flamme méthane/air.

##### Jet d'air à température ambiante

La première étape d'ajustement du spectre moyen issu du jeu de données enregistrés dans l'air à température ambiante est représenté sur la figure 4.7.

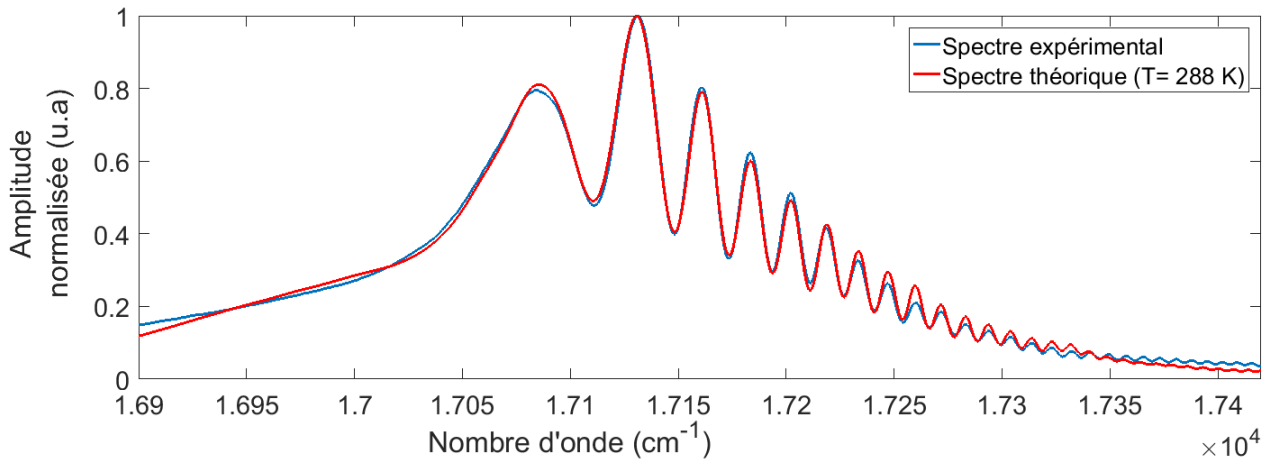


FIGURE 4.7 – Meilleur ajustement numérique (rouge) sur le spectre expérimental moyen à température ambiante (bleu).

L'ajustement du spectre DRASC moyen a permis à l'algorithme d'analyse de converger vers une température de 288,3 K pour une température mesurée au thermocouple de 295 K. Le résultat de cette première étape est obtenue après un calcul de 70 heures en utilisant les bornes de variation de chaque paramètre indiquées dans le tableau 4.2.

Paramètre	Borne inférieure	Valeur trouvée	Borne supérieure
Chirp 2 Pompe ( $s^2$ )	$-1,00.10^{-27}$	$-8,46.10^{-28}$	$-1,00.10^{-33}$
Chirp 3 Pompe ( $s^3$ )	$-5,00.10^{-41}$	$2,80.10^{-41}$	$5,00.10^{-41}$
Chirp 2 Stokes ( $s^2$ )	$-1,00.10^{-27}$	$-8,25.10^{-28}$	$-1,00.10^{-33}$
Chirp 3 Stokes ( $s^3$ )	$-5,00.10^{-41}$	$4,03.10^{-41}$	$5,00.10^{-41}$
Chirp 2 Sonde ( $s^2$ )	$-4,00.10^{-26}$	$-3,69.10^{-26}$	$-3,00.10^{-26}$
Chirp 3 Sonde ( $s^3$ )	$-5,00.10^{-41}$	$1,75.10^{-41}$	$5,00.10^{-41}$
$\beta/\alpha$ (sans unité)	$1,00.10^{-13}$	$1,14.10^{-12}$	$2,00.10^{-12}$
$\Delta t_{p/s}$ (s)	$-2,00.10^{-12}$	$2,50.10^{-13}$	$2,00.10^{-12}$
Température (K)	283,00	288,28	303,00
$\Phi$ (rad)	$\pi$	4,97	$2\pi$
$\Delta t_{St/p}$ (s)	$-120,0.10^{-15}$	$19,3.10^{-15}$	$120,0.10^{-15}$

Tableau 4.2 – Meilleurs paramètres numériques permettant d'ajuster le spectre expérimental dans l'air à température ambiante.

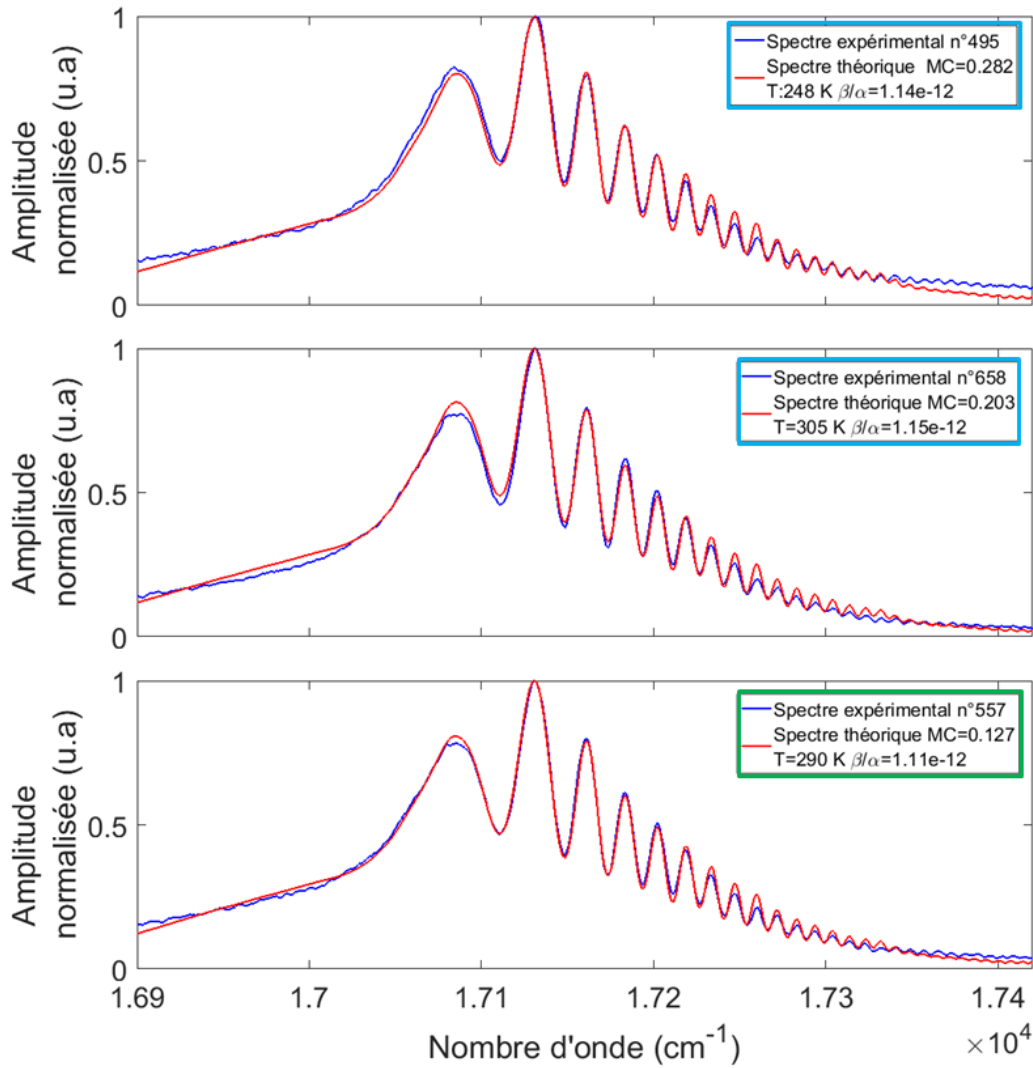
L'algorithme a procédé ainsi à 1000 itérations partant de 100 vecteurs de population initiale. La valeur de moindres carrés obtenue à l'issue des 1000 itérations est de 0,13. Le paramètre de décalage spectral appliqué au spectre théorique est ici de  $\Delta f = +8,39 \text{ cm}^{-1}$ .

Une fois l'ajustement sur le spectre moyen réalisé, l'analyse est réalisée sur les 1000 spectres instantanés pour lesquels l'algorithme génétique fait varier la température et le rapport  $\beta/\alpha$  selon les bornes indiquées par le tableau 4.3. La représentation des 1000 spectres instantanés est présentée en figure 3.11.

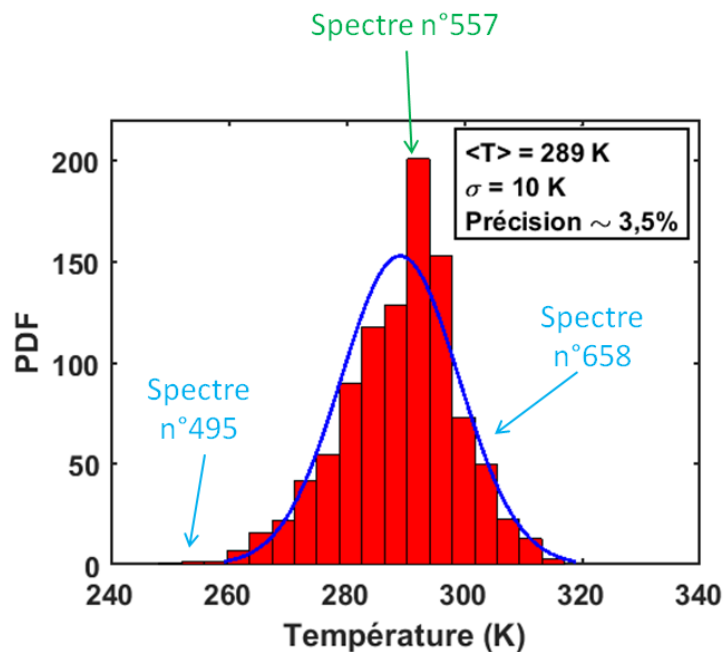
Paramètre	Borne inférieure	Borne supérieure
Température (K)	238	338
$\beta/\alpha$ (sans unité)	$9,5 \times 10^{-13}$	$13,5 \times 10^{-13}$

Tableau 4.3 – Bornes d'ajustement des paramètres sur les spectres instantanés dans l'air à température ambiante.

Un exemple de 3 spectres instantanés ajustés par le modèle théorique est présenté en figure 4.8a. Sur les deux premiers exemples encadrés en bleu, le recouvrement du spectre théorique sur le spectre expérimental n'est pas exact, particulièrement entre  $16\,900$  et  $17\,125 \text{ cm}^{-1}$ . Au contraire, le troisième exemple encadré en vert fait partie des meilleurs ajustements obtenus. Les températures déterminées pour chacun des 1000 spectres instantanés sont représentées sur l'histogramme de la figure 4.8b sur lequel sont placés les températures des trois exemples précédents. La température moyenne obtenue est de  $\langle T \rangle = 289 \text{ K}$ . L'écart-type étant de  $\sigma = 10 \text{ K}$ , la précision associée à cette série de mesures instantanées au kHz est de  $\sim 3,5 \%$ . La figure 4.9a qui trace l'évolution de la température en fonction du temps, indique une fluctuation très nette de la température due aux gradients thermiques présents dans la pièce. Les statistiques associées à l'ajustement des 1000 spectres instantanés sont présentées en figures 4.9b et 4.9c. La répartition des valeurs de moindres carrés en fonction de la température (figure 4.9b) reproduit bien la tendance observée sur l'histogramme de la figure 4.8b. Les résultats obtenus dans les cas particuliers de la figure 4.8a sont indiqués en bleu et la valeur de moindres carrés obtenue avec le spectre moyen en rouge. La répartition des valeurs de  $\beta/\alpha$  déterminées par l'algorithme se situent en majorité entre  $1,1$  et  $1,17 \times 10^{-12}$  et comprennent bien la valeur obtenue sur le spectre moyen représentée en rouge. On observe que les spectres instantanés n° 495 et 658 dont les ajustements ne sont pas excellents, possèdent une valeur de  $\beta/\alpha$  située en périphérie du nuage de points. Il se trouve que la valeur du spectre n° 557 indiquée en vert est également éloignée du centre du nuage de points, où se trouve le spectre moyen.

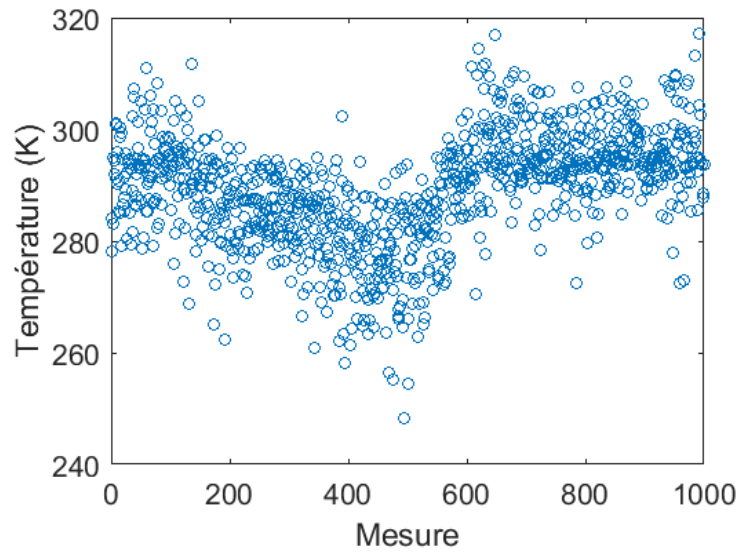


(a) Exemples d'ajustement de spectres instantanés

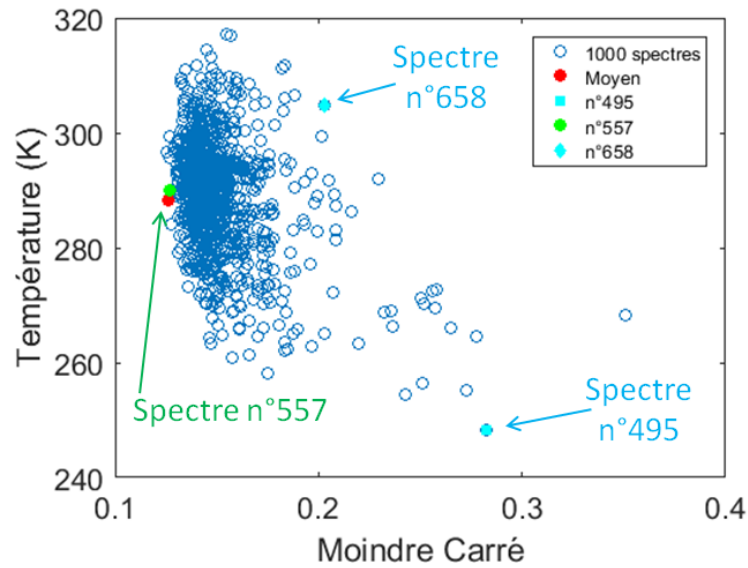


(b) Histogramme de températures instantanées.

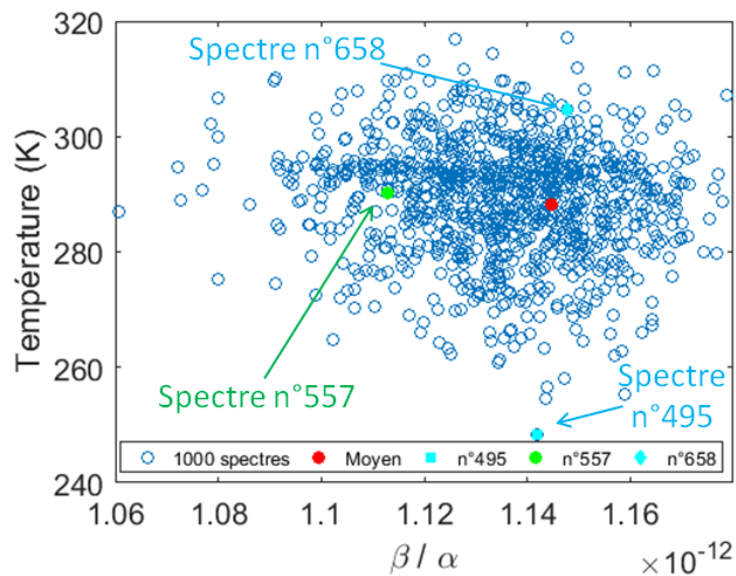
FIGURE 4.8 – Résultats obtenus sur une série d'acquisition de 1000 spectres instantanés dans l'air à température ambiante.



(a) Evolution des valeurs de température en fonction de la mesure.



(b) Valeurs de moindres carrés.



(c) Valeurs de  $\beta/\alpha$ .

FIGURE 4.9 – Résultats obtenus sur une série d’acquisition de 1000 spectres instantanés dans l’air à température ambiante.

## Jet d'air chauffé

Des spectres DRASC ont été enregistrés dans l'air à des températures plus élevées (jusqu'à 600 K) afin d'être comparés avec ceux calculés avec le programme de simulation. Le dispositif expérimental décrit au chapitre précédent (figure 3.12) a permis de contrôler l'air en sortie de buse pour trois températures 394 K, 493 K et 553 K mesurées au thermocouple. Les spectres moyens et leur meilleur ajustement numérique sont représentés sur les figures 4.10 (a), (b) et (c).

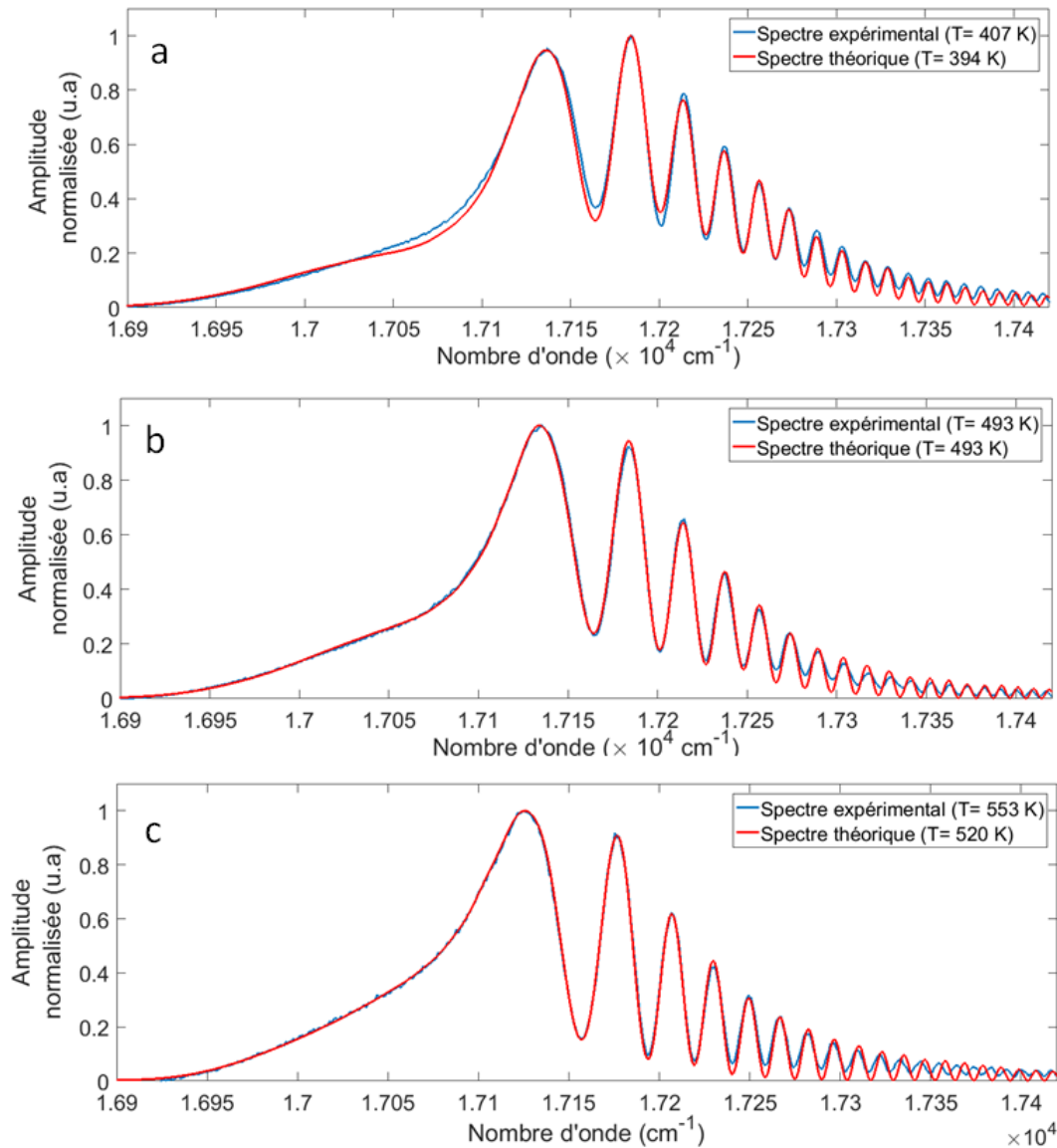


FIGURE 4.10 – Meilleurs ajustements numériques trouvés sur les spectres DRASC fs CPP dans l'air à  $T = 394 \text{ K}$  (a),  $493 \text{ K}$  (b) et  $553 \text{ K}$  (c) moyennés sur 1000 tirs.

Le meilleur ajustement à  $394 \text{ K}$  a été obtenu en utilisant les paramètres laser du calcul effectué à  $493 \text{ K}$  pour lequel tous les paramètres ont été laissés libres excepté la température. Cette procédure réalisée dans un objectif d'optimisation de temps de calcul a été rendue possible par le fait que ces deux spectres expérimentaux sont enregistrés pendant la même séance de manipulation. Contrairement aux spectres à  $394 \text{ K}$  et  $493 \text{ K}$ , le spectre à  $553 \text{ K}$  ne correspond pas au même jour de manipulation. Un calcul complet laissant toutes les variables libres a tout



de même permis d'obtenir un spectre théorique se rapprochant du spectre expérimental (figure 4.10 (c)). Cependant, la convergence de l'algorithme après 1000 itérations (100 vecteurs initiaux) n'est pas aussi bonne que pour les autres températures. En effet, bien que le recouvrement des spectres soit excellent aux faibles nombres d'onde, celui-ci l'est beaucoup moins aux grands nombres d'onde. Un calcul avec une réduction des bornes de recherche ou avec un nombre d'itérations plus important permettrait d'affiner les paramètres et converger vers une valeur de moindres carrés plus faible.

Les enregistrements de spectres DRASC fs CPP sur la gamme de température 300-600 K dans l'air nous ont permis d'obtenir un bon degré de confiance sur la capacité à déterminer la température de ces spectres moyens. L'objectif à terme étant de sonder les milieux réactifs, une présentation dans le paragraphe suivant de cette procédure de validation sur des spectres enregistrés en flamme s'ensuit.

### 4.1.5 Mesures en flamme

#### Richesse 1

Les mesures DRASC fs CPP ont été réalisées dans une flamme méthane/air à la stoechiométrie (richesse 1) dont le dispositif est décrit au chapitre 3. La figure 4.11 montre le meilleur accord numérique avec le spectre moyen.

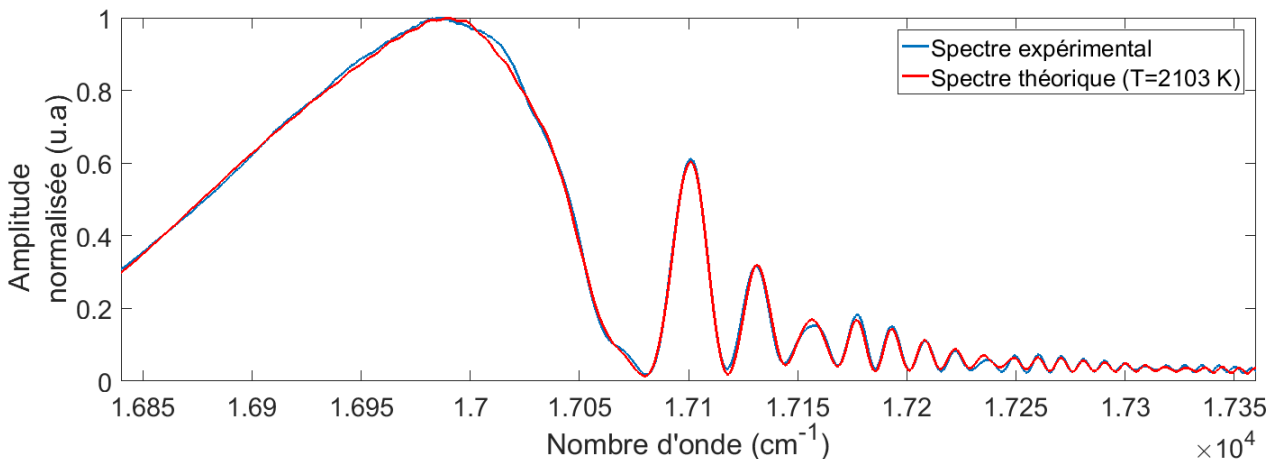


FIGURE 4.11 – Meilleur ajustement numérique (rouge) sur le spectre expérimental moyen en flamme (bleu).

La température correspondante au spectre numérique est de 2103 K. La valeur de moindres carrés obtenue avec la fonction objectif détaillée par l'équation 2.62 est de 0,05. Les bornes de variation et les valeurs des paramètres trouvées à l'issue du calcul sont décrites dans le tableau 4.4. Le paramètre de  $\Delta f$  sur le capteur CCD, directement déterminé par superposition du second pic du spectre théorique sur le spectre expérimental, vaut ici  $\Delta f = -22,17 \text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse des 1000 spectres instantanés (figure 3.15), réalisée avec la variation des paramètres  $\beta/\alpha$  et de température selon le tableau 4.5, est présentée sur la figure 4.13.

Comme à température ambiante, trois ajustements de spectres instantanés sont représentés sur la figure 4.12a. La différence entre les moins bons ajustements encadrés en bleu et un des meilleurs ajustements encadré en vert s'observe principalement au niveau du creux à  $17\,075 \text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs de températures obtenues dans ces trois cas sont indiquées sur l'histogramme de la répartition de température des 1000 spectres instantanés en figure 4.12b. L'histogramme présente un écart-type de  $\sigma = 26 \text{ K}$ , avec une température moyenne de  $\langle T \rangle = 2112 \text{ K}$ .

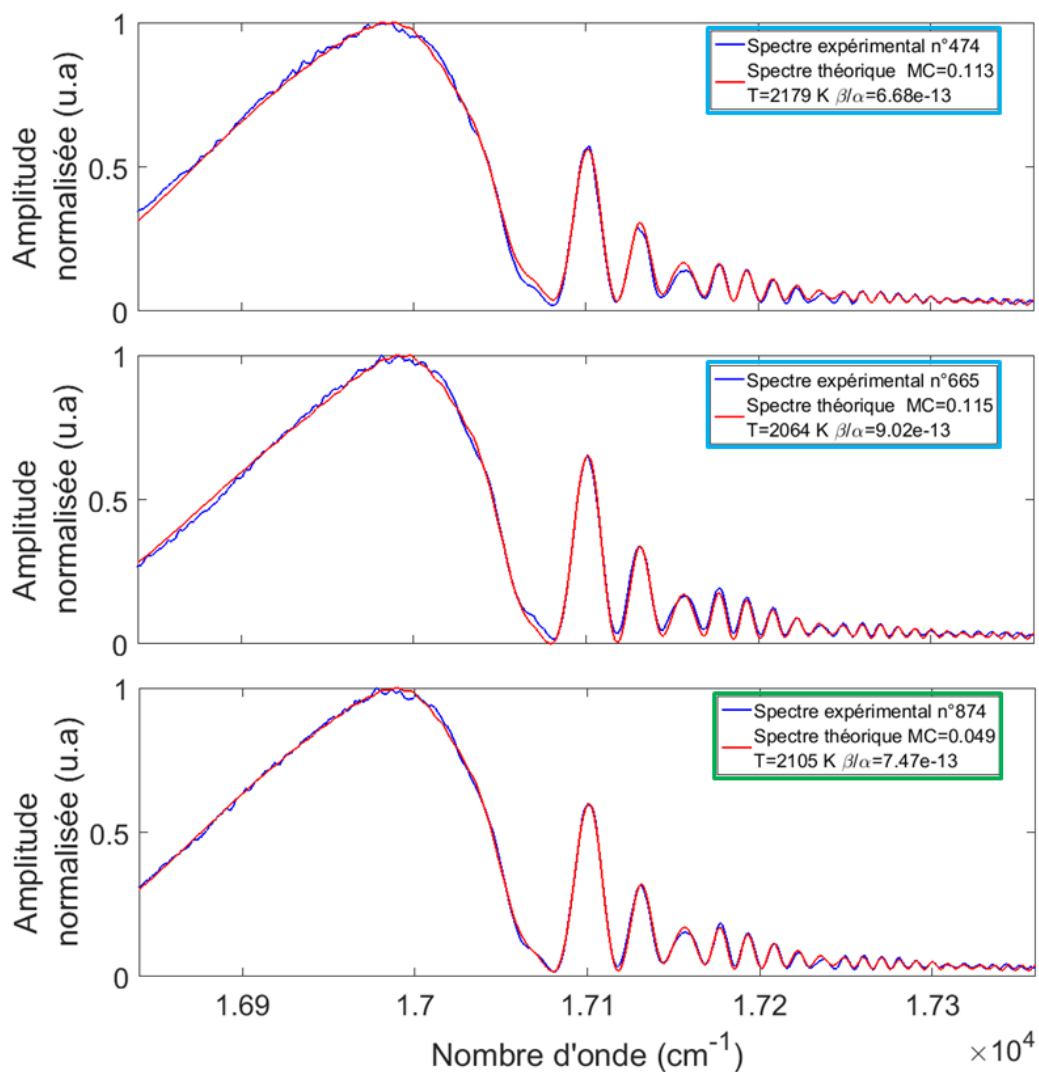
Paramètre	Borne inférieure	Valeur trouvée	Borne supérieure
Chirp 2 Pompe ( $s^2$ )	$-1,00.10^{-27}$	$-2,40.10^{-28}$	$-1,00.10^{-32}$
Chirp 3 Pompe ( $s^3$ )	$-1,00.10^{-41}$	$-2,36.10^{-42}$	$1,00.10^{-41}$
Chirp 2 Stokes ( $s^2$ )	$-1,00.10^{-27}$	$-6,36.10^{-28}$	$-1,00.10^{-32}$
Chirp 3 Stokes ( $s^3$ )	$-1,00.10^{-41}$	$7,56.10^{-42}$	$1,00.10^{-41}$
Chirp 2 Sonde ( $s^2$ )	$-3,84.10^{-26}$	$-3,63.10^{-26}$	$-3,54.10^{-26}$
Chirp 3 Sonde ( $s^3$ )	$-1,00.10^{-41}$	$-5,06.10^{-42}$	$1,00.10^{-41}$
$\beta/\alpha$ ( <i>sans unité</i> )	$1,00.10^{-13}$	$7,73.10^{-13}$	$2,00.10^{-12}$
$\Delta t_{p/s}$ ( $s$ )	$-6,67.10^{-13}$	$-1,52.10^{-13}$	$6,67.10^{-13}$
Température ( $K$ )	1800	2103	2300
$\Phi$ ( $rad$ )	4,55	4,76	4,87
$\Delta t_{st/p}$ ( $s$ )	$-3,33.10^{-14}$	$8,82.10^{-15}$	$3,33.10^{-14}$

Tableau 4.4 – Meilleurs paramètres numériques permettant d’ajuster le spectre expérimental en flamme.

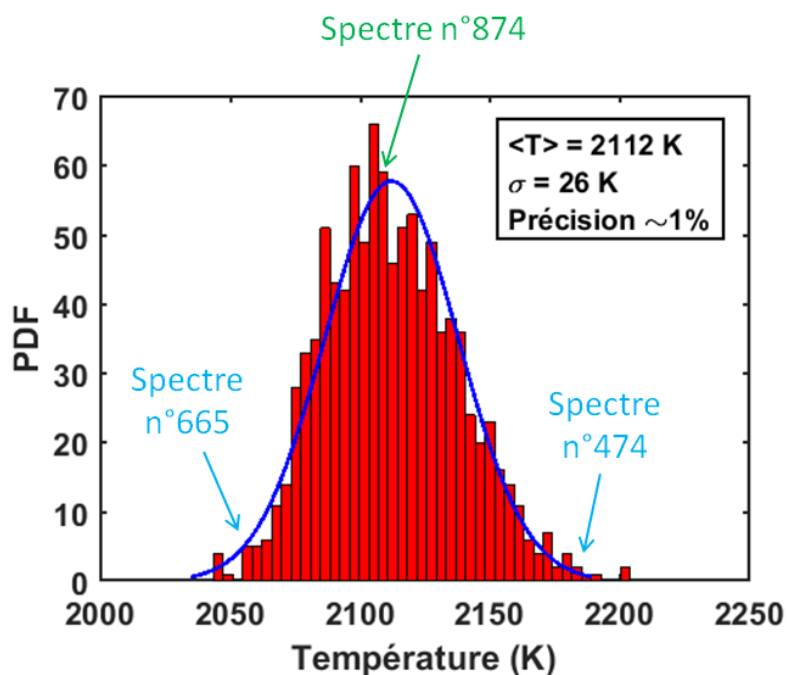
Paramètre	Borne inférieure	Borne supérieure
Température ( $K$ )	1800	2400
$\beta/\alpha$ ( <i>sans unité</i> )	$5.18^{-13}$	$9.18.10^{-32}$

Tableau 4.5 – Bornes d’ajustement des paramètres sur les spectres instantanés en flamme.

Cela signifie donc que cette mesure instantanée en flamme à 1 kHz présente une incertitude de mesure de  $\sim 1\%$  sur la valeur de température. Sachant que chaque mesure est espacée d’une milliseconde, la répartition des valeurs de températures obtenues au cours du temps sont représentées sur la figure 4.13a superposées sur la répartition de référence de la figure 4.6c en jaune. L’évolution des valeurs de températures semblent présenter une légère oscillation qui peut être interprétée comme une variation de la température locale au niveau du point de mesure. En effet, le dispositif mis en place ne garantit pas une stabilité thermique parfaite de la flamme, comme cela pourrait l’être avec un brûleur Hencken. Les statistiques associées à ce calcul en flamme en termes de moindres carrés sont présentées sur la figure 4.13b. La tendance à avoir les plus faibles moindres carrés vers la température moyenne n’est pas aussi évidente que sur la figure 4.6d, néanmoins la valeur des moindres carrés pour le spectre moyen représentée en rouge se situe bien au centre de la zone de température déterminée à partir des 1000 spectres DRASC instantanés. Les moindres carrés associées aux spectres instantanés n° 474 et 665 se situent très proches des températures extrêmes comme indiqué sur l’histogramme. Le spectre n° 874 se situe quant à lui parmi les meilleurs moindres carrés obtenus. La figure 4.13c représente les valeurs de  $\beta/\alpha$  selon la température déterminée. Nous pouvons d’une part constater que ces valeurs ne sont pas affectées par les bornes de calcul qui ont été définies en amont. D’autre part, la valeur de  $\beta/\alpha$  déterminée sur le spectre moyen représentée en rouge est bien comprise dans le nuage de points des 1000 valeurs. Les valeurs associées aux spectres instantanés n° 474 et 665 se situent en périphérie et diamétralement opposés par rapport au centre du nuage de point contenant le spectre n° 874. L’écart-type sur le  $\beta/\alpha$  observé est ici de 7,4% par rapport à la valeur moyenne.

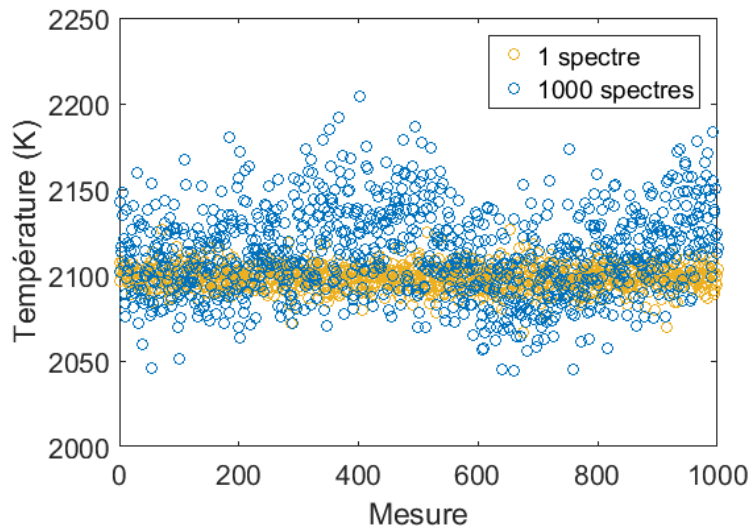


(a) Exemples d'ajustement de spectres instantanés

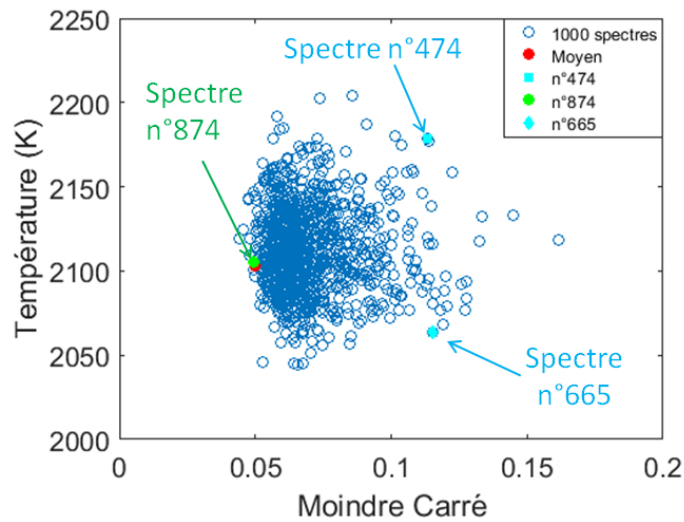


(b) Histogramme de températures instantanées.

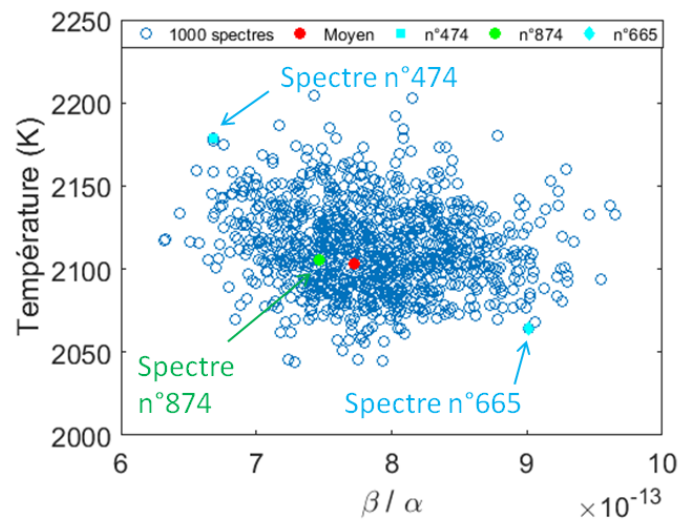
FIGURE 4.12 – Résultats obtenus sur une série de 1000 spectres instantanés en flamme méthane/air.



(a) Valeurs de température en fonction de la mesure. Le bruit numérique est représenté en jaune.



(b) Valeurs de moindres carrés.



(c) Valeurs de  $\beta/\alpha$ .

FIGURE 4.13 – Statistiques issues de l'ajustement des 1000 spectres instantanés en flamme méthane/air.

## Richesses 1,25 et 1,5

Nous avons ensuite fait varier expérimentalement la richesse pour effectuer des enregistrements de spectres DRASC fs CPP à  $\Phi = 1,25$  et 1,5. L'enregistrement des 1000 spectres instantanés (1 kHz) sont représentés sur les figures 4.14.a et 4.15.a. La très bonne reproductibilité tir-à-tir a permis d'ajuster numériquement les spectres moyens sur les figures 4.14.b et 4.14.b. La qualité de ces ajustements n'est pas aussi bonne qu'à richesse 1 (figure 4.11) pour lequel la valeur des moindres carrés était de 0,05 (d'après équ. 2.62) après 1000 itérations (100 vecteurs de paramètres initiaux). A richesse 1,25, la valeur des moindres carrés obtenu après deux étapes de calcul de 500 et 150 itérations (100 et 50 vecteurs de paramètres initiaux) est de 0,24 (d'après équ. 2.62). A richesse 1,5 et pour deux étapes de calcul de 500 et 75 itérations (75 et 25 vecteurs de paramètres initiaux), la valeur des moindres carrés est de 0,18 (d'après équ. 2.62). Cette différence s'observe visuellement par l'apparition de faibles oscillations pour lesquelles l'accord expérience/théorie n'est pas totalement satisfaisant, particulièrement à richesse 1,25. Les spectres expérimentaux présentent ici une oscillation inhabituelle à  $17\ 000\ \text{cm}^{-1}$  qui est amplifiée lorsque la richesse de la flamme augmente. De nouvelles acquisitions expérimentales pour ces richesses devront dans le futur être de nouveau réalisées pour déterminer si cet effet est réellement physique ou s'il est dû au contexte de la manipulation.

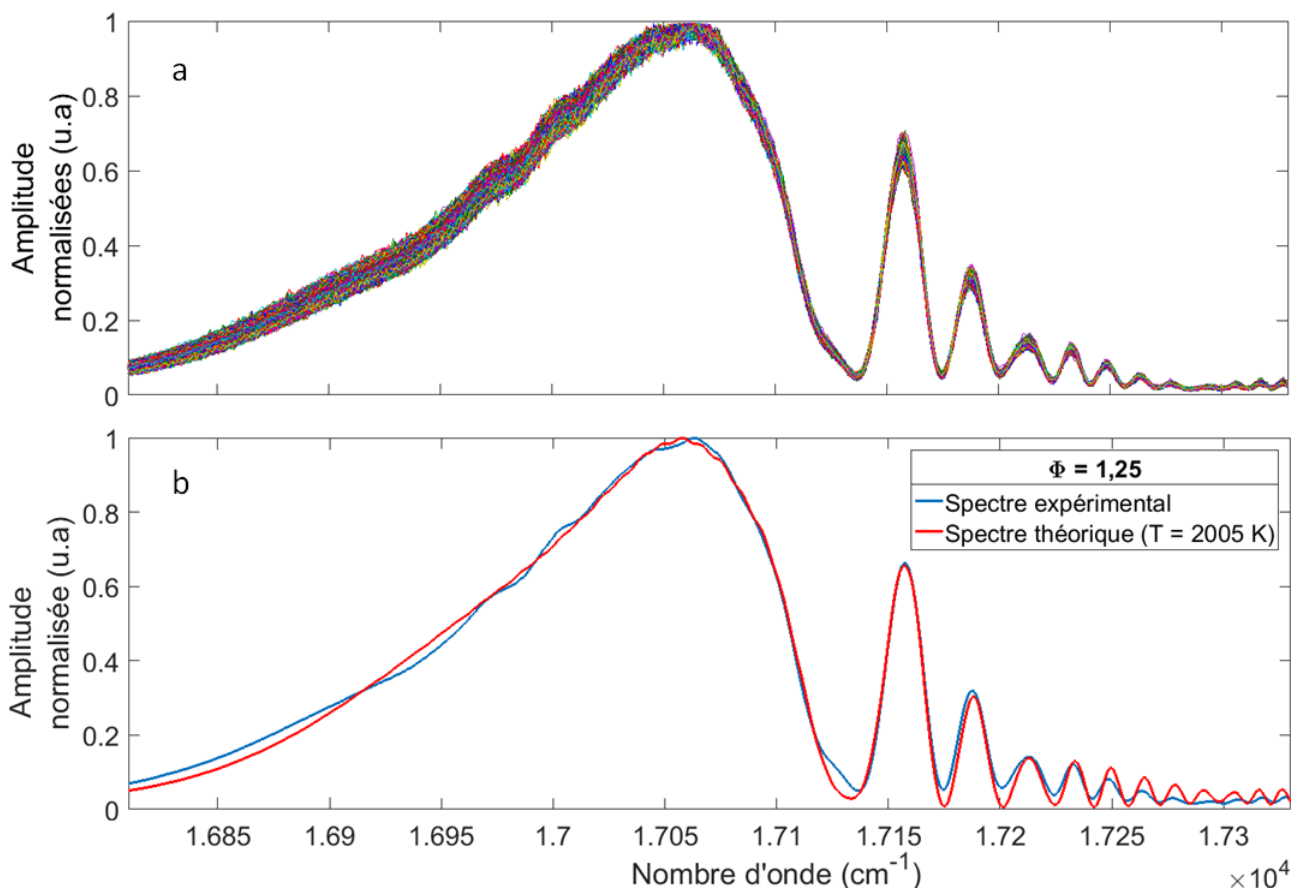


FIGURE 4.14 – 1000 spectres instantanés (1 kHz) à richesse  $\Phi = 1,25$  (a) et le meilleur ajustement numérique obtenu sur le spectre moyenné (b).

L'une des raisons permettant d'expliquer en partie ces résultats provient de la géométrie de notre flamme. Celle-ci étant de petite taille, elle est soumise à des pénétrations d'air ambiante en sa périphérie. Ces pénétrations d'air se caractérisent par une variation temporelle de la

surface de la flamme, engendrant une modulation de la température au volume de mesure. Pour s'affranchir de ces fluctuations, des mesures devront être réalisées sur une flamme plate stabilisée sur un poreux de grandes dimensions.

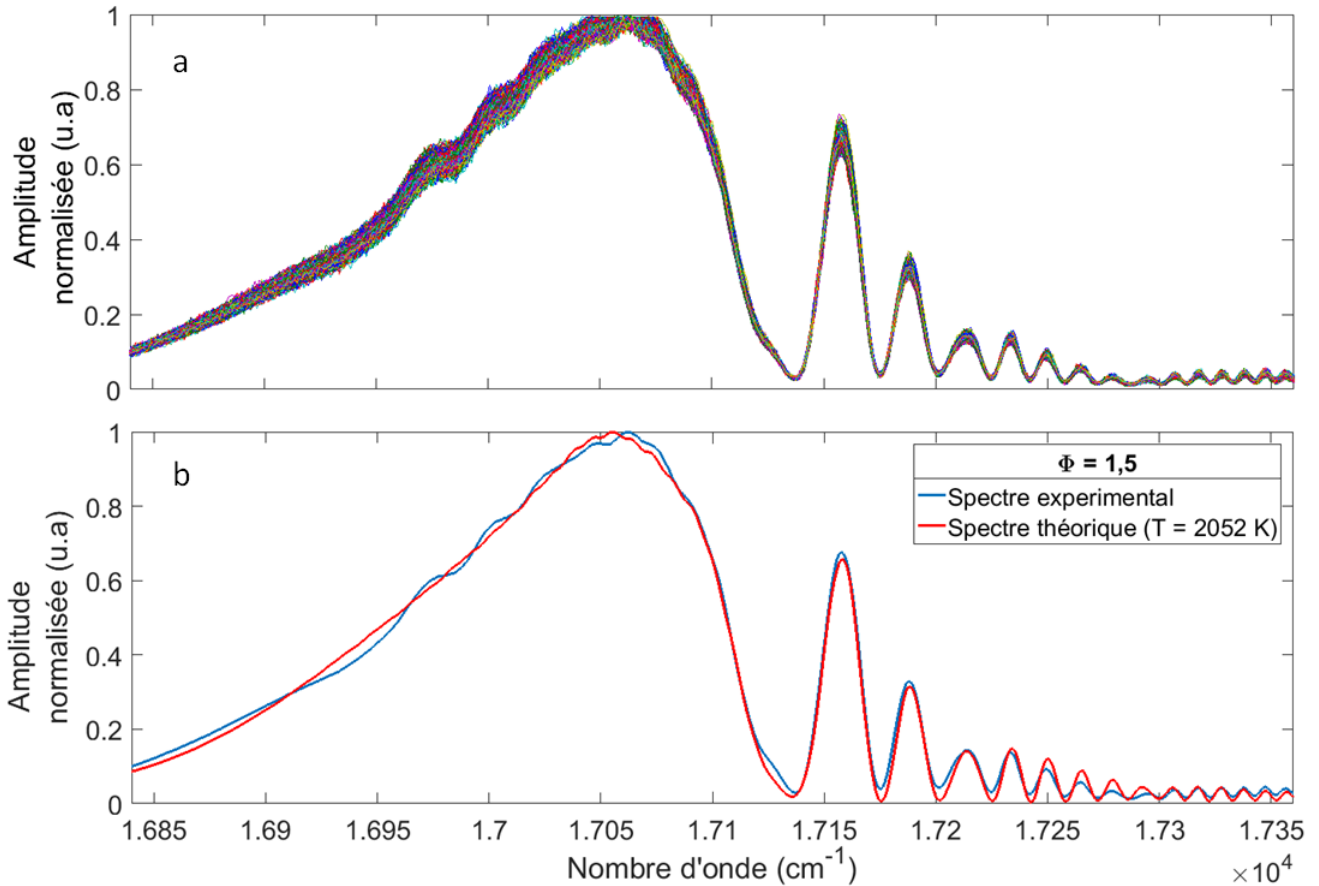


FIGURE 4.15 – 1000 spectres instantanés (1 kHz) à richesse  $\Phi = 1,5$  (a) et le meilleur ajustement numérique obtenu sur le spectre moyenné (b).

En conclusion de ces analyses de spectres DRASC expérimentaux, la température à partir des spectres DRASC fs CPP instantanés a pu être mesurée avec une précision voisine de 1% à 2100 K. Une des principales limitations de ces mesures de température concernent le temps de calcul nécessaire à l'algorithme numérique pour converger vers une solution. La partie suivante traite donc de la recherche de liens pouvant exister entre les différents paramètres du modèle et qui pourraient simplifier la procédure d'analyse et a fortiori la durée de l'analyse. Les paramètres lasers pouvant être potentiellement mesurés par la mise en place de mesures de phase (FROG), les paramètres à analyser en premier lieu concernent la phase  $\Phi$ , le paramètre  $\beta/\alpha$  et le délai temporel pompe/sonde. Une étude numérique a permis dans un premier temps d'observer le comportement de chacun de ces paramètres sur la forme du spectre DRASC résultant. Par la suite, des études plus spécifiques à la fois expérimentale et numérique sur le comportement du signal DRASC fs CPP en fonction du délai temporel entre les impulsions pompe et sonde, et en fonction de la quantité de contribution résonante ont été réalisées.

## 4.2 Analyse expérimentale et numérique des paramètres d'influence

Le paragraphe précédent a exposé les résultats des mesures de température pour différentes configurations, allant de l'air ambiant au jet d'air chauffé, jusqu'à la mesure dans une flamme de prémélange méthane/air. Afin de mieux cerner les contributions des paramètres ayant un impact (déphasage et ratio des contributions résonante et non-résonante, phases spectrales, délai de sonde) sur la forme des spectres DRASC fs CPP, des études numériques sur ces différents paramètres ont été réalisées. Lorsque ces paramètres sont accessibles expérimentalement comme par exemple le délai de sonde, des confrontations expérimentales/numériques ont été ensuite réalisées, celles-ci étant présentées en fin de chapitre.

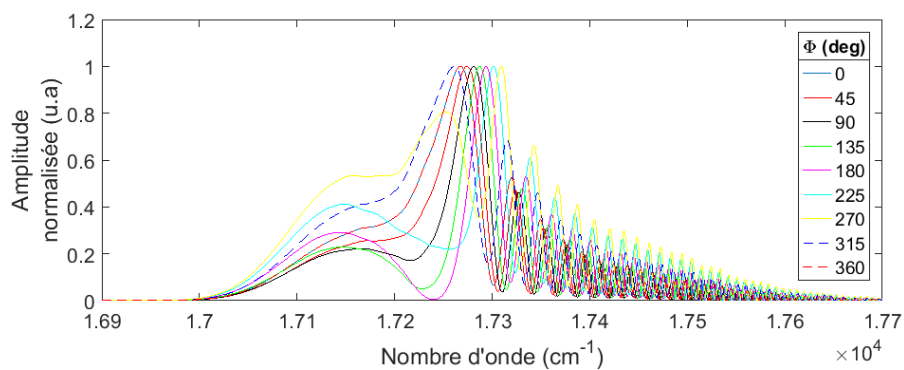
### 4.2.1 Etude numérique

#### Déphasage $\Phi$ des contributions résonante et non-résonante.

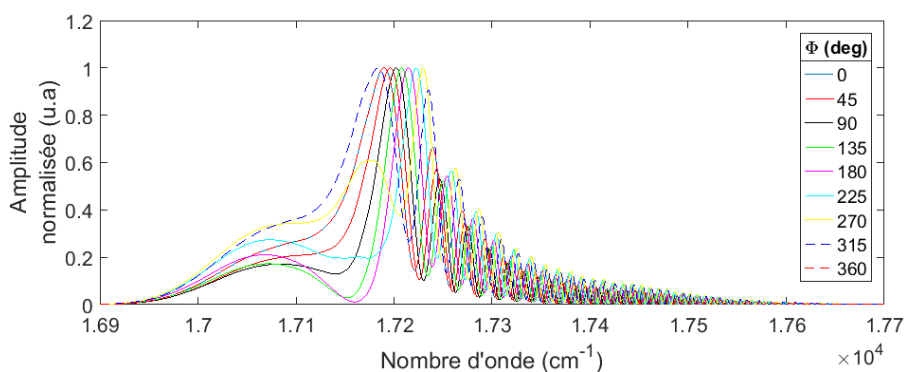
Le premier paramètre auquel nous nous sommes intéressé est le paramètre de déphasage entre les contributions résonante et non-résonante. La figure 4.16 présente l'évolution du signal DRASC fs CPP à 300 K pour quatre configurations de délai de sonde. On observe pour ces quatre délais de sonde que la phase  $\Phi$  change significativement l'allure spectrale du signal DRASC. Ceci s'explique par le résultat de l'interférence entre les parties résonante et non-résonante du signal [120]. En effet, la "figure d'interférence résultante" présente des oscillations sinusoïdales dont la position des pics se déplace avec la phase et pouvant faire évoluer une interférence constructive ou destructive. Sur ces représentations, on observe que dans les quatre délais de sonde -1 ps, 0 ps, +1 ps et +2 ps, l'ensemble des spectres se répartit autour d'une ligne de base moyenne présentant un maximum à  $17280 \text{ cm}^{-1}$  pour -1 ps,  $17200 \text{ cm}^{-1}$  pour 0 ps,  $17120 \text{ cm}^{-1}$  pour +1 ps et  $17150$  pour +2 ps. Les ajustements numériques effectués sur les spectres expérimentaux ont constamment abouti à des valeurs de  $\Phi$  proche de  $3\pi/2$  radians (270 degrés), résultat confirmant ce qui a été observé dans la littérature [124], [84].

#### Phase spectrale des impulsions excitatrices et de sonde

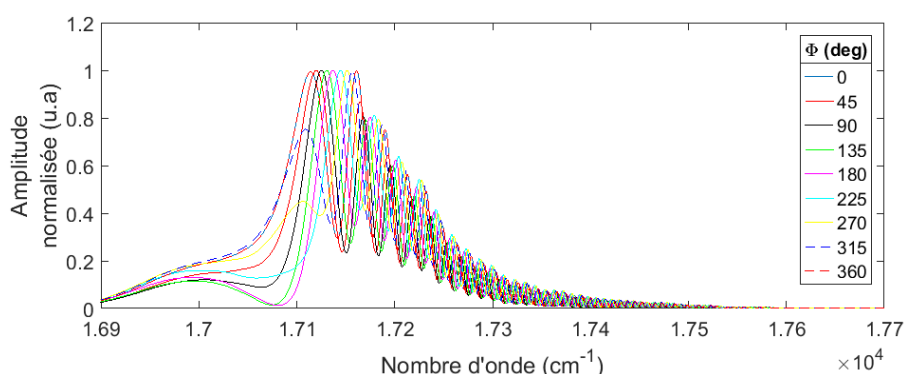
Comme évoqué dans la partie 4.1.2, les caractéristiques des impulsions lasers modifient la forme du signal DRASC fs CPP. Nous avons tracé les spectrogrammes correspondants aux impulsions pompe, Stokes et sonde à partir des amplitudes et des phases spectrales  $\beta_2$  et  $\beta_3$  déterminées par le calcul des spectres calculés à 288 K et 2100 K (tableaux 4.2 et 4.4). Dans l'encart qui surplombe chaque spectrogramme, est représenté le signal temporel du champ électrique et sur la droite le spectre correspondant. La figure 4.17a représente le spectrogramme de l'impulsion pompe à température ambiante et la figure 4.17b en flamme. Pour ces deux configurations, les impulsions présentent une forme spectro-temporelle similaire mais opposée symétriquement comme le souligne les représentations du champ électrique. Cette symétrie provient du signe opposé sur les valeurs de  $\beta_3$  trouvées par l'algorithme dans chacune des configurations. Les spectrogrammes des impulsions Stokes à température ambiante 4.17c et en flamme 4.17d très similaires, montrent que la largeur temporelle est deux fois plus grande que celle des impulsions pompe. La forme du spectrogramme de l'impulsion sonde pour les deux températures est présentée sur les figures 4.17e et 4.17f, et est identique à la forme mesurée expérimentalement et représentée sur la figure 4.5.



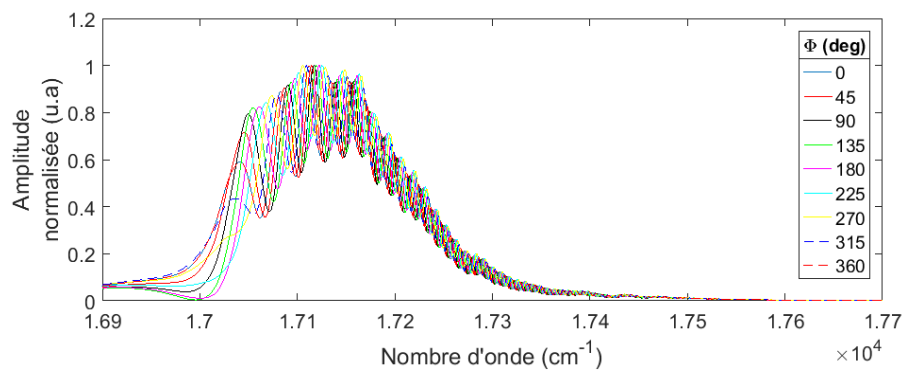
(a) Délai pompe/sonde -1 ps



(b) Délai pompe/sonde 0 ps



(c) Délai pompe/sonde +1 ps



(d) Délai pompe/sonde +2 ps

FIGURE 4.16 – Spectres DRASC fs CPP calculés en faisant varier le paramètre  $\Phi$  pour différents délais pompe/sonde à  $T = 300 \text{ K}$ .



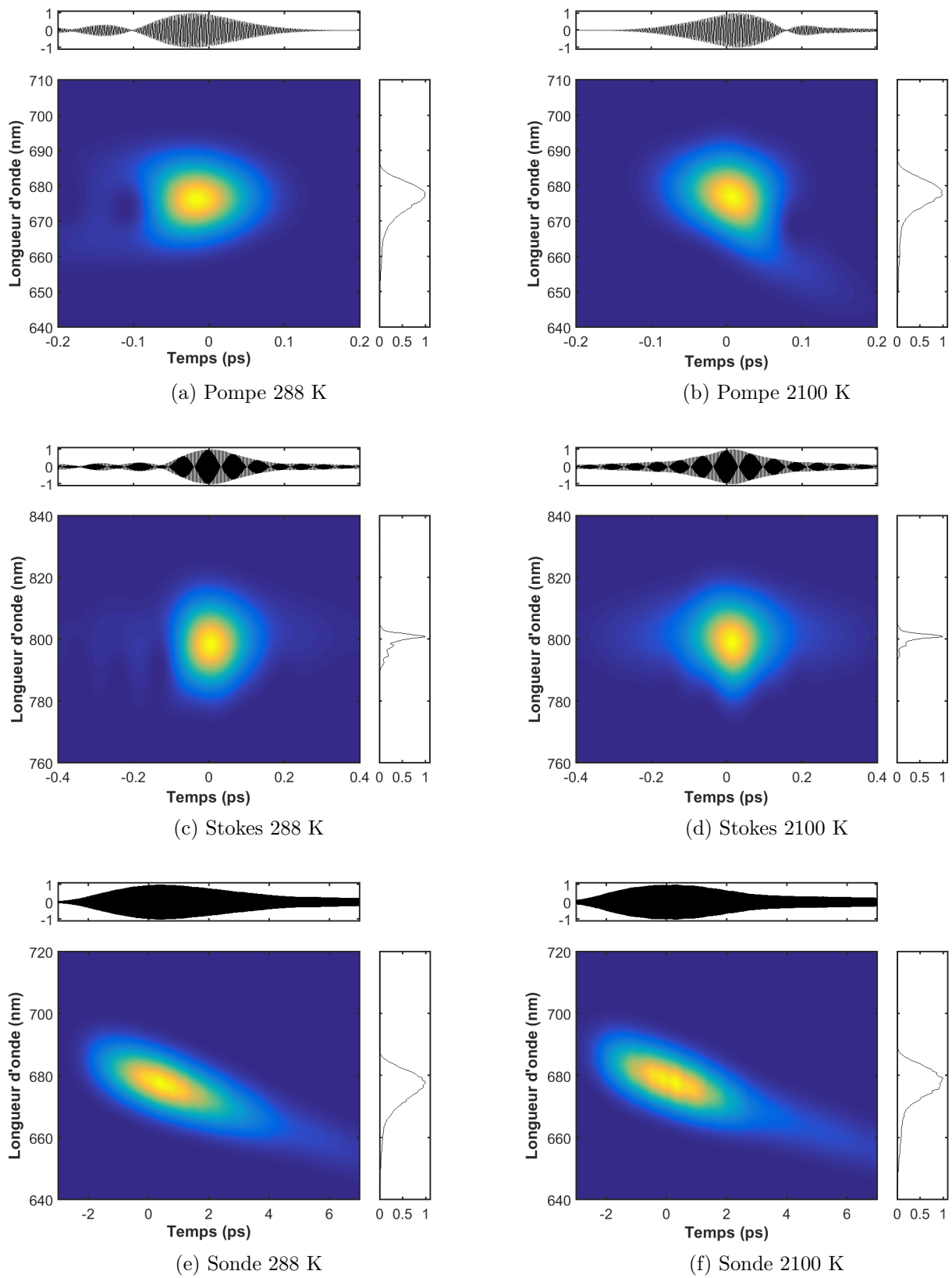


FIGURE 4.17 – Spectrogrammes des impulsions pompe, Stokes et sonde issus des meilleurs ajustements théoriques du spectre DRASC fs CPP à  $T = 288$  K et  $T = 2100$  K.

### Rapport $\beta/\alpha$ des contributions résonante et non-résonante

Le rapport entre les contributions résonante relative au coefficient  $\beta$  et non-résonante correspondante au coefficient  $\alpha$ , est un paramètre clé à déterminer car il représente le rapport d'intensité entre ces deux contributions et donc est très sensible à la température et à la concentration de l'espèce dosée. Nous avons tracé en figure 4.18, des spectres DRASC fs CPP calculés pour différents rapports  $\beta/\alpha$  à 553 K. Les valeurs de  $\beta/\alpha$  représentées ici sont comprises dans une gamme de valeurs correspondantes aux résultats d'ajustements présentées précédemment. Plus le rapport  $\beta/\alpha$  est faible et plus la première bosse du spectre DRASC sera large spectralement. Ce phénomène s'explique aisément par le fait que le signal non-résonant va progressivement prédominer vis à vis du signal résonant au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de l'espèce dosée dans le milieu.

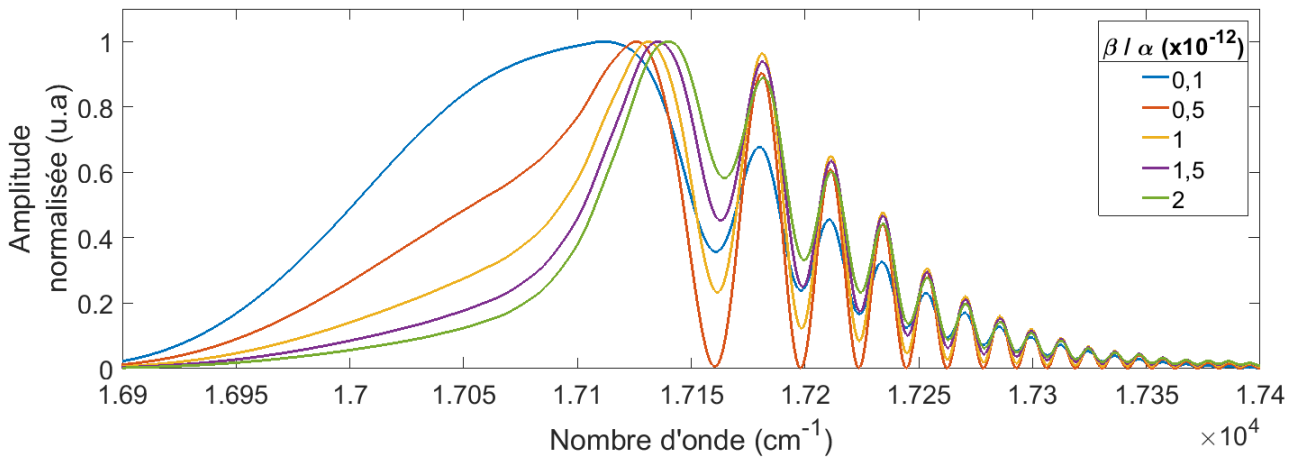


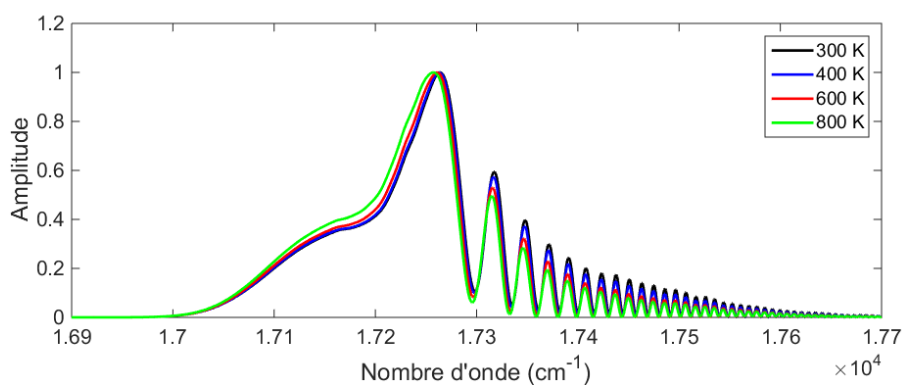
FIGURE 4.18 – Spectres DRASC fs CPP numériques à 553 K pour plusieurs valeurs de  $\beta/\alpha$ .

Cette partie a permis d'évaluer l'effet de certains paramètres sur le spectre DRASC fs CPP. Il est important de souligner que tous ces paramètres sont interdépendants, c'est-à-dire que chacun apporte un effet sur la modification de la forme du spectre DRASC. Dans le prochain paragraphe, nous allons étudier l'effet du délai pompe/sonde, puis en fin de chapitre définir le lien potentiellement existant entre le délai pompe/sonde et  $\beta/\alpha$ .

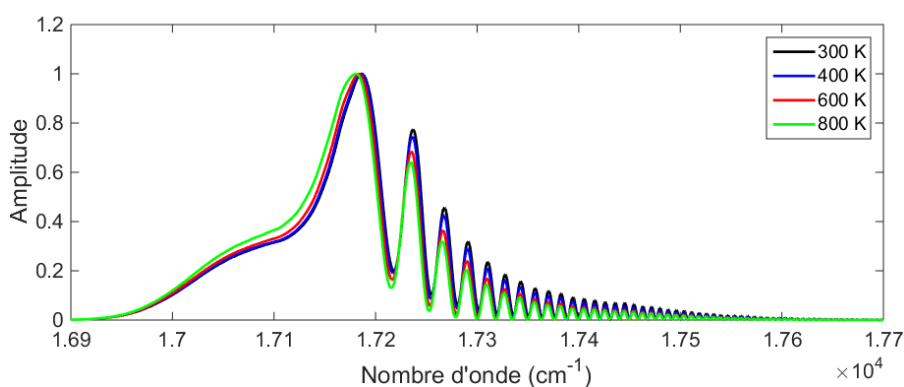
#### 4.2.2 Délai pompe/sonde

Le délai temporel de l'impulsion sonde par rapport à l'excitation Raman initiale est un paramètre qui modifie la quantité de signal du spectre DRASC mais intervient également sur la forme et la position du spectre DRASC. Nous avons tout d'abord évalué numériquement, l'influence de ce paramètre pour plusieurs températures, représenté en figure 4.19. Les figures 4.19a, 4.19b, 4.19c et 4.19d indiquent que le délai modifie significativement la forme du spectre. En effet, lorsque le délai augmente, la première oscillation aux faibles nombres d'onde diminue en intensité au profit des oscillations suivantes. On observe également un décalage spectral vers les faibles nombres d'onde lorsque le délai augmente. Nous observons également que pour cette configuration de paramètres numériques, la température modifie plus la forme des spectres aux délais +1 et +2 ps qu'aux délais -1 et 0 ps.

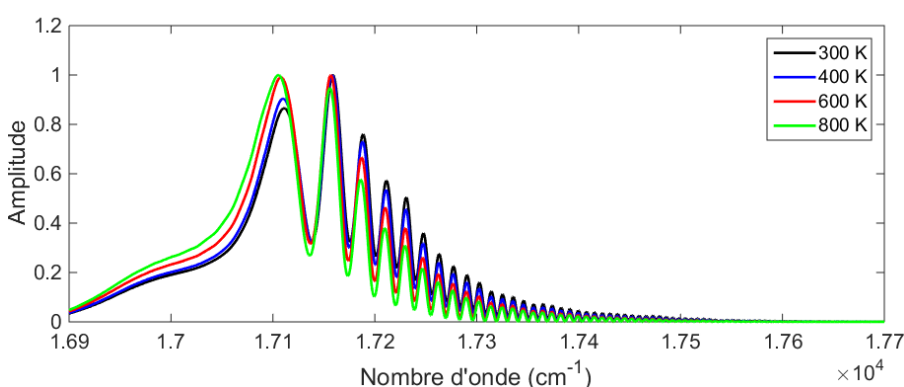
Le paramètre de délai pompe/sonde est un paramètre qui peut être ajusté expérimentalement au moyen de la ligne à retard motorisée modifiant la distance du trajet optique de l'impulsion sonde. Des enregistrements de spectres DRASC ont été réalisés en modifiant successivement le délai temporel de l'impulsion sonde autour de la synchronisation avec les deux



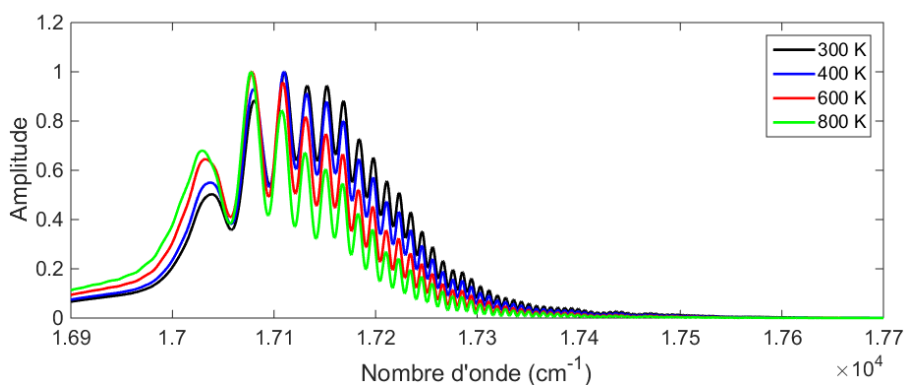
(a) Délai pompe/sonde -1 ps



(b) Délai pompe/sonde 0 ps



(c) Délai pompe/sonde +1ps



(d) Délai pompe/sonde +2ps

FIGURE 4.19 – Influence des paramètres de délais de sonde sur la forme du spectre DRASC fs CPP en fonction de la température.

impulsions pompe et Stokes. Comme le montre la figure 4.20, la largeur temporelle de la sonde est telle que lorsque celle-ci arrive en avance par rapport à l'excitation, l'interaction peut se produire avec les fréquences rouges de l'impulsion sonde. Le cas de la sonde 1 correspond à la superposition temporelle des trois faisceaux, générant à la fois du signal résonant et non-résonant. La sonde 2 est quand à elle retardée (délai de sonde positif) et générera principalement du signal résonant. En revanche, la cohérence Raman qui sera sondée dans le deuxième cas aura subi une décroissance importante, ce qui aura pour conséquence d'obtenir un signal DRASC plus faible. L'intensité maximale du signal est obtenue lorsque les trois impulsions coïncident parfaitement. Il est intéressant dans le cadre de l'analyse du signal DRASC résonant, d'être peu impacté par le signal non-résonant. Étant donné que la plus grande intensité de signal DRASC est produite au délai de sonde 0 ps, il est nécessaire de se placer dans une configuration de délai de sonde présentant un bon compromis entre la minimisation du signal non-résonant et de la quantité du signal DRASC produit.

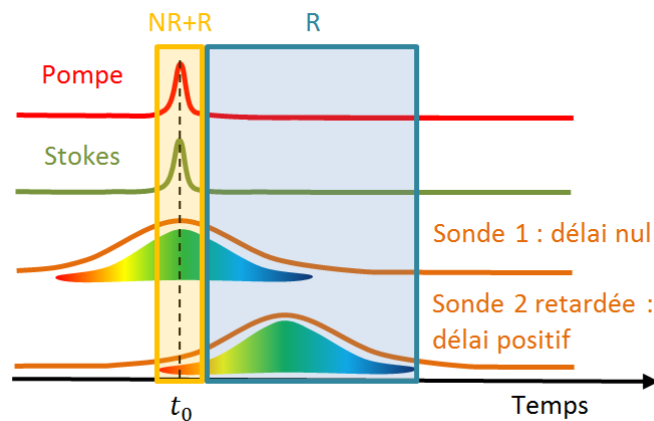


FIGURE 4.20 – Représentation temporelle des impulsions pompe, Stokes et sonde. Deux délais de sonde sont représentés ici : sonde 1 à 0 ps et sonde 2 avec un retard positif.

La figure 4.21.a. présente l'évolution de l'intensité et de la position spectrale des spectres expérimentaux DRASC fs CPP entre -2 ps et +2 ps, avec une résolution de 0,1 ps sur le retard relatif de l'impulsion sonde par rapport à l'excitation. Ceux-ci sont enregistrés dans l'air à température et pression ambiante. La représentation numérique de cette évolution en 4.21.b. a été réalisée en faisant varier le délai de sonde dans le code numérique, en se basant initialement sur l'ajustement obtenu à cette température pour un délai de sonde nul (figure 4.7). La figure 4.22 représente cette même évolution dans le cas de la flamme méthane/air. Le calcul numérique est obtenu à partir du meilleur ajustement du spectre théorique obtenu pour le délai de sonde 0 ps représenté en figure 4.11.

Nous observons pour les deux températures une tendance identique : un décalage du spectre vers le domaine des basses fréquences lorsque le délai de sonde augmente. Le décalage en fréquence avec le retard de la sonde s'explique par l'interaction des impulsions pompe et Stokes avec certaines fréquences de la sonde. En effet, d'après la figure 4.20, lorsque la sonde est retardée (délai positif), l'interaction est réalisée avec la composante "rouge" de la sonde, ce qui donne un signal DRASC de plus basse fréquence (équ. 3.3). Cette interaction entre les 3 faisceaux étant celle produisant l'intensité maximale du signal DRASC, le décalage est observé sur les figures 4.21 et 4.22. Les figures 4.23a et b représentent les signaux expérimentaux à température ambiante et en flamme dont les intensités n'ont pas été normalisées. Nous observons bien sur ces représentations que les spectres les plus intenses se situent dans la gamme de délai pompe/sonde proche de 0. Pour les deux conditions de température, la zone contenant les spectres les plus

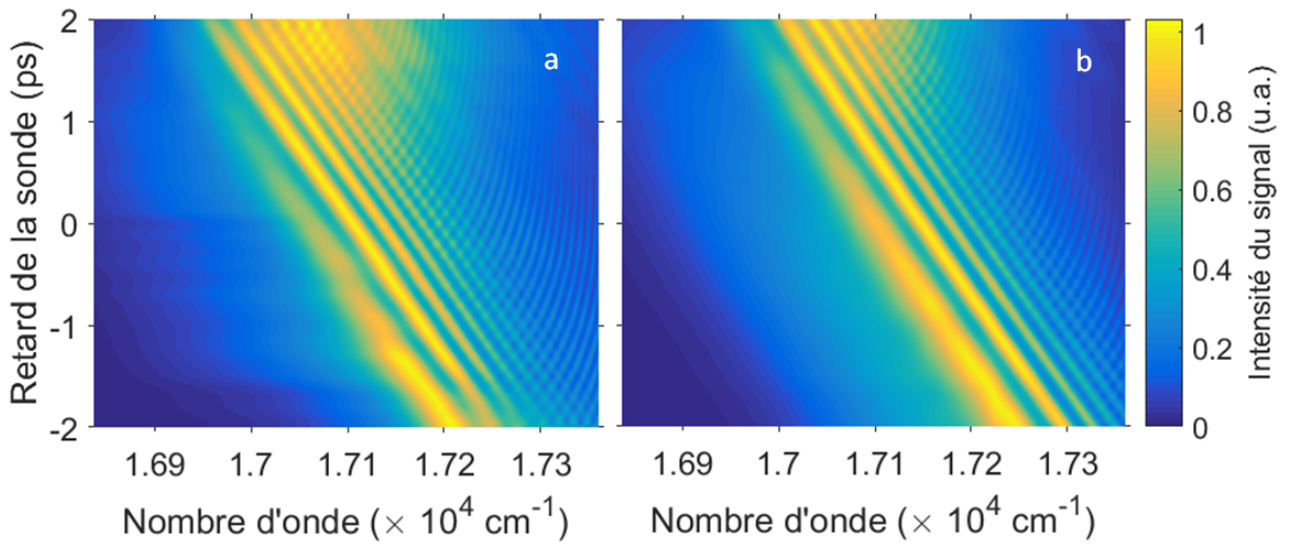


FIGURE 4.21 – Intensité des spectres DRASC fs CPP expérimentaux (a) et numériques (b) dans l’air à température et pression ambiante pour plusieurs délais de sonde entre  $-2$  ps et  $+2$  ps.

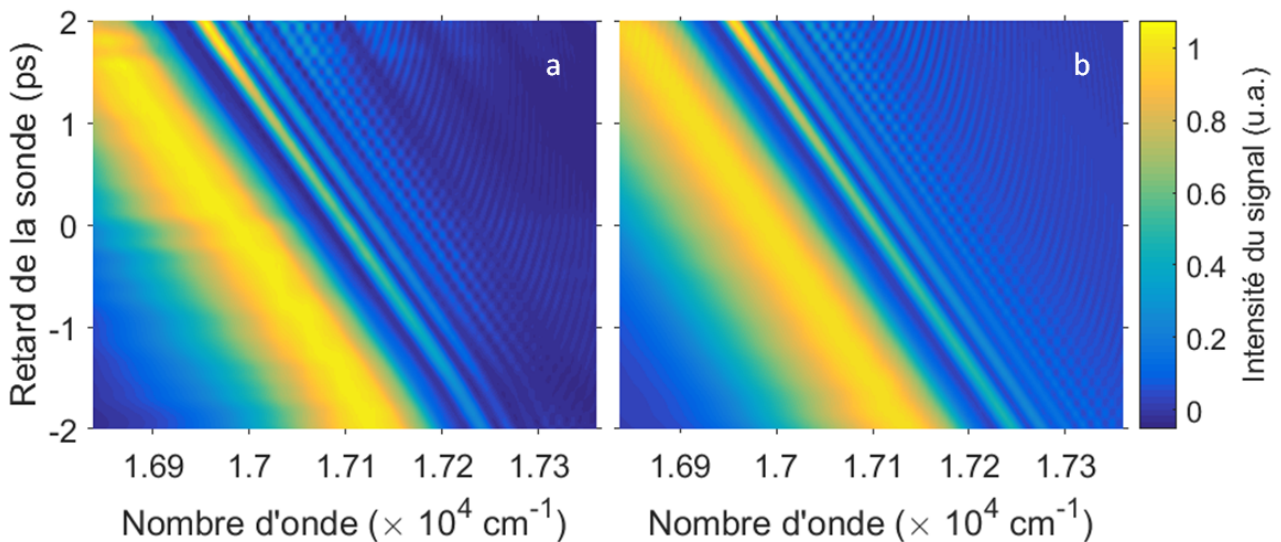


FIGURE 4.22 – Intensité des spectres DRASC fs CPP expérimentaux (a) et numériques (b) en flamme à pression ambiante pour plusieurs délais de sonde entre  $-2$  ps et  $+2$  ps.

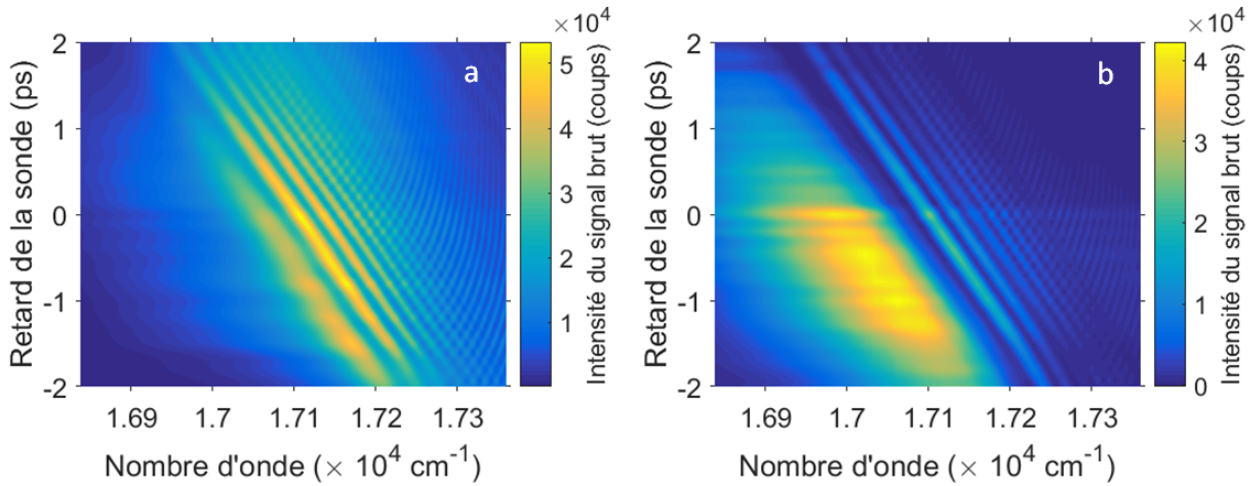


FIGURE 4.23 – Intensité non normalisée des spectres DRASC fs CPP expérimentaux à température ambiante (a) et en flamme (b) pour plusieurs délais de sonde entre  $-2$  ps et  $+2$  ps.

intenses s'étend de  $-1$  ps à  $0$  ps. Les délais relevés expérimentalement ont été définis à partir du délai  $0$  ps, pour lequel nous observons une intensité maximale du signal DRASC. Cependant, l'intensité étant très peu variable sur un domaine de délai d'environ  $1$  ps, cela illustre la difficulté à déterminer expérimentalement la position du délai nul de manière très précise et justifie la nécessité d'appliquer de la liberté sur la variable  $\Delta t_{p/s}$  dans l'algorithme génétique.

Bien que le comportement expérimental soit bien reproduit par le calcul numérique, il subsiste des différences de forme illustré par l'exemple à deux délais de sonde  $-2$  ps et  $+2$  ps en figure 4.24. On rappelle que ces spectres numériques ont été obtenus par extrapolation du délai de sonde à partir du meilleur ajustement obtenu au délai de sonde nul (b). Pour tenter d'obtenir une meilleure correspondance, les 11 paramètres du modèle ont été laissés libres. La figure 4.25 représente ces ajustements numériques en flamme pour 5 délais pompe/sonde. La limitation de la bande spectrale du réseau du spectrographe utilisée pour disperser le signal, ne nous permet pas d'enregistrer la totalité du spectre pour chacun de ces délais. On observe sur ces figures que le modèle numérique parvient à reproduire correctement les formes des spectres expérimentaux à chaque délai excepté le cas de  $+2$  ps où des désaccords de la forme des spectres sont toujours observés. Parmi les paramètres variables, l'adaptation artificielle du paramètre  $\beta/\alpha$  selon le délai de sonde permet d'agir sur l'amélioration de l'écart de forme entre les spectres expérimentaux et numériques (figure 4.24). L'effet de ce paramètre qui est très peu détaillé dans la littérature, fait l'objet de la partie suivante.



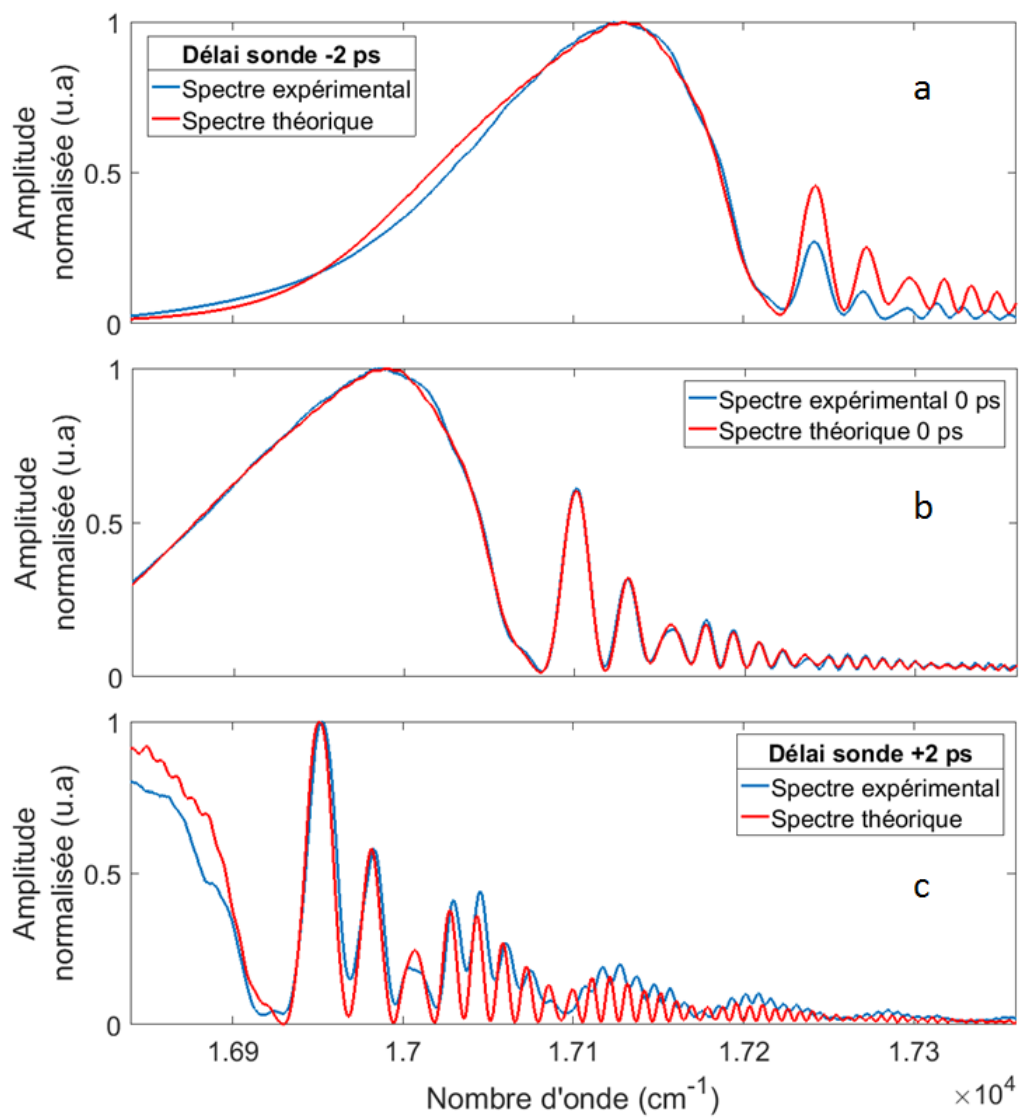


FIGURE 4.24 – Spectres à deux délais de sonde -2 ps (a) et +2 ps (c) obtenus en extrapolant le paramètre  $\Delta t_{p/s}$  du meilleur ajustement à délai de sonde nul (b).

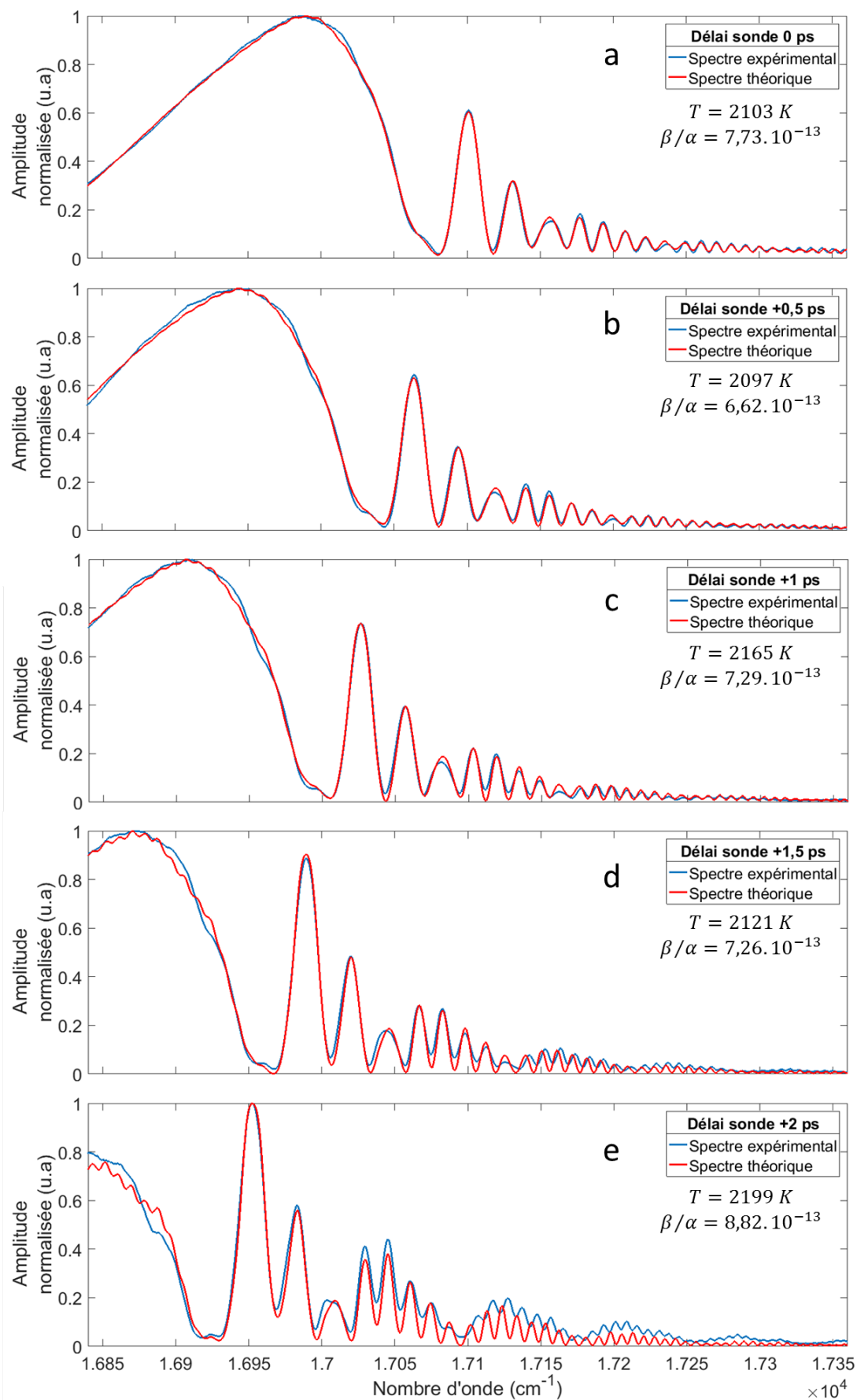


FIGURE 4.25 – Spectres DRASC fs CPP à 2100 K normalisés en fonction du délai de la sonde par rapport à l'excitation. Les spectres numériques ajustés sont superposés en rouge.



### 4.2.3 Exploration de l'influence du paramètre $\beta/\alpha$

Avec la température, le paramètre  $\beta/\alpha$  est un paramètre clé pour la recherche du spectre numérique qui se rapproche le mieux (au sens des moindres carrés) du spectre expérimental. Ce paramètre dépend de la composition chimique du milieu et de la température. Les précédents résultats supposent également une dépendance supplémentaire de ce paramètre au délai de sonde. En effet, les simulations numériques superposées aux spectres expérimentaux pour différents délais pompe/sonde présentées sur la figure 4.25, ont nécessité de modifier le paramètre  $\beta/\alpha$  à chaque délai de sonde. Afin de chercher à caractériser l'interdépendance entre ces deux paramètres, nous avons tracé sur la figure 4.26 l'évolution du rapport  $\beta/\alpha$  déduit des ajustements numériques à température ambiante (a) et en flamme (b). Bien que les données expérimentales correspondantes à la configuration en flamme n'aient pas été ajustées sur toute la gamme de délai balayée entre (-2 ps à +2 ps), la tendance initialement observée à température ambiante semble se confirmer. En effet, un plateau de valeurs de  $\beta/\alpha$  que l'on peut considérer comme constante se dessine pour des délais compris entre -1 et +1 ps, au-delà desquels les valeurs deviennent beaucoup plus importantes. Le peu de données exploitables sur cette étude ne nous permet pas cependant à ce stade d'avancement du développement de la DRASC fs CPP, d'établir une corrélation évidente entre le facteur  $\beta/\alpha$  et le délai de sonde.

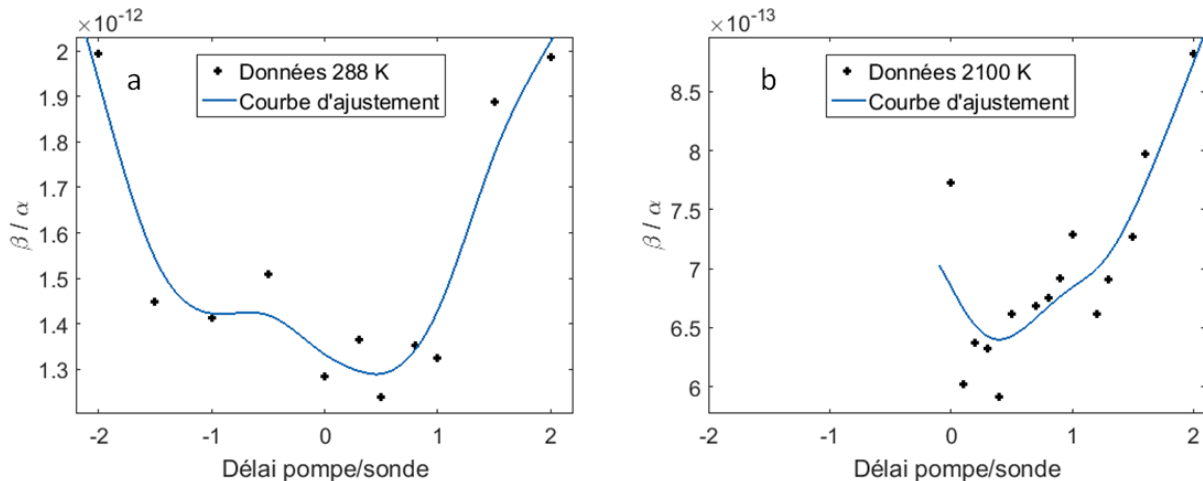


FIGURE 4.26 – Evolution des paramètres  $\beta/\alpha$  déterminés par ajustement de spectres expérimentaux pour différents délais pompe/sonde à température ambiante (a) et en flamme (b).

Pour essayer de décorréliser l'effet du délai de sonde avec le rapport  $\beta/\alpha$ , nous avons fait varier expérimentalement le paramètre  $\beta/\alpha$  pour plusieurs délais de sonde. Pour cela, des enregistrements de spectres DRASC fs CPP ont été réalisés dans un flux d'argon et d'air en proportion contrôlée (voir dispositif de la figure 3.12), de manière à faire varier la valeur du signal non-résonant. Les spectres non-résonant attribué au cas d'un milieu en argon pur représentés en figure 4.27a ont été enregistrés pour des délais de sonde allant de -4 ps à +4 ps par rapport à l'excitation initiale. L'évolution de l'intensité du signal non-résonant en fonction du délai de sonde montre que celle-ci est maximale ( $\sim 7\,000$  coups) entre 0 et -1 ps. Pour comparaison, les spectres DRASC enregistrés dans l'air sont présentés pour ces mêmes délais en figure 4.27c, l'intensité de signal étant de  $\sim 50\,000$  coups. Comme pour le cas de l'air, les spectres DRASC de l'argon sont positionnés à différentes longueurs d'onde selon le délai de sonde utilisé. On observe également un léger décalage spectral entre la contribution non-résonante et celle d'un spectre DRASC associant partie résonante et non-résonante. Une illustration de cette évolution avec une meilleure résolution sur le délai de sonde est également observée sur la figure 4.27d.

De plus, la quantité de signal la plus élevée est obtenue pour des délais de sonde situés entre  $-0,5$  ps et  $+1$  ps.

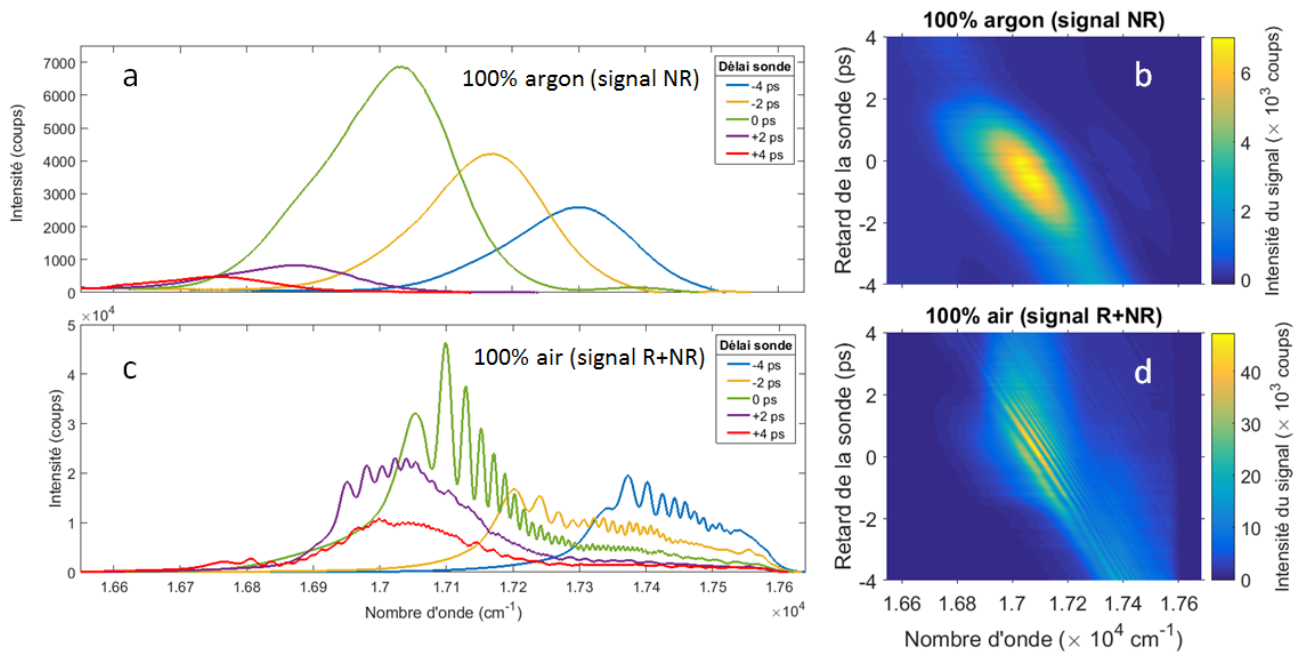


FIGURE 4.27 – Spectres (a) et intensités des spectres bruts (b) non-résonant (NR) mesurés dans un flux d’argon à température ambiante pour plusieurs délais. Spectres (c) et intensités des spectres DRASC bruts (d) mesurés dans un flux d’air à température pour plusieurs délais.

Pour trois délais de sonde, nous avons fait varier la composition du mélange air/argon dans lequel les spectres DRASC ont été enregistrés. La figure 4.28 présente les spectres DRASC absolus et normalisés obtenus pour 5 compositions de mélange air/argon aux délais de sonde  $-1$  ps (a,b),  $0$  ps (c,d) et  $+1$  ps (e,f). En accord avec les observations de la figure 4.27, l’amplitude des signaux bruts (a,c,e) diminue avec l’augmentation de la concentration d’argon dans le mélange. Sur les spectres normalisés (b,d,f), les oscillations caractéristiques du spectre sont observables même en ayant une très faible concentration d’air (donc de  $N_2$ ). Les très faibles ondulations observées sur le spectre non-résonant enregistrés dans l’argon proviennent vraisemblablement de faibles rentrées d’air dans le jet d’argon pendant les expériences. En observant l’évolution de la forme des spectres DRASC dans le domaine des faibles nombres d’onde avec la teneur en argon, on note que le premier pic décroît initialement lorsque la teneur en argon augmente de  $0$  à  $50\%$  puis réaugmente lorsque la teneur en argon est  $> 50\%$ .

Les enregistrements des spectres DRASC fs CPP dans un mélange air/argon à concentration variable permettent d’observer le changement de forme du spectre selon la proportion du signal non-résonant et selon le délai de sonde. Pour tenter de déterminer plus précisément ce paramètre  $\beta/\alpha$ , il serait intéressant de mesurer ce paramètre à l’avenir. Ainsi, un ajustement numérique de spectres DRASC enregistrés dans de l’argon pur permettraient de déterminer le coefficient  $\alpha$ . En revanche, il n’est pas possible d’avoir directement accès au paramètre  $\beta$  à partir du spectre DRASC relevé dans l’air. Une façon de déterminer ce facteur  $\beta$  serait de comparer un spectre expérimental avec un spectre théorique dont tous les paramètres seraient connus excepté la paramètre  $\beta$ . Cela constitue donc une piste supplémentaire pour déterminer expérimentalement le rapport  $\beta/\alpha$  et ainsi déterminer sa modification avec le délai de sonde.

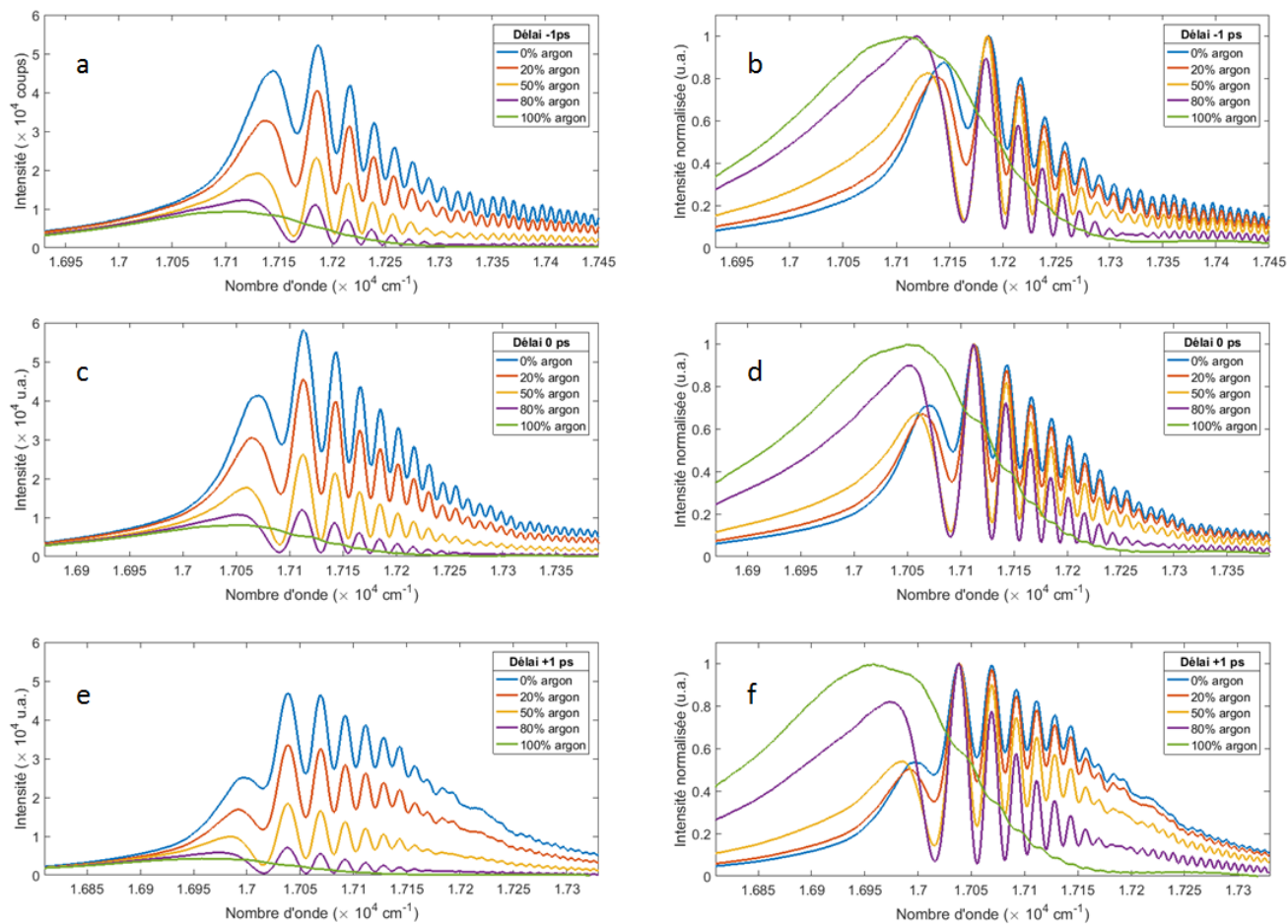


FIGURE 4.28 – Spectres DRASC fs CPP bruts et normalisés à différents mélanges volumiques air/argon à température ambiante pour trois délais de sonde : -1 ps (a,b), 0 ps (c,d) et +1 ps (e,f).

# Conclusions et perspectives

Ce manuscrit, après avoir présenté un état de l'art non-exhaustif sur le développement du diagnostic DRASC en régime d'impulsion laser nanoseconde, apporte les méthodes de sa mise en place en régime femtoseconde. Le passage de ce diagnostic de mesure au régime d'impulsions fs permet plusieurs avantages : (1) Une augmentation significative de la cadence de la mesure (kHz) ; (2) L'affranchissement des effets des collisions entre molécules à haute température ; (3) Une réduction, voire une élimination du signal DRASC non-résonant. Le manuscrit se concentre sur la mesure DRASC fs CPP qui a été développée au CORIA. Pour cela, une analyse théorique de l'interaction lumière-gaz dans le cas du régime fs est présentée afin de procurer les éléments constitutifs du calcul d'un spectre DRASC et d'identifier les paramètres d'influence. Un programme Matlab de simulation des spectres DRASC prenant en compte l'ensemble des caractéristiques théoriques et expérimentales a été développé en conséquence. Celui-ci est capable de simuler des signaux DRASC en régimes nanoseconde et femtoseconde (résolu temporellement, CPP, hybride fs/ps) à basse et haute pression. La mesure de température réalisée par comparaison de forme entre un spectre DRASC théorique et un spectre DRASC expérimental a nécessité de mettre en place une procédure d'ajustement du modèle théorique basée sur un algorithme génétique. Après validation de cette procédure, le dispositif expérimental est décrit en détail, montrant l'expertise acquise sur sa manipulation et son entretien. La procédure d'acquisition des spectres DRASC fs CPP instantanés à 1 kHz est ensuite présentée, en explicitant les méthodes mises en place pour optimiser la quantité de signal DRASC généré.

Des résultats à la cadence du kHz, pour plusieurs milieux d'analyse à moyenne (300-600 K) et haute température (2000 K) montrent une acquisition de spectres DRASC très reproductible. L'analyse des signaux DRASC par la comparaison de forme des spectres DRASC expérimentaux et théoriques permet de mesurer des températures avec une excellente précision, atteignant 1% dans le cas de mesures en flamme. Des analyses paramétriques ont été menées numériquement afin de mieux cerner l'effet de certains paramètres sur la forme résultante du signal DRASC. L'intérêt de ces études réside dans la recherche de la meilleure configuration expérimentale permettant d'obtenir la meilleure précision sur la valeur de température. Lorsque ce paramètre est accessible expérimentalement, comme le délai de sonde, une confrontation avec le comportement expérimental a été réalisée. Il a notamment été montré dans nos résultats qu'il est nécessaire de faire varier plusieurs paramètres numériques pour reproduire la variation expérimentale du délai de sonde. En particulier, l'évolution du facteur  $\beta/\alpha$  en fonction du délai de sonde a été étudiée pour tenter de déterminer une corrélation. Ces études préliminaires sur le lien entre le délai de sonde et le paramètre  $\beta/\alpha$  permettront à terme d'améliorer la précision de la mesure mais aussi de réduire le temps de calcul pour obtenir la température.

En perspective de ce travail de thèse, la réduction du nombre de paramètres numériques pour générer un spectre DRASC sera un objectif à atteindre pour améliorer la précision de la mesure de température et réduire le temps de calcul. Les mesures DRASC devront ensuite être réalisées sur une flamme turbulente non confinée dans un premier temps, puis à haute pression dans le but de valider la prise de mesures temporelles. Dans le cas des milieux à haute pression, la prise en compte de la modification des impulsions lasers après traversée des hublots devra être prise en compte dans la précision de la mesure. Dans la continuité du projet DRUID, la

mise en place d'une configuration DRASC fs rotationnelle permettra prochainement d'effectuer les mesures de température haute cadence à la surface du matériau catalytique. Le passage à une configuration DRASC 1D est envisagée pour obtenir le gradient de température sur une ligne de quelques mm. Enfin, ces mesures de températures 1D haute cadence seront couplées à des mesures de LIF fs sur NO de manière à pouvoir caractériser entièrement la dynamique de la réduction catalytique de ces polluants.

# Annexes



# Annexe A

## Éléments du montage DRASC fs

### A.1 Système laser femtoseconde

La figure A.1 présente les éléments d'une chaîne laser classique femtoseconde haute énergie. L'oscillateur qui permet de générer des impulsions très courtes peu énergétiques est suivi d'un étage d'amplification (étireur, amplificateur, compresseur). Si les besoins de l'expérience le requièrent, un appareil de conversion de fréquences peut être mis en place, comme l'OPA dans notre cas.

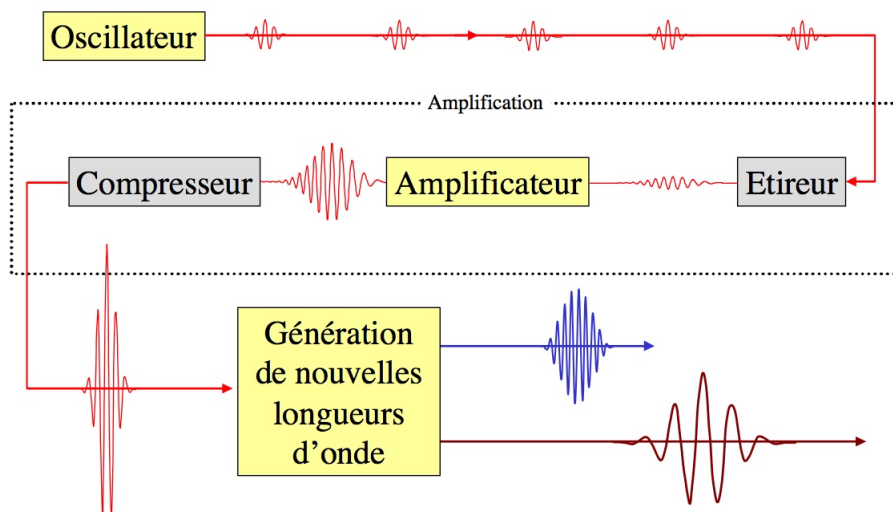


FIGURE A.1 – Schéma général d'une chaîne laser femtoseconde

#### A.1.1 Oscillateur

Le rôle de l'oscillateur est de générer des trains d'impulsions laser très courtes et à haute cadence. Il est constitué comme tout laser d'une cavité Fabry-Perot et d'un milieu amplificateur. Le choix du matériau amplificateur est déterminant pour produire les impulsions ultra-courtes. La durée temporelle d'une impulsion  $\Delta t$  est directement liée à sa largeur spectrale  $\Delta\omega$  par les propriétés de la transformée de Fourier, à savoir que pour une impulsion supposée gaussienne on obtient l'inégalité suivante :

$$\Delta t \Delta\omega \geq 1/2 \quad (\text{A.1})$$



Cette équation indique que pour produire une impulsion très courte, il est nécessaire de générer un spectre large. De ce fait, la production de telles impulsions impose la recherche d'un matériau dont la gamme spectrale d'amplification soit la plus large possible. C'est la raison pour laquelle le saphir dopé au titane ( $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Ti}:\text{Saphir}$ ) est le milieu amplificateur le plus répandu pour produire des impulsions laser femtoseconde, avec un spectre d'émission allant de 680 nm à 1100 nm (figure A.2). Depuis la découverte de ses propriétés dans les années 1980, le  $\text{Ti}:\text{Saphir}$  a permis le développement de sources ultracourtes à haute énergie bénéficiant notamment d'une très bonne conductivité thermique ( $K = 34\text{W}/\text{m}/\text{K}$ ) permettant d'évacuer efficacement la chaleur dissipée lors de forts pompages, tout en garantissant une très bonne stabilité temporelle. Comme le montre la figure A.2 d'autres milieux présentant des longueurs d'ondes d'émissions différentes peuvent être utilisés pour produire des impulsions ultra-courtes. Par exemple, le verre dopé à l'ytterbium (Yb) est utilisé pour produire des impulsions ultra-courtes à 1030 nm. Ce type de laser est généralement plus compact que les systèmes  $\text{Ti}:\text{Saphir}$  en raison de la possibilité de pomper le milieu amplificateur par diode. Les matériaux dont la bande d'émission se situe trop loin dans l'infra-rouge sont généralement moins utiles pour les applications en combustion.

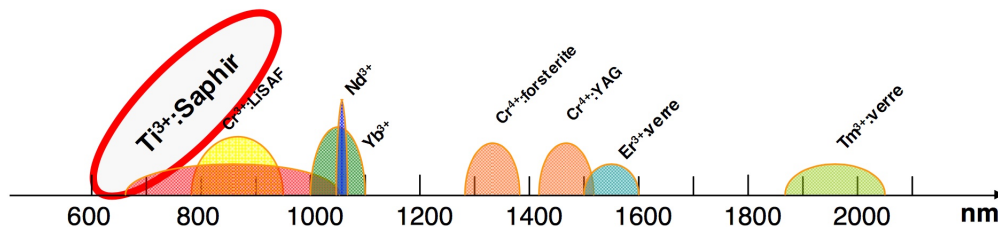


FIGURE A.2 – Bande de gain de quelques matériaux amplificateurs

L'utilisation d'un matériau amplificateur à large bande d'émission génère une multitude de modes longitudinaux oscillants de manière indépendante dans la cavité laser. Tant que ces modes n'oscillent pas en phase, la lumière émise est continue et peu cohérente. Pour produire des impulsions laser il faut donc mettre ces modes en phase par ce qu'on appelle le "blocage de modes" (mode-locking). Le blocage de modes est réalisé soit de manière active par un modulateur optique, soit de manière passive avec l'introduction d'un absorbant saturable à l'intérieur de la cavité.

- Le modulateur optique génère des pertes périodiques pour générer des bandes latérales qui se couplent avec les autres modes de la cavité ;
- L'absorbant saturable est quand à lui un matériau induisant des pertes qui vont diminuer avec l'intensité qui le traverse. De ce fait, les modes qui auront tendance à se mettre en phase, formant une plus grande intensité, vont rapidement être favorisés à chaque passage dans la cavité.

Les modes sélectionnés pour former l'impulsion laser possédants des longueurs d'onde différentes, les effets de dispersion induits par le milieu amplificateur et les éléments optiques sont généralement compensés par des prismes ou des miroirs à dispersion négative.

L'oscillateur "Vitesse" de chez Coherent dont nous disposons au laboratoire est composé d'un laser "Verdi" (Coherent) utilisé pour pomper le cristal  $\text{Ti}:\text{Saphir}$  de la cavité munie de miroirs à dispersion négative (VPUF). Le laser "Verdi" est une cavité dans laquelle un cristal

Nd :YVO4 est pompé par diode à 808 nm pour émettre à 1064 nm. Le faisceau passe ensuite dans un cristal doubleur de LBO sur platine thermalisée pour émettre 2 W de puissance dans le vert à 532 nm, ce qui correspond à la longueur d'onde de pompage du Ti :Saphir. Le processus de formation des impulsions fs se déroule en 5 étapes :

1. L'initiation d'une perturbation mécanique dans la cavité laser qui modifie sa longueur de manière à générer une sur-intensité.
2. L'augmentation de l'intensité du faisceau génère un phénomène d'auto-modulation de phase qui a pour conséquence d'élargir la bande de fréquence des impulsions générées par le blocage de mode.
3. L'amplification des impulsions dans le cristal Ti :Saphir provoque une autofocalisation par effet de lentille Kerr, au contraire de la composante continue qui n'est pas assez intense pour subir ce phénomène.
4. Le positionnement d'une fente permet de filtrer spatialement le faisceau dont les modes sont bloqués en rejetant la partie continue incohérente (figure A.3).
5. Enfin, la dispersion subie par les impulsions au cours des étapes précédentes est compensée par les miroirs à dispersion négative.

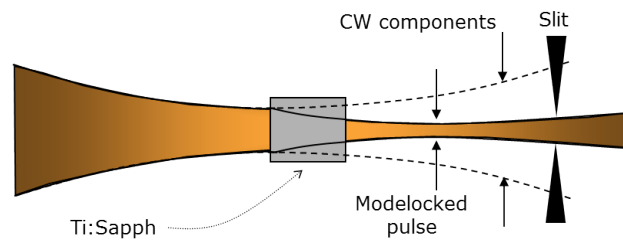


FIGURE A.3 – Principe de fonctionnement du verrouillage de modes dans l'oscillateur fs "Vitesse" (Coherent) par effet de lentille Kerr.

L'oscillateur est ainsi capable de délivrer des impulsions de durée 100 fs centrées à 800 nm à la cadence de 80 MHz. Cependant, l'énergie de ces impulsions (quelques nJ) n'est en général pas suffisante pour un grand nombre d'applications. Pour cette raison, les impulsions issues de l'oscillateur doivent passer par une étape d'amplification avant d'être utilisées.

## A.1.2 Amplification

L'amplification d'impulsions ultra-courtes doit prendre en compte le fait que la puissance crête  $P_c$  associée à ces impulsions est très grande. Celle-ci s'exprime inversement proportionnellement à la durée à mi-hauteur de l'impulsion  $\Delta t$ , avec  $E$  l'énergie par impulsion :

$$P_c = \frac{E}{\Delta t} \quad (\text{A.2})$$

Pour une impulsion de 100 fs, l'énergie atteinte après amplification peut atteindre la dizaine de mJ. La puissance crête associée est donc de l'ordre de la centaine de GW. La plupart des milieux à gains dans lesquels à lieu l'amplification ne peuvent supporter une telle puissance.

Pour évaluer le seuil de dommage de ces matériaux, on définit l'intensité  $I$  comme une puissance par unité de surface  $S$  du milieu ( $W/cm^2$ ) :

$$I = \frac{E}{S \times \Delta t} \quad (\text{A.3})$$

Dans la plupart des cas, le seuil de dommage de ces milieux à gain est de l'ordre de  $\sim 10^9 W/cm^2$ . On peut également définir la fluence  $J$  comme une grandeur représentative d'une énergie  $E$  par unité de surface  $S$  ( $J/cm^2$ ) :

$$J = \frac{E}{S} \quad (\text{A.4})$$

Le tableau A.1 recense les intensités produites par quelques matériaux amplificateurs dans la configuration la plus extrême, à savoir en se plaçant à la fluence de saturation  $J_{sat}$  (valeur seuil intrinsèque au milieu à partir de laquelle l'amplification est saturée) et pour des durées d'impulsions  $\Delta t_{min}$  les plus courtes pouvant être produites par ces milieux. Les intensités étant de beaucoup supérieures au seuil de dommage du milieu à gain, il est absolument nécessaire de réduire l'intensité des impulsions de pouvoir les amplifier.

Matériau	$J_{sat}$ ( $J/cm^2$ )	$\Delta t_{min}$ (fs)	$I_{max}$ ( $W/cm^2$ )
Nd :Silicate	6	60	$10^{14}$
Yb :Silicate	32	20	$1,6 \times 10^{15}$
Ti :Saphir	1	3	$3,3 \times 10^{14}$

Tableau A.1 – Valeurs d'intensités maximales produites par quelques milieux à gains à la fluence de saturation  $J_{sat}$  et pour des durées d'impulsions minimales  $\Delta t_{min}$  pouvant être produites par ces milieux.

Pour contourner la limitation imposée par le seuil de dommage des matériaux à gain, Strickland et Mourou ont proposé en 1985 la technique Chirp Pulse Amplification (CPA) [125]. Celle-ci consiste à augmenter la durée de l'impulsion laser en étalant temporellement ses composantes spectrales par dispersion. Dans cette configuration, la puissance crête étant diminuée, l'amplification est réalisable sans altérer le milieu à gain, pour être ensuite de nouveau comprimée et retrouver sa durée initiale. Par ailleurs, les changements de durées d'impulsions au cours de l'amplification ne sont pas toujours sans conséquences sur la modification de la phase spectrale qui doit donc être compensée par le compresseur.

La chaîne d'amplification CPA "Legend Elite Duo HE+III" (Coherent) dont nous disposons au laboratoire est constituée comme l'illustre la figure A.4 :

1. D'un étireur à réseaux qui impose des chemins optiques différents aux hautes et aux basses longueurs d'ondes de manière à induire une dispersion positive
2. D'une première cavité amplificatrice Ti :Saphir multipassage pompée optiquement par un laser haute énergie à 23 W (Evo 45, Coherent). A la sortie de cet étage d'amplification, la puissance moyenne obtenue est d'environ 7 W. La sélection des impulsions sortantes de la cavité est assurée par des cellules de Pockels
3. D'une seconde cavité d'amplification simple passage pompée optiquement par un second laser de pompe à 45 W (EvoHE, Coherent) et qui permet d'atteindre une puissance moyenne de 15 W
4. L'étape de compression est assurée par un jeu de réseaux à dispersion négative pour revenir à une durée d'impulsion de 100 fs et une puissance de sortie d'environ 12 W.

L'énergie correspondante à 1 kHz est de 12 mJ/impulsion, ce qui donne une puissance crête de l'ordre de la centaine de GW

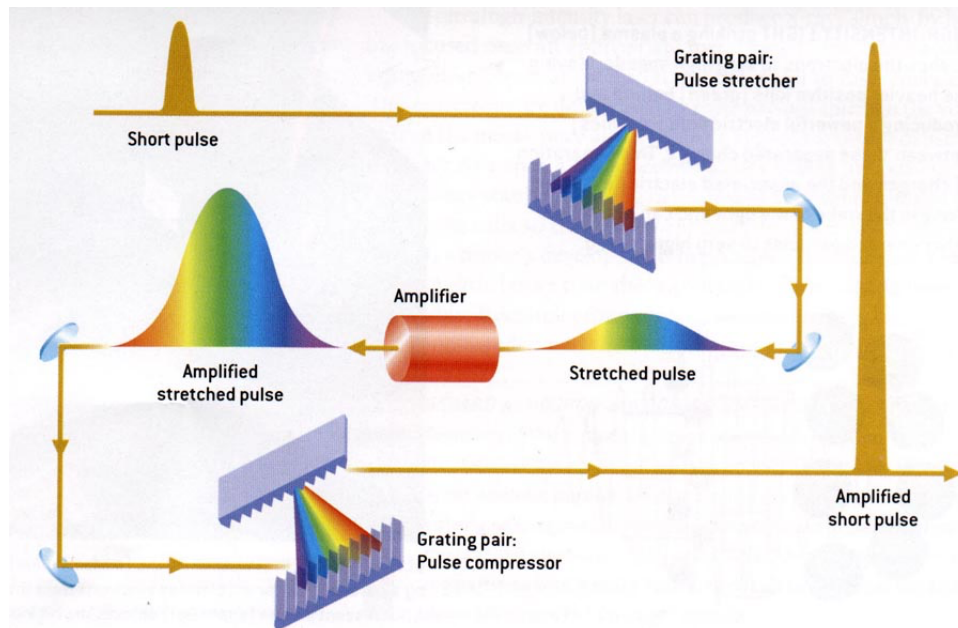


FIGURE A.4 – Principe de fonctionnement du système d'amplification CPA.

## A.2 Amplificateur Paramétrique Optique (OPA)

### A.2.1 OPA Light Conversion TOPAS Prime Plus

Comme expliqué au paragraphe 1.2, l'excitation Raman de la molécule cible pour la génération d'un signal DRASC nécessite une deuxième longueur d'onde en plus de la source laser initiale. Une partie du faisceau issu de la chaîne Ti :Saphir est prélevée pour passer dans un Amplificateur Paramétrique Optique (OPA) de manière à générer la seconde longueur d'onde nécessaire. L'amplification paramétrique optique est basée sur un mécanisme de mélange d'ondes au passage dans un cristal non-linéaire du second ordre. Le principe est illustré par la figure A.5 qui sous réserve de respecter les conditions d'accord de phase entre les faisceaux incidents, provoque un transfert d'énergie entre le signal que l'on cherche à amplifier et la pompe. Un signal complémentaire est alors créé de telle sorte que l'énergie des photons convertis soit conservée.

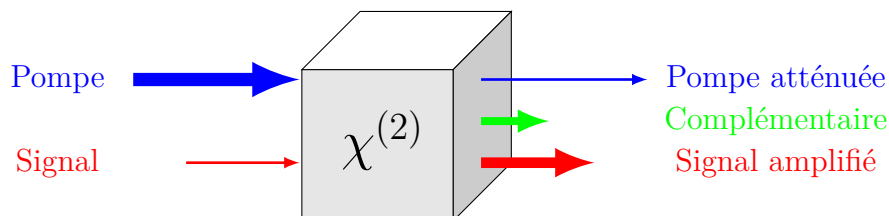
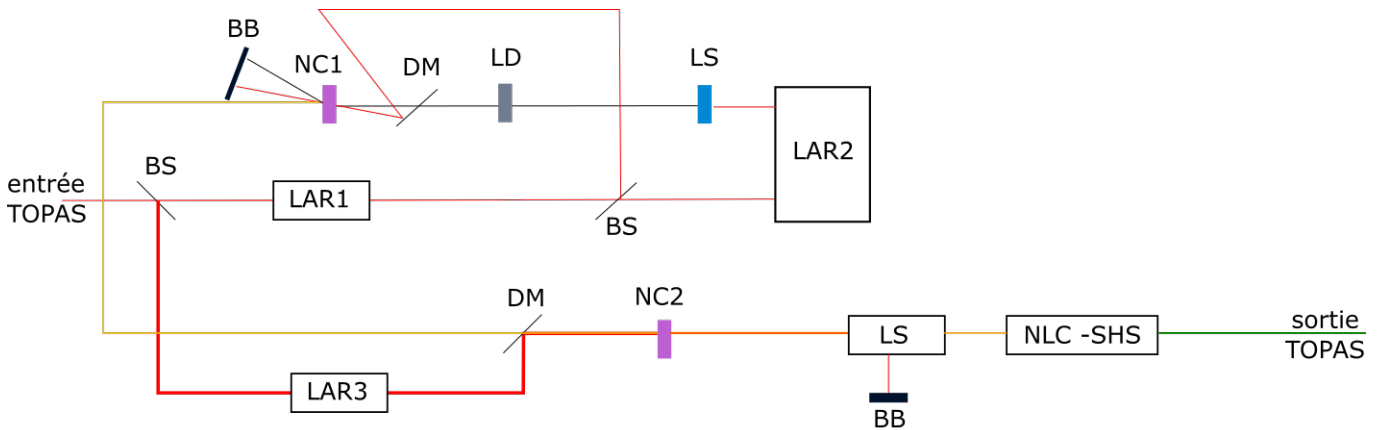


FIGURE A.5 – Principe de fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique (OPA). Le signal est amplifié au passage dans le cristal non-linéaire d'ordre 2.

Nous disposons au laboratoire d'un OPA (Light Conversion "TOPAS Prime Plus") capable de convertir la longueur d'onde du faisceau issu de la chaîne Ti :Saphir (800 nm) à des longueurs

d'ondes accordables entre 190 et 1500 nm. Le schéma de fonctionnement de l'OPA est représenté sur la figure A.5. Une partie du faisceau à 800 nm joue alors le rôle de pompe énergétique. Le signal amplifié de fréquence accordable est lui généré par passage d'une faible partie de ce même faisceau à 800 nm dans une lame de saphir, produisant un supercontinuum par effet Kerr. En fonction de la longueur d'onde nécessaire, il est alors possible d'utiliser soit le signal amplifié soit le complémentaire. Dans notre cas d'étude, la fréquence de transition Raman de l'azote étant de  $\nu = 2331\text{cm}^{-1}$ , on utilisera les impulsions sortantes à 675 nm pour les faisceaux pompe et sonde. En injectant un faisceau de 6,5 mJ/impulsion à 800 nm dans le TOPAS, la conversion à 675 nm s'effectue pour une énergie de sortie de  $\sim 500\mu\text{J}/\text{impulsion}$ .



BS lame Séparatrice

LAR1 : Ligne à retard constituée de deux lames à angle de Brewster sur supports rotatifs

LAR2 : Ligne à retard classique, platine de déplacement

LS : Lame de Saphire permettant de générer un continuum

BM : Miroir Dichroïque

LD : Lame dispersive permettant d'étirer temporellement l'impulsion

NC1: Cristal Non Linéaire - premier étage d'amplification

BB : Bloqueur de faisceau

LAR3 : Ligne à retard manuelle pour ajustement grossier du retard entre les 2 faisceaux

NC2 : Cristal non linéaire pour amplification du signal issu de l'étage de préamplification et génération d'un signal idler - en configuration colinéaire

LS : Lame séparatrice - passage de l'onde signal à 1350nm et réjection de la pompe (800nm) et de l'idler (568 nm)

NLC-SHS : Cristal non linéaire pour la génération de second harmonique du signal et obtention de l'onde à 675nm

Remarque: ce schéma représente la configuration pour l'obtention de l'onde à 675nm. De plus les miroirs de renvoi ne sont pas représentés ni les optiques de gestion de taille de faisceau et de focalisation dans les cristaux

FIGURE A.6 – Schéma du fonctionnement du TOPAS

### A.3 Système de collection

Le dernier élément de la chaîne d'acquisition de spectres DRASC fs concerne l'enregistrement des signaux générés au niveau du volume de mesure. De part la mise en place d'une configuration de croisement BOXCARS plié, le signal DRASC est spatialement séparé des autres faisceaux laser, puis transporté vers un spectrographe (Princeton Isoplan 320) couplé à une caméra CCD (ProEM-HS 512x512). Nous utilisons pour visualiser le signal DRASC, deux types de réseaux, le premier à 600 traits/mm et le second plus résolu à 1200 traits/mm. La caméra est synchronisée avec la cadence du laser pour obtenir des spectres instantanées à 1

kHz. Le diagramme suivant (figure A.7) détaille les étapes de la phase d'enregistrement des spectres DRASC par la caméra synchronisé avec le signal de déclenchement (trigger) du laser.

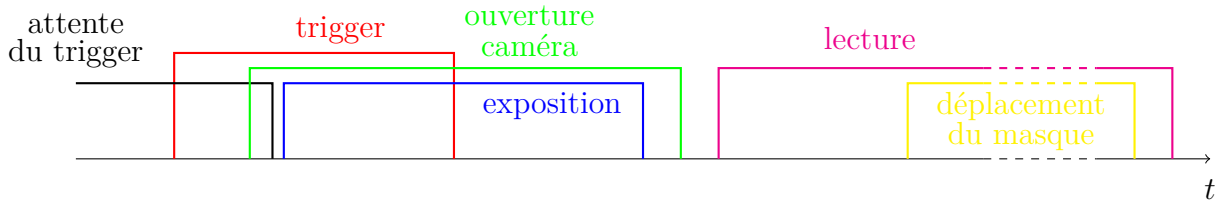


FIGURE A.7 – Chronogramme des étapes de la phase d'enregistrement des spectres DRASC par la caméra synchronisée avec la cadence du laser

Le mécanisme d'enregistrement des spectres sur la caméra utilise une matrice de transfert de taille identique au capteur CCD (512x512 pixels). Après un temps d'exposition de  $10\mu s$ , ce processus de transfert met  $300ns$  par ligne, soit  $153\mu s$  pour transférer la totalité de l'information. Le temps de lecture de cette information dure environ  $1ms$ , ce qui au total correspond au temps disponible entre chaque impulsion DRASC arrivant sur le capteur de la caméra.

## A.4 Cristaux non-linéaires

Dans le cadre de la mise en place de la DRASC en régime femtoseconde, il est nécessaire de contrôler la cohérence temporelle entre deux ou trois impulsions laser femtosecondes. Il est difficile avec les détecteurs photosensibles actuels possédants des temps de réponse élevés, de visualiser ces impulsions sur un oscilloscope. Une solution consiste à utiliser la corrélation croisée à partir des propriétés optiques des cristaux non-linéaires pour réaliser du mixage de fréquences. Une condition de génération de somme de deux fréquences à travers un tel cristal est la superposition temporelle des deux impulsions intervenants dans le processus. Parmi les cristaux non-linéaires existants nous pouvons citer le LBO, le KDP ou encore le BBO. Ce dernier possédant les propriétés les plus remarquables, il sera utilisé pour réaliser notre superposition temporelle.

Le cristal non-linéaire Beta Barium Borate ( $\beta - BaB_2O_4$ ) a été découvert en 1984 par une équipe de chercheurs chinois sous la direction du Professeur Chuangtian Chen [126]. Lors de sa croissance cristalline, le barium borate peut former deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement au-dessus et en dessous de la température de transition égale à  $925^\circ C$ . La phase  $\alpha$  possède un centre de symétrie, tandis que la phase  $\beta$  n'en possède pas, donnant à ce dernier des propriétés optiques non-linéaire bien plus intéressantes [127]. Concernant la structure cristalline, le groupe ponctuel décrit les opérations de symétrie qui laissent invariants les motifs du cristal. Le BBO appartient au groupe de symétrie ponctuel  $3m$  qui le place dans la famille cristalline hexagonale [127]. L'épaisseur d'un cristal de BBO peut varier entre quelques  $\mu m$  et quelques mm. Les impulsions ultracourtes peuvent suivant cette épaisseur, être soumises à une dispersion de leur vitesse de groupe (GVD) qui tend à élargir et distordre les impulsions fondamentales et harmoniques générées [128]. L'augmentation de la durée d'une impulsion Gaussienne de durée  $\tau_0$  limitée par transformée de Fourier est donnée par :

$$t = \tau_0 \sqrt{1 + \left( \frac{4 \ln 2 \cdot D \cdot L}{\tau_0^2} \right)^2} \quad (A.5)$$

avec  $L$  l'épaisseur du cristal en  $mm$  et  $D$  le paramètre de dispersion qui vaut  $D = 75 fs^2/mm$  pour la génération de seconde harmonique à  $800 nm$  dans un BBO de type 1. Le BBO est rapi-

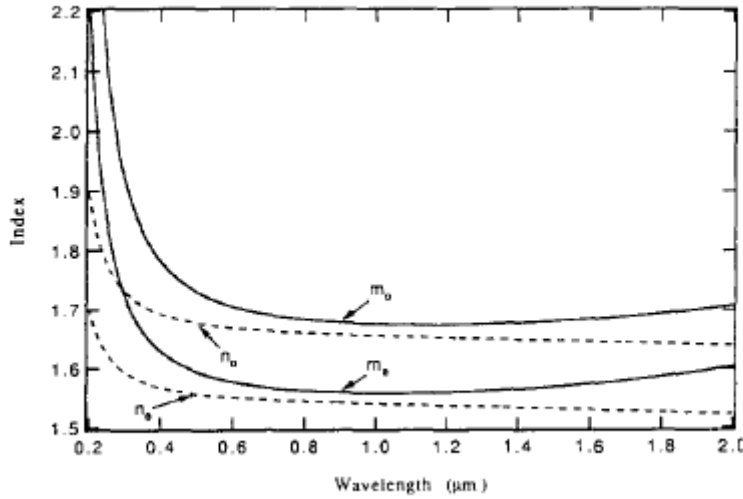


FIGURE A.8 – Indices de réfraction  $n$  et de groupe  $m$  pour des ondes ordinaires et extraordinaires dans un BBO en fonction de la longueur d'onde [128]

dement devenu le cristal le plus utilisé dans les applications visibles et UV en raison de sa large gamme de transparence (de  $0,19 \mu\text{m}$  [126] à  $3,5 \mu\text{m}$  [129]), de son large angle d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique, et de son seuil de dommage important [130]. Soumis à un rayonnement de puissance moyenne élevée, le cristal absorbe peu mais est susceptible de se fracturer par contrainte thermique [131]. Son seuil de dommage est de  $637 \text{ MW}/\text{cm}^2$  relevé sur un BBO de type I, d'épaisseur  $1,94 \text{ mm}$  et pour une impulsion de  $8 \text{ ns}$  à  $1064 \text{ nm}$  [130]. Joosen et al. [132] évoque lui un seuil de  $13,5 \text{ GW}/\text{cm}^2$  avec une impulsion de  $1 \text{ ns}$  à  $1064 \text{ nm}$ . Avec un laser femtoseconde, le seuil de dommage d'un cristal de BBO est d'environ  $1 \text{ TW}/\text{m}^2$  pour les impulsions rouges de  $100 \text{ fs}$  [133]. Dans la région de transparence, l'absorption optique est principalement contrôlée par les traces d'impuretés, ce qui fait de la qualité du cristal et de son processus de croissance, des facteurs prépondérants. Il est possible d'appliquer facilement un revêtement anti-reflets à la surface [131], évitant de plus que les surfaces du cristal ne se détériorent rapidement au contact de l'humidité de l'air présente dans des conditions de laboratoire standards [129].

Le BBO est un cristal biréfringent à uniaxe négatif. Dans le cas d'un mélange à trois ondes tel que  $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ , l'accord de phase de type 1 signifie que les deux plus basses fréquences ont une polarisation perpendiculaire à la plus haute fréquence. Les courbes d'indices selon les axes ordinaires et extraordinaire dans un cristal uniaxe négatif ( $n_e < n_o$ ), imposent alors les polarisations des ondes telles que  $o + o \rightarrow e$  (figure A.8).

Le changement de polarisation de l'onde au passage du cristal est relié au tenseur non-diagonal  $\chi^2$ . L'accord de phase de type 2 signifie que les deux plus basses fréquences sont polarisées perpendiculairement, donnant ainsi  $o + e \rightarrow e$ . De manière générale, l'accord de phase est respecté lorsque :

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \quad (\text{A.6})$$

c'est-à-dire d'après Figure A.9 :

$$k_1 \sin \alpha' = k_2 \sin \alpha \quad (\text{A.7})$$

$$k_1 \cos \alpha' + k_2 \cos \alpha = k_3 \quad (\text{A.8})$$

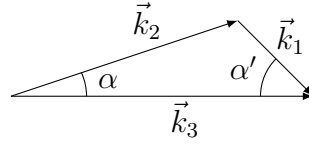


FIGURE A.9 – Accord de phase non-collinéaire

L'utilisation d'un cristal de type 1 à uniaxe négatif donne alors pour (A.8) :

$$n_0\omega_1\cos\alpha' + n_0\omega_2\cos\alpha = n_e(\theta, \omega_3)\omega_3 \quad (\text{A.9})$$

avec  $\theta$  l'angle de l'axe optique du cristal qui possède la propriété d'isotropie. Il a été remarqué que pour un angle  $\alpha = 3.7^\circ$  entre les vecteurs d'onde  $\vec{k}_2$  et  $\vec{k}_3$ , l'angle du cristal respectant l'accord de phase reste inchangé entre 550 nm et 700 nm (à 1 mrad près) [134]. Ce résultat n'est bien sûr valable que pour un BBO de type 1. L'angle d'accord de phase est également dépendant de la température de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{rad}/^\circ\text{C}$  [131].

Les relations de dispersion dans le BBO, appelées équations de Sellmeier, sont données par [128], avec avec la longueur d'onde  $\lambda$  en  $\mu\text{m}$  :

$$n_o^2 = 2.7359 + \frac{0.01878}{\lambda^2 - 0.01822} - 0.01354\lambda^2 \quad (\text{A.10})$$

$$n_e^2 = 2.3753 + \frac{0.01224}{\lambda^2 - 0.01667} - 0.01516\lambda^2 \quad (\text{A.11})$$

Ces relations permettent ensuite de calculer l'angle d'accord de phase théorique pour un cristal uniaxe négatif de type 1 ( $o + o \rightarrow e$ ) par [135] :

$$\tan^2 \theta^{ooe} = \frac{1 - U}{W - 1} \quad (\text{A.12})$$

avec pour notation :  $U = (A + B)^2/C^2$ ;  $W = (A + B)^2/F^2$ ;  $A = n_{o1}/\lambda_1$ ;  $B = n_{o2}/\lambda_2$ ;  $C = n_{o3}/\lambda_3$ ;  $F = n_{e3}/\lambda_3$

## A.5 Mesures d'impulsions ultracourtes

Les capteurs électroniques classiques de type photodiodes permettent de détecter au plus court des impulsions de durées ps. De ce fait, il est nécessaire d'avoir recours à d'autres techniques comme l'autocorrélation pour mesurer la durée des impulsions fs. Une trace d'autocorrélation s'obtient classiquement par décalage temporel d'une réplique d'impulsion par rapport à elle-même (figure A.10). Le passage synchronisé des impulsions jumelles de fréquence  $\omega$  dans un cristal non-linéaire d'ordre 2 a pour effet de générer un signal à la fréquence  $2\omega$  qui est ensuite enregistré sur une photodiode (figure A.11).

La seconde harmonique générée par le cristal possède trois contributions orientées selon la conservation de quantité de mouvement : la génération par la première impulsion  $E(t)$  dans la même direction, celle avec la seconde impulsion  $E(t - \tau)$  dans la même direction, et la résultante dans l'axe du croisement des deux répliques (représentée en bleu sur la figure A.11). L'utilisation d'un filtre permet de sélectionner le signal  $E_2(t, \tau)$  généré sur une photodiode lente. Le signal



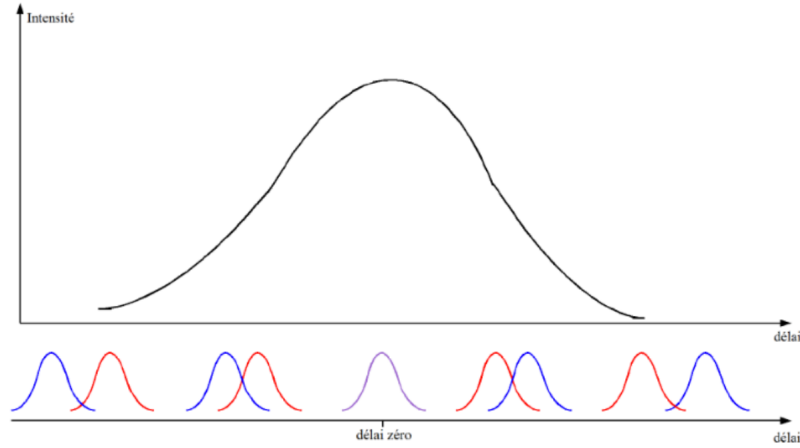


FIGURE A.10 – Principe de fonctionnement de l'autocorrélateur multicoups.

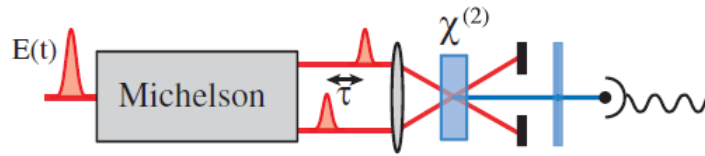


FIGURE A.11 – Principe de l'autocorrélateur intensimétrique

électrique délivré par la photodiode prend la forme :

$$S(\tau) \propto \int |E_2(t, \tau)|^2 dt \propto \int I(t)I(t - \tau)dt \quad (\text{A.13})$$

Il est alors nécessaire d'analyser plusieurs impulsions successives pour construire la trace d'autocorrélation complète à l'aide de ce type d'autocorrélateur dit multicoups. Dans le cas où l'on considère une impulsion gaussienne, la relation entre la largeur à mi-hauteur de la trace d'autocorrélation  $\Delta t_{autoco}$  et de la durée d'impulsion  $\Delta t_{impulsion}$  est la suivante :

$$\frac{\Delta t_{autoco}}{\Delta t_{impulsion}} = 1,41 \quad (\text{A.14})$$

Cette technique est dite "background free" en raison de l'absence de signal lorsque les deux impulsions ne se recouvrent pas temporellement. L'avantage de cette technique est sa simplicité malgré le fait qu'il soit nécessaire d'émettre l'hypothèse sur la forme de l'impulsion (gaussienne, lorentzienne...). Le signal obtenu par cette méthode ne permet pas de distinguer l'ordre des impulsions qui arrivent dans le cristal. Enfin, aucune information sur ce que contient l'enveloppe n'est accessible, ce qui ne permet pas de distinguer une impulsion chirpé d'une impulsion longue limitée par transformée de Fourier.

Il existe un autre type d'autocorrélateur multicoups basé sur l'analyse spectrale d'une impulsion. Celui-ci diffère de l'approche intensimétrique par la focalisation collinéaire des impulsions dans le cristal. Le signal récupéré sur la photodiode contient alors les trois composantes de la seconde harmonique :

$$S(\tau) \propto \int |E(t) + E(t - \tau)|^4 dt \quad (\text{A.15})$$

Dans le cas où les deux impulsions ne sont pas superposées temporellement, un signal de fond

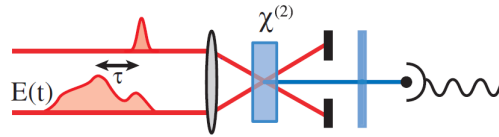


FIGURE A.12 – Principe du cross-corrélateur

sera toujours détecté. Le signal d'autocorrélation contenant les différents termes de la génération de seconde harmonique seront alors analysés par transformée de Fourier de manière à retrouver le spectre de l'impulsion. L'autocorrélateur interférométrique permet donc d'estimer la durée et le spectre d'une impulsion.

Les méthodes d'autocorrélation présentées précédemment, sont efficaces sur des impulsions simples proches de la limite de Fourier. L'intercorrélacion permet de caractériser des impulsions plus complexes comme des impulsions à dérive de fréquence. Comme le montre la figure A.12, le principe consiste à focaliser dans un cristal deux impulsions dont l'une est significativement plus courte que l'autre. L'impulsion courte qui définit la résolution de la mesure, balaye la durée de l'impulsion longue pour tracer la trace d'intercorrélacion. De la même manière que pour l'autocorrélacion, la durée de l'impulsion longue est déduite de cette trace.

L'aspect multicoups de ces techniques peut parfois affecter la mesure en raison des fluctuations tir-à-tir de certains laser. Il est alors avantageux de remonter à l'information de la durée d'impulsion à partir d'un seul tir laser par un autocorrélateur monocoup. Bien que dans notre cas ces fluctuations d'énergie restent très faibles (inférieures à 0.5% de la moyenne quadratique d'après le tableau A.2), nous avons fait l'acquisition d'un autocorrélateur monocoup (FemtoEasy) dont l'intérêt réside dans sa compacité puisqu'il ne contient qu'un seul axe de propagation.

Date	10 avril 2015	28 mai 2015	7 sept 2015	12 janvier 2016
Nombre d'impulsions	50 000	120 000	360 000	300 000
Écart à la moyenne quadratique (%)	0.43	0.39	0.24	0.26

Tableau A.2 – Fluctuations d'énergie laser enregistrés par un puissance-mètre (Coherent J-25MT)

Son principe de fonctionnement permet de s'affranchir des multiples trajets optiques usuellement utilisés dans les autocorrélateurs multicoups. Ici, le faisceau d'entrée est séparé en deux répliques identiques dans la direction de propagation après le passage dans un bi-prisme de Fresnel. Le faible angle entre les deux répliques généré par le bi-prisme est calculé de telle sorte qu'elles se croisent dans un cristal non-linéaire d'ordre 2 pour générer le signal de seconde harmonique. D'après le schéma présenté en figure A.13, l'information de délai temporel est incluse dans l'analyse de la direction  $x$  perpendiculaire à l'axe de propagation  $y$ . À partir de l'enregistrement de la largeur du signal selon l'axe  $x$ , on peut donc remonter à l'information de durée temporelle de l'impulsion en un seul tir laser.

L'autocorrélateur est ainsi capable de mesurer des impulsions de durées 50 fs à 1,5 ps pour des longueurs d'ondes allant de 600 à 1000 nm.

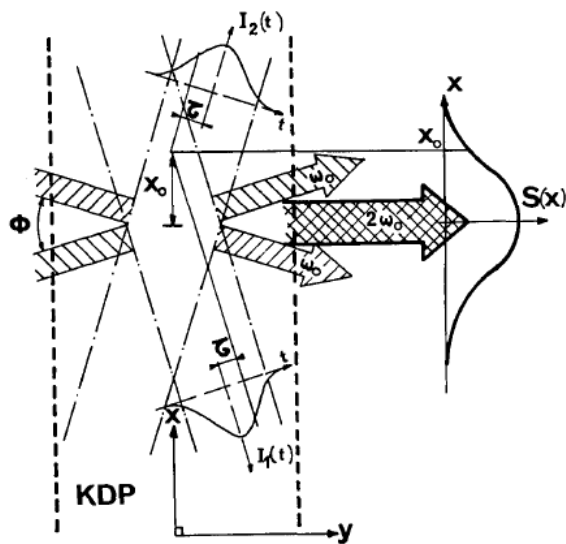


FIGURE A.13 – Gauche : Principe de fonctionnement de l'autocorrélation monocoup. Droite : Autocorrélateur monocoup FemtoEasy.

# Références bibliographiques

- [1] United Nations. World population prospects - key findings & advance tables. 2017.
- [2] European Commission. A european strategy for low-emission mobility. 2016.
- [3] A.C. Eckbreth. *Laser Diagnostic for combustion Temperature and species (Second Edition)*, volume 3. Gordon and Breach Science Publishers, combustion science & technology book series edition, 1996.
- [4] T. Johnson. Vehicular emissions in review. *SAE Int. J. Engines*, 9 :1258–1275, 04 2016.
- [5] E. Salaun, J. Apeloig, F. Grisch, C-E. Yvonnet, B. Nicolas, and F. Dionnet. Optical investigation of ignition timing and equivalence ratio in dual-fuel cng/diesel combustion. 04 2016.
- [6] K. Kohse-Höinghaus. Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 20(3) :203 – 279, 1994.
- [7] J. W. Daily. Laser induced fluorescence spectroscopy in flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23(2) :133 – 199, 1997.
- [8] A. C. Eckbreth. Cars thermometry in practical combustors. *Combustion and Flame*, 39(2) :133 – 147, 1980.
- [9] D. A. Greenhalgh, F. M. Porter, and W. A. England. The application of coherent anti-stokes raman scattering to turbulent combustion thermometry. *Combustion and Flame*, 49(1) :171 – 181, 1983.
- [10] M. J. Cottureau, F. Grisch, and J. J. Marie. Cars measurements of temperature and species concentrations in an ic engine. *Applied Physics B*, 51(1) :63–66, Jul 1990.
- [11] M. Aldén and S. Wallin. Cars experiments in a full-scale (10x10 m) industrial coal furnace. *Appl. Opt.*, 24(21) :3434–3437, Nov 1985.
- [12] D. Messina, B. Attal-Trétout, and F. Grisch. Study of a non-equilibrium pulsed nanosecond discharge at atmospheric pressure using coherent anti-stokes raman scattering. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1) :825 – 832, 2007.
- [13] C. J. Kliewer, Y. Gao, T. Seeger, B. D. Patterson, R. L. Farrow, and T. B. Settersten. Quantitative one-dimensional imaging using picosecond dual-broadband pure-rotational coherent anti-stokes raman spectroscopy. *Appl. Opt.*, 50(12) :1770–1778, Apr 2011.
- [14] P. R. Régnier and J. P.E. Taran. On the possibility of measuring gas concentrations by stimulated anti-stokes scattering. *Applied Physics Letters*, 23(5) :240–242, 1973.

- [15] F. Moya, S.A.J. Druet, and J.P.E. Taran. Gas spectroscopy and temperature measurement by coherent raman anti-stokes scattering. *Optics Communications*, 13(2) :169 – 174, 1975.
- [16] D. Klick, K. A. Marko, and L. Rimai. Broadband single-pulse cars spectra in a fired internal combustion engine. *Appl. Opt.*, 20(7) :1178–1181, Apr 1981.
- [17] A. C. Eckbreth, G. M. Dobbs, J. H. Stufflebeam, and P. A. Tellex. Cars temperature and species measurements in augmented jet engine exhausts. *Appl. Opt.*, 23(9) :1328–1339, May 1984.
- [18] W. B. Roh, P. W. Schreiber, and J. P. E. Taran. Single-pulse coherent anti-stokes raman scattering. *Applied Physics Letters*, 29(3) :174–176, 1976.
- [19] A. C. Eckbreth and R. J. Hall. Cars thermometry in a sooting flame. *Combustion and Flame*, 36 :87 – 98, 1979.
- [20] I. A. Stenhouse, D. R. Williams, J. B. Cole, and M. D. Swords. Cars measurements in an internal combustion engine. *Appl. Opt.*, 18(22) :3819–3825, Nov 1979.
- [21] G. L. Switzer, W. M. Roquemore, R. B. Bradley, P. W. Schreiber, and W. B. Roh. Cars measurements in a bluff-body stabilized diffusion flame. *Appl. Opt.*, 18(14) :2343–2345, Jul 1979.
- [22] M. Péalat, J.P. Taran, and F. Moya. Cars spectrometer for gases and flames. *Optics & Laser Technology*, 12(1) :21 – 24, 1980.
- [23] L. A. Rahn, L. J. Zych, and P. L. Mattern. Background-free cars studies of carbon monoxide in a flame. *Optics Communications*, 30(2) :249 – 252, 1979.
- [24] P. Ewart. A modeless, variable bandwidth, tunable laser. *Optics Communications*, 55(2) :124 – 126, 1985.
- [25] W. Clauss, A. A. Il'yukhin, D. N. Kozlov, V. V. Smirnov, O. M. Stel'makh, and K. A. Vereschagin. Two wavelength-cars thermometry of hydrogen. *Applied Physics B*, 62(3) :279–285, Mar 1996.
- [26] P. Snowdon, S. M. Skippon, and P. Ewart. Improved precision of single-shot temperature measurements by broadband cars by use of a modeless laser. *Appl. Opt.*, 30(9) :1008–1010, Mar 1991.
- [27] J. W. Hahn, C. W. Park, and S. N. Park. Broadband coherent anti-stokes raman spectroscopy with a modeless dye laser. *Appl. Opt.*, 36(27) :6722–6728, Sep 1997.
- [28] B. Lavorel, J. Bonamy, D. Robert, and L. Guillot. Collisional raman linewidths of nitrogen at high temperature (1700–2400 k). *Opt. Lett.*, 20(10) :1189–1191, May 1995.
- [29] B. Lavorel, G. Millot, R. Saint-Loup, C. Wenger, H. Berger, J.P. Sala, J. Bonamy, and D. Robert. Rotational collisional line broadening at high temperatures in the n2 fundamental q-branch studied with stimulated raman spectroscopy. *Journal de Physique*, 47 :417–425, 1986.
- [30] R. D. Hancock, F. R. Schauer, R. P. Lucht, and R. L. Farrow. Dual-pump coherent anti-stokes raman scattering measurements of nitrogen and oxygen in a laminar jet diffusion flame. *Appl. Opt.*, 36(15) :3217–3226, May 1997.

- [31] F. Beyrau, T. Seeger, A. Malarski, and A. Leipertz. Determination of temperatures and fuel/air ratios in an ethene-air flame by dual-pump cars. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(12) :946–951, 2003.
- [32] R. L Farrow, P. L. Mattern, and L. A. Rahn. Comparison between cars and corrected thermocouple temperature measurements in a diffusion flame. *Appl. Opt.*, 21(17) :3119–3125, Sep 1982.
- [33] S. Roy, W. D. Kulatilaka, R. P. Lucht, N. G. Glumac, and T. Hu. Temperature profile measurements in the near-substrate region of low-pressure diamond-forming flames. *Combustion and Flame*, 130(3) :261 – 276, 2002.
- [34] J. J. Barrett. Generation of coherent anti-stokes rotational raman radiation in hydrogen gas. *Applied Physics Letters*, 29(11) :722–724, 1976.
- [35] T. Seeger and A. Leipertz. Experimental comparison of single-shot broadband vibrational and dual-broadband pure rotational coherent anti-stokes raman scattering in hot air. *Appl. Opt.*, 35(15) :2665–2671, May 1996.
- [36] A. C. Eckbreth. Boxcars : Crossed-beam phase-matched cars generation in gases. *Applied Physics Letters*, 32(7) :421–423, 1978.
- [37] J. H. Stufflebeam and A. C. Eckbreth. Cars diagnostics of solid propellant combustion at elevated pressure. *Combustion Science and Technology*, 66(4-6) :163–179, 1989.
- [38] F. Beyrau, A. Datta, T. Seeger, and A. Leipertz. Dual-pump cars for the simultaneous detection of n<sub>2</sub>, o<sub>2</sub> and co in ch<sub>4</sub> flames. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(11-12) :919–924, 2002.
- [39] K. Aron, L. E. Harris, and J. Fendell. N<sub>2</sub> and co vibrational cars and h<sub>2</sub> rotational cars spectroscopy of ch<sub>4</sub>/n<sub>2</sub>o flames. *Appl. Opt.*, 22(22) :3604–3611, Nov 1983.
- [40] F. Y. Yueh and E. J. Beiting. Simultaneous n<sub>2</sub>, co, and h<sub>2</sub> multiplex cars measurements in combustion environments using a single dye laser. *Appl. Opt.*, 27(15) :3233–3243, Aug 1988.
- [41] A. C. Eckbreth and T. J. Anderson. Dual broadband cars for simultaneous, multiple species measurements. *Appl. Opt.*, 24(16) :2731–2736, Aug 1985.
- [42] A. C. Eckbreth and T. J. Anderson. Dual broadband used cars. *Appl. Opt.*, 25(10) :1534–1536, May 1986.
- [43] R. R. Antcliff and O. Jarrett Jr. Multispecies coherent anti-stokes raman scattering instrument for turbulent combustion. *Review of Scientific Instruments*, 58(11) :2075–2080, 1987.
- [44] M. Pealat, P. Magre, P. Bouchardy, and G. Collin. Simultaneous temperature and sensitive two-species concentration measurements by single-shot cars. *Appl. Opt.*, 30(10) :1263–1273, Apr 1991.
- [45] A. C. Eckbreth, T. J. Anderson, and G. M. Dobbs. Multi-color cars for hydrogen-fueled scramjet applications. *Applied Physics B*, 45(4) :215–223, Apr 1988.
- [46] M. Aldén, P-E. Bengtsson, and H. Edner. Rotational cars generation through a multiple four-color interaction. *Appl. Opt.*, 25(23) :4493–4500, Dec 1986.

- [47] L. Martinsson, P-E. Bengtsson, and M. Aldén. Oxygen concentration and temperature measurements in  $\text{n}_2\text{-o}_2$  mixtures using rotational coherent anti-stokes raman spectroscopy. *Applied Physics B*, 62(1) :29–37, Jan 1996.
- [48] A. Thumann, M. Schenk, J. Jonuscheit, T. Seeger, and A. Leipertz. Simultaneous temperature and relative nitrogen–oxygen concentration measurements in air with pure rotational coherent anti-stokes raman scattering for temperatures to as high as 2050 k. *Appl. Opt.*, 36(15) :3500–3505, May 1997.
- [49] M. Schenk, A. Thumann, T. Seeger, and A. Leipertz. Pure rotational coherent anti-stokes raman scattering : comparison of evaluation techniques for determining single-shot simultaneous temperature and relative  $\text{n}_2\text{-o}_2$  concentration. *Appl. Opt.*, 37(24) :5659–5671, Aug 1998.
- [50] M. Schenk, T. Seeger, and A. Leipertz. Simultaneous temperature and relative  $\text{o}_2\text{-n}_2$  concentration measurements by single-shot pure rotational coherent anti-stokes raman scattering for pressures as great as 5 mpa. *Appl. Opt.*, 39(36) :6918–6925, Dec 2000.
- [51] F. Vestin, M. Afzelius, and P-E. Bengtsson. Improved species concentration measurements using a species-specific weighting procedure on rotational cars spectra. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(2) :95–101, 2005.
- [52] F. Vestin, M. Afzelius, H. Berger, F. Chaussard, R. Saint-Loup, and P-E. Bengtsson. Rotational cars thermometry at high temperature (1800 k) and high pressure (0.1-1.55 mpa). *Journal of Raman Spectroscopy*, 38(8) :963–968, 2007.
- [53] C. Brackmann, J. Bood, M. Afzelius, and P-E. Bengtsson. Thermometry in internal combustion engines via dual-broadband rotational coherent anti-stokes raman spectroscopy. *Measurement Science and Technology*, 15(3) :R13, 2004.
- [54] M. Schenk, T. Seeger, and A. Leipertz. Time-resolved  $\text{co}_2$  thermometry for pressures as great as 5 mpa by use of pure rotational coherent anti-stokes raman scattering. *Appl. Opt.*, 44(31) :6526–6536, Nov 2005.
- [55] Martin Schenk, Thomas Seeger, and Alfred Leipertz. Simultaneous and time-resolved temperature and relative  $\text{co}_2\text{-n}_2$  and  $\text{o}_2\text{-co}_2\text{-n}_2$  concentration measurements with pure rotational coherent anti-stokes raman scattering for pressures as great as 5 mpa. *Appl. Opt.*, 44(26) :5582–5593, Sep 2005.
- [56] F. Vestin, D. Sedarsky, R. Collin, M. Aldén, M. Linne, and P-E. Bengtsson. Rotational coherent anti-stokes raman spectroscopy (cars) applied to thermometry in high-pressure hydrocarbon flames. *Combustion and Flame*, 154(1) :143 – 152, 2008.
- [57] M. Aldén, P-E. Bengtsson, H. Edner, S. Kröll, and D. Nilsson. Rotational cars : a comparison of different techniques with emphasis on accuracy in temperature determination. *Appl. Opt.*, 28(15) :3206–3219, Aug 1989.
- [58] P-E. Bengtsson, L. Martinsson, and M. Aldén. Combined vibrational and rotational cars for simultaneous measurements of temperature and concentrations of fuel, oxygen, and nitrogen. *Applied Spectroscopy*, 49(2) :188–192, 1995.
- [59] C. Brackmann, J. Bood, P-E. Bengtsson, T. Seeger, M. Schenk, and A. Leipertz. Simultaneous vibrational and pure rotational coherent anti-stokes raman spectroscopy for temperature and multispecies concentration measurements demonstrated in sooting flames. *Appl. Opt.*, 41(3) :564–572, Jan 2002.

- [60] K. A. Vereschagin, V. V. Smirnov, O. M. Stel'makh, V. I. Fabelinsky, W. Clauss, D. N. Klimenko, M. Oswald, and A. K. Vereschagin. Single-shot high-resolution dual-broadband cars interferometric lineshape spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(2) :134–138, 2005.
- [61] W. Clauss, V. I. Fabelinsky, D. N. Kozlov, V. V. Smirnov, O. M. Stelmakh, and K. A. Vereschagin. Dual-broadband cars temperature measurements in hydrogen-oxygen atmospheric pressure flames. *Applied Physics B*, 70(1) :127–131, 2000.
- [62] K. A. Vereschagin, V. V. Smirnov, O. M. Stelmakh, V. I. Fabelinsky, V. A. Sabelnikov, V. V. Ivanov, W. Clauss, and M. Oswald. Temperature measurements by coherent anti-stokes raman spectroscopy in hydrogen-fuelled scramjet combustor. *Aerospace Science and Technology*, 5(5) :347 – 355, 2001.
- [63] W. Clauss, D. N. Klimenko, M. Oswald, K. A. Vereschagin, V. V. Smirnov, O. M. Stelmakh, and V. I. Fabelinsky. Cars investigation of hydrogen q-branch linewidths at high temperatures in a high-pressure h<sub>2</sub>-o<sub>2</sub> pulsed burner. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(11-12) :906–911, 2002.
- [64] S. P. Kearney, R. P. Lucht, and A. M. Jacobi. Temperature measurements in convective heat transfer flows using dual-broadband, pure-rotational coherent anti-stokes raman spectroscopy (cars). *Experimental Thermal and Fluid Science*, 19(1) :13 – 26, 1999.
- [65] J. Bood, C. Brackmann, P-E. Bengtsson, and M. Aldén. Multipoint temperature and oxygen-concentration measurements using rotational coherent anti-stokes raman spectroscopy. *Opt. Lett.*, 25(20) :1535–1537, Oct 2000.
- [66] R. P. Lucht. Three-laser coherent anti-stokes raman scattering measurements of two species. *Opt. Lett.*, 12(2) :78–80, Feb 1987.
- [67] Y. Gao, M. C. Weikl, T. Seeger, A. Leipertz, P. Joubert, and J. Bonamy. Evaluation of temperature and concentration in h<sub>2</sub>-n<sub>2</sub> dual-pump cars spectra using the keilson and storer three-dimensional model for h<sub>2</sub> q-branch. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(7) :781–787, 2009.
- [68] S. M. Green, P. J. Rubas, M. A. Paul, J. E. Peters, and R. P. Lucht. Annular phase-matched dual-pump coherent anti-stokes raman spectroscopy system for the simultaneous detection of nitrogen and methane. *Appl. Opt.*, 37(9) :1690–1701, Mar 1998.
- [69] S. Roy, T. R. Meyer, R. P. Lucht, V. M. Belovich, E. Corporan, and J. R. Gord. Temperature and co<sub>2</sub> concentration measurements in the exhaust stream of a liquid-fueled combustor using dual-pump coherent anti-stokes raman scattering (cars) spectroscopy. *Combustion and Flame*, 138(3) :273 – 284, 2004.
- [70] R. P. Lucht, V. N. Velur-Natarajan, C. D. Carter, K. D. Grinstead Jr., J. R. Gord, P. M. Danchy, G. J. Fiechtner, and R. L. Farrow. Dual-pump coherent anti-stokes raman scattering temperature and co<sub>2</sub> concentration measurements. *AIAA Journal*, 41 :679–686, 2003.
- [71] S. P. Kearney, K. Frederickson, and T. W. Grassler. Dual-pump coherent anti-stokes raman scattering thermometry in a sooting turbulent pool fire. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1) :871 – 878, 2009.



- [72] M. C. Weikl, T. Seeger, R. Hierold, and A. Leipertz. Dual-pump cars measurements of n<sub>2</sub>, h<sub>2</sub> and co in a partially premixed flame. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38(8) :983–988, 2007.
- [73] B. Attal, O.O. Schnepp, and J.-P.E. Taran. Resonant cars in i<sub>2</sub> vapor. *Optics Communications*, 24(1) :77 – 82, 1978.
- [74] S. F. Hanna, W. D. Kulatilaka, Z. Arp, T. Opatrny, M. O. Scully, J. P. Kuehner, and R. P. Lucht. Electronic-resonance-enhanced coherent anti-stokes raman spectroscopy of nitric oxide. *Applied Physics Letters*, 83(9) :1887–1889, 2003.
- [75] Sukesh Roy, James R. Gord, and Anil K. Patnaik. Recent advances in coherent anti-stokes raman scattering spectroscopy : Fundamental developments and applications in reacting flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(2) :280 – 306, 2010.
- [76] R. P. Lucht. Femtosecond lasers for molecular measurements. *Science*, 316(5822) :207–208, 2007.
- [77] P. Beaud, H. M. Frey, T. Lang, and M. Motzkus. Flame thermometry by femtosecond cars. *Chemical Physics Letters*, 344(3-4) :407–412, AUG 24 2001.
- [78] T. Lang, M. Motzkus, H. M. Frey, and P. Beaud. High resolution femtosecond coherent anti-stokes raman scattering : Determination of rotational constants, molecular anharmonicity, collisional line shifts, and temperature. *Journal of Chemical Physics*, 115(12) :5418–5426, SEP 22 2001.
- [79] T. Lang and M. Motzkus. Single-shot femtosecond coherent anti-stokes raman-scattering thermometry. *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(2) :340–344, Feb 2002.
- [80] C. C. Hayden and D. W. Chandler. Femtosecond time-delayed photoionization studies of ultrafast internal conversion in 1,3,5-hexatriene. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(20) :7897–7903, 1995.
- [81] G. Knopp, P. Radi, M. Tulej, T. Gerber, and P. Beaud. Collision induced rotational energy transfer probed by time-resolved coherent anti-stokes raman scattering. *Journal of Chemical Physics*, 118(18) :8223–8233, MAY 8 2003.
- [82] S. Roy, P. J. Kinnius, R. P. Lucht, and J. R. Gord. Temperature measurements in reacting flows by time-resolved femtosecond coherent anti-stokes raman scattering (fs-cars) spectroscopy. *Optics Communications*, 281(2) :319 – 325, 2008.
- [83] S. Roy, W. D. Kulatilaka, D. R. Richardson, R. P. Lucht, and J. R. Gord. Gas-phase single-shot thermometry at 1 khz using fs-cars spectroscopy. *Opt. Lett.*, 34(24) :3857–3859, Dec 2009.
- [84] D. R. Richardson, R. P. Lucht, S. Roy, W. D. Kulatilaka, and J. R. Gord. Single-laser-shot femtosecond coherent anti-stokes raman scattering thermometry at 1000 hz in unsteady flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1) :839 – 845, 2011.
- [85] D. R. Richardson, D. Bangar, and R. P. Lucht. Polarization suppression of the nonresonant background in femtosecond coherent anti-stokes raman scattering for flame thermometry at 5 khz. *Opt. Express*, 20(19) :21495–21504, Sep 2012.
- [86] D. R. Richardson, R. P. Lucht, W. D. Kulatilaka, S. Roy, and J. R. Gord. Chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-stokes raman scattering concentration measurements. *J. Opt. Soc. Am. B*, 30(1) :188–196, Jan 2013.

- [87] S. P. Kearney and T. W. Grasser. Cars probing of meter-scale turbulent pool fires. *ASME*, 6 :427–430, 2007.
- [88] C. N. Dennis, A. Satija, and R. P. Lucht. High dynamic range thermometry at 5khz in hydrogene-air diffusion flame using chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-stokes raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(2) :177–188, 2016.
- [89] C. N. Dennis, C. D. Slabaugh, I. G. Boxx, W. Meier, and R. P. Lucht. 5 khz thermometry in a swirl-stabilized gas turbine model combustor using chirped probe pulse femtosecond cars. part 1 : Temporally resolved swirl-flame thermometry. *Combustion and Flame*, 173 :441 – 453, 2016.
- [90] B. D. Prince, A. Chakraborty, B. M. Prince, and H. U. Stauffer. Development of simultaneous frequency- and time-resolved coherent anti-stokes raman scattering for ultrafast detection of molecular raman spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 125(4) :044502, 2006.
- [91] J. D. Miller, M. N. Slipchenko, T. R. Meyer, H. U. Stauffer, and J. R. Gord. Hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-stokes raman scattering for high-speed gas-phase thermometry. *Opt. Lett.*, 35(14) :2430–2432, Jul 2010.
- [92] J. D. Miller, S. Roy, M. N. Slipchenko, J. R. Gord, and T. R. Meyer. Single-shot gas-phase thermometry using pure-rotational hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-stokes raman scattering. *Opt. Express*, 19(16) :15627–15640, Aug 2011.
- [93] J. D. Miller, M. N. Slipchenko, and T. R. Meyer. Probe-pulse optimization for nonresonant suppression in hybrid fs/ps coherent anti-stokes raman scattering at high temperature. *Opt. Express*, 19(14) :13326–13333, Jul 2011.
- [94] H. U. Stauffer, J. D. Miller, S. Roy, J. R. Gord, and T. R. Meyer. Communication : Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-stokes raman scattering thermometry using a narrowband time-asymmetric probe pulse. *The Journal of Chemical Physics*, 136(11) :111101, 2012.
- [95] M. Scherman, M. Nafa, T. Schmid, A. Godard, A. Bresson, B. Attal-Tretout, and P. Joubert. Rovibrational hybrid fs/ps cars using a volume bragg grating for n2 thermometry. *Opt. Lett.*, 41(3) :488–491, Feb 2016.
- [96] S. P. Kearney and D. J. Scoglietti. Hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-stokes raman scattering at flame temperatures using a second-harmonic bandwidth-compressed probe. *Opt. Lett.*, 38(6) :833–835, Mar 2013.
- [97] D. R. Richardson, H. U. Stauffer, S. Roy, and J. R. Gord. Comparison of chirped-probe-pulse and hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-stokes raman scattering for combustion thermometry. *Appl. Opt.*, 56(11) :E37–E49, Apr 2017.
- [98] D. V. Murphy, A. C. Eckbreth, M. B. Long, and R. K. Chang. Spatially resolved coherent anti-stokes raman spectroscopy from a line across a ch4 jet. *Opt. Lett.*, 4(6) :167–169, Jun 1979.
- [99] J. B. Snow, J-B. Zheng, and R. K. Chang. Spatially and spectrally resolved multipoint coherent anti-stokes raman scattering from n2 and o2 flows. *Optics Letters*, 8(12) :599–601, Dec 1983.
- [100] A. Kurtz. Multipoint cars. *Appl. Opt.*, 28(24) :5206–5208, Dec 1989.

- [101] M. Afzelius, P-E. Bengtsson, J. Bood, C. Brackmann, and A. Kurtz. Development of multipoint vibrational coherent anti-stokes raman spectroscopy for flame applications. *Appl. Opt.*, 45(6) :1177–1186, Feb 2006.
- [102] J. Jonuscheit, A. Thumann, M. Schenk, T. Seeger, and A. Leipertz. One-dimensional vibrational coherent anti-stokes raman-scattering thermometry. *Opt. Lett.*, 21(19) :1532–1534, Oct 1996.
- [103] C. J. Klierer. High-spatial-resolution one-dimensional rotational coherent anti-stokes raman spectroscopy imaging using counterpropagating beams. *Opt. Lett.*, 37(2) :229–231, Jan 2012.
- [104] W. D. Kulatilaka, H. U. Stauffer, J. R. Gord, and S. Roy. One-dimensional single-shot thermometry in flames using femtosecond-cars line imaging. *Opt. Lett.*, 36(21) :4182–4184, Nov 2011.
- [105] A. Bohlin and C. J. Klierer. Direct coherent raman temperature imaging and wide-band chemical detection in a hydrocarbon flat flame. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(4) :643–649, 2015.
- [106] A. Satija and R. P. Lucht. Development of a combined pure rotational and vibrational coherent anti-stokes raman scattering system. *Opt. Lett.*, 38(8) :1340–1342, Apr 2013.
- [107] A. Bohlin, B. D. Patterson, and C. J. Klierer. Communication : Simplified two-beam rotational cars signal generation demonstrated in 1d. *The Journal of Chemical Physics*, 138(8) :–, 2013.
- [108] A. Bohlin and C. J. Klierer. Diagnostic imaging in flames with instantaneous planar coherent raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(7) :1243–1248, APR 3 2014.
- [109] S. Roy, P. S. Hsu, N. Jiang, M. N. Slipchenko, and J. R. Gord. 100-khz-rate gas-phase thermometry using 100-ps pulses from a burst-mode laser. *Opt. Lett.*, 40(21) :5125–5128, Nov 2015.
- [110] J. D. Miller, M. N. Slipchenko, J. G. Mance, S. Roy, and J. R. Gord. 1-khz two-dimensional coherent anti-stokes raman scattering (2d-cars) for gas-phase thermometry. *Opt. Express*, 24(22) :24971–24979, Oct 2016.
- [111] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7 :118–119, Aug 1961.
- [112] S. A. J. Druet and J-P. E. Taran. Cars spectroscopy. *Progress in Quantum Electronics*, 7(1) :1 – 72, 1981.
- [113] R. J. Hall, J. F. Verdieck, and A. C. Eckbreth. Pressure-induced narrowing of the cars spectrum of n<sub>2</sub>. *Optics Communications*, 35(1) :69 – 75, 1980.
- [114] D.A. Greenhalgh, F.M. Porter, and S.A. Barton. A polynomial energy-gap model for molecular linewidths. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 34(1) :95 – 99, 1985.
- [115] J.P. Sala, J. Bonamy, D. Robert, B. Lavorel, G. Millot, and H. Berger. A rotational thermalization model for the calculation of collisionally narrowed isotropic raman scattering spectra - application to the srs n<sub>2</sub> q-branch. *Chemical Physics*, 106(3) :427 – 439, 1986.

- [116] L. A. Rahn and R. E. Palmer. Studies of nitrogen self-broadening at high temperature with inverse raman spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(9) :1164–1169, Sep 1986.
- [117] M. L. Koszykowski, L. A. Rahn, R. E. Palmer, and M. E. Coltrin. Theoretical and experimental studies of high-resolution inverse raman spectra of molecular nitrogen at 1-10 atm. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(1) :41–46, 1987.
- [118] A. E. DePristo, S. D. Augustin, R. Ramaswamy, and H. Rabitz. Quantum number and energy scaling for nonreactive collisions. *The Journal of Chemical Physics*, 71(2) :850–865, 1979.
- [119] J. Bonamy, L. Bonamy, D. Robert, M. L. Gonze, G. Millot, B. Lavorel, and H. Berger. Rotational relaxation of nitrogen in ternary mixtures n<sub>2</sub>-co<sub>2</sub>-h<sub>2</sub>o : Consequences in coherent anti-stokes raman spectroscopy thermometry. *The Journal of Chemical Physics*, 94(10) :6584–6589, 1991.
- [120] D.R. Richardson, R.P. Lucht, W.D. Kulatilaka, S. Roy, and J.R. Gord. Theoretical modeling of single-laser-shot, chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-stokes raman scattering thermometry. *Applied Physics B*, 104 :699–714, 2011.
- [121] W. F. Murphy, W. Holzer, and H. J. Bernstein. Gas phase raman intensities : A review of "pre-laser" data. *Appl. Spectrosc.*, 23(3) :211–218, May 1969.
- [122] K. Price, R. M. Storn, and J. A. Lampinen. *Differential Evolution : A Practical Approach to Global Optimization (Natural Computing Series)*. Springer-Verlag New York, Inc., Secaucus, NJ, USA, 2005.
- [123] M. Pealat, P. Bouchardy, M. Lefebvre, and J.-P. Taran. Precision of multiplex cars temperature measurements. *Appl. Opt.*, 24(7) :1012–1022, Apr 1985.
- [124] J. D. Miller. *Hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering for gas-phase temperature measurements*. PhD thesis, Iowa State University, 2012.
- [125] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 56(3) :219 – 221, 1985.
- [126] C. Chen, B. Wu, A. Jiang, and G. You. A new-type ultraviolet shg crystal beta-bab<sub>2</sub>o<sub>4</sub>. *Science China Chemistry*, 28(3) :235, 1985.
- [127] D.N. Nikogosyan. Beta barium borate (bbo). *Applied Physics A*, 52(6) :359–368, 1991.
- [128] Hang Liu, Jianguan Yao, and Ashok Puri. Second and third harmonic generation in bbo by femtosecond ti : sapphire laser pulses. *Optics Communications*, 109(1) :139 – 144, 1994.
- [129] L.J. Bromley, A. Guy, and D.C. Hanna. Synchronously pumped optical parametric oscillation in beta-barium borate. *Optics Communications*, 67(4) :316 – 320, 1988.
- [130] G.C. Bhar, A.K. Chaudhary, P. Kumbhakar, A.M. Rudra, and S.C. Sabarwal. A comparative study of laser-induced surface damage thresholds in bbo crystals and effect of impurities. *Optical Materials*, 27(1) :119 – 123, 2004.
- [131] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, and A. Zalkin. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate. *Journal of Applied Physics*, 62(5) :1968, 1987.

- [132] W. Joosen, H. J. Bakker, L. D. Noordam, H. G. Muller, and H. B. van Linden van den Heuvell. Parametric generation in  $\beta$ -barium borate of intense femtosecond pulses near 800 nm. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8(12) :2537–2543, Dec 1991.
- [133] T. R. Zhang, Heung Ro Choo, and Michael C. Downer. Phase and group velocity matching for second harmonic generation of femtosecond pulses. *Appl. Opt.*, 29(27) :3927–3933, Sep 1990.
- [134] G. M. Gale, M. Cavallari, T. J. Driscoll, and F. Hache. Sub-20-fs tunable pulses in the visible from an 82-mhz optical parametric oscillator. *Opt. Lett.*, 20(14) :1562–1564, Jul 1995.
- [135] D N Nikogosyan and G G Gurzadyan. New formulas for the calculation of phase-matching angles. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 16(12) :1663, 1986.