



**HAL**  
open science

# Dosage des polluants NO et CO par imagerie de fluorescence induite par laser dans les écoulements réactifs

Pierre Gautier

► **To cite this version:**

Pierre Gautier. Dosage des polluants NO et CO par imagerie de fluorescence induite par laser dans les écoulements réactifs. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMIR26 . tel-01777961

**HAL Id: tel-01777961**

**<https://theses.hal.science/tel-01777961>**

Submitted on 25 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

## THESE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité Mécanique des Fluides et Energétique**

**Préparée au sein de l'INSA de Rouen Normandie**

### **Dosage des polluants NO et CO par imagerie de fluorescence induite par laser dans les écoulements réactifs**

**Présentée et soutenue par  
Pierre GAUTIER**

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

M. Philippe GUIBERT	Professeur UPMC Institut d'Alembert	Rapporteur
M. Julien SOTTON	Professeur ISAE-ENSMA	Rapporteur
Mme. Brigitte ATTAL-TRETOUT	Directrice de Recherche ONERA Palaiseau	Examinatrice
M. Gilles CABOT	Professeur Université de Rouen	Examineur
M. Frédéric GRISCH	Professeur INSA de ROUEN	Directeur de Thèse

**Thèse dirigée par le Pr. Frédéric GRISCH, UMR6614 CORIA**

## Résumé

La thèse consiste à développer une technique d'imagerie quantitative de concentration de polluants dans les écoulements réactifs. Il s'agit d'une part de développer l'imagerie de fluorescence sur *NO*. Un modèle de fluorescence à *n* niveaux a été développé pour calculer l'évolution de la fluorescence avec la température, concentration des espèces et pression. Ce modèle a été validé avec des mesures de fluorescence et d'absorption obtenues dans une cellule optique fonctionnant jusqu'à 800 K et 20 bar puis dans un brûleur laminaire haute-pression. De ce modèle a été définie une stratégie permettant la mesure de la distribution instantanée de *NO* dans une flamme stratifiée. Une étude similaire pour détecter *CO* a été ensuite initiée. Des mesures de fluorescence à deux photons ont été obtenues dans la cellule et dans une flamme plate atmosphérique. Les résultats montrent que cet outil est opérationnel, répondant à un besoin pour l'amélioration des performances des systèmes de propulsion.

## Abstract

This Ph.D. work is to develop a quantitative imaging technique for measurements of the concentration of pollutants in reactive flows. On one hand, the concern was to develop the *NO* fluorescence imaging technique. For this purpose, an *n*-level fluorescence model was first developed to calculate the behavior of fluorescence signals with temperature, species concentration, and pressure. Then this model was validated with fluorescence and absorption measurements acquired in an optical cell up to 800 K and to 20 bar and in a high-pressure laminar burner. From this model, a strategy used to measure the instantaneous *NO* distribution in a stratified flame was defined. Then, a similar study to detect *CO* with fluorescence was then investigated. Two-photon fluorescence measurements were performed in the optical cell and in a flame. The results make clear that the spectroscopic diagnostic becomes operational with the need to improve the performances of propulsion systems.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>Table des matières</b>	<b>2</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>7</b>
<b>2 Bibliographie sur la molécule de <i>NO</i></b>	<b>11</b>
2.1 Avantages d'utilisation de <i>NO</i> comme molécule fluorescente . . . . .	11
2.2 Travaux pionniers . . . . .	12
2.3 Moteurs à combustion interne – Écoulements haute-pression . . . . .	15
2.4 Thermométrie . . . . .	27
2.4.1 Thermométrie à une et deux couleurs . . . . .	29
2.4.2 Thermométrie multi-ligne . . . . .	38
2.4.3 Validation des modèles de cinétique chimique . . . . .	43
2.5 Stratégies Excitation/Détection . . . . .	50
2.6 Discussion . . . . .	59
<b>3 Bibliographie sur la molécule de <i>CO</i></b>	<b>61</b>
3.1 Spectre électronique de la molécule <i>CO</i> . . . . .	62
3.1.1 Désexcitation radiative de l'état $B^1\Sigma^+$ . . . . .	63
3.1.2 Désexcitation radiative de l'état $C^1\Sigma^+$ . . . . .	63
3.2 Historique de la fluorescence induite par laser sur la molécule de <i>CO</i> . .	64
3.3 Méthodes couplant la <i>LIF – CO</i> avec d'autres techniques de mesure . .	78
3.4 Autres diagnostics optiques sur la molécule de <i>CO</i> . . . . .	80
3.5 Discussion . . . . .	80
<b>4 Fluorescence Induite par Laser</b>	<b>83</b>
4.1 Introduction . . . . .	84

4.2	Signal de fluorescence . . . . .	85
4.3	Composition du volume de mesure . . . . .	85
4.4	Modèle à deux niveaux . . . . .	86
4.5	Régime linéaire de fluorescence . . . . .	89
4.6	Profils de raies et élargissement spectral . . . . .	91
4.6.1	Profils gaussien et lorentzien . . . . .	91
4.6.2	Phénomènes d'élargissement . . . . .	91
4.6.3	Profil de <i>Voigt</i> . . . . .	95
4.7	Prise en compte du profil spectral . . . . .	98
4.7.1	Profil spectral du laser . . . . .	98
4.7.2	Profil spectral laser à un et deux photons . . . . .	98
4.7.3	Profil spectral des raies d'absorption . . . . .	99
4.7.4	Intégrale de recouvrement . . . . .	99
4.8	Produit de convolution entre deux profils spectraux . . . . .	100
4.9	Signal de fluorescence avec prise en compte du profil spectral . . . . .	105
4.10	Calcul des spectres d'absorption et de fluorescence . . . . .	105
4.10.1	Spectroscopie électronique . . . . .	105
4.10.2	Nombres quantiques moléculaires . . . . .	105
4.10.3	Nomenclature des états électroniques . . . . .	106
4.10.4	Intensité des transitions électroniques . . . . .	107
4.10.5	Calcul de l'énergie des états rovibroniques . . . . .	109
4.10.6	Position des raies d'absorption et d'émission . . . . .	110
4.10.7	Intensité des raies d'absorption . . . . .	110
4.10.8	Profil des raies d'absorption . . . . .	111
4.10.9	Transferts de population par absorption . . . . .	112
4.10.10	Taux de <i>quenching</i> électronique collisionnel . . . . .	114
4.10.11	Signal de fluorescence . . . . .	115
4.11	Conclusions . . . . .	116
<b>5</b>	<b>Spectroscopie des molécules <i>CO</i> et <i>NO</i></b>	<b>119</b>
5.1	États $^1\Sigma^+$ de <i>CO</i> . . . . .	120
5.2	État $A^1\Pi$ de <i>CO</i> . . . . .	120
5.3	État $b^3\Sigma^+$ de <i>CO</i> . . . . .	121

TABLE DES MATIÈRES

---

5.4	État $a^3\Pi$ de $CO$ . . . . .	122
5.5	État $X^2\Pi$ de $NO$ . . . . .	124
5.6	État $A^2\Sigma^+$ de $NO$ . . . . .	125
5.7	Transitions de $CO$ . . . . .	126
5.7.1	Transitions d'absorption de $CO$ . . . . .	126
5.7.2	Transitions d'émissions de $CO$ . . . . .	129
5.8	Transitions de $NO$ . . . . .	135
5.9	Conclusions . . . . .	138
<b>6</b>	<b>Résultats expérimentaux sur la molécule <math>NO</math></b> . . . . .	<b>139</b>
6.1	Outils expérimentaux . . . . .	140
6.1.1	Cellule d'analyse optique . . . . .	140
6.1.2	Brûleur laminaire haute-pression . . . . .	142
6.1.3	Brûleur turbulent stratifié Cambridge/Sandia . . . . .	143
6.1.4	Source d'excitation laser . . . . .	145
6.1.5	Banc expérimental et pilotage . . . . .	145
6.1.6	Code de simulation . . . . .	148
6.2	Comparaison avec un modèle existant de fluorescence . . . . .	149
6.2.1	Spectres d'absorption . . . . .	151
6.2.2	Spectres d'excitation . . . . .	152
6.2.3	Spectres de fluorescence dispersée . . . . .	154
6.2.4	Spectres de fluorescence intégrée . . . . .	157
6.2.5	Erreur de mesure . . . . .	165
6.3	Acquisition et correction des données expérimentales . . . . .	169
6.3.1	Spectres d'excitation dans la cellule d'analyse . . . . .	169
6.3.2	Correction de l'absorption dans la cellule . . . . .	173
6.3.3	Spectres de fluorescence dispersée dans la cellule d'analyse . . . . .	175
6.3.4	Spectres de fluorescence intégrés dans la cellule . . . . .	182
6.3.5	Spectres de fluorescence mesurés dans le brûleur haute-pression . . . . .	187
6.4	Application de la $PLIF - NO$ dans le brûleur stratifié . . . . .	188
6.4.1	Dispositif de mesure . . . . .	188
6.4.2	Résultats . . . . .	191
6.5	Conclusions . . . . .	192

---

<b>7</b>	<b>Résultats expérimentaux sur la molécule <i>CO</i></b>	<b>199</b>
7.1	Outils expérimentaux . . . . .	199
7.1.1	Source laser . . . . .	200
7.1.2	Banc expérimental . . . . .	200
7.1.3	Brûleur <i>McKenna</i> . . . . .	200
7.1.4	Code de simulation des spectres de <i>CO</i> . . . . .	201
7.2	Spectres de fluorescence dans la cellule . . . . .	202
7.2.1	Influence de l'énergie laser . . . . .	203
7.2.2	Influence de la pression . . . . .	204
7.3	Étude du taux de transfert collisionnel . . . . .	208
7.4	Spectres de fluorescence en flamme . . . . .	210
7.4.1	Influence de la richesse . . . . .	210
7.4.2	Application de la <i>PLIF – CO</i> sur le brûleur <i>McKenna</i> . . . . .	211
7.5	Conclusions . . . . .	212
<b>8</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>215</b>
8.1	Conclusions . . . . .	215
8.2	Perspectives . . . . .	217
	<b>Bibliographie</b>	<b>219</b>



## INTRODUCTION

Les prochaines années, les ventes d'avions ne se gagneront plus uniquement sur leurs performances techniques, mais sur leurs performances environnementales impactant directement la pollution atmosphérique. Ces contraintes imposent aux motoristes aéronautiques de produire d'ici 2020 des systèmes de propulsion adaptés aux nouvelles réglementations européennes ACARE (*Advisory Council of Aeronautic Research*). Pour exemple, il est demandé de réduire de 50% les émissions de  $CO_2$  par passager-kilomètre (i.e. une réduction de 50% de consommation de carburant) par rapport à ce qui était requis en 2000. Ces réductions doivent également être accompagnées d'une réduction de 80% des émissions de  $NO_x$  et d'un abaissement de 50% des nuisances sonores. La lecture de cette nouvelle réglementation impose de nouvelles technologies reposant sur des concepts innovants d'injection de carburant liquide dans la chambre de combustion ; citons comme exemple les systèmes d'injection LPP (*Lean-Premixed-Prevaporized*) ou LP (*Lean-Premixed*). Ces nouvelles technologies ont pour finalité de réduire significativement les émissions de polluants gazeux primaires ( $NO_x$ ,  $CO$ ) et particulaires tout en garantissant des performances énergétiques optimales. Cependant, ces concepts à rupture technologique sont à l'origine de processus physiques comme la stratification de distribution de carburant dans la zone d'injection qui rendent encore imprécise la prévision des rendements énergétiques et des émissions de polluants. En outre, la raréfaction des carburants fossiles dans le futur va inévitablement nécessiter l'usage de carburants de synthèse

qui impacteront également sur les performances du moteur tant en rendement qu'en rejet de polluants. L'optimisation des procédés de combustion passe alors par une meilleure compréhension des processus physiques à l'origine de la formation des polluants dans la chambre de combustion. Le dosage des espèces chimiques doit nécessairement être réalisé par voie optique car les sondes « classiques » par prélèvement gazeux ne peuvent être introduites aisément dans la chambre de combustion. L'utilisation de faisceaux lasers permet des mesures non-intrusives. Les sources laser commerciales délivrent classiquement des impulsions temporelles de l'ordre de la nano-seconde, ce qui "gèle" la combustion pendant la mesure. De plus les impulsions laser étant étroites spectralement, elles sont les plus adaptées pour l'excitation résonante et sélective de transitions. De nombreuses études portent sur l'utilisation des diagnostics optiques en combustion. On peut citer les travaux de *Daily* [1], *Wolfrum* [2], *Kohse-Höinghaus* [3, 4] et *Aldèn* [5]. Une des solutions matures pour doser *NO* et *CO* est alors la fluorescence induite par laser (*LIF*). Cette technique est non-intrusive, sélective, résolue temporellement ( $\sim 10\text{ns}$ ) et spatialement ( $\sim 100\mu\text{m}$ ). Outre l'avantage d'offrir un seuil de détection suffisant pour doser des espèces chimiques en petite quantité ( $\sim \text{ppm}$ ), elle permet également de cartographier instantanément la distribution *2D* des concentrations de l'espèce chimique sondée dans l'écoulement réactif. De nombreux exemples d'utilisation de la *LIF* sur *NO* et *CO* peuvent être trouvés dans la littérature [6–10]. La plupart des travaux sont réalisés dans des régimes de pression atmosphérique ou sub-atmosphérique. Son utilisation dans un régime de pression élevée pose alors des défis uniques, en particulier sur les interprétations quantitatives des signaux de fluorescence. Cette interprétation quantitative des signaux de fluorescence induite par laser nécessite donc une compréhension détaillée de la spectroscopie de l'espèce chimique sondée. Cela implique non seulement une description de la mécanique quantique de sa structure électronique et de son interaction avec le rayonnement électromagnétique incident, mais également une description du processus de fluorescence induite par laser (population, dynamique, transfert d'énergie intra- et intermoléculaires). En outre, l'effet des conditions expérimentales (pression, température, composition chimique du bain thermique, énergie laser, forme et largeur d'impulsion, caractéristiques du détecteur) doivent être considérées. Une simulation numérique des signaux de fluorescence est devenue nécessaire pour permettre de réaliser des mesures quantitatives de concentration et de température.

L'objectif de cette thèse consiste à étudier la fluorescence induite par laser des

---

molécules *NO* et *CO* pour établir en fonction des conditions expérimentales une base de données expérimentale des signaux de fluorescence. Les mesures serviront en parallèle à développer un code de simulation des spectres de fluorescence de *NO* et *CO* pour disposer d'un outil prédictif de la variation de l'intensité des signaux avec les conditions expérimentales. Le code de simulation sera employé à terme pour transposer les mesures établies dans les conditions d'étalonnage aux mesures en situation d'étude et ainsi avoir accès à des informations quantitatives. Le manuscrit s'articule autour de plusieurs chapitres :

Les deux premiers chapitres portent sur l'étude bibliographique des molécules *NO* et *CO* en diagnostics optiques. L'étude des deux molécules est réalisée en deux parties. D'une part, un historique chronologique et thématique des travaux issus de la littérature est présenté. Une deuxième partie analyse les travaux issus de la littérature pour permettre de dresser une liste de paramètres clés et les stratégies expérimentales à employer à pour faire des mesures quantitatives de *LIF* des molécules *NO* et *CO*. Ces chapitres sont utilisés pour établir les orientations expérimentales et théoriques de cette thèse.

Le troisième chapitre porte sur la description générale du formalisme de la fluorescence induite par laser. La théorie utilisée dans le code de simulation se place dans le cadre d'un modèle à  $n$  niveaux fonctionnant en régime linéaire de fluorescence. Le calcul des spectres de fluorescence et d'absorption en termes de position, d'intensité et d'élargissement spectral des raies est présenté.

Le quatrième chapitre présente la spectroscopie électronique des molécules de *NO* et *CO*. En premier lieu, des notions de spectroscopie moléculaire sont rappelées. Les états électroniques des molécules et leurs structures rotationnelles sont présentés ainsi que les schémas d'excitation et d'émission employés dans le code de simulation. Pour *NO*, l'absorption à un photon et l'émission de fluorescence sont produits entre les états  $A^2\Sigma^+$  et  $X^2\Pi$  au sein de la bande  $\gamma$ . Pour *CO*, une absorption à deux photons est utilisée pour peupler suivant la longueur d'onde, les états  $B^1\Sigma^+$  et  $C^1\Sigma^+$ . L'émission radiative se fait via un transfert de population vers l'état  $A^1\Pi$ . Le calcul de la position, de l'intensité et du profil des raies est détaillé et appliqué dans le code de simulation à l'aide des constantes spectroscopiques trouvées dans la littérature.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude expérimentale de la fluorescence induite par laser de la molécule *NO*. Les mesures réalisées en cellule optique d'analyse puis dans une flamme haute pression permettent d'établir une base de données expérimentales

des signaux de fluorescence de la molécule  $NO$ . Les dispositifs expérimentaux utilisés ainsi que la procédure générale d'acquisition et de traitement des données est détaillée. Les résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux résultats calculés par notre code de simulation. L'étude des signaux de fluorescence dans la cellule d'analyse permet de valider le code de simulation pour la plage de température 300 – 800 K et une pression entre 1 et 15 bar. L'étude dans la flamme laminaire haute pression permet d'étendre la validité du code aux hautes températures. Une démonstration de l'utilisation de la  $PLIF - NO$  sur une flamme *méthane/air* stratifiée et swirlée fonctionnant à pression atmosphérique est ensuite présentée. De ces résultats est déduite la détectivité minimale atteinte par cette technique de mesure en termes de mesure de concentration instantanée de  $NO$  par imagerie de fluorescence.

Le sixième chapitre présente l'étude préliminaire des spectres de la molécule de  $CO$  calculés par le code de simulation. Une étude paramétrique est présentée pour déterminer l'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'intensité des signaux de fluorescence. Les simulations sont ensuite confrontées aux résultats expérimentaux de  $CO$  obtenus dans la cellule optique d'analyse ainsi que dans une flamme plate méthane-air stabilisée par un poreux. La sensibilité du signal de fluorescence est étudiée avec la pression, la température, l'énergie d'excitation laser et la composition chimique dans le volume de mesure. Une partie de ce chapitre porte sur la détermination du taux de transfert collisionnel de population entre l'état singulet  $B^1\Sigma^+$  et l'état triplet  $b^3\Sigma^+$ . Enfin, des mesures de champs de concentration par  $PLIF - CO$  sont réalisées dans une flamme atmosphérique *méthane/air* stabilisée par un brûleur *McKenna*.

Le septième et dernier chapitre conclut sur les principaux résultats obtenus durant cette thèse et présente les perspectives permettant de poursuivre le travail mené jusqu'alors.

## BIBLIOGRAPHIE SUR LA MOLÉCULE DE *NO*

*Ce chapitre porte sur le recensement dans la littérature d'études consacrées au développement et aux applications de fluorescence induite par laser sur la molécule de NO. Après une courte introduction présentant les enjeux de l'utilisation de la molécule NO comme traceur de fluorescence, une première partie dresse un bref historique des travaux pionniers entrepris sur cette molécule avant les années 1990. La suite du chapitre présente de manière synthétique les travaux retenus dans notre étude. Un descriptif thématique et chronologique des applications de la LIF – NO est présenté. Il comprend d'une part les mesures au sein des moteurs à combustion interne et les écoulements haute-pression, et d'autre part les applications de la LIF – NO à la thermométrie. Enfin, une dernière partie regroupe les études successives des stratégies d'excitation et de détection de la molécule de NO développées jusqu'alors. Ce chapitre se termine par une discussion traitant des orientations expérimentales prises durant cette thèse pour étudier la LIF – NO.*

### 2.1 Avantages d'utilisation de *NO* comme molécule fluorescente

L'utilisation de la molécule de *NO* en tant que traceur moléculaire pour les mesures LIF offre plusieurs avantages d'un point de vue du diagnostic optique. Tout d'abord, *NO* possède une section efficace d'absorption relativement intense et une bonne efficacité de

fluorescence, ce qui donne des signaux de *LIF* intenses aisément détectables. Deuxièmement, le signal de fluorescence émis par *NO* est majoritairement décalé spectralement de la longueur d'onde d'excitation. Ce signal, combiné à un filtrage spectral, permet de proposer des stratégies de détection exemptes de la présence de signaux de diffusion *Rayleigh* et de son auto-absorption. Troisièmement, *NO* ne présente pas de durée de vie radiative et de paramètres de désexcitation collisionnelle dépendants du nombre rotationnel  $J$  qui peuvent conduire à des erreurs de mesure systématiques. Quatrièmement, *NO* est une molécule dont les propriétés spectroscopiques sont bien référencées dans la littérature. Une modélisation numérique du signal *LIF* peut alors être développée pour obtenir une simulation détaillée de l'évolution du spectre de fluorescence vis-à-vis des grandeurs thermodynamiques locales ( $T$ ,  $P$ , composition chimique) ainsi qu'une analyse détaillée capable de fournir une flexibilité dans la conception et l'interprétation des expériences *NO – LIF*. En tant que traceur *LIF*, *NO* est une molécule relativement stable lorsque présente dans des environnements de combustion sévères (c'est-à-dire des températures ( $T \geq 2000\text{ K}$ ) et des pressions ( $P \geq 30\text{ bar}$ ) élevées). Enfin, *NO* peut être aisément ensemencé dans les écoulements pour effectuer des mesures de température dans tout le champ d'écoulement contrairement à d'autres molécules telles qu'*OH* présentes uniquement dans les zones de réaction ou dans les régions de gaz brûlés.

## 2.2 Travaux pionniers

Il existe dans la littérature scientifique un grand nombre de publications sur l'utilisation de la fluorescence de *NO* dans des expériences de laboratoire et dans des applications sur des foyers semi-industriels. *Greiser* et *Barnes* ont été parmi les premiers chercheurs à utiliser la fluorescence induite par laser sur *NO* dans une flamme [11]. Ces mesures ponctuelles à pression atmosphérique reposaient sur l'excitation de la première bande vibrationnelle (0, 0) du système ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) de *NO*. La faible énergie laser employée ( $\sim 3\ \mu\text{J}$ ) nécessita le dopage de l'écoulement avec du *NO* pour améliorer la détectivité de la mesure.

*McKenzie* et *Gross* [12] suggérèrent l'utilisation d'une excitation à deux photons sur *NO* pour des mesures de température en flamme.

En 1983, *McKenzie* et *Gross* [13], réalisent des mesures ponctuelles de température dans un écoulement turbulent supersonique basse température dans un mélange  $N_2/NO$ .

L'utilisation de  $NO$  est justifiée par les auteurs pour sa grande stabilité chimique, ce qui facilite son utilisation dans ce type d'écoulement. Une erreur de 4% sur les mesures de température par thermométrie est atteinte suite à des comparaisons avec des mesures réalisées par thermocouple.

La même année, *Chou et al.* réalisent des mesures de profils de concentration de  $NO$  à l'état de trace dans des flammes à pression atmosphérique  $NH_3/O_2/N_2$  et  $CH_4/air/O_2$  [14]. Des mesures ponctuelles de  $LIF$  sont réalisées dans ces flammes pour plusieurs richesses. Après avoir montré la faisabilité de mesures quantitatives de  $PLIF$  sur  $OH$ , *Kychakoff et al.* mettent en œuvre la technique d'imagerie de fluorescence  $PLIF$  sur  $NO$  en 1984 [15]. Les mesures de  $PLIF - NO$  sont réalisées sur des flammes  $CH_4/air$  à pression atmosphériqueensemencé en  $NO$ , l'une laminaire et l'autre turbulente. Le faisceau laser doublé en sortie d'un laser  $Nd : Yag$  est mixé dans un cristal  $KDP$  avec le résiduel à  $1,6\mu m$  pour obtenir les longueurs d'onde  $\lambda = 225,8$  et  $224,526$  nm et une énergie par impulsion d'environ 1 mJ pour exciter les raies  $R_1(16)$  et  $Q_1(35)$  de la bande  $\gamma$ . Le signal de fluorescence provenant de l'excitation de la transition  $R_1(16)$  permet d'obtenir une faible sensibilité à la température entre 500 et 2000 K ce qui permet d'obtenir une proportionnalité entre le signal de fluorescence et la distribution de densité de  $NO$ . Par analogie, l'excitation de la transition  $Q_1(35)$  permet d'obtenir un signal de fluorescence proportionnel à la fraction molaire de  $NO$ .

En 1985, *Aldén et al.* mettent au point une détection simultanée en cuve d'analyse de  $NO_2$  et  $NO$  avec une seule impulsion laser de 5 mJ à 452 nm [16]. La détection simultanée de ces espèces chimiques permet une étude de la conversion de  $NO$  et  $NO_2$  par oxydation catalytique dans les flammes, et les écoulements chauffés turbulents. *Seitzman et al.* publient dans la même période une des premières mesures instantanées 2D de température par  $PLIF - NO$  dans une flamme  $CH_4/air$  [17]. Comme précédemment, la flamme est dopée en  $NO$ . Une seule transition rotationnelle  $Q_1(22)$  de la bande  $A - X(0,0)$  est alors sélectionnée pour disposer d'un signal de fluorescence dépendant de la température. La technique appelée thermométrie à une couleur permet alors d'obtenir des mesures relatives de champs de température 2D résolues en temps et en espace.

*Gross et McKenzie* appliquent leurs précédents travaux [12, 13] sur la détection de  $NO$  appliquée à la thermométrie [18]. Ce travail porte sur la mesure de température par  $LIF - NO$  ponctuelle dans un écoulement turbulent supersonique basse température. Deux transitions rotationnelles de la bande  $A - X(0,0)$  de  $NO$  sont alors excitées et la

fluorescence est détectée avec une collection *UV* large bande. La température est déduite du rapport des signaux de fluorescence. À  $T = 292\text{ K}$  et  $P = 2,7\text{ atm}$ , une énergie laser de quelques *mJ* est déposée dans un écoulement supersonique turbulent ( $Ma = 2,06$ ,  $Re = 1 \times 10^5$ ). Les auteurs obtiennent ainsi une bonne adéquation entre les températures moyennes obtenues par *LIF* et celles mesurées par thermocouple. Une erreur de 1% par rapport à la température locale est obtenue dans un écoulement turbulent supersoniqueensemencé avec 100 ppm de *NO*.

En 1988, *Wodtke et al.* utilisent un laser excimère *ArF* délivrant 100 mJ à 193 nm pour détecter *NO* dans une flamme fonctionnant au propane par une excitation des branches rotationnelles *P* et *R* de la bande  $D^2\Sigma - X^2\Pi(0, 1)$  de *NO* [19].

*Cattolica et al.* présentent des travaux portant sur l'obtention de profils de concentration de *NO* dans une flamme  $H_2/O_2$  dopée en *NO* à basse pression [20]. Dans ces conditions de pression, les mécanismes de *quenching* collisionnel sont limités, mais ils entraînent des incertitudes sur l'interprétation des mesures de fluorescence. Au lieu d'éliminer le *quenching*, les auteurs adoptent une analyse temporelle du signal de fluorescence. La comparaison entre les temps caractéristiques de fluorescence et de transfert collisionnel permet d'obtenir une mesure directe du *quenching*. Cette approche nécessite l'emploi d'impulsions laser plus courtes que la durée de vie de l'état excité. Deux mesures sont alors nécessaires compte-tenu de l'approche utilisée. La bande  $A - X(0, 0)$  est sondée à 225,6 nm avec un premier faisceau laser pour réaliser une première mesure résolue en temps du signal de fluorescence et remonter à l'information sur le *quenching*. Une mesure intégrée du signal de fluorescence est ensuite réalisée en sondant la bande  $A - X(0, 1)$  de *NO* à 213,3 nm avec un second laser. Les auteurs mesurent ainsi le taux de transfert collisionnel pour des conditions de richesse allant de 0,88 à 1,5.

*Paul et al.* publient les premiers résultats de vélocimétrie laser utilisant la *PLIF - NO* [21]. Il s'agit de la première utilisation en date de la *PLIF - NO* permettant une mesure d'un champ de vitesse *2D* dans un écoulement compressible. Cette méthode repose sur la mesure indirecte du décalage en fréquence induit par effet *Doppler*, qui dépend de la vitesse de l'écoulement. Les auteurs obtiennent des mesures de vitesses dans un écoulement supersonique à *Mach* élevé ( $Ma \sim 7$ ) avec un excellent rapport signal-à-bruit. Enfin cette méthode est applicable sur une large gamme de pression et de température. Tous ces travaux de recherche ne représentent qu'une petite partie des applications de la *LIF - NO* recensés dans la littérature. En écho à ces travaux pionniers, d'importantes

applications de la *LIF – NO* ont été concentrées sur plusieurs grandes thématiques que sont entre-autres les moteurs à combustion interne et écoulements à haute pression, la mesure de température et la validation de mécanismes réactionnels.

La suite de ce chapitre est destinée à présenter de manière synthétique l'ensemble de ces travaux. Selon les conditions d'essais, plusieurs schémas d'excitation de *NO* par *LIF* ont été testés pour vérifier leur aptitude à mesurer quantitativement des concentrations de *NO*.

### 2.3 Moteurs à combustion interne – Écoulements haute-pression

En 1990, *Andressen et al.* [22] présentent pour la première fois l'utilisation de lasers *ArF* et *KrF* au sein d'un moteur automobile muni d'accès optiques pour mesurer les distributions *2D* de densité moléculaire de plusieurs espèces chimiques. Les auteurs obtiennent des images de distribution de densité des molécules *OH*, *O<sub>2</sub>*, *NO* et *iso – C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>* à l'aide des méthodes *LIPF*<sup>1</sup>, *LIF* et *NF*<sup>2</sup>. Les mesures expérimentales sont réalisées avec une combinaison de plusieurs lasers *ArF* (193 nm) et *KrF* (248 nm). Les lasers *UV* excimères délivrent des faisceaux lasers ayant une grande énergie (0,2 – 0,4 J/*impulsion*) et une largeur spectrale étroite (0,2 cm<sup>-1</sup> (*KrF*)) et (0,5 cm<sup>-1</sup> (*ArF*)). Les lasers sont accordables sur une plage spectrale de 1 nm. Par rapport à la *LIF*, l'utilisation quantitative de la *LIPF* à pression atmosphérique ou à haute-pression est simplifiée car les signaux ne dépendent pas du *quenching*. Les mesures de *LIPF* requièrent l'emploi d'états excités à faible durée de vie pour limiter temporellement les collisions, ainsi qu'une source laser de forte énergie. L'observation de la fluorescence de l'*iso-octane* à 248 nm est présentée dans les différentes phases de fonctionnement du moteur (admission, allumage et échappement). La fluorescence normale de *OH* à 280 nm permet l'observation du front de flamme. Les mesures *LIPF* sont réalisées sur *OH* en excitant la bande *A – X* (3,0) à 248 nm. Elles permettent une mesure de *OH* dans les conditions élevées de combustion à haute-pression. La *LIPF* permet la détection de *O<sub>2</sub>* jusqu'à 20 bar. Enfin, les mesures *LIF – NO* permettent une visualisation de la distribution de *NO* dans le cylindre mais seulement à froid. Les auteurs concluent en mettant en avant le fait que les mesures

---

1. Laser-Induced Predissociative Fluorescence.

2. Normal Fluorescence

*2D – LIPF* offrent une très grande sélectivité et permettent l'accès à des informations quantitatives après étalonnage.

*Brugman et al.* [23] présentent pour la première fois une étude sur la mesure *2D* de *NO* par *PLIF* dans un moteur *Diesel* fonctionnant au *n-heptane* et au *Diesel*. Le *Diesel* commercial contient beaucoup d'espèces fortement absorbantes et fluorescentes qui provoquent une intense atténuation du faisceau laser ainsi que la génération d'un signal de fluorescence large bande parasite. De plus, la combustion du *Diesel* est une source de production de particules de suies qui noircissent les accès optiques et diffusent la lumière laser dans l'écoulement. Les mesures sont effectuées en utilisant des transitions de la bande d'absorption [ $D^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ ](0, 1) de *NO*. L'excitation est obtenue avec un laser *ArF* délivrant 20 mJ par impulsion à 193 nm. La fluorescence provenant des transitions d'émission  $D^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 2, 3, 4, 5, 6)$  est collectée aux alentours de 208 nm. Le niveau électronique  $C^2\Pi(v' = 0)$  de *NO* étant très proche en énergie du niveau  $D^2\Sigma^+$ , celui-ci est peuplé par *quenching* et les auteurs détectent également la fluorescence provenant des transitions d'émission  $C^2\Pi(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ . La fluorescence provenant de la transition  $D^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 3)$  de *NO* à 208 nm est sélectionnée pour les mesures *2D – LIF*. Les mesures expérimentales sont réalisées dans un milieu enrichi en  $O_2$  pour limiter la formation de suies en augmentant artificiellement la température de fin de combustion. Le couple de transitions ( $R_1(26, 5)/Q_1(32, 5)$ ) est choisi pour mesurer le champ *2D* moyen de la distribution de *NO*, car peu dépendante de l'absorption de  $O_2$ .

*Schulz et al.* [24] font état d'un schéma d'excitation reposant sur la bande d'absorption [ $A - X(0, 2)$ ](247, 5 – 247, 9 nm) de *NO*. L'utilisation d'une longueur d'onde d'excitation plus élevée permet d'éviter une atténuation du faisceau laser par les autres espèces chimiques ( $O_2$ ). Les mesures sont réalisées sur une flamme  $C_2H_4/Air$  de type bec *Bunsen* avec un laser *KrF* accordable délivrant une énergie en sortie de 120 mJ/impulsion. Une énergie de 10 mJ est utilisée pour l'excitation dans la flamme de bec *Bunsen*. A l'aide d'un filtrage spectral, la collection des signaux de fluorescence provenant des bandes d'émission  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 0, 1)$  de *NO* est réalisée à une longueur d'onde plus courte que la longueur d'excitation. La détection est appelée « décalée vers le bleu ». Compte tenu du fait que les bandes d'émission de  $O_2$  se situent dans la partie « rouge » du spectre d'émission de *NO*, la majorité des interférences avec de possibles signaux de *LIF – O<sub>2</sub>* n'est pas présente. De même, les bandes de fluorescence de *OH* sont

### 2.3. MOTEURS À COMBUSTION INTERNE – ÉCOULEMENTS HAUTE-PRESSION

situées à des longueurs d'onde plus grandes et n'interfèrent pas avec la *LIF – NO*. Ainsi, l'excitation de la bande  $A - X(0, 2)$  de *NO* offre un potentiel de détection de *NO* à haute pression en présence de *OH* et  $O_2$ . Ce schéma d'excitation présente d'autres avantages. En effet, pour le niveau vibrationnel ( $v' = 0$ ) de l'état excité, le taux de *quenching* est insensible aux changements de composition dans les gaz brûlés. De plus, à 2000 K, la variation de population dans l'état fondamental n'est que de 5% par tranche de 100 K. La distribution de *NO* peut alors être mesurée avec une bonne précision sans connaître en détail la température locale dans le volume de mesure. Comparé à un schéma d'excitation reposant sur la bande  $A - X(0, 0)$  de *NO*, l'excitation de la bande  $A - X(0, 2)$  rend possible des mesures même pour une forte concentration de *NO*. En effet, l'absorption de *NO* est réduite à cette longueur d'onde, et d'autre part, l'atténuation du faisceau laser par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (*PAH*) et les hydrocarbures partiellement oxydés, est réduite par rapport à l'utilisation d'*iso-octane* ou de *Diesel* à des longueurs d'ondes d'excitation plus courtes.

En 1995, Schulz et al. [25] présentent une étude expérimentale sur la formation de *NO* par utilisation conjointe de la *PLIF – NO* et de la diffusion *Rayleigh* dans un moteur transparent fonctionnant au propane et à l'*iso-octane*. Le schéma d'excitation repose sur la bande d'absorption  $A - X(0, 2)$  de *NO* à 247,9 nm avec un laser *KrF*. L'excitation de la bande  $D - X(0, 1)$  à 193 nm, bien qu'offrant une grande sensibilité, rend d'une part la séparation des signaux de *LIF – O<sub>2</sub>* difficile, et d'autre part le faisceau laser est fortement atténué par absorption des intermédiaires de combustion et ce, particulièrement à haute pression. Avec une excitation à 247,95 nm, les interférences émanant du système *Schumann-Runge* de  $O_2$  sont minimisées avec utilisation d'une détection optique centrée sur  $230 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ . Des mesures à 10 bar en flamme pauvre *CH<sub>4</sub>/air* dopée avec 1000 ppm de *NO*, montrent que les effets de la *LIF – O<sub>2</sub>* et des signaux *Raman* provenant de  $N_2$  et  $H_2O$  comptent pour moins de 5% du signal *LIF – NO*. Le calcul du taux de *quenching* dans une flamme *CH<sub>4</sub>/air* pré-mélangée montre une variation de  $\pm 5\%$  dans les zones de formation de *NO* dans le moteur (principalement à l'échappement) ce qui rend non nécessaire la correction du *quenching* sur les images de fluorescence.

*Knapp et al.* [26] étudient l'absorption *UV* résolue sur un moteur à allumage commandé fonctionnant à l'*iso-octane*. Une étude quantitative de la distribution 2D de *NO* permet de définir la meilleure stratégie d'excitation/détection, afin de minimiser les signaux interférant avec le signal de fluorescence. En premier lieu, une car-

tographie spectrale d'absorption dans le moteur est réalisée au moyen de mesures en transmission à l'aide de lampes au deutérium (200 – 270 nm), et xénon (250 – 360 nm). En complément, des mesures de transmission sont faites avec un laser  $ArF$ . La  $PLIF - NO$  est réalisée avec un laser accordable large-bande  $KrF$  pour limiter l'atténuation du laser et détecter la fluorescence de  $NO$  dans un intervalle (226 – 240 nm). Les études en transmission montrent qu'en dessous de 210 nm, l'intégralité de la lumière  $UV$  est absorbée. A 226 nm, 60% du signal est absorbé pendant la combustion et enfin, une absorption de 20% est mesurée à 248 nm. Le système laser est accordable dans la plage spectrale (40200 – 40380  $cm^{-1}$ ) et permet l'excitation des transitions de  $O_2 [B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-](0, 6)$  et (2, 7),  $OH [A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi](3, 0)$ , et  $NO [A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi](0, 2)$ . Le nombre d'onde d'excitation sélectionné pour les mesures  $LIF - NO$  dans le moteur est ( $\nu = 40322 \text{ cm}^{-1}$ ). A cette position spectrale, les transitions rotationnelles  $P_{12}(9, 5)(40332, 11 \text{ cm}^{-1})$ ,  $P_{12}(8, 5)(40332, 31 \text{ cm}^{-1})$ , et  $P_{12}(10, 5)(40332, 52 \text{ cm}^{-1})$  de la bande  $\gamma$  de  $NO$  sont excitées. Parce que la concentration plus élevée de radicaux  $O$  compense initialement la baisse de température en combustion pauvre, les pics d'émission de  $NO$  sont visualisés à des richesses proches de  $\Phi = 1, 1$ . Les mesures indiquent de  $NO$  est majoritairement formé dans les gaz brûlés.

En 1997, *Brugman et al.* [27] publient une étude sur la faisabilité des mesures de  $PLIF - NO$  dans un moteur *Diesel* mono-cylindre. Un laser  $ArF$  (90 mJ) est utilisé pour exciter des transitions d'absorption de la bande  $[D^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi](0, 1)$  de  $NO$ . Les mesures  $PLIF$  sont faites à longueur d'onde fixe (193,588 nm) en excitant le couple de transitions rotationnelles  $R_1(23, 5)/Q_1(29, 5)$ . L'absorption du signal par  $O_2$  n'est pas observée. Une énergie de 60 mJ est dédiée aux mesures de  $LIF - NO$  dans le cylindre. La majorité des mesures sont réalisées à vitesse constante ((1000 tr/min, *Diesel* conventionnel). Une quantité fixe de  $O_2$  (12%) est injectée dans les gaz frais afin d'augmenter la température de fin de combustion et de fait avoir une plus grande fraction de population présente dans l'état sondé  $X^2\Pi(\nu'' = 1)$ . L'augmentation de la température de combustion tend aussi à diminuer la production de suies. Lors des mesures, les auteurs utilisent conjointement un laser à colorant délivrant 0,5 mJ à 226 nm pour faire des mesures à double résonance. Bien que le milieu soit enrichi en  $O_2$ , la combustion produit trop de suies et diminue localement la transmission des hublots en quartz. Lors des corrections, le *quenching* n'est pas pris en compte, et les auteurs supposent une dépendance linéaire du signal  $LIF - NO$  avec l'énergie laser et la densité de population dans le volume de mesure.

### 2.3. MOTEURS À COMBUSTION INTERNE – ÉCOULEMENTS HAUTE-PRESSION

*Dec et Canaan* [28] effectuent des mesures spatio-temporelles de la formation de  $NO$  à l'aide de mesures  $PLIF - NO$  instantanées dans un moteur *Diesel* à injection directe. Les mesures de  $PLIF - NO$  reposent sur l'excitation de la bande  $A - X(0,0)$  de  $NO$  à 226,035 nm et la collection de la fluorescence provenant des bandes vibrationnelles allant de  $(0,1)$  à  $(0,4)$  de longueur d'onde respectives comprises entre 237 nm et 276 nm. Ce schéma de fluorescence est choisi pour minimiser les interférences provenant de  $O_2$  chaud, et d'autre part pour faciliter la séparation effective de la  $LIF - NO$  de la diffusion *Rayleigh* du laser, de la fluorescence des aromatiques et de l'incandescence induite par laser. Le système d'excitation se compose d'un laser *Nd - Yag* triplé servant de pompe à un oscillateur paramétrique optique doublé en sortie à 226 nm. Ce système délivre une énergie suffisante pour faire de la  $PLIF - NO$  dans un moteur *Diesel* sans recourir à l'enrichissement en oxygène des gaz frais. La longueur d'onde d'excitation 226,035 nm est choisie pour minimiser les interférences de  $LIF - O_2$ . Cette longueur d'onde d'excitation correspond à une raie d'absorption intense et située dans une région spectrale de faible absorption de  $O_2$ . Les auteurs observent un bon accord entre spectres d'excitation mesurés et les données recensées dans la littérature, ce qui justifie l'utilisation d'une longueur d'onde d'excitation à 226,035 nm. Plusieurs filtres optiques *Schott UG5* sont utilisés pour éliminer la diffusion élastique du laser. Un filtre passe bande centré sur 246 nm (45 nm *FWHM*, 40% transmission) est également utilisé pour bloquer les signaux de longueur d'onde supérieures à 280 nm. Les émissions fluorescence des *PAH* et de la *LII* se font à des longueurs d'ondes supérieures à 330 nm. Ce filtre sert également à bloquer la luminosité naturelle de la flamme et aide à supprimer la fluorescence de  $O_2$ .

*Schulz et al.* présentent une étude comparative détaillée évaluant les contraintes expérimentales potentielles associées à l'utilisation quantitative de la  $LIF - NO$  dans les moteurs à combustion [29]. Les auteurs comparent des profils expérimentaux de  $NO$  spatialement et temporellement résolus. Deux stratégies de détection du signal de fluorescence sont employées et évaluées en termes de sensibilité en température, *quenching* et interférences avec la fluorescence de  $O_2$ . Les résultats montrent que la détection du signal  $LIF$  à  $230 \pm 10$  nm après excitation à 248 nm permet une comparaison directe avec le modèle. Les variations spatiales du champ de température et les corrections du *quenching* sont négligeables. En excitant à 225 nm, les profils proches du front de flamme sont modifiés en raison d'une contribution supplémentaire du signal de fluorescence de  $O_2$ . Les auteurs observent que les pics expérimentaux et numériques

de concentration de *NO* sont en bon accord alors que la distribution spatiale diffère grandement. Le modèle ne rend pas compte de la forme plate de la distribution de *NO* au centre de la flamme. La mauvaise prise en compte de l'importance des mécanismes *Prompt* et thermique de formation de *NO* est une piste d'étude envisagée par les auteurs.

*Hildenbrand* et *Schulz* [30] présentent une méthode de caractérisation quantitative de la distribution de *NO* dans un moteur à allumage commandé fonctionnant avec un mélange stœchiométrique *iso-octane/Air*. Cette étude a pour but de créer une base de données expérimentale afin de développer un outil numérique de prédiction de combustion et des émissions. L'excitation de la bande  $A - X(0,0)$  à 225 nm induit une forte absorption du signal laser lors d'une injection diphasique. Un laser *KrF* à 248 nm (bande  $A - X(0,2)$ ) est utilisé pour limiter l'atténuation du faisceau laser. D'autres effets sont à prendre en compte à haute pression. A cette longueur d'onde, des bandes vibrationnelles élevées du système *Runge-Schumann* de  $O_2$  fluorescent avec une grande efficacité. Dans des conditions pauvres, des interférences avec  $O_2$  peuvent ainsi apparaître avec ce schéma d'excitation. Cependant, la majeure partie de la fluorescence de l'oxygène intervient à des longueurs d'ondes d'émission plus grandes que la longueur d'onde d'excitation. Cette fenêtre spectrale bien qu'étroite, peut être affectée par absorption du signal par des intermédiaires de combustion ou par réabsorption de la fluorescence (*trapping*) par les niveaux vibrationnels bas de *NO*. Les auteurs utilisent un laser accordable *KrF* délivrant 45 mJ/impulsion à 248 nm. La collection des signaux est faite à l'aide d'un jeu de 4 miroirs diélectriques centrés à 230 nm combiné à un miroir  $0^\circ$  centré à 248 nm avec une *FWHM* de 10 nm pour rejeter la fluorescence provenant de  $O_2$  et la diffusion *Rayleigh* du laser à 248 nm. Le laser est accordé pour maximiser le recouvrement spectral à une pression de 7 bar, afin de prendre en compte l'élargissement en pression et le décalage spectral des raies. Le taux de *quenching* observé est constant (5% de variation) et proche des valeurs calculées dans le cas d'une composition à l'équilibre des espèces contenues dans les gaz brûlés. *NO* étant formé principalement après le front de flamme par le mécanisme de *Zeldovich*, la prise en compte de la dépendance spatiale du *quenching* n'est alors pas nécessaire.

La même année, *Akihama et al.* [31] présentent leurs travaux portant sur la corrélation existante entre la distribution stratifiée du carburant et la zone de formation de *NO* dans un cylindre moteur. Les auteurs utilisent un système d'imagerie de *LIF - NO* et des mesures quantitatives de la distribution de carburant sont réalisées avec un laser

### 2.3. MOTEURS À COMBUSTION INTERNE – ÉCOULEMENTS HAUTE-PRESSION

$KrF$  accordable. Celui-ci est accordé sur la tête de bande  $O_{12}$  de  $A - X(0,2)$  de  $NO$  à 247,94 nm. La détection des signaux est « décalée vers le bleu » avec un filtrage passe bande centré à 223 nm. Dans cette configuration, les changements d'intensité du signal  $LIF$  à différents angles de vilebrequin ne correspondent pas nécessairement à un changement de concentration de  $NO$ , car la pression, la température et densité des gaz diffèrent pour chaque angle de vilebrequin. La population dans l'état  $X^2\Pi(v'' = 2)$  varie peu avec la température (5% par 100 K). De plus, le taux de *quenching* est quasiment constant partir de 1600 K ce qui permet aux auteurs de s'affranchir d'une connaissance détaillée de la température dans le volume de mesure. Les mesures  $NO - LIF$  sont réalisées en fonction de l'angle vilebrequin.

*Hildenbrand et al.* [32] réalisent une étude expérimentale de la formation de  $NO$  dans un moteur *Diesel* à injection directe. A l'aide d'un laser  $KrF$  émettant à 248 nm, les auteurs comparent deux schémas de détection et étudient la faisabilité de mesures quantitatives de  $NO$ . La  $LIF - NO$  est étudiée en utilisant des transitions d'absorption situées dans les bandes  $D - X(0,1)$ ,  $A - X(0,0)$  et  $A - X(0,2)$ . L'utilisation d'un laser  $ArF$  à 193 nm pour exciter la bande  $D - X(0,1)$  offre une grande sensibilité mais plusieurs inconvénients limitent son utilisation pour des mesures de  $LIF$  dans les moteurs. L'utilisation de la bande d'absorption  $A - X(0,0)$  est possible en utilisant un laser  $KrF$  décalé par effet *Raman* dans une cuve remplie d'azote à 225 nm, mais cette configuration ne permet pas un accord fiable de la longueur d'onde d'excitation. La bande d'absorption  $A - X(0,0)$  peut également être étudiée en utilisant un laser à colorant couplé à des oscillateurs optiques paramétriques (*OPO*), et générer des longueurs d'ondes aux environs de 226 nm. Quel que soit le système d'excitation choisi, l'atténuation du laser est toujours présente près du point mort haut, ce qui exclue toute mesure de  $LIF - NO$  dans cette partie du cycle moteur. De plus, dans de tels environnements,  $NO$  peut localement être produit à haute concentration et absorber de façon significative le faisceau laser. La transition  $A - X(0,2)$  à 248 nm est utilisée pour minimiser l'absorption du laser par les espèces présentes. Le signal de fluorescence partant de l'état excité  $A^2\Sigma^+(v' = 0)$  est émis à des longueurs d'ondes plus grandes et plus courtes que la longueur d'onde d'excitation. La partie émise vers le bleu du spectre de fluorescence de  $NO$  est moins sensible aux interférences provenant de  $O_2$ . En raison de la faible longueur d'onde d'émission de la fluorescence (226 – 240 nm), il est nécessaire de prendre en compte l'atténuation du signal  $LIF$  vis-à-vis de la fluorescence provenant de la bande  $A - X(0,0)$ .

La section efficace d'absorption du signal est deux fois plus faible pour la bande (0, 1). Pour étudier l'influence des interférences, une comparaison simultanée des deux stratégies de détection est effectuée à la suite d'une excitation ponctuelle. L'excitation du deuxième niveau rotationnel de l'état fondamental  $X^2\Pi$  de *NO* limite l'étude aux gaz chauds formés après le front de flamme. Les mesures sont faites à l'aide d'une nappe laser provenant d'un laser *KrF* délivrant 65 mJ/impulsion à 247,94 nm. Cette longueur d'onde favorise l'excitation de la tête de bande  $O_{12}$  de  $A - X(0, 2)$  de *NO*. La partie bleue du spectre de fluorescence est collectée avec 4 miroirs centrés sur 230 nm et deux filtres étroits centrés sur 248 nm. Les auteurs collectent en parallèle la partie rouge du spectre de *LIF - NO* à l'aide d'un filtre liquide composé d'une cuve en quartz remplie d'*acétate de butyle* pour supprimer la diffusion *Rayleigh*, en combinaison avec deux miroirs diélectriques ( $272 \pm 8$  nm,  $45^\circ$ ). Pour mesurer de façon simultanée le signal *LIF - NO* avec les deux méthodes de détection, le faisceau laser est séparé en deux à l'aide d'un filtre dichroïque. Comparé aux excitations à 193 nm et 225 nm, l'excitation à 247.94 nm offre une réduction significative de l'atténuation du faisceau laser, ce qui permet de mesurer la distribution de *NO* dans toute la chambre de combustion.

En 2000, *Hildenbrand et al.* [33] étudient la formation de *NO* par fluorescence induite par laser dans un moteur *Diesel* avec un laser *KrF*, en utilisant la bande  $A - X(0, 2)$  à 248 nm. L'excitation de *NO* à 248 nm dans un moteur *Diesel* offre des conditions favorables comparées aux autres stratégies, entre autres, la minimisation de l'atténuation du laser, la possibilité de mesurer la *LIF - NO* à des longueurs d'ondes plus courtes que la longueur d'onde d'excitation (Émission de fluorescence provenant de la bande  $A - X(0, 1)$  à 237 nm), et la forte discrimination du signal *LIF - NO* des interférences avec la *LIF - O<sub>2</sub>* et des intermédiaires de combustion. A 237 nm, une correction des signaux est nécessaire pour prendre en compte l'atténuation du signal par *O<sub>2</sub>*. La tête de bande  $O_{12}$   $A - X(0, 2)$  de *NO* est excitée à 247,94 nm par une nappe laser horizontale provenant d'un laser *KrF*. La collection sélective de l'émission provenant de  $A - X(0, 1)$  est réalisée avec une combinaison de filtres et de miroirs pour supprimer la diffusion élastique du laser. Le bruit parasite est étudié à l'aide du même système en accordant le laser hors résonance à 248,07 nm. Les interférences sont évaluées en comparant les spectres de fluorescences de *NO* obtenus en excitant d'une part, la tête de bande  $O_{12}A - X(0, 2)$ , et d'autre part en excitant *NO* hors résonance où l'absorption est inefficace (248,07 nm). Du fait des facteurs de *Franck-Condon*, les interférences se situent principalement dans

### 2.3. MOTEURS À COMBUSTION INTERNE – ÉCOULEMENTS HAUTE-PRESSION

la zone spectrale rouge par rapport à la longueur d'onde d'excitation, aux alentours de 255 nm. En plus de la structure de bande apparente observée dans le spectre, une forte fluorescence large bande (260 nm) imputable aux intermédiaires de combustion, est observée au-delà de 260 nm. La détection de *NO* dans cette région spectrale serait fortement affectée par le bruit parasite. La bande d'émission  $A - X(0, 1)$  n'est pas affectée par les interférences provenant des signaux *LIF* environnants. Ainsi une détection de *NO* décalée vers le bleu est préférée car sélective.

*Jamette et al.* [34] contribuent au développement de la *PLIF - NO* dans le cylindre d'un moteur essence à injection directe. Ils visualisent la distribution de *NO* en étudiant l'excitation de la bande  $NO A - X(0, 1)$  à 236 nm pour la première fois. Les mesures au sein d'un moteur *Diesel* à 226 nm sont possibles en utilisant un laser à colorant couplé à un *OPO*. Bien que l'efficacité de fluorescence soit très bonne lors de l'excitation de la bande d'absorption  $A - X(0, 0)$ , l'atténuation laser est toujours présente aux alentours du point mort haut. Cette absorption *UV* est principalement due aux intermédiaires de combustion. La sélection d'une longueur d'onde de transition plus grande minimise l'absorption de la nappe laser *UV*. L'excitation bande  $A - X(0, 2)$  à l'aide d'un laser *KrF* a aussi été testée. Avec ce schéma d'excitation, l'absorption du laser et les interférences avec la  $LIF - O_2$  sont réduites, ce qui permet une quantification des signaux. La détection du signal à une longueur d'onde plus courte (224 – 240 nm) limite la collection de la fluorescence provenant des *PAH* et des intermédiaires de combustion. Pour les auteurs, l'utilisation de la bande d'absorption  $A - X(0, 1)$  est un bon compromis entre  $A - X(0, 0)$  et  $A - X(0, 2)$ , du fait que ce schéma d'excitation conduit à une absorption plus faible du laser et des signaux *LIF* qu'à 226 nm, tout en gardant une sensibilité acceptable qui doit être compensée à 248 nm par une forte énergie laser. Les *OPO* permettent une excitation entre 220 nm et 250 nm avec une énergie suffisante pour réaliser des mesures *PLIF*. La largeur spectrale des raies laser *OPO* est bien plus étroite que les lasers excimères, ce qui permet une meilleure élimination des interférences spectrales avec  $O_2$ . Bien que l'effet d'absorption des signaux *LIF* soit plus prononcé avec  $A - X(0, 1)$  au lieu de  $A - X(0, 2)$ , la perte de signal est compensée par une plus grande fraction de population sondée à ( $v'' = 1$ ). Les longueurs d'onde d'excitation des transitions de la bande  $A - X(0, 1)$  sont obtenues après doublement en fréquence du signal de sortie d'un *OPO* pompé par la troisième harmonique d'un laser *Nd - Yag*. Ce système est accordable jusqu'à 220 nm et délivre une énergie de 15 – 20 mJ/impulsion. 4 miroirs haute réflectivité sont placés

devant l'objectif UV de la caméra pour isoler les bandes de fluorescence  $A - X(0,2)$  et  $A - X(0,3)$  de *NO*. Un meilleur *SNR* est obtenu en excitant les transitions  $Q_1(8)$ ,  $Q_2(18)$ ,  $R_1(2)$ ,  $Q_{12}(18)$ ,  $R_{21}(2)$  et  $Q_{21}(8)$  situées aux alentours de 236,221 nm. A l'aide d'un code de simulation, le comportement de ces transitions est étudié pour différentes pression et température, afin de déterminer la concentration de *NO* à partir des signaux de fluorescence. Les auteurs observent qu'à 236,24 nm entre 1400 K et 2500 K, la variation maximale de la fraction de *Boltzmann* est de 3%/100 K à ( $J' = 18$ ) et ( $v'' = 1$ ). Ainsi le peu d'information sur la température locale avec ce schéma d'excitation ne donne pas lieu à une erreur significative. Lors d'une excitation à 236,221 nm, la fluorescence à 20 bar est 5 fois moins importante qu'à pression atmosphérique. Pour des excitations à 236,221 nm et 235,909 nm, l'influence combinée de la pression et de la température conduit à une diminution de l'intensité de fluorescence, jusqu'à ce que le maximum de pression soit atteint. A pression maximale, le choix de la longueur d'onde d'excitation est un paramètre clé en matière de sensibilité. Ainsi, à 236,221 nm le minimum d'intensité obtenu est trois fois supérieur à l'intensité résultant d'une excitation à 235,909 nm. Les transitions d'absorption les plus utilisées sont originaires des bandes  $A - X(0,0)$  et  $A - X(0,2)$ . Plus particulièrement, il s'agit des transitions  $Q_1(14)$ ,  $R_1(21)$  et la tête de bande  $O_{12}$ . L'excitation de *NO* à 236,221 nm conduit à une plus grande efficacité de fluorescence comparée à une excitation à 225,25 nm. L'excitation de la tête de bande  $O_{12}$  de  $A - X(0,2)$  donne des signaux beaucoup plus faibles. La détection vers le rouge des bandes de transitions de fluorescence venant des bandes  $A - X(0,2)$  et  $A - X(0,3)$ , est préférée pour plusieurs raisons. Limiter d'une part la réabsorption de la fluorescence (*Trapping*) par *NO*. D'autre part, la fluorescence est collectée à l'aide d'un jeu de 4 miroirs haute réflexion à 45° pour lesquels il n'est pas aisé d'obtenir la même discrimination spectrale à 226 nm. Les mesures sont faites en charge homogène pour limiter la formation de *PAH*.

*Bessler et al.* [35] en utilisant la *PLIF* quantitative, étudient l'effet de la recirculation des gaz brûlés (*EGR*) sur la formation de *NO* dans un moteur essence à injection directe. *NO* est excité avec une transition de la bande  $A - X(0,2)$ . Dans l'état  $X^2\Pi(v'' = 2)$ , la fraction de *Boltzmann* croit de façon monotone pour des températures inférieures à 3200 K. Parallèlement, la densité  $N_{NO}$  décroît avec la température à pression constante (loi des gaz parfaits  $N_{NO} = p_{NO}/kT$ ). Il s'avère de plus que les paramètres les plus dépendants avec la température s'annulent entre eux sur une large gamme de température.

### 2.3. MOTEURS À COMBUSTION INTERNE – ÉCOULEMENTS HAUTE-PRESSION

Cet effet peut être mis à profit pour réaliser des mesures quantitatives de  $NO$  sans avoir recours à une connaissance détaillée de la température locale, en mesurant la fraction molaire de  $NO$  ( $\chi_{NO}$ ) plutôt que la densité ( $N_{NO}$ ). Les dépendances en température du recouvrement spectral  $g(p, T)$  et des sections efficaces de *quenching* sont prises en compte, et calculées à l'aide des données présentes dans la littérature. En supposant une température homogène  $T_m$  dans la phase gazeuse de la combustion, l'erreur de mesure de  $\chi_{NO}$  pour  $T_m > 1900$  K est  $\approx (-14/+8\%)$  en séparant les contributions de la pression et de la température.

*Hildenbrand et al.* [36] présentent des mesures de *LIF* –  $NO$  avec une excitation à 248 nm, dans le cylindre d'un moteur *Diesel*. Les signaux de fluorescence dépendent de la température et de la pression par le biais de nombreux paramètres, qui doivent être évalués pour aboutir à des mesures quantitatives. La mesure de la pression est réalisée à l'intérieur de la chambre avec des sondes piézo-électriques. La mesure d'un champ 2D de température est plus difficile expérimentalement. Pour l'excitation dans la bande  $A - X(0, 2)$ , la fraction de population croît de façon monotone avec la température jusqu'à 3200 K. Elle décroît en température en excitant la bande  $A - X(0, 0)$  de  $NO$ . Dans un même temps, selon la loi des gaz parfaits, la densité  $N_{NO}$  décroît de façon monotone avec la température, à pression et fraction molaire fixées. Les facteurs ayant une dépendance faible en température sont les sections efficaces de *quenching*, la fréquence de collisions et le coefficient de recouvrement spectral entre le laser et les raies d'absorption. D'une manière équivalente à [35], les auteurs effectuent une séparation de variables en utilisant, pour exprimer l'intensité de fluorescence, deux nouvelles fonctions  $F_T(T)$  et  $F_p(p)$  combinant les termes dépendant de la température et de la pression. Une erreur inférieure à 2% à 8 bar est mesurée lors de la séparation de variables. Une grande partie des effets de la température s'annulent les uns les autres en excitant la bande  $A - X(0, 2)$  de  $NO$  et en mesurant la fraction molaire de  $\chi_{NO}$  plutôt que la densité  $N_{NO}$ . En faisant l'hypothèse d'une température homogène  $T_m$  de la phase gazeuse de combustion et en normalisant  $F_T(T)$  à l'unité pour  $T = T_m$ ,  $F_T(T)$  reflète l'erreur systématique de l'écart de la température réelle avec  $T_m$ . Pour des températures comprises entre 1900 K et 3000 K, l'erreur est de  $\pm 10\%$ .

*Suck et al.* [37] présentent une étude sur la formation de  $NO$  dans un moteur essence à injection directe en excitant  $NO$  à 248 nm. La stratégie de mesure consiste en l'excitation de la tête de bande  $O_{12} A - X(0, 2)$  de  $NO$  à 247,94 nm, suivie d'une collection du

signal de fluorescence provenant des bandes (0,0) et (0,1) entre 220 nm et 240 nm. Le choix de la stratégie excitation/détection est motivé par la maximisation du signal *LIF – NO* tout en minimisant les interférences potentielles. Cette stratégie permet de collecter peu de signaux *LIF – O<sub>2</sub>*, et minimise la *LIF* provenant des *PAH* et du *CO<sub>2</sub>*, qui fluorescent majoritairement dans la région décalée vers le rouge (240 nm et au-delà). Cette stratégie de mesure augmente de façon significative la sélectivité de *NO* dans les moteurs essences à injection directe. L'atténuation des signaux de fluorescence et du laser est présente dans la plupart des dispositifs de combustion haute pression, et constitue une limitation importante de la *LIF – NO* dans ces milieux. Il est reporté qu'à température élevée, les produits majoritaires de combustion *CO<sub>2</sub>* et *H<sub>2</sub>O* ont une section efficace d'absorption importante dans la plage spectrale d'intérêt pour la *LIF – NO* (190 – 250 nm). La section efficace d'absorption du *CO<sub>2</sub>* augmente avec la température et la diminution de la longueur d'onde. La densité élevée de *CO<sub>2</sub>* à pression élevée dans les moteurs à combustion interne donne lieu à une forte atténuation des signaux de fluorescence et du laser. La longueur d'onde d'excitation se doit d'être la plus longue possible pour minimiser ces effets. La quantification de l'atténuation *UV* des signaux est difficile étant donné que ni les distributions de *H<sub>2</sub>O* et *CO<sub>2</sub>* et ni la température sont bien connues. Une correction efficace et précise des signaux est bien souvent impossible dans les applications de combustion à haute pression. Le signal de fluorescence décroît fortement lorsque la pression augmente, et varie avec la température et la composition du volume de mesure. Contrairement à la pression, il est pratiquement impossible d'obtenir une information fiable de la température locale simultanément avec une mesure de *LIF – NO*. Les mesures quantitatives de concentration *NO* sans la connaissance exacte de la température nécessitent l'emploi d'une transition minimisant la sensibilité totale du signal *LIF* avec la température. Pour se faire, d'aucun peut soit mesurer une fraction molaire de *NO*, soit la densité de *NO* dans le volume de mesure. Le choix d'une mesure affecte la dépendance globale du signal *LIF* avec la température et la pression par un facteur  $p/T$  dans la conversion de la densité en fraction molaire. L'excitation de la tête de bande  $O_{12} A - X(0,2)$  de *NO* minimise la dépendance de la fraction molaire pour les températures supérieures à 2000 K. La connaissance de la concentration des espèces entrant en collision avec *NO* est souvent inaccessible. Ainsi, les signaux *LIF – NO* ne peuvent être corrigés des variations de composition du volume de mesure, et ce, particulièrement dans le cas d'une combustion non pré-mélangée turbulente qui rend

la mesure simultanée multi-espèce complexe voire impossible. L'erreur est cependant relativement faible dans le cas d'une combustion pré-mélangée, car  $NO$  est seulement présent dans la zone des gaz brûlés où la connaissance de la concentration des différentes espèces est plus accessible. La quantification des signaux requiert ainsi l'utilisation préalable d'un code de simulation (LIFSIM) pour prédire la dépendance du signal  $LIF$  avec les différents paramètres expérimentaux. Une fois le signal  $LIF - NO$  corrigé des influences de la pression, de la température, de la composition du volume de mesure et de l'atténuation du laser, les auteurs obtiennent une concentration semi-quantitative de  $NO$  proportionnelle à la concentration absolue de  $NO$  dans le volume de mesure. Le facteur de proportionnalité est obtenu l'aide d'un étalonnage des signaux de fluorescence. Ce facteur dépend en principe des seules conditions expérimentales (le profil et l'énergie du laser, l'angle solide de détection, l'efficacité du système de collection, traitement des images et des signaux...). La température dans la flamme d'étalonnage est mesurée avec une méthode de thermométrie  $LIF$  multi-raie. La tête de bande  $O_{12} A - X(0,2)$  de  $NO$  est excitée à l'aide d'un laser  $KrF$  délivrant 30 mJ/impulsion à 247,94 nm. La collection des signaux est faite à l'aide d'un filtre passe bande composé de huit miroirs diélectriques haute réflexion entre 220 nm et 240 nm à 45°. Le rejet de la diffusion *Rayleigh* est obtenu avec de deux filtres *short-pass* à 245 nm. La combinaison de tous ces éléments optiques offre une bande spectrale de détection (220 – 240 nm), avec une transmission maximale de 35% à 226 nm ( $A - X(0,0)$ ) et de 65% à 237 nm ( $A - X(0,1)$ ), tout en supprimant la diffusion *Rayleigh* à 248 nm de 6 ordres de grandeur. La sélectivité des mesures de  $NO$  est validée en accordant le laser hors résonance à 248,08 nm où  $NO$  n'absorbe pas. A cette longueur d'onde, les signaux  $LIF - NO$  sont inexistantes et ne reste que la fluorescences de  $O_2$  et  $CO_2$  à des niveaux d'intensité comparables.

## 2.4 Thermométrie

La connaissance du champ de température est très importante pour qui veut faire la description et l'étude des écoulements réactifs. Les distributions en température jouent un rôle majeur dans la description des systèmes gazeux réactifs et non-réactifs. En effet, la distribution en température au sein d'un écoulement modifie à la fois la chimie (taux de réactions et équilibre) et la physique de l'écoulement. Enfin, la connaissance de la température est cruciale lors des mesures par diagnostics laser, pour interpréter

et quantifier les signaux mesurés. La demande de données quantitatives et précises de température dans les écoulements réactifs, a entraîné le développement de plusieurs méthodes de mesures. Les plus utilisées reposent sur l'utilisation de sondes physiques comme les thermocouples et l'analyse d'échantillons gazeux prélevés dans l'écoulement. L'implémentation de sondes physiques dans un écoulement est simple à mettre en place, peu coûteuse et mature d'un point de vue technologique. Cependant, la nature intrusive de ces techniques peut perturber localement l'écoulement et donner lieu à des erreurs de mesure. De plus, les sondes sont sujettes à la dégradation dans des environnements rudes à haute température favorisant l'oxydation des matériaux. Enfin, ces techniques offrent une faible résolution temporelle et se limitent aux mesures ponctuelles, ce qui leur confère une applicabilité limitée dans l'étude des écoulements *2D* et *3D* changeant rapidement. Le besoin croissant de mesures efficaces de température a donné lieu au développement de techniques basées sur la propagation et la détection de la lumière en interaction avec des espèces atomiques ou moléculaires [38]. Ces méthodes reposent soit sur la dépendance en température de la densité totale (diffusion *Rayleigh* et diffusion *Raman* spontanée), soit sur la dépendance en température de la population de traceurs atomiques ou moléculaires, au sein de niveau rotationnels, vibrationnels et électroniques différents (diffusion *Raman* spontanée, fluorescence induite par laser LIF, diffusion *Raman* anti-*Stokes* cohérente *CARS*, absorption). La thermométrie *CARS* offre la plus grande précision mais la mise en œuvre expérimentale est complexe. De plus, elle est limitée aux mesures ponctuelles. La diffusion *Rayleigh* permet de mesurer des signaux suffisamment puissants pour être utilisés en mesures *2D* de température. Pour accéder à une information en température à partir des signaux de diffusion *Rayleigh*, il est nécessaire de connaître la composition locale du gaz dans le volume de mesure dont dépendent les sections efficaces de diffusion *Rayleigh*. Dans la majorité des cas, la thermométrie par diffusion *Rayleigh* est affectée par une forte diffusion élastique du signal laser par les particules présentes dans l'écoulement et par les différentes surfaces matérielles en présence. Il est alors nécessaire d'employer la diffusion *Rayleigh* filtrée pour séparer la diffusion de surface des signaux élargis par effet *Doppler* de la phase gazeuse. La diffusion *Raman* spontanée est souvent utilisée pour faire une mesure multi-espèces résolue *1D* (le long d'une ligne) de la température. Elle est peu sensible aux effets de diffusion parasite. En revanche, les sections efficaces de la diffusion *Raman* spontanée sont faibles, ce qui complique toute mesure *2D* de la température [39].

### 2.4.1 Thermométrie à une et deux couleurs

En général, le signal *LIF* est une fonction complexe de la composition chimique dans le volume de mesure, de la densité de l'espèce étudiée, du profil spectral des raies d'absorption, des fractions de population dans l'état initial et des taux de transferts collisionnels de populations dans les états initiaux et finaux [40]. Les mesures PLIF consistent à sonder la population de *Boltzmann* (dépendant de la température) d'un ou plusieurs états rotationnels d'une espèce présente dans l'écoulement. Le signal de fluorescence est de fait utilisé pour faire une mesure indirecte de l'absorption (l'intensité du signal *LIF* est à peu près le coefficient d'absorption) qui dépend de la densité des espèces absorbantes, de la fraction de population de *Boltzmann* dans l'état qui absorbe et du profil spectral des raies d'absorption et du signal laser. La fluorescence est en compétition avec les processus non radiatifs et dépend des taux des transferts collisionnels [40].

Stratégie d'excitation à une couleur : La température est déduite du signal *LIF* à l'aide d'une seule transition d'émission. La densité, la fraction molaire, le *quenching*, et la dépendance du signal *LIF* sont réduits à des fonctions qui dépendent de la température. Pour une mesure précise de la température avec la technique à une couleur, les variations de la fraction molaire de *NO* et du *quenching* dans l'écoulement doivent être connues quantitativement. Dans le cas où *NO* est injecté comme traceur, les informations de température obtenues avec la méthode à une couleur doivent être corrigées en prenant en compte la variation de fraction molaire de *NO* ensemencé. L'application de cette méthode requiert un choix minutieux de la quantité de molécules ensemencées et la capacité de modéliser fidèlement la chimie de la flamme. Dans le cas d'une faible excitation laser, le taux d'émission de fluorescence peut être ramené à l'équation (2.1) [38]

$$S_f(T) \sim N_1^0 b_{12} I_v A / (A + Q) \quad (2.1)$$

Le signal de fluorescence peut être réduit à une fonction de la température seule si deux jeux de conditions sont satisfaits. Un premier jeu de conditions impose une fraction molaire  $\chi_{NO}$  de *NO* constante dans le cas d'un écoulement isobarique. Le signal de fluorescence peut être reformulé à l'aide de l'équation (2.2) [38]

$$S \sim [F_{v,J'}(T)/T] [A/(A + Q)] G(T) \quad (2.2)$$

En faisant l'hypothèse que  $Q \gg A$  et que les sections efficaces de *quenching* ne sont pas fonction de  $T$  (*i.e.*,  $Q \sim P/T^{1/2}$ ), le signal de fluorescence peut être réduit à l'équation

(2.3) [38]

$$S \sim \left[ F_{v,J}(T)/T^{1/2} \right] G(T) \quad (2.3)$$

Le deuxième jeu de conditions requiert que  $\chi_{NO}$  soit constante, que  $Q \gg A$  et que la largeur spectrale collisionnelle est négligeable par rapport au laser et à l'élargissement *Doppler* (*i.e.*,  $\Delta v_{laser} \gg \Delta v_c$  ou  $\Delta v_D \gg \Delta v_c$ ). Dans ce cas le signal de fluorescence peut être aussi décrit par l'équation (2.3), en supposant que les sections efficaces de *quenching* sont indépendantes de la température [38]. Le signal *LIF – NO* varie avec la température par le biais de quatre contributions. La densité varie avec la température selon la loi des gaz parfaits pour toutes les espèces à fraction molaire constante. La fraction de population de *NO* dans l'état sondé varie avec la température en accord avec la distribution de *Boltzmann*. Le profil spectral des raies d'absorption est affecté par l'élargissement *Doppler*, ce qui peut changer le recouvrement des raies à mesure que la température varie. Le rendement de fluorescence varie aussi avec la température par le biais du taux de *quenching* pour l'état excité *A* de *NO* et avec la composition des partenaires de collision dans la flamme [41]. La thermométrie à une couleur est faite sur *NO* dans des écoulements non réactifs et dans les flammes laminaires au sein desquelles le « *reburn* » de *NO* est modélisé pour connaître la concentration locale du traceur. Dans les écoulements turbulents, la situation est plus compliquée car les fluctuations de concentration des espèces ne peuvent être modélisées précisément [42]. La technique à deux couleurs repose sur le rapport des signaux de fluorescence, obtenus en excitant séquentiellement deux états initiaux d'une espèce gazeuse, ce qui permet de remonter à une information en température en étudiant le rapport de population des états initiaux (qui absorbent). En étudiant le rapport des signaux, la dépendance avec la densité, la fraction molaire des espèces absorbantes, le recouvrement spectral et le *quenching* sont minimisés. Cette technique permet de réduire les incertitudes dues aux variations des sections efficaces de *quenching*, des fractions molaires des espèces, et de la pression. Cette méthode a cependant des limitations en particulier lors d'écoulements variant fortement et rapidement, elle entraîne de plus une complexification expérimentale car requiert deux lignes d'excitation/détection [38]. Cette technique est indépendante de la concentration locale du traceur. Dans les écoulements turbulents, les deux mesures doivent être quasi-simultanées : sur une échelle temporelle suffisamment longue pour éviter le recouvrement des deux signaux de fluorescence (mesurées l'un après l'autre par ex) et suffisamment courte comparé à la dynamique des processus étudiés dans l'écou-

ment [42]. Le principe de la thermométrie à deux couleurs consiste à utiliser le rapport de signaux de fluorescence obtenus après excitation de deux états (rotationnels au sein de la même bande vibrationnelle de l'état fondamental) initiaux, pour isoler la dépendance en température de la fraction de population dans les états initiaux. En utilisant le rapport des deux signaux *LIF*, la dépendance avec la concentration de *NO*, la fraction molaire des espèces absorbantes, le recouvrement spectral des raies et le *quenching* peuvent être minimisées. Sous cette forme la dépendance en température est implicite avec les fractions de *Boltzmann*, les recouvrements spectraux et les rendements de fluorescence. On suppose que la dépendance première en température se fait via les fractions de population de *Boltzmann*. On peut incorporer les autres termes spectroscopiques et l'énergie des impulsions laser au sein d'une constante  $C_{12}$ .  $C_{12}$  peut être déterminée par un étalonnage indépendant ou bien déduite directement du rapport des signaux si la température est connue de façon suffisamment précise dans une zone de l'image. Les sections efficaces de *quenching*, la durée de vie des états excités et les *branching ratios* sont intensifs avec la température. La dépendance en température des intégrales de recouvrement est aussi supposée s'annuler lors du rapport. La validité d'une telle hypothèse dépend des caractéristiques des profils spectraux du laser et des raies d'absorption. Cette hypothèse est valide dans le cas d'une excitation large bande dans laquelle tout le profil de raie d'absorption est recouvert par une intensité laser uniforme. Cette hypothèse est aussi valide dans le cas où les largeurs spectrales des raies du laser et des raies d'absorption sont comparables en supposant que les profils lasers ont tous le même profil spectral et sont accordés précisément avec chaque transition. En pratique, les fluctuations tir à tir du profil laser associé à la variation des largeurs de raies d'absorption au sein de l'écoulement peuvent mener à des erreurs systématiques. Le *trapping* a également été négligé [43].

Lorsque l'on excite deux transitions rotationnelles du même niveau vibrationnel de l'état fondamental dans la limite d'un régime linéaire de fluorescence, le rapport des signaux  $R_{12}$  est modélisé par l'équation (2.4) [40]

$$R_{12} = C'_{12} \frac{B_1 E_1 f_{b1}(T) g_1(\chi_i, N, T) \Phi_1(\chi_i, N, T)}{B_2 E_2 f_{b2}(T) g_2(\chi_i, N, T) \Phi_2(\chi_i, N, T)} \quad (2.4)$$

En supposant que la dépendance primaire en température se fait par la distribution de *Boltzmann* et en incorporant les autres termes spectroscopiques dans une constante  $C_{12}$ ,  $R_{12}$  peut être écrit comme une fonction explicite de la température dans l'équation (2.5)

[40]

$$R_{12} = C_{12} \frac{E_1}{E_2} \left[ -\frac{\Delta\varepsilon_{12}}{kT} \right] \quad (2.5)$$

$C_{12}$  est déterminée par étalonnage ou directement avec le rapport des signaux si la température est connue précisément à un endroit de l'image. Cette simplification peut mener à des erreurs car les rapports  $g_1/g_2$  et  $\Phi_1/\Phi_2$  peuvent dépendre de la température. Lorsque l'élargissement spectral est dominé par l'effet *Doppler* (basse pression, haute température) et par des mécanismes collisionnels,  $g_1/g_2$  peut varier avec la température si les deux transitions sont centrées sur des fréquences très différentes ce qui leur confère un élargissement *Doppler* différent, et si l'élargissement collisionnel est dépendant de la transition sélectionnée. Lorsque les transitions sont dans la même bande vibrationnelle, elles sont proches en longueur d'onde et ont un élargissement *Doppler* similaire. Le rapport des rendements de fluorescence  $\Phi_1/\Phi_2$  montre une dépendance en température lorsque les taux de *quenching* et d'émission spontanée dépendent de  $J$ , et lorsqu'un *trapping* de la fluorescence est différent pour les deux mesures. Si les deux mesures sont faites à l'aide de la même ligne de détection ou une ligne équivalente, les effets du *trapping* sont minimisés lors du rapport. La variation impulsion à impulsion de la constante d'étalonnage due aux fluctuations spectrales du profil laser, constitue une source importante d'erreurs [40].

Plusieurs études se sont penchées sur la comparaison des techniques de thermométrie à une et deux couleurs. *McMillin et al.* étudient les méthodes de thermométrie à une et deux couleurs se basant sur les signaux *LIF – NO* [38]. La méthode à une couleur est utilisée pour l'étude d'un jet laminaire chauffé entre 250 et 1000 K. La bande  $A - X(0,0)$  de *NO* est sondée à l'aide d'une nappe laser à 226 nm. La paire de raies  $Q_2(7)/R_{12}(7)$  est choisie car le niveau  $N'' = 7$  est le plus peuplé à température ambiante, et cette transition est bien isolée. Les images *PLIF* sont converties en température par étalonnage du signal de fluorescence à l'aide d'une mesure ponctuelle de la température dans l'écoulement. Des erreurs peuvent apparaître à cette étape si la température au point d'étalonnage varie pendant la mesure des signaux *LIF*. Les auteurs obtiennent une erreur de mesure instantanée de la température inférieure à 20%, et une erreur de mesure de la température moyennée sur 100 tirs inférieure à 8%. Dans le cas de la thermométrie à deux couleurs, les auteurs détendent un mélange 1% *NO/air* à une pression de 630 torr à l'aide d'un tuyère de 1,8 mm de diamètre dans un milieu maintenu à 10 torr. Les auteurs utilisent

une nappe laser à 226 nm pour exciter une paire de transitions de la bande  $A - X(0,0)$  de  $NO$ . Les transitions  $R_{21}(0)$  et  $P_1(3)$  sont choisies car le rapport des fractions de *Boltzmann* résultant montre une variation monotone avec la température dans la gamme [300-1000]K. L'énergie déposée par le laser dans l'écoulement (3 mJ dans une nappe de  $100\ \mu\text{m} \times 10\ \text{mm}$ ) suffit à provoquer des effets de saturation à mesure que l'écoulement se propage jusqu'à la saturation complète pour  $x/D > 1,5$ . Les mesures de température montrent un bon accord avec des calculs sauf aux extrémités du choc où pour des valeurs de  $x/D$  comprises entre 2 et 3, une erreur de 30% est observée. Cette surestimation de la température au moment du traitement des images, peut être due à un mauvais alignement de la caméra ou de la nappe par rapport à l'écoulement ou à une erreur de filtrage dans les zones de fort gradient en température. Dans [44], les auteurs présentent une des premières applications de la mesure instantanée de température dans un écoulement supersonique. Les transitions  $Q_1 + P_{21}(28,5)$  et  $R_1 + Q_{21}(13,5)$  de la bande  $\gamma$  de  $NO$  sont utilisées.

*Tamura et al.* [41] étudient quantitativement la précision des mesures de température à une et deux couleurs par  $LIF - NO$ . Les auteurs effectuent des mesures de thermométrie  $LIF - NO$  à une et deux couleurs dans des flammes  $CH_4/Air$  légèrement riches ( $\Phi = 1,07$ ) basse pression. Ces mesures de température sont comparées avec des mesures  $LIF - OH$  de distributions rotationnelles. Les effets de dilution et de *reburn* de  $NO$  affectent la fraction molaire de  $NO$  dans le volume de mesure. Un bon accord est trouvé entre les mesures  $LIF - OH$  et la thermométrie à deux couleurs  $LIF - NO$ . Ce n'est pas le cas si on compare les stratégies à une et deux couleurs sur  $NO$ . Les mesures de température obtenues avec la  $LIF - NO$  à une couleur, doivent être corrigées pour prendre en compte les variations de la fraction molaire de  $NO$ ensemencée. Les auteurs utilisent ainsi le code de calcul de flamme PREMIX avec GRI-Mech pour modéliser la chimie dans la flamme, en utilisant les mesures de température  $LIF - OH$  comme paramètre d'entrée. Une variation significative de la fraction molaire de  $NO$  est observée lors du passage des gaz frais aux gaz brûlés au travers de la zone de réaction. Ainsi pour appliquer la thermométrie  $LIF - NO$  à une couleur en condition de flamme, il est d'une part nécessaire de bien choisir le niveau d'ensemencement de  $NO$ , et d'autre part il faut être en mesure de modéliser fidèlement la chimie de la flamme. Un laser délivrant entre 100 et 300 nJ à 226 nm est utilisé pour exciter la bande  $A - X(0,0)$  de  $NO$ . La fluorescence provenant des bandes d'émission  $A - X(0,1)$  à  $(0,5)$  est détectée. Les mesures  $LIF - NO$  à deux couleurs sont réalisées dans une flamme à 25 torr proche

de la stœchiométrie en excitant les transitions  $O_{12}(1,5)$  et  $O_{12}(19,5)$ . La population dans le niveau  $J = 19,5$  présente un pic aux alentours de 500 K, tandis que la population dans le niveau  $J = 1,5$  décroît sur toute la plage de température 500-3000 K. En utilisant ce couple de transitions, la sensibilité en température de la mesure est bonne sur une plage allant de 1000 à 2000 K. Lors de mesures à une couleur, une variation de 40% du recouvrement spectral entre le laser et les transitions d'absorption est observée sur la plage 300-2000 K. Les auteurs préconisent l'utilisation d'un laser ayant une largeur spectrale inférieure ( $< 0,21 \text{ cm}^{-1}$ ) pour les mesures à une couleur. Les raies  $O_{12}(1,5)$  et  $O_{12}(19,5)$  offrent une bonne sensibilité entre 300 et 1000 K et au-delà de 750 K respectivement. La principale source d'erreur dans la thermométrie *LIF* – *NO* à une couleur dans une flamme dopée, provient de la variation de la fraction molaire de *NO* par effet de dilution et de *reburn*. Les auteurs préconisent d'utiliser des ensemencements inférieurs à 500 ppm.

La même année, *Palma et al.* utilisent la thermométrie à deux couleurs par *PLIF* – *NO* dans un écoulement supersonique généré autour d'objets dans un tube à choc [45]. La sortie à 248 nm d'un laser *KrF* est décalée par effet *Raman* dans une cuve de  $H_2$  pour produire des longueurs d'ondes accordables entre 224,8 et 225,7 nm. Ce système d'excitation donne accès à une plage spectrale limitée ce qui réduit le nombre de transitions accessibles. Un laser à colorant doublé en fréquence offre une plage spectrale d'utilisation bien plus large. Une composante spectrale large bande dans le profil laser entraîne une faible excitation des transitions adjacentes et conduit à une erreur systématique. La stabilité du profil et de la longueur d'onde laser est faible. Ce problème est rencontré par *Derier et al.* [46], dans une étude portant sur l'emploi d'une telle source laser pour les diagnostics *LIF* en combustion. Afin d'assurer le caractère quantitatif de la méthode de mesure, plusieurs conditions listées par les auteurs doivent être satisfaites. En aval du cylindre, la température mesurée est de  $2500 \pm 900 \text{ K}$  alors qu'une température théorique de 3000 K est attendue. Cette grande incertitude de mesure est attribuée aux effets de *quenching* dans cette région entraînant une réduction de l'intensité du signal *LIF*. Les auteurs constatent aussi une déviation entre température mesurée et calculée dans l'étude du choc oblique autour d'un trapèze. Une température de  $1500 \pm 150 \text{ K}$  est mesurée alors qu'une température calculée de 1800 K est attendue.

*Naik et al.* [47] présentent des travaux sur la mesure des champs de pression, de vitesse et de température dans des écoulements supersoniques sous-détendus, à l'aide

de la *PLIF* – *NO* de la bande  $A - X(0,0)$  vers 226 nm. Les auteurs utilisent un système laser *Nd : Yag* à *OPO/OPA* injecté par diode laser pour générer des impulsions laser très étroites spectralement devant les transitions de *NO*. Le système laser est accordé à  $44097,53 \text{ cm}^{-1}$  sur le couple de transition  $Q_{22}(5) + R_{12}(5)$  de la bande d'absorption  $A - X(0,0)$  de *NO*. Il délivre en moyenne une énergie de 0,5 mJ/impulsion. Un tel système permet aux auteurs d'extraire des profils de raies de haute résolution des images de *PLIF* et ainsi obtenir de façon simultanée (*single-shot*) une information en pression, vitesse et température dans le volume de mesure. Les images sont acquises avec un très bon rapport signal à bruit. Elles sont corrigées pour prendre en compte la variation spatiale du profil laser et enregistrées à différentes longueurs d'onde d'excitation pour reconstruire le profil spectral des raies. La pression et la température sont obtenues en déterminant l'élargissement collisionnel des profils de raies de *NO*. Un bon accord est trouvé en comparant les résultats obtenus avec des mesures *CARS* –  $N_2$  antérieures.

*McMillin* a mesuré des champs de température *2D* par *PLIF* – *NO* dans les écoulements supersoniques rencontrés dans les tubes à chocs [48, 49], et dans les super-statoréacteurs de type *SCRAMJET* [43],[40]. La thermométrie en tube à choc repose sur des mesures instantanées *PLIF* – *NO* à deux couleurs, en excitant des transitions au sein de la bande d'absorption  $A - X(0,0)$  de *NO*. Une énergie laser de 0,6 mJ est utilisée dans [49] pour sonder un mélange de 1000 ppm de *NO* dans  $N_2$ . Les auteurs mesurent une température  $\sim 1500 \text{ K}$  dans deux régions de l'écoulement, proche des valeurs trouvées analytiquement. Dans [48], les auteurs utilisent une énergie laser de 0,05 mJ/impulsion pour produire une nappe de  $50 \times 0,4 \text{ mm}^2$ . Les auteurs utilisent des paires de transitions différentes pour calculer la température dans différentes portions de l'écoulement. Un bon accord est trouvé entre les mesures de température et les calculs analytiques, dans une grande partie du jet. Dans les deux études, les auteurs enregistrent des images de fluorescence de *NO* en excitant séparément plusieurs transitions candidates. La différence d'énergie mise en jeu lors des absorptions ne permet pas aux auteurs d'obtenir une sensibilité en température suffisante sur la plage de température étudiée. Il est ainsi nécessaire d'exciter plusieurs transitions à la suite pour couvrir la gamme de température rencontrée dans les flammes étudiées. Les signaux de fluorescence de chaque image sont extraits après correction des signaux de mesure. Enfin, l'information en température est déduite du rapport des signaux de fluorescence. La principale source d'erreur provient du fait que les images enregistrées pour chaque transition sont mesurées séquentiellement, ainsi les

fluctuations de l'écoulement modifient l'intensité des signaux. Cette fluctuation n'est pas supprimée lors du rapport des signaux, et peut conduire à une erreur de mesure. Dans la publication [43], les auteurs utilisent une méthode de thermométrie *PLIF* – *NO* à deux couleurs dans un écoulement de type SCRAMJET. Deux lasers à colorants pompés par un laser excimère *XeCl* délivrent une énergie de 0,2-0,4 mJ/impulsion, pour exciter les transitions  $R_1 + Q_{21}(13,5)$  et  $Q_1 + P_{21}(28,5)$  de la bande  $A - X(0,0)$  de *NO*. Un mélange gazeux  $H_2$  et 1% *NO* subit une détente de *Prandtl-Meyer* à 2200 K en conditions réactives et non réactives. 1000 ppm de *NO* servent à ensemencer l'écoulement dans le cas non réactif pour étalonner les signaux de mesure. Une incertitude de mesure d'environ 5% est trouvée dans les cas réactif et non réactif sur la gamme de température 300-1800 K. Les effets du *quenching* et de la dilution constituent les principales limitations pour la thermométrie *PLIF* – *NO* dans les écoulements réactifs  $H_2/O_2$ . *NO* se prête bien aux mesures dans le fuel et les gaz frais. Les auteurs estiment que le radical *OH* est un bon candidat comme traceur *LIF* pour mesurer la température dans les zones de réaction, et dans une moindre mesure dans les gaz brûlés. La même équipe compare l'utilisation du *NO* et du *OH* comme traceurs en thermométrie de *PLIF* à deux couleurs, dans les écoulements SCRAMJET réactifs et non réactifs [40]. Deux sources lasers sont utilisées pour exciter séquentiellement deux transitions des molécules *NO* et *OH*. Les impulsions laser ont une durée de 20 ns et une énergie comprise entre 0,2 et 0,4 mJ. Les faisceaux laser sont élargis en nappe de ( $\sim 300 \mu\text{m} \times 75 \text{mm}$ ) à l'aide d'une lentille cylindrique. Les transitions  $R_1 + Q_{21}(13,5)$  et  $Q_1 + P_{21}(28,5)$  de la bande  $A - X(0,0)$  de *NO* sont excitées vers 226 nm. Ces transitions sont choisies pour offrir une bonne sensibilité en température ( $\Delta\epsilon_{12}/k \sim 1531 \text{K}$ ) dans les gaz brûlés ( $T < 1800 \text{K}$ ). La fluorescence est collectée dans la même bande vibrationnelle. Dans le cas de *OH*, les transitions  $P_1(7,5)$  et  $Q_2(10,5)$  de la bande  $A - X(1,0)$  sont excitées vers 283 nm. Ce couple de transitions offre une sensibilité plus grande ( $\Delta\epsilon_{12}/k \sim 2048 \text{K}$ ), car *OH* est supposé être présent uniquement dans les zones de l'écoulement à  $\sim 1000 \text{K}$ . L'écoulement est principalement composé d'un mélange de 99% de  $H_2$  et 1% *NO*. La fraction de *NO* ensemencée sert de traceur dans le fuel, tandis que le radical hydroxyle *OH* formé par réaction de l'hydrogène, sert de traceur dans la zone de réaction et dans les gaz brûlés transportés par l'écoulement. Dans certaines régions de l'écoulement, les mesures de température avec *NO* sont suspectes, car la durée de vie des états excités mis en jeux est suffisamment longue dans cette zone pour que le signal de deux tirs laser consécutifs apparaisse sur

la même image. Dans le cas non réactif, la constante d'étalonnage est déduite à l'aide de températures calculées et du rapport des signaux de  $NO$  mesurés dans la partie libre de l'écoulement. Les mesures de température avec  $NO$  et  $OH$  montrent des variations tir à tir similaires. Les principales sources d'erreurs de mesure proviennent du bruit de *Poisson* de la caméra utilisée et des fluctuations des propriétés spectrales du laser. Ces fluctuations entraînent des erreurs de mesure de la température estimées à 2 – 10% entre 300-1800 K pour  $NO$ , et 4 – 9% entre 1000-2000 K pour  $OH$ . Dans le cas réactif, un étalonnage in-situ des signaux n'est pas possible. La constante est déduite des valeurs moyennes calculées dans le cas non réactif.

*Bessler et al.* [42] publient en 2001 des travaux sur la faisabilité de mesures de thermométrie vibrationnelle par *PLIF* –  $NO$ , reposant sur l'excitation des transitions  $Q_1 + P_{21}(33,5)$  et  $O_{12}(5,5)$  au sein des bandes de  $NO A - X(0,0)$  et  $A - X(0,2)$  respectivement. La différence d'énergie vibrationnelle mise en jeu entre ces deux transitions offre une sensibilité en température  $\Delta\epsilon_{12}/k$  de 2839 K, bien plus grande qu'avec deux transitions de la même bande vibrationnelle. Les mesures sont réalisées dans une flamme *éthylène/air* stabilisée par un co-flow d'air à richesse pauvre ( $\Phi = 0,91$ ) et riche avec présence de suies ( $\Phi = 2,3$ ). Les gaz frais sontensemencés en  $NO$  pour des rapports allant de 0 à 1500 ppm. Le signal d'un laser à excimère accordable est utilisé comme pompe d'une cuve *Raman* remplie de  $H_2$  à 4 bar. La fréquence fondamentale du laser vers 248 nm est utilisée pour exciter les transitions de la bande  $A - X(0,2)$  et le signal décalé dans la cuve *Raman* à 225 nm environ est séparé par un prisme de type *Pellin-Broca* pour exciter les transitions de la bande  $A - X(0,0)$ . L'étalonnage de la mesure est effectué à l'aide de températures mesurées par *CARS* dans un point de l'écoulement lors d'études précédentes. La température maximale dans le cas pauvre est évaluée à 2250 K après mesure. Un bon accord est trouvé avec les mesures *CARS*, et le fond de fluorescence ne perturbe pas les mesures avec cette stratégie excitation/détection. Dans le cas de la flamme riche, le signal provenant des suies induit une erreur de mesure de l'ordre de 12% après correction par soustraction du fond mesuré hors résonance. En donnant un retard suffisant à un des deux signaux laser, des mesures quasi simultanées sont possibles avec deux caméras *CCD* intensifiées.

### 2.4.2 Thermométrie multi-ligne

Dans la méthode multi-ligne, le laser est accordé sur une gamme de longueur d'onde d'excitation comprenant plusieurs transitions de *NO*. Une image *LIF* – *2D* est enregistrée pour chaque longueur d'onde d'excitation. Une matrice de donnée à trois dimensions est obtenue ; elle est structurée avec deux axes spatiaux et un axe de longueur d'onde d'excitation. Pour chaque pixel correspondant à une position de la flamme, le spectre d'excitation *LIF* extrait le long de l'axe en longueur d'onde, est comparé au spectre simulé. La température extraite du spectre simulé est accordée aux données expérimentales. On obtient une valeur de température par pixel, ainsi un champ *2D* de température est reconstruit à partir des différentes comparaisons. Cette approche est une extension de la thermométrie classique à deux couleurs. Une information absolue en température est obtenue avec une grande sensibilité sur une gamme de température étendue. L'évaluation des données repose sur la spectroscopie détaillée de *NO*, ce qui rend cette technique robuste aux effets d'élargissement en pression, aux effets de recouvrement spectral, au fond parasite de fluorescence et aux variations d'intensité des signaux *LIF*. Le temps d'acquisition des données est relativement long, ce qui rend cette technique applicable qu'aux écoulements réactifs laminaires ou aux systèmes répétitifs au sein desquels les mesures en phase sont possibles [39]. La thermométrie multi-lignes par *PLIF* – *NO* permet d'obtenir le champ *2D* de température dans la phase gazeuse sans étalonnage. Cette méthode de mesure repose sur la dépendance en température du spectre d'excitation de *NO*. Dans le cas d'un équilibre thermique, la dépendance en température de la population de l'état rotationnel fondamental est décrite par une distribution de *Boltzmann*. Le signal d'un laser est accordé successivement sur les transitions de la bande d'absorption *A* – *X*, et les fractions de population des états rotationnels sont sondées en enregistrant les signaux *LIF* respectifs avec une caméra *CCD* intensifiée. Les spectres d'excitation sont extraits pour chaque pixel de l'ensemble des images prises à chaque position spectrale. Des spectres simulés sont comparés aux spectres expérimentaux en utilisant la température absolue comme paramètre d'ajustement. Contrairement à une méthode d'imagerie thermométrique conventionnelle à deux couleurs, l'approche multi-ligne ne nécessite pas d'étalonnage et reste insensible aux effets de fluorescence parasites, tant que le profil du spectre d'excitation est suffisamment séparé du fond de fluorescence et que ce signal parasite ne varie pas trop avec la longueur d'onde d'excitation dans la gamme spectrale d'étude. Cependant, lors d'applications à haute pression avec la

méthode multi-ligne en flamme, les transitions  $LIF - NO$  doivent être sélectionnées avec soin pour ne pas interférer avec la fluorescence de  $O_2$ . Cette méthode ne permet pas de réaliser des mesures instantanées, car les spectres sont produits en accordant un laser à faible répétition sur une certaine plage spectrale de la bande d'absorption. La durée d'acquisition des signaux va de 1 à 10 min. Idéalement, l'enregistrement des images à chaque longueur d'onde requiert des conditions expérimentales stationnaires dans le volume de mesure. Lorsque les conditions expérimentales varient en temps, le champ de température peut aussi fluctuer. Les spectres de fluorescence mesurés sont alors des superpositions des contributions provenant de variations locales en temps et en espace. Il en résulte une erreur systématique de mesure de température entre le champ mesuré et le champ réel de température [50].

En 1996, *Yorozu et al.* présentent des mesures bidimensionnelles de température basées sur la  $LIF - NO$  multi-ligne [51]. Ces mesures sont effectuées sur une flamme de pré mélange  $C_4H_{10}/O_2$ . Plusieurs raies des bandes d'absorption  $Q_1$  et  $Q_2$  sont excitées vers 226 nm et le signal de fluorescence est enregistré sur une caméra ICCD. L'information en température est obtenue par corrélation des signaux avec la distribution de *Boltzmann* avec une méthode des moindres carrés. Les intensités des signaux  $LIF$  mesurés sont approximés par la distribution de *Boltzmann* avec une bonne précision. L'erreur de mesure de la température est évaluée à 80 K soit 8% de l'intensité  $LIF$  mesurée.

*Bessler et Schulz* publient une étude quantitative de thermométrie multi-ligne par  $PLIF - NO$  [39]. Les auteurs étudient un brûleur laminaire de type *Bunsen* à pression atmosphérique. Des flammes laminaires *éthylène/air* pour des richesses de 0,7 à  $\Phi = 3$  sont étudiées, pour différentes conditions de mélange. Six transitions rotationnelles de la bande d'absorption de  $NO$  sont excitées sur la plage spectrale  $44407 - 44417 \text{ cm}^{-1}$ . Les transitions sont excitées à l'aide d'un laser  $KrF$  décalé par cellule *Raman* ( $H_2$ , 8 bar) délivrant une énergie de 1-1,5 mJ. Les spectres d'excitation  $LIF$  sont extraits de chaque pixel des images enregistrées. Les paramètres d'ajustement sont entre autres la température, l'intensité du signal, l'intensité du signal de fond, les largeurs spectrales gaussienne et lorentzienne du laser et la position spectrale des transitions étudiées. Une méthode d'ajustement par moindre carrés de type *Levenberg-Marquardt* est appliquée pour accorder spectres expérimentaux et spectres numériques. Cette technique de thermométrie est indépendante de des concentrations locales de  $NO$ , tant que le signal  $LIF$  enregistré est suffisant pour l'évaluation des données. Un rapport de 300 ppm de  $NO$  estensemencé

dans les gaz frais et dans le *co-flow* pour s'assurer que le signal *LIF* soit insensible à la densité naturelle de *NO* dans la flamme. Les auteurs étudient l'influence de la concentration de *NO*ensemencée. Ils concluent que la température de la flamme n'est pas affectée jusqu'à 2000 ppm. Les signaux *LIF* sont détectés à l'aide d'une méthode large-bande. Les mesures de température par *LIF* sont comparées avec des mesures de *DRASC* sur  $N_2$  dans le même brûleur. Un bon accord est trouvé entre les deux techniques. Une bonne précision est trouvée lors de ces mesures avec une erreur comprise entre 2 et 10%. L'utilisation d'un système laser plus stable permettrait d'augmenter encore la précision de la mesure. La détection à bande étroite du signal peut mener à des erreurs systématiques d'évaluation de la température, si des structures rotationnelles fines sont détectées avec une sensibilité non uniforme.

*Kronmayer* et les mêmes auteurs appliquent la méthode développée dans [39] sur des sprays réactifs et non-réactifs [52]. Un laser *KrF* décalé en longueur d'onde avec une cuve *Raman* ( $H_2$ , 8 bar). A l'aide d'une étude préliminaire de sensibilité en température sur le code LIFSIM, les auteurs déterminent la meilleure plage spectrale pour faire les mesures à température ambiante (225, 18 – 225, 11 nm) et en conditions de flamme à 2000 K (225, 19 – 225, 13 nm). Ainsi une bonne sensibilité en température de la mesure est attendue sur la plage 300-2000 K. Le système laser utilisé et la procédure d'évaluation des résultats sont identiques à ceux de l'étude précédente des auteurs dans [39]. Des transitions d'absorption de la bande  $A - X(0,0)$  de *NO* sont étudiées. Les auteurs étudient en premier lieu un jet d'azote chauffé (jusqu'à 350 K)ensemencé de 1000 ppm de *NO* et maintenu dans un cylindre de quartz. Le champ de température est déterminé avec une précision de  $\pm 2$  K. La méthode est ensuite appliquée à un spray d'acétone à température ambiante avec le même dispositif et le même ensemencement en *NO* utilisé pour l'écoulement d'azote chauffé. La température du spray est mesurée avec une précision de  $\pm 6$  K. La température du spray est plus faible de  $15 \pm 6$  K par rapport au jet d'azote pur, ce qui est dû aux effets de refroidissement par évaporation. La méthode est enfin appliquée à une flamme de spray d'éthanol. Une température maximale de  $1900 \pm 40$  K est déterminée dans la flamme. Les auteurs soulignent qu'il faut entre une et cinq minutes pour effectuer 500 à 5000 tirs laser, tout en maintenant les caractéristiques du laser constantes pendant toute la période de mesure. Ainsi seuls les systèmes laminaires ou répétitifs peuvent être étudiés par cette méthode.

En 2005, *Lee et al.* appliquent la méthode de thermométrie multi-ligne par *LIF* – *NO*

dans des écoulements réactifs haute pression [53]. La stratégie proposée dans [39] est reprise pour étendre cette technique jusqu'à 60 bar. Le programme LIFSIM est utilisé pour modéliser la spectroscopie de  $NO$  et  $O_2$ . La plage spectrale d'excitation utilisée dans cette étude s'étend de 225,994 à 226,112 nm. Cette plage spectrale est sélectionnée car elle offre un bon compromis entre sensibilité en température, accessibilité pour le balayage laser, temps d'enregistrement des données et suppression des interférences  $LIF$  des autres espèces. Afin d'optimiser la sensibilité en température, la stratégie de mesure à 1 bar présentée dans [39] est adaptée aux hautes pressions en ajoutant du bruit synthétique aux spectres modélisés pour refléter le bruit de la chaîne de détection. Les auteurs étudient des flammes méthane/air pour des pressions allant de 1 à 60 bar avec une richesse de 0,9. Le signal en sortie d'un laser à colorant pompé par  $Nd : Yag$  est doublé par BBO pour délivrer une énergie de  $1 \pm 0,2$  mJ/impulsion. Le signal de fluorescence est collecté sur la bande spectrale 230-310 nm. Le brûleur peut être modifié en introduisant un filament de platine/rhodium au-dessus de la flamme pour réaliser des mesures de température à l'aide d'un pyromètre dans la plage 600-3000 °C. La détection large bande des signaux est préférée car insensible aux effets de distribution non uniforme de la population dans les états excités. Les calculs numériques des spectres d'excitation de  $NO$  sont comparés aux données expérimentales à l'aide d'une méthode de moindres carrés non linéaire. La détermination du fond de fluorescence est critique pour remonter à une information en température à haute pression. Il n'existe cependant pas de position spectrale hors résonance de  $NO$  pour évaluer l'intensité du fond de fluorescence. Les auteurs doivent alors évaluer la concentration naturelle de  $NO$  dans la flamme pour évaluer la participation de  $NO$  dans le signal de base de fluorescence. La méthode d'addition est choisie pour des pressions de 10, 20, 50 et 60 bar.  $NO$  est excité à deux longueurs d'ondes tout en variant l'ensemencement entre 200 et 600 ppm. Les mesures de températures par pyrométrie et méthode multi-ligne  $LIF - NO$  sont en bon accord, et cette technique est limitée aux pressions inférieures à 60 bar. Au-delà, le rapport signal à bruit est trop faible pour obtenir des mesures quantitatives de températures absolues.

*Denisov et al.* appliquent la méthode de thermométrie  $LIF - NO$  dans une flamme de diffusion à jets opposés (*counterflow burner*) [54]. Les auteurs utilisent plusieurs carburants allant du méthane produisant peu de suies, à l'éthylène fortement émetteur de suies. La part d'oxygène dans l'écoulement oxydant est contrôlée en enrichissant l'air avec du  $O_2$ . Les auteurs utilisent comme source un système laser à colorant pompé par

*Nd : Yag* doublé en sortie pour délivrer une énergie d'environ 1,2 mJ vers 225 nm. Le signal collecté est filtré à l'aide de miroirs diélectriques dans la plage 243-282 nm pour séparer la fluorescence de *NO* de la diffusion des suies et de la fluorescence des *PAH*. La plage spectrale d'excitation  $44375 - 44385 \text{ cm}^{-1}$  est sélectionnée à l'aide de LIFSIM par les auteurs. Cette plage spectrale contient neuf transitions rotationnelles de *NO* et offre une forte sensibilité en température vers 1600 K. *NO* est produit principalement dans les régions les plus chaudes et stœchiométriques de la flamme. *NO* est ensuite porté par l'écoulement jusqu'au point de stagnation. Près de la paroi du brûleur, la décroissance de concentration de *NO* est telle qu'un ajustement des signaux *LIF* n'est plus possible. La température dans ces zones ne peut être mesurée. Les auteurs atténuent le signal laser pour s'assurer que la fluorescence dépend linéairement de l'énergie déposée par le laser. Sans cette précaution, des grandes erreurs de mesures sont commises et une différence en température mesurée allant jusqu'à 250 K est trouvée dans le front de flamme. Les auteurs comparent ensuite la précision des mesures de température avec des calculs utilisant une modélisation de la cinétique chimique. Le logiciel CANTERA est utilisé conjointement avec GRI-Mech pour modéliser la cinétique. Un bon accord est trouvé lors des comparaisons et ce même en négligeant les effets de composition du mélange sur les effets collisionnels, et en supposant  $N_2$  comme seul partenaire de collision. L'absorption du laser dans des environnements chargés en suies réduit la précision des ajustements en température.

*Feroughi et al.* présentent en 2015 des travaux portant sur l'influence des fluctuations de la température dans le volume de mesure sur la mesure de la température par thermométrie *LIF - NO* multi-ligne [50]. La méthode de thermométrie multi-ligne requiert un balayage spectral sur les transitions considérées. Ce processus prend en général plusieurs minutes, ainsi toute fluctuation de la température dans le volume de mesure pendant le balayage en longueur d'onde, entraîne un biais systématique sur la mesure. A l'aide d'expériences numériques, les auteurs étudient et comparent les effets de différentes fluctuations synthétiques. Les résultats sont quantifiés en se basant sur les spectres d'excitation *LIF - NO*. Les spectres d'excitation sont simulés à l'aide de LIFSIM en faisant fluctuer la température à l'aide de distributions gaussienne, linéaire et bimodale. Les spectres synthétiques sont comparés aux spectres expérimentaux moyens pour évaluer la pertinence des distributions statistiques employées pour les fluctuations de températures. La distribution gaussienne de la température donne le biais le plus faible sur la mesure

par rapport à la distribution linéaire. La distribution bimodale entraîne la plus large erreur par rapport à la température moyenne connue. La stratégie de mesure est transférée sur une application réactive de jet *méthane/air* turbulent dans un réacteur basse pression. Un système laser délivre une densité intégrée d'énergie de  $0,8 \text{ mJ/cm}^2$  pour une longueur d'onde située entre 223 et 230 nm. Les transitions de la bande d'absorption  $A - X(0,0)$  de *NO* sont excitées entre  $44406$  et  $44224 \text{ cm}^{-1}$  dans un régime linéaire de fluorescence. Un jeu de filtre est utilisé pour transmettre la fluorescence de *NO* tout en rejetant les signaux de diffusion élastique. Les auteurs mesurent un champ de température avec une erreur de  $\pm 2\%$  le long de l'axe de symétrie du réacteur avec la thermométrie *LIF - NO* multi-ligne. Cette erreur est faible compte tenu du fait que les mesures réalisées sont moyennées en temps.

### 2.4.3 Validation des modèles de cinétique chimique

La compréhension et l'étude des mécanismes de formation de *NO* dans les écoulements réactifs constituent un axe principal de recherche et de développement dans le dimensionnement de futurs systèmes de combustion. Une partie de ces travaux est axée sur la création d'outils numériques pouvant simuler et prédire la combustion à l'aide de modèles de cinétique chimique, de thermodynamique et de transport d'espèces. Des configurations simples de flamme de pré-mélange et de diffusion peuvent ainsi être modélisées pour obtenir de nombreux paramètres dans l'écoulement, comme la température de fin de combustion (prise en compte des pertes thermiques) ou bien la concentration des espèces présentes radicales ou non. *Laurendeau et al.* ont étudié de façon intensive la cinétique chimique de formation de *NO* dans divers écoulements, pour améliorer le modèle GRI-Mech (Gaz Research Institute). Des mesures in-situ quantitatives du champ de concentration de *NO* sont alors nécessaires aussi bien pour valider les modèles de cinétique chimique, que pour servir de paramètres d'entrée pour les codes de calcul. De nombreuses configurations font l'objet d'étude approfondies pour améliorer les modèles de cinétique chimique de formation de *NO*. Des études réalisées sur les flammes de diffusion de type *counterflow* sont présentées dans [55–59]. Les brûleurs traditionnels de type *McKenna* produisent des flammes laminaires stabilisées mono-dimensionnelles, faciles à modéliser, très stables et simple d'utilisation. Dans des conditions hautes pression, le front de flamme tend à se stabiliser très près du brûleur. Il devient impossible avec cette géométrie, d'obtenir des données expérimentales de

température et de concentration d'espèces dans cette zone. Dans le cas des géométries de type *counterflow*, la flamme est stabilisée non pas par pertes thermiques mais par effet de courbure. Une séparation significative entre la surface du brûleur et le front de flamme est assurée. Cette configuration entraîne moins de pertes thermiques, et des conditions quasi adiabatiques de combustion peuvent être assurées. Ainsi, ce type de brûleur permet d'étudier des flammes plus pauvres qu'avec les géométries traditionnelles [55].

*Ravikrishna et Laurendeau* présentent en 2000 une étude comparative entre des mesures quantitatives *LIF – NO* dans des flammes *counterflow*  $CH_4/air$  et  $C_2H_6/air$ , et les prédictions du code de flamme à contre courant de Sandia utilisant le mécanisme GRI(2.11) pour modéliser la cinétique de *NO* [58]. Les auteurs se basent sur une étude antérieure portant sur des mesures *LSF* sur *NO* dans une flamme laminaire de diffusion à contre-courant [60]. Cette étude avait permis de modifier la constante de réaction d'initiation de la formation *Prompt* de *NO*, pour correspondre aux mesures expérimentales réalisées dans des flammes *éthane/air*. Dans la publication [58], les auteurs étudient trois flammes méthane/air avec un taux d'étirement allant de 5 à  $35 s^{-1}$ , et quatre flammes *éthane/air* avec des taux de d'étirement entre 5 et  $48 s^{-1}$ . La transition  $Q_2(26,5)$  de la bande  $A - X(0,0)$  de *NO* est excitée vers 226 nm avec une énergie suffisamment faible pour rester dans un régime linéaire de fluorescence. La transition rotationnelle  $Q_2(26,5)$  est choisie d'une part car la fraction de *Boltzmann* est intensive avec les variations de température sur la plage de température des flammes étudiées, et d'autre part car cette transition est peu affectée par les interférences *LIF* des autres espèces comme  $O_2$ . Le signal de fluorescence de *NO* de la bande d'émission  $A - X(0,1)$  est collecté et moyenné sur 400 tirs laser. La température est mesurée le long de l'axe central de la flamme à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament SiC. L'étalonnage des signaux de fluorescence de *NO* est réalisé par une méthode d'ensemencement conventionnelle. Les étalonnages sont réalisés dans des flammes  $CH_4/O_2/N_2$  et  $C_2H_6/O_2/N_2$  avec une richesse de 0,8 et un taux de dilution équivalent. Des concentrations de 20, 40, 60 et 80 ppm de *NO* sont ajoutées aux gaz frais. La fluorescence de *NO* dans les gaz brûlés de chaque flamme est mesurée, tracée en fonction de la concentration ajoutée pour obtenir la courbe d'étalonnage. Les pics de concentration de *NO* diminuent et la largeur du profil spectral de *NO* diminue, à mesure que le taux d'étirement augmente. Un très bon accord est trouvé entre les mesures et les prédictions de la température. Le modèle cinétique GRI sous-estime pour toutes les flammes les pics de concentration de *NO*. Les auteurs expliquent que

*NO* est principalement formé par le mécanisme *Prompt* dans ces flammes, impliquant la participation du radical *CH* modélisé avec un manque de raffinement dans GRI-Mech.

*Thomsen et Laurendeau* mesurent la concentration de *NO* par mesure *LIF* dans une série de flammes laminaires  $CH_4/O_2/N_2$  *Counterflow* à pression atmosphérique [55]. *NO* est excité à l'aide de la transition  $Q_2(26,5)$  de la bande d'absorption  $A - X(0,0)$  vers 225,5 nm. Le signal de fluorescence de la bande d'émission  $A - X(0,1)$  est collecté vers 236 nm. L'étalonnage des signaux est réalisé avec une méthode d'ensemencement de *NO* dans une flamme prémélangée à richesse  $\Phi = 0,7$ . En enregistrant le signal de fluorescence dans les gaz brûlés, une courbe linéaire d'étalonnage traçant le signal de fluorescence en fonction de la quantitéensemencée de *NO* est obtenu. Les auteurs supposent que la fractionensemencée de *NO* ne réagit pas au passage du front de flamme, et que le signal obtenu en ne dopant qu'une arrivée de gaz du brûleur, est équivalent celui obtenu en dopant les deux arrivées simultanément. Ces deux hypothèses sont vérifiées en modélisant l'ensemencement d'une quantité connue de *NO* dans les deux arrivées d'une flamme prémélangée pauvre *counterflow*. La limitation importante du code *Sandia* est la non prise en compte des pertes thermiques radiatives. Un code radiatif est implémenté dans le modèle pour prendre en compte ces pertes. Les signaux sont corrigés des fluctuations de puissance du laser en les normalisant par la puissance mesurée. Les variations du taux de *quenching* ne peuvent être prises en compte par les auteurs. En effet, les grandes variations de température et de composition au passage du front de flamme imposent des corrections significatives des effets du *quenching* et de l'absorption. Les auteurs ne disposent pas de mesures de température et de concentration des espèces majoritaires dans cette région de la flamme. Les corrections sont réalisées à l'aide de densités d'espèces prédites par le modèle. Les coefficients d'absorption des espèces majoritaires sont calculés avec des prédictions de concentration et de température, et avec un code d'absorption. Les sections efficaces de *quenching* sont calculées avec des données recensées dans la littérature, et combinées à un code calculant les taux de *quenching*. Un bon accord est trouvé entre les mesures *LIF* de concentration de *NO* et les prévisions établies par le modèle, dans le cas pauvre prémélangé à pression atmosphérique. A mesure que la richesse augmente, l'écart entre les mesures et le modèle grandit. Pour des richesses allant de 1,10 à 1,30, le modèle prédit des concentrations bien en deçà des mesures. Une analyse de la cinétique de formation de *NO* en fonction de la richesse montre que les voies de formation diffèrent avec la richesse, ce que ne

prend pas en compte le mécanisme GRI. Quatre voies principales de formation de  $NO$  sont identifiées. Les réactions clés au sein de ces voies seront utilisées pour améliorer le modèle cinétique.

*Ravikrishna et al.* présentent en 2004 des mesures quantitatives  $LIF - NO$  dans une flamme de diffusion laminaire *counterflow* à pression élevée [56]. Ces travaux s'appuient sur les mesures de concentration de  $NO$  dans une flamme de diffusion haute pression [58]. Dans cette précédente étude, les auteurs obtiennent des mesures quantitatives  $LIF$  de  $NO$  le long de l'axe central d'une flamme de diffusion *méthane/air* pour des pressions comprises entre 2 et 5 atm. Dans [56], les auteurs effectuent le même type de mesures quantitatives pour des pressions allant de 6 à 15 atm.  $NO$  est excité à l'aide de la transition  $Q_2(26,5)$  de la bande d'absorption  $\gamma A - X(0,0)$  de  $NO$ , à une longueur d'onde d'environ 226 nm. Le signal de fluorescence est collecté dans une région spectrale centrée à 236 nm correspondant à la bande d'émission  $A - X(0,1)$ . Chaque mesure est moyennée sur 600 tirs laser. Les flammes étudiées sont très diluées, avec une arrivée de carburant constitué de 75% de  $N_2$  et 25% de  $CH_4$  en masse. Une telle dilution permet d'éviter la formation de suies et de minimiser les pertes thermiques radiatives. La faible température observée dans ces flammes favorise la formation de  $NO$  par le mécanisme *Prompt*, ce qui permet aux auteurs d'étudier ce mécanisme de formation. Le taux d'étirement est maintenu constant à  $30 s^{-1}$ . L'étude précédente [58] utilise une méthode d'étalonnage par ensemencement de  $NO$  développée par *Thomsen et Laurendeau* [55], qui consiste à obtenir une courbe linéaire d'étalonnage des signaux  $LIF - NO$  en fonction des concentrations ensemencées. Dans la présente étude, au-delà de 5 atm, la flamme n'est plus stabilisée et la procédure d'étalonnage ne peut être appliquée. Une méthode d'étalonnage indirecte est développée. Les auteurs observent que le rapport du signal de fluorescence de  $NO$  par sa concentration en ppm, est directement proportionnel à la pression et au recouvrement spectral. Elle est par contre inversement proportionnelle au taux de *quenching*. Les variations du signal de fluorescence dues à la pression et au taux de *quenching* suivent des tendances inverses et s'annulent entre elles. Ainsi, le rapport  $S_F/N_{ppm}$  doit varier avec une tendance similaire en pression et en recouvrement spectral. Pour vérifier ce constat, les auteurs comparent les courbes d'étalonnage mesurées avec les recouvrements spectraux prédits dans une flamme de référence, pour des pressions allant de 1 à 15 atm. Un brûleur poreux *Mckenna* est utilisé pour produire une flamme  $CH_4/O_2/N_2/NO$  pauvre ( $\Phi = 0,8$ ) et stable, sur la plage de pression étudiée.  $NO$  est ensemencé avec des

concentrations allant de 0 à 80 ppm. Une première courbe d'étalonnage est obtenue en collectant le signal  $LIF - NO$  par excitation de la transition  $Q_2(26,5)$  vers  $\sim 225,58$  nm. Une deuxième courbe est obtenue en enregistrant les signaux de fluorescence à une longueur d'onde non résonante vers 225,23 nm. La courbe d'étalonnage est déterminée pour chaque pression à l'aide des données expérimentales, puis comparée à la prédiction du recouvrement spectral extrait du spectre synthétique de  $NO$ . Les résultats obtenus montrent que la prédiction de la dépendance en pression du recouvrement spectral, peut être utilisée pour prédire la variation de la pente de la courbe d'étalonnage de  $NO$  sur la plage de pression étudiée. Les auteurs présentent pour la première fois des mesures de concentration de  $NO$  dans des flammes de diffusion entre 6 et 15 atm. Les résultats obtenus montrent que le mécanisme de formation *Prompt* de  $NO$  devient négligeable à haute pression. Enfin, la version (3.0) du mécanisme GRI offre une nette amélioration dans la prédiction des concentrations de  $NO$ , par rapport à la version (2.11) dans le même type de flamme. La version (2.11) est étudiée par *Thomsen et al.* pour des flammes méthane/air dans [61], et pour des flammes utilisant du gaz à faible valeur calorifique (LCVG)  $[CO + H_2 + CH_4]/Air$  dans [62].

*Reisel et Laurendeau* publient une série d'études portant sur la mesure quantitative de  $NO$  par  $LIF$  dans des flammes laminaires pré-mélangées haute pression [63–66]. Dans la publication [63], les auteurs obtiennent des mesures quantitatives de concentration de  $NO$  par  $LIF$ , dans les gaz brûlés d'une flamme plate de pré-mélange  $C_2H_6/O_2/N_2$ , pour des pressions allant de 3,05 à 14,6 atm. Les températures de 1600-1850 K rencontrées dans ce type de flamme, indiquent que  $NO$  est formé par le mécanisme *Prompt*. Les auteurs observent que la richesse équivalente au pic de concentration de  $NO$ , tend vers le côté pauvre à mesure que la pression augmente. Les flammes sont modélisées avec deux modèles : les mécanismes (GMK-DB) et (MB). Les deux modèles prédisent la tendance en pression de la formation de  $NO$ . L'accord entre mesures quantitatives de  $NO$  et les prédictions des modèles n'est satisfaisant que pour le mécanisme (GMK-DB). Le mécanisme (MB) a été développé pour le  $CH_4$  et inclue une réaction supplémentaire par rapport au mécanisme (GMK-DB). En enlevant cette réaction du mécanisme (MB), des tendances similaires de production de  $NO$  sont observées pour les deux mécanismes. Les auteurs suggèrent que le décalage en pression de la richesse à laquelle la concentration de  $NO$  est maximale provient d'une création renforcée de radicaux  $CH$  à partir de  $CH_2$  et  $OH$  à haute pression. Dans la publication [64], les auteurs étendent les mesures  $LIF - NO$

effectuées dans [63], à des flammes laminaires haute température  $C_2H_6/O_2/N_2$ . La richesse est comprise entre 0,7 et 0,95 et la pression varie entre 1 et 3,05 atm. La température dans la flamme est mesurée à l'aide d'une méthode de diffusion *Rayleigh*. Les flammes sont modélisées avec le mécanisme réactionnel (GM K - DB). Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est présenté dans [67]. La transition  $Q_2(26, 5)$  de la bande  $\gamma(0, 0)$  de *NO* est excitée vers 225,6 nm par un système laser délivrant 12 mJ par impulsion. Les signaux de fluorescence provenant de la bande d'émission  $\gamma(0, 1)$  de *NO* sont collectés entre 234 et 237 nm. Les effets dus au *quenching* et aux fluctuations de la puissance du laser peuvent affecter les mesures *LIF*. Les auteurs utilisent une méthode *LSF* large bande conjointement aux mesures *LIF* pour tenter de s'affranchir de ces effets. Cependant qu'une bonne saturation est atteinte à 1 atm, à 3,05 atm la saturation n'est que partiellement atteinte. Se basant sur une observation à pression atmosphérique et des calculs à l'aide du modèle de flamme, les auteurs supposent que le *quenching* varie peu pour l'ensemble des mesures. Un bon accord est trouvé entre les mesures *LIF* et *LSF* dans la flamme pour les richesses  $\phi = 0,95$  et  $\phi = 0,8$ , ce qui indique que l'environnement de *quenching*, en plus d'être constant au sein de la flamme, varie peu entre les deux flammes pauvres étudiées. Les profils de concentration de *NO* sont calculés dans le modèle avec deux profils de température pour chaque flamme. Le premier profil est dérivé de l'énergie tandis que le second provient de la solution en énergie pondérée par la valeur moyenne de la température mesurée dans les gaz brûlés. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau 2.1. Alors qu'un accord acceptable entre les mesures

Flamme	$\phi$	P(atm)	Énergie(K)	Mesure(K)	Calcul(K)
A	0,8	1	2215	2135	2140
B	0,95	1	2190	2270	2260
C	0,7	3,05	2085	2100	2080
D	0,75	3,05	2120	2185	2150
E	0,82	3,05	2175	2290	2220

TABLE 2.1 – Conditions expérimentales

de concentration de *NO* et les prédictions établies par le modèle est atteint, des profils de température avec une meilleure précision sont nécessaires pour analyser la précision des modèles de cinétique chimique à haute température. Dans la publication [65], les auteurs étendent les travaux de l'étude précédente, et mesurent des concentrations de

*NO* dans des flammes  $C_2H_4/O_2/N_2$  laminaires pré-mélangées entre 1,0 et 11,9 atm. Les transitions d'absorption  $Q_2(26,5)$  vers 225,6 nm et  $R_1(18,5)$  vers 225,5 nm, sont excitées avec une énergie d'environ 1 mJ/impulsion. La détection des signaux de fluorescence est centrée à 236 nm, ce qui correspond à la bande d'émission  $\gamma(0,1)$  de *NO*. A pression donnée, les variations du *quenching* sont suffisamment faibles pour être considérées comme négligeables par les auteurs. Une variation du taux de *quenching* inférieure à 15% est calculée à l'aide d'un gaz synthétique pour les conditions rencontrées dans les flammes étudiées. Les températures mesurées dans les flammes se situant entre 1600 et 1850 K indiquent que *NO* est majoritairement formé par le mécanisme *Prompt*. Les signaux sont étalonnés à l'aide d'une méthode d'ensemencement de quantités connues de *NO* dans les gaz frais. La fluorescence correspondante est mesurée dans les gaz brûlés d'une flamme à richesse 0,9. Une courbe d'étalonnage est obtenue et les auteurs supposent que le *NO* ensemencé ne réagit pas au passage du front de flamme. Les deux schémas d'excitation utilisés donnent des mesures de concentration de *NO* similaires. Comme dans [63], la richesse correspondant au maximum de concentration de *NO* tend du côté pauvre lorsque la pression augmente. Les mécanismes (GMK-DB) et (MIME-DB) sous-estiment les concentrations de *NO*, bien que le mécanisme (GMK-DB) soit quantitativement plus précis. Les prédictions des deux mécanismes sont mises en défaut à basse pression. A haute pression, l'accord est meilleur car le pic de concentration de *NO* se fait pratiquement à la stœchiométrie pour les mesures et les prédictions. Dans la publication [66], les auteurs obtiennent des mesures quantitatives de concentration par *LIF-NO* dans les gaz brûlés de plusieurs flammes de prémélange  $CH_4/O_2/N_2$  ( $0,5 \leq \Phi \leq 1,6$ ) pour des pressions allant de 1 à 14,6 atm. La formation de *NO* est faite via le mécanisme *Prompt* dans la majorité des flammes étudiées. Les flammes sont par ailleurs modélisées avec le mécanisme (GMK-DB) pour évaluer et comparer la sensibilité en pression de la formation de *NO*. Un accord raisonnable est trouvé entre les mesures et le modèle pour des pressions inférieures à 6,1 atm. Des mesures détaillées à basse température dans des flammes très pauvres ( $\Phi = 0,55 - 0,8$ ) indiquent que les concentrations de *NO* au-delà du front de flamme sont fortement affectées par la pression. Ce résultat est corroboré par la modélisation via le mécanisme (GMK-DB).

## 2.5 Stratégies Excitation/Détection

*Bessler et al.* étudient différentes stratégies d'excitation et de détection de la *LIF* – *NO* appliquées aux flammes haute pression. Ces études sont publiées dans les articles [6–8]. Dans la publication [6], les auteurs effectuent des mesures dans des flammes *CH<sub>4</sub>/air* laminaires prémélangées entre 1 et 60 bar pour des richesses comprises entre 0,83 et 1,14. Les mesures reposent sur des transitions de la bande d'absorption *A* – *X*(0,0) de *NO*. Cinq stratégies d'excitation sont étudiées et comparées pour réaliser des mesures quantitatives de *NO* ; elles sont regroupées dans le tableau 2.2.

Transition	$\lambda$ [nm]	$\epsilon/k(K)$
$R_1 + Q_{21}(26,5), Q_2 + R_{12}(34,5), P_1(40,5)$	224,82	1750 – 4032
$R_1 + Q_{21}(21,5)$	225,25	1161
$Q_2(26,5)$	225,58	1967
$P_1(23,5), Q_1 + P_{21}(14,5), Q_2 + R_{12}(20,5)$	226,03	540 – 1381
$P_2 + Q_{12}(1,5 - 4,5)$	226,87	178 – 382

TABLE 2.2 – Transitions étudiées dans [6].

Un laser à colorant pompé par *Nd : Yag* et doublé en sortie par un cristal BBO est utilisé pour délivrer une énergie de 2 mJ sur la plage spectrale 224-227 nm. L'excitation à 226,03 nm des transitions  $P_1(23,5)$ ,  $Q_1 + P_{21}(14,5)$  et  $Q_2 + R_{12}(20,5)$  offre le meilleur compromis entre la minimisation des interférences avec la *LIF* – *O<sub>2</sub>* et la maximisation de l'intensité des signaux mesurés. Les auteurs observent que dans des conditions de richesse pauvre ( $\Phi \geq 0,83$ ), de haute pression ( $p \leq 60$  bar) et avec un ensemencement  $\sim 300$  ppm de *NO*, les interférences de *LIF* – *O<sub>2</sub>* sont inférieures à 8% avec cette stratégie d'excitation. L'emploi de  $R_1 + Q_{21}(26,5)$ ,  $Q_2 + R_{12}(34,5)$ ,  $P_1(40,5)$  à 224,82 nm réduit de façon significative les interférences avec la *LIF* – *O<sub>2</sub>*, par rapport à  $R_1 + Q_{21}(21,5)$  à 225,25 nm. Dans toutes les flammes étudiées, une participation inférieure à 14% de *O<sub>2</sub>* au signal de fluorescence parasite est mesurée avec la stratégie  $P_2 + Q_{12}(1,5 - 4,5)$  à 226,87 nm.

Dans la publication [7], les auteurs étudient les transitions de la bande d'absorption *A* – *X*(0,1) de *NO*. La région spectrale 224-227 nm est très sensible aux effets d'atténuation du laser dans les environnements haute-pression et haute-température [25, 68]. L'excitation de transitions de la bande d'absorption *A* – *X*(0,2) de *NO* sur la plage spectrale 244-247 nm est alors utilisée et requiert l'emploi de lasers à excimères

[25, 33, 35, 36]. Cependant, cette approche nécessite l'emploi de grandes énergies laser pour combler le manque de signal car le niveau vibrationnel  $X(v'' = 2)$  est faiblement peuplé à haute température. L'emploi de la bande d'absorption  $A - X(0, 1)$  permet de réduire l'atténuation du laser (rencontrée avec la bande  $A - X(0, 0)$ ) et d'obtenir une bonne intensité de signal (utilisation de  $A - X(0, 2)$ ). Les auteurs comparent différentes stratégies d'excitation de la bande  $A - X(0, 1)$  de  $NO$  dans des flammes de prémélange  $CH_4/air$  pour plusieurs richesses. Les stratégies employées sont utilisées sur la gamme de pression 1-60 bar sur un brûleur poreux et présentées dans le tableau 2.3.

Transition	$\lambda$ [nm]	$\varepsilon/k(K)$
$R_1 + Q_{21}(16, 5), P_2 + Q_{12}(32, 5), P_{21}(22, 5), O_{12}(40, 5)$	235,55	3384 – 6950
$P_1(25, 5), R_1 + Q_{21}(11, 5), Q_1 + P_{21}(17, 5)$	235,87	3040 – 4305
$R_1 + Q_{21}(22, 5), Q_1 + P_{21}(8, 5), Q_2 + R_{12}(17, 5)$	236,22	2718 – 3660

TABLE 2.3 – Transitions étudiées dans [7].

Les transitions sont excitées avec un laser à colorant (Coumarine 102) pompé par  $Nd : Yag$  et doublé en sortie avec un cristal BBO. Le système laser délivre une énergie de 1 mJ sur la plage spectrale 233-238 nm. Les gaz frais sontensemencés avec 300 ppm de  $NO$ . Les signaux de  $LIF$  sont moyennés sur 30 tirs laser pour chaque longueur d'onde d'excitation. La stratégie d'excitation  $R_1 + Q_{21}(22, 5), Q_1 + P_{21}(8, 5), Q_2 + R_{12}(17, 5)$  à 236,22 nm permet d'obtenir les signaux  $LIF$  les plus intenses. Cette stratégie est particulièrement adaptée à l'étude de flammes riches (absence de  $O_2$ ). Dans le cas de flammes pauvres, ce jeu de transitions est sensible aux interférences avec la  $LIF - O_2$ . Les interférences sont ramenées à 15 – 18% dans les mêmes conditions en utilisant la stratégie d'excitation  $P_1(25, 5), R_1 + Q_{21}(11, 5), Q_1 + P_{21}(17, 5)$  à 235,87 nm. Enfin la stratégie  $R_1 + Q_{21}(16, 5), P_2 + Q_{12}(32, 5), P_{21}(22, 5)$  à 235,55 nm, n'offre pas d'avantages particuliers en termes d'intensité de signal ou d'interférences.

En 2003, les mêmes auteurs publient une étude sur les stratégies de détection de  $NO$  par  $LIF$  dans des flammes à pression élevée [8]. Dans les deux études précédentes [6, 7], les auteurs comparent différentes stratégies d'excitation au sein des bandes vibrationnelles  $A - X(0, 0)$  et  $A - X(0, 1)$ . A la lumière de ces comparaisons, des recommandations sont faites pour appliquer au mieux ces stratégies, en fonction de l'environnement de combustion étudié. Les auteurs se sont aussi penchés sur l'excitation de transitions de la bande  $A - X(0, 2)$  [69, 70]. L'excitation des transitions de la bande d'absorption

$A - X(0,0)$  est la plus répandue des techniques de mesures  $LIF - NO$ . Les faibles longueurs d'ondes laser utilisées  $\sim 225$  nm sont absorbées par les environnements haute-pression haute-température. Les principales espèces absorbantes sont  $CO_2$  et  $H_2O$  [71] [72]. Les effets d'absorption augmentent avec la pression par augmentation de densité des espèces absorbantes. Ces observations motivent l'emploi de plus grandes longueurs d'ondes (bandes  $A - X(0,1)$  et  $(0,2)$ ) afin de réduire les effets d'absorption. Un état de l'art complet sur l'utilisation des voies d'excitations de  $NO$  est présenté dans l'étude. Les expériences sont réalisées sur un brûleur poreux produisant des flammes laminares de pré-mélange  $CH_4/Air$  pour des pressions allant de 1 à 60 bar. Les richesses utilisées sont les mêmes que dans [6, 7] pour assurer une comparaison directe des résultats. Les auteurs utilisent un laser à colorant pompé par  $Nd : Yag$  pour délivrer une énergie d'environ 1 mJ.  $NO$  est excité sur les plages 224-227 nm ( $A - X(0,0)$ ), 233-238 nm ( $A - X(0,1)$ ) et 245-248 nm ( $A - X(0,2)$ ). Les stratégies offrant les meilleurs résultats dans les études précédentes servent de comparaison en termes d'intensité de signal et d'interférences. Ces stratégies sont regroupées dans le tableau 2.4. La bande d'excitation  $A - X(0,0)$

Bande $A - X$	Transition	$\lambda$ [nm]	$\varepsilon/k(K)$
(0, 0)	$P_1(23,5), Q_1 + P_{21}(14,5), Q_2 + R_{12}(20,5)$	226,03	540 – 1381
(0, 1)	$P_1(25,5), R_1 + Q_{21}(11,5), Q_1 + P_{21}(17,5)$	235,87	3040 – 4305
(0, 2)	$O_{12}(7,5 - 10,5)$ (tête de bande)	247,94	5680 – 5820

TABLE 2.4 – Transitions étudiées dans [8].

permet une détection décalée vers le rouge alors que les bandes  $A - X(0,1)$  et  $A - X(0,2)$  donnent des détections décalées vers le rouge et vers le bleu. A la lumière de cette étude, il n'existe pas une unique stratégie qui soit applicable à toutes les situations. La bande d'absorption  $A - X(0,0)$  offre le meilleur résultat tant en intensité des signaux qu'en sélectivité. Cette stratégie est adaptée aux études de flammes de faibles dimensions. La sensibilité en température permet en outre de mesurer des densités de  $NO$  sans connaissance détaillée du champ de température. La bande d'absorption  $A - X(0,1)$  utilisée conjointement avec une détection centrée vers le rouge est attractive, bien que peu utilisée. Les signaux sont relativement intenses, l'atténuation du laser et des signaux mesurés est réduite. La sensibilité en température permet la mesure de fractions molaires de  $NO$  sans connaissance détaillée de la température locale. Cependant, la détection décalée vers le rouge peut donner lieu à une détection de signaux d'interférences  $LIF$

des *PAH*. La détection vers le bleu n'offre pas d'avantages particuliers quant à l'intensité des signaux, à la pureté du signal ou bien aux propriétés de transmission.

L'approche  $A - X(0,2)$  avec une détection décalée vers le bleu, a été utilisée dans les situations de combustion haute-pression haute-température. Bien que l'intensité des signaux mesurés soit faible, cette approche permet une réduction significative des effets d'atténuation dans les applications typiques en moteur à combustion interne. Les interférences sont faibles pour des fortes concentrations de *NO* ( $> 1000$  ppm). Cette approche semble être efficace pour réduire les interférences des *PAH*. La détection décalée vers le rouge consécutive à l'excitation de la bande  $A - X(0,2)$  n'est pas recommandée, car elle associe à la fois faible intensité des signaux et fortes interférences.

En 1995, *Reisel et al.* étudient le transfert des mesures d'étalonnage vers des conditions haute pression [73]. Les effets dus aux variations de température et de pression sur les signaux de fluorescence sont estimés à l'aide d'un modèle numérique de fluorescence. La sensibilité des mesures d'étalonnage aux conditions expérimentales est étudiée avec des flammes  $C_2H_6/O_2/N_2$ . La pression varie entre 1 et 15 atm et la température entre 1500 et 2000 K. Deux taux de dilution ( $\dot{V}_{N_2}/\dot{V}_{O_2}$ ),  $\psi = 3,1$  et  $\psi = 3,76$  sont utilisés et la richesse varie entre  $\Phi = 0,6$  et  $\Phi = 1,6$ . Enfin, deux largeurs spectrales  $\Delta\nu_L = 0,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\nu_L = 0,7 \text{ cm}^{-1}$  sont choisies. La longueur d'onde d'excitation correspond au pic de la raie  $Q_2(26,5)$  au sein de la bande  $\gamma(0,0)$  de *NO*. Trois schémas d'étalonnage sont étudiés par les auteurs. Le premier schéma appelé CS1, est employé pour étudier l'étalonnage des signaux à pression, température et richesse donnés. La procédure d'étalonnage est ensuite appliquée dans des flammes à même température et à même richesse pour différentes pressions. Avec cette stratégie, le signal de fluorescence va changer du fait des effets d'élargissement en pression. La stratégie CS2 étudie la possibilité d'étalonner les signaux à pression égale à celle des mesures, mais à des températures et richesses différentes. La stratégie CS2 prend en compte les changements du signal de fluorescence liés à un environnement de *quenching* et liés aux effets thermiques sur la densité de *NO*, l'élargissement spectral et la fraction de *Boltzmann*. Enfin, la stratégie d'étalonnage CS3 permet d'étalonner les signaux pour des conditions de température, de richesse et de pression différentes des conditions de mesure. Cette stratégie prend en compte la dépendance du signal *LIF - NO* aux variations du *quenching* local, de la fraction de *Boltzmann*, de la densité et des élargissements spectraux en pression et en température. Pour ces stratégies, l'étalonnage est réalisé en aval de la zone de réaction d'une flamme laminaire

de prémélange, ou conditions équivalentes. La stratégie CS1 a un champ d'application limité. Cette stratégie est utilisée sur une large plage de pression si l'étalonnage est réalisé à haute pression. Cet effet est principalement dû aux effets d'élargissement du spectre de fluorescence en pression. Les auteurs montrent qu'un faible changement en pression à haute pression a moins d'effet sur l'élargissement spectral qu'un changement similaire à basse pression. Les auteurs observent aussi avec la stratégie CS1, que la variation des signaux est pratiquement indépendante de la température, et ce particulièrement à haute pression. Cette observation provient de la domination des effets de l'élargissement en pression sur l'élargissement *Doppler* à haute pression. Le transport de la stratégie CS1 vers les conditions de mesure est amélioré lorsque l'étalonnage est fait à haute pression.

La stratégie CS2 requiert l'étalonnage des signaux à la pression des mesures, mais à des températures et des richesses différentes des conditions de mesures. Cette stratégie est insensible aux changements d'absorption mais elle inclue les changements dus aux variations de la densité de *NO*, aux effets d'élargissement en température, aux variations de la fraction de Boltzmann et aux effets du *quenching*. Cette stratégie d'étalonnage s'avère être transportable vers les basses pressions et vers des différences de température plus faibles entre la flamme étudiée et la flamme d'étalonnage. Les auteurs mettent en avant le fait qu'il est déconseillé d'appliquer directement cet étalonnage lorsque la température d'étalonnage diffère grandement de la température de mesure. Bien que la variation de l'environnement de *quenching* soit faible, il reste préférable d'étalonner les signaux à une richesse offrant des taux proches du taux de *quenching* moyen rencontré dans les flammes à pression donnée. La stratégie CS3 utilise l'étalonnage réalisé à une pression, une température et une richesse données. Le facteur d'étalonnage est appliqué sur les mesures faites avec un jeu de paramètres différent. Pour cette stratégie, les variations du signal résultent d'une part des élargissements en pression et en température, résultent d'autre part des variations de densité de *NO* et de la fraction de *Boltzmann*, et enfin résultent des variations de l'environnement de *quenching*. De manière générale, cette stratégie ne permet pas d'obtenir un étalonnage acceptable.

Pour conclure, les auteurs mettent en avant l'importance d'accorder la pression entre la mesure et l'étalonnage. Dans le cas où une pression d'étalonnage est accessible, il est préférable d'étalonner les signaux à haute-pression. Il est aussi préférable de faire l'étalonnage dans une flamme de température proche de la flamme de mesure. Enfin, les résultats présentés dans cette étude sont théoriques. Premièrement, ils ne prennent

pas en compte les variations de l'efficacité de collection des signaux, deuxièmement la linéarité de la fluorescence est considérée bien qu'il soit facile de saturer  $NO$  à pression atmosphérique, enfin le laser est centré sur la même position spectrale pour les différentes conditions d'analyse.

*Partridge et al.* présentent en 1996 une étude expérimentale des interférences de  $O_2$  sur les mesures de  $LIF - NO$  haute pression. Les auteurs étudient différentes flammes laminaires de prémélange et comparent l'utilisation d'une détection spectrale large bande et bande étroite [74]. Les auteurs étudient de plus les effets des interférences de  $O_2$  sur les mesures  $LIF - NO$  large bande et bande étroite dans des flammes haute température à 1 et 6,1 atm. Les raies d'absorption  $Q_2(22,5)$  et  $Q_2(26,5)$  de la bande  $\gamma(0,0)$  de  $NO$  sont utilisées car elles minimisent l'excitation par inadvertance de  $O_2$ . De plus, ces schémas d'excitation simplifient l'interprétation des résultats car ces raies sont uniques, bien isolées, et montrent une faible dépendance de la fraction de Boltzmann avec la température. La stratégie optimale d'excitation/détection en bande étroite des signaux  $LIF - NO$ , repose sur l'excitation de la transition d'absorption  $Q_2(26,5)$  suivi de la détection du spectre de fluorescence dans une portion spectrale de 2 à 3 nm centrée sur la bande  $\gamma(0,1)$  de  $NO$ . Dans le cas d'une détection large bande, la réduction des interférences est moins efficace et moins sensible au filtrage large bande spécifiquement utilisé à 6,1 atm comparé à celui utilisé à 1 atm. Les combinaisons de filtres optiques utilisés dans cette étude sont décrites dans le tableau 2.5. Pour les flammes à 1 et

Filtre	Type	Modèle	Bande Spectrale (nm)
1	Verre Coloré	Schott <i>UG5</i>	NA
2	Miroir dichroïque	Acton <i>M248V + UG5</i>	63
3	Interférence	Acton <i>240B + UG5</i>	40
4	Interférence	Acton <i>250W + UG5</i>	92
5	Interférence	Acton <i>260N + UG5</i>	21

**TABLE 2.5** – Jeux de filtres utilisés pour comparer les stratégies de détection large bande de la  $LIF - NO$ .

6,1 atm, la stratégie optimale consiste à exciter la transition  $Q_2(26,5)$  et détecter le signal de fluorescence avec deux miroirs *M248V* et des filtres *UG5*. L'utilisation d'un filtre *F250W* couplé avec des filtres optiques *UG5* donne des résultats comparables en termes de rejet des interférences de  $O_2$ . Ce jeu de filtres entraîne une baisse de 45% du signal de  $NO$  par rapport au jeu de *M248V*. Ainsi, le système de filtrage *F250W - UG5* peut

être employé pour rejeter les interférences de  $O_2$  dans les applications ne mettant pas l'accent sur les limites de détection. Un tel système est préférable dans la mesure où son implémentation est simplifiée par rapport au système *M248V*. Les filtres étudiés constituent une amélioration certaine pour le rejet des interférences comparés aux filtres *UG5* traditionnellement utilisés pour la mesure large bande de la fluorescence de *NO*.

*Mokhov et al.* étudient la dépendance en température de la fluorescence induite par laser de *NO* dans des flammes laminaires de pré-mélange à pression atmosphérique [75]. Les auteurs mesurent la dépendance de l'intensité de fluorescence avec la richesse et la température lorsque la richesse est fixée. Les transitions  $P_{11}(23,5) + Q_{11}(14,5) + Q_{21}(14,5) + Q_{22}(20,5) + Q_{R12}(20,5)$  de la bande  $\gamma(0,0)$  de *NO* sont excitées conjointement à 225,965 nm. Les auteurs montrent que lors de l'ensemencement d'une quantité connue de *NO* couplé à la soustraction de la contribution du signal de fluorescence naturel de *NO*, la fluorescence est bien décrite par un modèle négligeant les corrections du *quenching*, pour des richesses allant de 0,75 à 1,3 et des températures entre 1700 et 2150 K. Les résultats montrent qu'à richesse  $\Phi > 1$ , une partie de *NO* ensemencé est convertie en  $N_2$  par des réactions de *reburn*. L'étalonnage est alors biaisé dans les parties riches de l'écoulement où le *reburn* de *NO* est prépondérant. Une précision relative de 5% est accessible en reliant les signaux de fluorescence à la concentration de *NO* sans passer par un filtrage spatial ou temporel (*gating*). Les auteurs obtiennent des mesures de concentration absolues de *NO* à l'aide du signal de fluorescence mesuré à 1 cm au-dessus du front de flamme.

En 1997, *Thomsen et al.* analysent l'effet des signaux de fluorescence parasites sur les signaux *LIF – NO* dans des flammes laminaires pré-mélangées haute pression [76]. Les auteurs étudient des flammes de type  $CH_4/O_2/N_2$  et  $CH_4/O_2/Ar$ , stabilisées sur poreux avec une richesse  $\Phi = 0,6$  et un rapport de dilution de 2,2. La transition d'excitation  $Q_2(26,5)$  est choisie car elle est isolée et permet d'éviter d'avoir des interférences. La pression varie entre 1 et 14,6 atm. La fenêtre spectrale de détection est comprise entre  $\sim 234,4$  et  $\sim 237,4$  nm (bande  $\gamma(0,1)$ ), afin de collecter la fluorescence de *NO* tout en négligeant la fluorescence de  $O_2$  ( $\sim 233,5$  nm) et la branche *Stokes* du signal *Raman* spontané de  $N_2$  ( $\sim 238$  nm). A pression atmosphérique, les signaux corrigés sont équivalents aux signaux bruts, ce qui permet d'ignorer la correction de la fluorescence de fond. A 14,6 atm, la contribution du fond de fluorescence est du même ordre de grandeur que la fluorescence de *NO*. A haute pression les problèmes liés aux interférences et

particulièrement celles de  $O_2$ , deviennent de plus en plus importants et constituent le facteur limitant pour la détectivité et la précision de la méthode de mesure. Trois pistes sont envisagées par les auteurs. Le SNR peut être amélioré en utilisant un schéma d'excitation plus important reposant sur l'excitation conjointe de plusieurs raies d'absorption, tout en ajoutant une incertitude supplémentaire sur la dépendance en température des mesures *LIF* par le biais de la distribution de *Boltzmann*. Une deuxième piste consiste à collecter une plus faible portion du spectre de *NO* localisée sur les pics d'intensité. En plus d'augmenter le rapport signal à interférence, cette stratégie introduit une dépendance en température du signal, une baisse d'intensité du signal collecté et une baisse de la directivité. La troisième piste consiste à utiliser une méthode plus précise pour mesurer et régler la longueur d'onde du laser afin de maintenir constante la longueur d'onde *on* et *off-line*.

En 1999, *Schulz et al.* présentent une étude sur des mesures quantitatives de concentration de *NO* par fluorescence induite par laser, reposant sur la bande d'absorption  $A - X(0,2)$  de *NO* vers 248 nm [69]. Les auteurs étudient des flammes laminares à haute pression pour caractériser d'une part une procédure d'étalonnage par addition et d'autre part pour comprendre l'influence des processus collisionnels pour quantifier les signaux *LIF - NO A - X(0,2)* mesurés. La fluorescence reste dans un régime linéaire jusqu'à 5 bar. Des spectres simulés sont comparés aux mesures pour des pressions allant jusqu'à 80 bar. La variation d'intensité des signaux *LIF* avec la pression est en bon accord avec les prédictions du modèle numérique. Le profil spectral du spectre d'émission est indépendant de la pression jusqu'à 40 bar, ce qui montre que les processus de *quenching* et de *RET* s'annulent mutuellement. Les effets de *reburn* de *NO* sont étudiés par ajout de *NO* dans des flammes *méthane/air* et *n-heptane/air*. En conditions de combustion riche, les concentrations de *NO* dans la flamme sont influencées par les effets de *reburn*, ce qui indique que l'étalonnage doit être fait à la stœchiométrie. A pression atmosphérique, la réponse de la fluorescence en combustion modérément riche est similaire à la réponse observée à la stœchiométrie. A 10 bar, la richesse à laquelle commence le phénomène de *reburn* est décalée vers la stœchiométrie. Les auteurs suggèrent que l'utilisation de cette méthode d'étalonnage en conditions moteur doit se faire en ajoutant *NO* dans la partie pauvre de la flamme étudiée.

En 2000, *Copper et al.* présentent une étude sur la mesure quantitative de concentration de *NO* par *LIF* dans des sprays à injection directe [77]. Ces flammes permettent

de réduire les émissions de *NO<sub>x</sub>* en assurant un mélange rapide du carburant atomisé avec l'air pour atteindre des conditions proches du prémélange. Les auteurs étudient la concentration de *NO* par *LSF*, *LIF* et *PLIF* dans des flammes à pression atmosphérique. Des mesures quantitatives de concentration de *NO* sont obtenues par *LSF* dans un brûleur fonctionnant à l'*heptane* liquide à pression atmosphérique. Les coefficients de *quenching* électronique étant inconnus, les profils *LIF* et *PLIF* sont corrigés des effets collisionnels à l'aide des mesures ponctuelles obtenues avec la *LSF*. Un bon accord est trouvé entre les mesures de concentration par *LSF* et les mesures corrigées obtenues par fluorescence en régime linéaire. L'utilisation d'un nouveau filtre a permis d'augmenter le rapport SBR de 350% en rejetant la diffusion de *Mie*. Ce filtre permettra à terme de faire des mesures *PLIF* haute pression.

*Cooper et Laurendeau* publient une étude comparative de mesure de concentration de *NO* par *LIF* et par *PLIF* dans une flamme de spray à pression élevée [78]. Les auteurs étudient la faisabilité de mesures par *LIF* et par *PLIF* à une pression de 4,27 atm. *NO* est excité à l'aide de la transition  $Q_2(26,5)$  de la bande  $\gamma(0,0)$  de *NO*. La collection de la fluorescence est faite sur une plage spectrale de 2 nm centrée sur la bande d'émission  $\gamma(0,1)$ . La *PLIF* quant à elle, est collectée sur une bande de 68 nm pour couvrir plusieurs bandes d'émission. Une méthode d'étalonnage par addition de *NO* est employée avec succès pour quantifier les signaux *LIF*. La même méthode d'étalonnage n'est pas applicable pour quantifier les signaux *PLIF* du fait d'une grande excitation laser des autres composés présents dans l'écoulement. Des spectres d'excitation sont réalisés pour quantifier la contribution du fond de fluorescence aux signaux *PLIF* mesurés. Les signaux *LIF* révèlent une distribution uniforme de *NO* dans la flamme. Les profils *PLIF* mesurés sont quantifiés à l'aide des mesures ponctuelles *LIF*. Un bon accord est trouvé entre les profils de concentration de *NO* mesurés à l'aide des deux méthodes. Les auteurs concluent sur la possibilité d'obtenir des données quantitatives de concentration de *NO* par *PLIF* dans les flammes de spray haute pression à l'aide d'une mesure *LIF* ponctuelle servant à étalonner les signaux.

En 2007, *Lee et al.* [79] publient une étude expérimentale sur des mesures *PLIF* – *NO* dans des flammes laminaires pré-mélangées *CH<sub>4</sub>/air* à haute pression (1 – 60 bar). Cette étude s'appuie sur des travaux antérieurs [6–8] mettant en évidence les difficultés rencontrées à haute pression. Les études précédentes servent de guide dans le choix des stratégies d'excitation/détection. Les auteurs utilisent une stratégie de détection

multi-spectrale pour réaliser des mesures 2D quantitatives de *PLIF* – *NO*. Des mesures *LIF* 1D en ligne sont utilisées conjointement aux mesures 2D pour identifier les sources potentielles d’interférences. Les mesures 1D servent également dans la sélection des filtres servant à collecter les signaux obtenus avec la méthode à plusieurs fenêtres de détection. La technique d’imagerie de *NO* par *LIF* est appliquée en excitant la bande d’absorption  $A - X(0, 0)$  à 226,03 nm. La collection est réalisée avec plusieurs fenêtres spectrales pour corriger les signaux d’interférence des autres espèces ( $O_2$  et  $CO_2$  principalement) dans deux conditions de richesse ( $\Phi = 0,9$  et  $\Phi = 1,1$ ). Les auteurs montrent de plus l’imagerie simultanée des espèces participant aux interférences. Les mesures 1D spectralement résolues permettent d’atteindre un seuil de détection inférieur à 10 ppm.

## 2.6 Discussion

A la lecture des différents travaux disponibles dans la littérature, nous avons retenu dans notre étude la stratégie d’exciter la molécule de *NO* à 226 nm via la bande  $\gamma(0, 0)$ . Ce choix est justifié par les points suivants :

- L’utilisation de cette stratégie d’excitation est la plus documentée. Les données spectroscopiques nécessaires à la modélisation des signaux de fluorescence sont disponibles dans la littérature. De plus, cette stratégie offre une grande efficacité d’absorption sur une large gamme de conditions expérimentales.
- Peu de travaux rapportent l’utilisation de la bande  $A - X(1, 0)$ . Sa première application est rapportée par *Jamette et al.* [34] en 2001. Bien que prometteuse sur certains aspects comme la possibilité de collecter le signal de fluorescence à une longueur d’onde décalée vers le bleu, la maturité de cette stratégie n’est pas encore suffisante pour envisager son utilisation dans notre étude.
- L’utilisation de la bande  $A - X(0, 2)$  offre un rendement très faible aux températures usuelles d’étude. La tête de bande  $O_{12}$  possède en effet une forte sensibilité à la température vers 5600 K [8]. De plus, la génération des longueurs d’ondes d’excitation vers 248 nm requiert l’emploi d’un laser excimère décalé par effet *Raman* dans une cuve. Avec un tel système, le contrôle précis de la longueur d’onde d’excitation n’est pas assuré, et le nombre de transitions disponibles est limité.

- Les interférences avec  $O_2$  à haute-pression peuvent potentiellement limiter l'utilisation de la bande  $A - X(0,0)$ . Les travaux entrepris dans notre étude portent sur l'analyse de la fluorescence du *NO*. Comme nous allons le voir, l'étude du *NO* peut être réalisée dans des conditions non réactives hors présence d'oxygène. De plus, la longueur d'onde d'excitation peut être choisie de telle sorte à minimiser l'excitation de l'oxygène en conditions réactives haute pression.
- Enfin les sources laser disponibles à 226 nm permettent de délivrer une énergie suffisante pour utiliser la bande  $A - X(0,0)$  dans des applications d'imagerie.

## BIBLIOGRAPHIE SUR LA MOLÉCULE DE CO

*Ce chapitre porte sur l'étude de la détection de la molécule CO par diagnostics optiques. Une attention particulière est donnée aux applications de fluorescence induite par laser. Une première partie est dédiée à la présentation générale de la structure électronique de CO, des transitions électroniques d'excitation et d'émission ainsi que les domaines spectraux associées. Les caractéristiques du processus d'excitation à deux photons sont abordées ainsi que les facteurs pouvant limiter la détection quantitative de la molécule CO. La deuxième partie de ce chapitre dresse une chronologie issue de la littérature scientifique des études menées pour détecter CO par fluorescence induite par laser. Une troisième partie présente l'utilisation conjointe de la LIF – CO avec d'autres diagnostics optiques, ainsi qu'un rappel des autres méthodes employées pour étudier la molécule de CO.*

### 3.1 Spectre électronique de la molécule CO

Les principales sources d'informations spectroscopiques sur l'analyse du spectre électronique de la molécule CO proviennent d'une part de l'atlas de *Krupenie* [80] couvrant l'ensemble des caractéristiques principales des bandes de vibration dans le domaine *UV – visible*, et d'autre part de la thèse d'État de *Le Floch* [81] qui présente des données détaillées ainsi que les perturbations existant dans l'état  $A^1\Pi$ .

Le spectre d'émission de la molécule CO est principalement dominé par trois systèmes électroniques :

- $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  dit *Fourth Positive System* (154 – 250 nm).
- $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$  dit *Third Positive System* (282 – 380 nm).
- $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  dit *Angström System* (440 – 700 nm).

La figure 3.1 présente les états électroniques de CO ainsi que les transitions possibles d'excitation et d'émission.

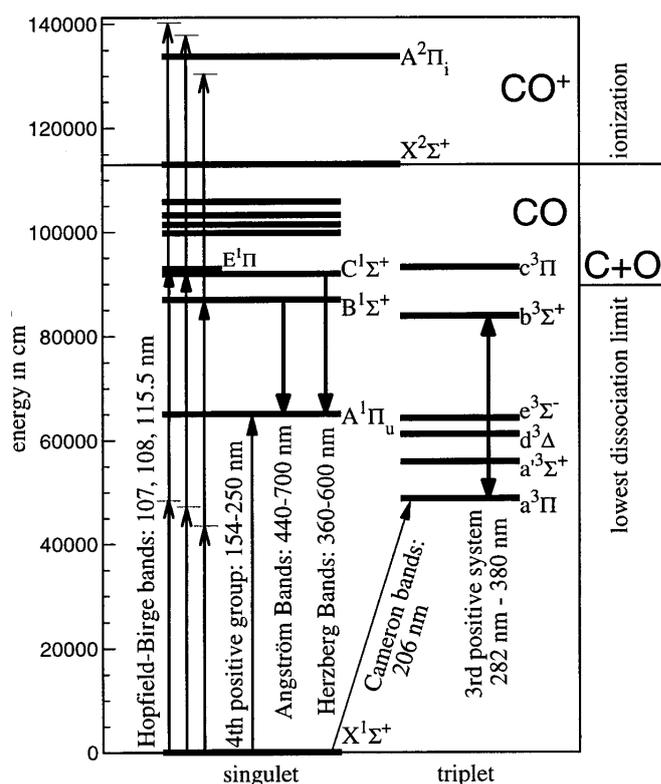


FIGURE 3.1 – États électroniques de la molécule CO et transitions dans le domaine *UV – visible* [82]

En partant de l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$ , l'excitation électronique de CO peut se dérouler par quatre schémas d'excitation :

- La bande de *Hopfield-Birge* vers l'état  $B^1\Sigma^+$  à 115,5 nm.
- La bande de *Hopfield-Birge* vers l'état  $C^1\Sigma^+$  à 108 nm.
- La bande de *Cameron* vers l'état  $a^3\Pi$  à 206 nm. (Théoriquement interdite par les règles de sélection).
- La bande *Fourth-Positive* vers l'état  $A^1\Pi$  à 154 nm.

Les longueurs d'onde mises en jeu pour ces schémas sont difficilement réalisables par des systèmes laser conventionnels lors d'une excitation à 1 photon. Dans cette étude, la molécule de CO est excitée avec un schéma d'excitation à 2 photons.

### 3.1.1 Désexcitation radiative de l'état $B^1\Sigma^+$

L'absorption d'un troisième photon entraîne l'ionisation du CO en  $CO^+$ , et peut dans certains cas dissocier la molécule. De cet état, trois voies de désexcitation radiative de la molécule CO sont possibles. La fluorescence résonante vers l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  dans l'*UV – lointain* via les bandes de *Hopfield-Birge*, la fluorescence non résonante d'autre part vers l'état  $A^1\Pi$  entre 440 et 700 nm via les bandes d'*Angström* et enfin la fluorescence des bandes du *third positive system* entre les états  $b^3\Sigma^+$  et  $a^3\Pi$ , l'état  $b^3\Sigma^+$  étant peuplé par voie collisionnelle avec l'état  $B^1\Sigma^+$  proche en énergie. Les bandes d'émission observées se situent entre 280 et 380 nm. Cette voie de désexcitation n'est pas radiative à proprement parler car elle est initiée par un processus à deux étapes, un *quenching* électronique suivi d'une émission de photons de fluorescence.

### 3.1.2 Désexcitation radiative de l'état $C^1\Sigma^+$

Comme pour l'état  $B^1\Sigma^+$ , l'absorption d'un troisième photon peut ioniser la molécule. Trois voies de désexcitation radiative sont possibles. La fluorescence résonante vers l'état fondamental via les bandes de *Hopfield-Birge* dans l'*UV – lointain*, la fluorescence non-résonante vers l'état  $A^1\Pi$  via les bandes de *Herzberg* entre 360 et 500 nm, et enfin la fluorescence indirecte des bandes dites de *3A* entre les états  $c^3\Pi$  et  $a^3\Pi$  entre 229 et 326 nm. L'état triplet  $c^3\Pi$  est peuplé par collisions avec CO dans l'état  $C^1\Sigma^+$ .

## 3.2 Historique de la fluorescence induite par laser sur la molécule de CO

En 1977, *Filseth et al.* [83], présentent pour la première fois la possibilité de détecter CO avec un schéma à deux photons. Les auteurs utilisent un laser à colorant pour exciter des transitions du système  $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ . Les bandes d'émission CO(3,0) et CO(9,0) sont enregistrées à l'aide de deux schémas d'excitation<sup>1</sup>. Les mesures de la bande de fluorescence  $A^1\Pi(v' = 3) \leftarrow X^1\Sigma^+$  sont réalisées dans une cellule d'analyse contenant du CO à une pression de (0,1 – 10) torr. Le signal de fluorescence est maximal pour une pression de CO de 2 torr. La baisse du signal de fluorescence enregistrée par les auteurs à mesure que la pression dans la cellule augmente, est attribuée au *quenching* collisionnel du niveau CO( $A^1\Pi, v' = 3$ ) par les molécules se trouvant dans le niveau fondamental. Les auteurs estiment que  $10^6$  molécules de CO sont excitées par chaque impulsion laser. Bien que le laser ne soit pas accordé sur la transition d'absorption  $A^1\Pi(v' = 9) \leftarrow X^1\Sigma^+$ , une intense fluorescence de CO est observée en remplissant la cuve d'un mélange gazeux ( $N_2/CO(0,1 - 10)$  torr). CO est en fait excité par transfert collisionnel avec les molécules de  $N_2$  excitées par le laser. La fluorescence maximale est mesurée pour des mélanges d'environ 2 torr de CO et 10 torr de  $N_2$ .

La même année, *Bernheim et al.* [84], publient des travaux portant sur l'excitation à deux photons du système  $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ . Les auteurs utilisent un laser à colorant pompé par azote doublé en fréquence pour générer une énergie d'excitation de  $50 \mu\text{J}$ . Les auteurs pointent sur la difficulté du maintien de l'orientation du cristal doubleur, jouant sur l'efficacité de la génération de la seconde harmonique. Ils utilisent un système servomoteur asservi en énergie pour orienter le cristal doubleur en temps réel. Les mesures sont réalisées dans une cellule contenant du CO avec des pressions couvrant le domaine 0,1 à 50 torr. Contrairement à un schéma d'excitation à un photon, les auteurs observent les branches additionnelles *O* et *S* caractéristiques d'une excitation à deux photons. Les bandes vibrationnelles ( $v'' = 0$ ) allant de (0,0) à (0,9) sont observées et le spectre de fluorescence obtenu est en bon accord avec les simulations établies lors d'une excitation à un photon. Les auteurs observent un certain nombre de différences attribuées à des perturbations par recouvrement énergétique des états voisins de  $A^1\Pi$ . Ces perturbations proviennent du fait que l'excitation à deux photons met en jeu des composantes

1. CO(3,0) :*Rodamine 6G*/Éthanol, CO(9,0) :*Coumarine 485*/Éthanol.

### 3.2. HISTORIQUE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER SUR LA MOLÉCULE DE CO

« lambda-doublées » différentes de l'état  $A^1\Pi$ , par rapport à une excitation à un photon<sup>2</sup>. Ainsi, les branches rotationnelles d'un spectre à deux photons sont différentes de celles d'un spectre à un photon.

En 1984, *Aldén et al.* [85], présentent des mesures spatialement résolues des distributions  $1D$  de  $CO$  dans une flamme *méthane/air*. Deux photons à 230 nm sont utilisés pour exciter la transition électronique  $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ . Les mesures sont basées sur l'excitation de  $CO$  de l'état fondamental vers l'état  $B^1\Sigma^+$ . Une partie des molécules peuple les niveaux vibrationnels de l'état  $A^1\Pi$  par transfert radiatif sur la plage spectrale 451 – 725 nm. Des mesures préliminaires sont effectuées en cellule pour déterminer la limite de détection, la durée de vie de l'état excité ainsi que les sections efficaces d'absorption. Les auteurs utilisent un laser à colorant délivrant 2 mJ à 230 nm ainsi qu'une excitation par arc de 1000 V comme source d'énergie. Les auteurs observent la fluorescence provenant de l'état  $B^1\Sigma^+(v' = 0)$  vers  $A^1\Pi(v'' = 0, 1, \dots, 6)$ . En plus de la fluorescence provenant de transitions d'émission de la bande  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ , les auteurs enregistrent des transitions dans le domaine (300 – 350 nm) appartenant à la bande  $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$  de  $CO$ . Ces transitions proviennent du fait que les états  $b^3\Sigma^+$  et  $B^1\Sigma^+$  sont voisins en énergie ( $T_e = 83814 \text{ cm}^{-1}$  et  $T_e = 86945 \text{ cm}^{-1}$  respectivement). L'état  $b^3\Sigma^+$  est peuplé par collisions. Les auteurs mesurent une limite de détection de  $\sim 0,2$  ppm, dans une cuve contenant 1 torr d'un mélange 1/500 torr de  $CO/Air$ . Les auteurs comparent les méthodes de fluorescence et d'excitation optogalvanique en enregistrant les signaux de fluorescence pour différentes pressions de  $CO$  (1 – 20 torr) dans  $N_2$  jusqu'à 110 torr. Le rapport des signaux avec et sans résonance de  $CO$  est étudié pour comparer les deux méthodes. La méthode d'excitation par décharge (optogalvanique) donne de meilleurs résultats en dessous de 5 torr. Pour une pression supérieure de  $CO$ , la fluorescence est plus avantageuse. Au delà de  $\sim 25$  torr de  $CO$ , des pics additionnels de fluorescence apparaissent. Ces pics proviennent de l'émission des bandes de *Swan* ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) du radical  $C_2$ . Les auteurs montrent que le taux de production du radical  $C_2$  est dépendant de la longueur d'onde du laser. En accordant la longueur d'onde d'excitation hors résonance, d'une part la fluorescence de  $CO$  disparaît, et d'autre part l'intensité des émissions de

2. Les règles de sélection sur la parité donnent :

- la règle de sélection ( $+ \leftrightarrow -$ ) à un photon devient ( $+ \leftrightarrow +$ ) et ( $- \leftrightarrow -$ ).
- les règles de sélection pour les perturbations par recouvrement énergétique ( $+ \leftrightarrow +$ ) et ( $- \leftrightarrow -$ ), s'appliquent toujours à deux photons.

$C_2$  est réduite d'un facteur 20. Les mesures en flamme sont réalisées pour des mélanges  $CH_4/air$ ,  $C_3H_8/air$  et  $CO/air$ . Les spectres enregistrés en flamme montrent des transitions plus large qu'en cuve. Enfin, les mesures de distribution  $1D$  dans une flamme  $CH_4/air$  soulignent une production du radical  $C_2$ . Cette production serait attribuée à la décomposition thermique de suies dans la flamme, mais également à une excitation multi-photon de  $CO$ .

En 1986, *Haumann et al.* [86] publient pour la première fois une application de la *PLIF* sur  $CO$  dans des flammes  $CO/air$  et  $CH_4/air$  à pression atmosphérique. Les auteurs décrivent la technique *PLIF* basée sur une absorption à deux photons afin de cartographier la distribution de  $CO$  dans des écoulements réactifs et non réactifs. C'est la première utilisation en imagerie par absorption non linéaire. Basée sur des travaux  $1D$ , l'extension avec une détection à deux dimensions est rendue possible par l'utilisation d'une chambre à passage multiple pour disposer d'une densité d'énergie suffisante dans la nappe laser. La technique de mesure repose sur l'emploi de deux photons à 230,1 nm pour exciter les molécules de  $CO$ , de l'état fondamental  $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$  à l'état excité  $B^1\Sigma^+(v' = 0)$ . Les constantes rotationnelles des états  $X$  et  $B$  étant similaires plusieurs transitions de la branche  $Q$  sont excitées conjointement par le laser ( $FWHM, 0,5\text{ cm}^{-1}$ ). La fluorescence provenant des bandes d'émissions  $B^1\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow A^1\Pi(v'' = 0, 1, \dots, 6)$  est collectée avec un système d'imagerie  $2D$ . En excitant à 230,1 nm, le signal de fluorescence décroît de façon monotone avec la température et est directement proportionnel à la fraction molaire de  $CO$ . Pour réaliser les mesures  $2D$ , les auteurs utilisent le signal de sortie doublé en fréquence d'un laser à colorant mixé avec l'impulsion résiduelle du laser de pompe ( $Nd : Yag$ ). Une énergie laser de 2 mJ à 230,1 nm est obtenue pour les mesures. Une cellule optique à passage multiple est utilisée avec un gain de 15 à 20, pour obtenir une énergie permettant l'analyse d'une zone de  $4.5 \times 4.5\text{ cm}^2$ . Les images sont corrigées du bruit de poisson (shot noise), des variations de gain pixel à pixel, des défauts d'uniformité de la nappe laser, et des variations d'énergie au sein de la nappe laser. Les images de  $CO$  enregistrées représentent la convolution entre la fraction molaire de  $CO$  et la température. En flamme, le maximum de fraction molaire de  $CO$  se produit juste avant la zone primaire de réaction, et peu de molécules de  $CO$  survivent dans la zone secondaire. Des interférences avec  $C_2$  sont observées dans certaines régions de l'écoulement. Les auteurs soulignent une nouvelle source possible de production de radicaux  $C_2$  par photolyse de molécules hydrocarbonées plus lourdes dans la zone de

### 3.2. HISTORIQUE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER SUR LA MOLÉCULE DE CO

réaction. L'ionisation de CO constitue une source majeure de pertes d'énergie.

Un an plus tard, *Seitzmann et al.* [87], publient des travaux sur la mesure de champs de concentration 2D de CO par PLIF suite à une excitation à deux photons. Le système de *Hopfield-Birge* à 230.1 nm est utilisé pour exciter les molécules de CO de l'état fondamental  $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$  à l'état  $B^1\Sigma^+(v' = 0)$ . Les constantes rotationnelles des états  $X$  et  $B$  sont similaires, ce qui entraîne l'excitation conjointe de plusieurs transitions d'absorption de la branche  $Q$  par le laser ( $0,5 \text{ cm}^{-1} FWHM$ ). La fluorescence est située principalement dans les bandes d'Angström  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  sur une plage spectrale allant de 451 nm ( $v'' = 0$ ) à 725 nm ( $v'' = 6$ ). Les auteurs utilisent un modèle de fluorescence à 4 niveaux notés de 1 à 4 par énergie croissante. Le niveau 1 représente l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$ , le niveau 2 l'état  $A^1\Pi$ , le niveau 3 l'état  $B^1\Sigma^+$ , et le niveau 4 est le niveau ionisé que peut atteindre une molécule de CO par absorption d'un troisième photon à 230 nm. Une molécule excitée vers le niveau 3 peut se relaxer vers les niveaux 1 et 2 ou bien s'ioniser vers le niveau 4. La fluorescence détectée provient de la relaxation radiative des molécules de CO du niveau 3 vers le niveau 2. Le laser émet un signal supposé polarisé linéairement, d'énergie inférieure à la valeur de saturation. Les auteurs calculent des spectres d'absorption théoriques pour remonter à une information de concentration relative de CO à partir des mesures de distribution 2D. Les facteurs de *Höln-London* à deux photons  $S_{J''J'}/(2J'' + 1)$ , sont supposés constants pour toutes les transitions de la branche  $Q$ <sup>3</sup>. Le dispositif expérimental est sensiblement le même que dans [86] et le laser utilisé est à 230,1 nm. Une énergie de  $\sim 0,8 \text{ mJ}$  est utilisée pour les mesures ponctuelles, et 2 mJ pour les mesures en imagerie. Les images enregistrées à chaque impulsion laser sont corrigées du bruit de mesure, des variations de gain pixel à pixel, des défauts d'uniformité de la nappe laser, et des variations d'intensité au sein de la nappe laser. Les variations d'intensité au sein de la nappe sont déduites en enregistrant la fluorescence dans des jets laminaires de CO. Des mesures ponctuelles de températures sont réalisées

---

3. En général, lors d'une absorption à deux photons entre deux états  $^1\Sigma^+$ , les règles de sélection imposent trois branches rotationnelles ( $O, Q,$  et  $S : \Delta J = -2, 0,$  et  $2$ ). En revanche, pour la transition  $B \leftarrow X$  de CO, des études montrent [82] que les branches  $O$  et  $S$  n'apparaissent pas. Dans le cas d'une polarisation linéaire de la lumière laser, il a été montré que les facteurs de *Höln-London* de la branche  $Q$  sont bien plus grands que pour les autres branches rotationnelles. Pour les branches  $O$  et  $S$ ,  $S_{J''J'}$  est proportionnel à la valeur d'une combinaison d'éléments hors diagonaux de la matrice de moment de transition dipolaire à deux photons. L'expression de la force de raie pour la branche  $Q$  contient un terme additionnel proportionnel à la contribution de termes diagonaux. Dans le cas où les termes diagonaux dominent, la branche  $Q$  est dominante par rapport aux autres branches, et  $S_{J''J'} = 2J'' + 1$  pour la branche  $Q$ .

à l'aide de thermocouples. Les profils de fraction molaire sont aussi déduits dans un analyseur infrarouge, à l'aide d'échantillons gazeux prélevés dans l'écoulement. Un bon accord est trouvé entre les spectres d'absorption mesuré et théorique. La dépendance spectrale du processus d'excitation à deux photons est prise en compte par le modèle. Les auteurs pointent le fait que grâce au modèle de fluorescence, la conversion des images de fluorescence en fraction molaire de  $CO$  est possible. La fluorescence présente néanmoins une forte dépendance en température à la longueur d'onde d'excitation utilisée. La conversion requiert ainsi la connaissance de la température dans le volume de mesure. Par le biais de mesures  $1D$  de fluorescence et de température dans une flamme de diffusion  $CO/air$ , les auteurs convertissent la fluorescence en distribution  $1D$  de fraction molaire, qu'ils comparent avec les résultats obtenus par la méthode d'échantillonnage. Un bon accord entre les profils obtenus est observé avec une erreur maximale de  $\sim 20\%$ . La limite de détection est estimée à 1200 ppm à 1900 K, et 15 ppm à 300 K. Les phénomènes de photo-ionisation dominent le *quenching* collisionnel dans les mesures effectuées. Les auteurs étudient également les effets photochimiques induits par le faisceau laser intense à 230, 1 nm. L'émission provenant des bandes de *Swan* de  $C_2$  est observée, ce qui confirme l'existence de radicaux  $C_2$  créés par le laser. Dans les flammes faiblement émettrices de suies, deux mécanismes principaux de formation de  $C_2$  sont retenus. Pour des mélanges  $CO/air$ ,  $C_2$  est majoritairement créé par une photo-dissociation résonante des molécules de  $CO$ . Dans les flammes d'hydrocarbures, la photo-dissociation de molécules carbonées d'ordre plus élevé ( $C_2H_2$ ) est à l'origine de la création de  $C_2$ . En effet, la production de  $C_2$  dans ces flammes est d'une part, plus efficace que dans les flammes  $CO/air$  et insensible aux changements de longueur d'onde d'excitation, et d'autre part la production de  $C_2$  est proche de la zone de réaction. Pour conclure, la présence des deux mécanismes distincts lors des mesures par imagerie illustre l'avantage des techniques d'imagerie dans le cas où une information résolue en temps et en espace est recherchée.

En 1995, *Mokhov et al.* [88], étudient l'influence des fluctuations de concentration et de température sur les mesures de  $LIF - CO$  dans des flammes turbulentes. Les auteurs montrent que les corrélations entre les mesures de  $CO$  et de température peuvent biaiser la mesure de fraction molaire moyenne obtenue par les mesures  $LIF$ . Dans certains cas, le biais peut excéder la fraction molaire moyenne de  $CO$ . Les fractions molaires sont déduites expérimentalement des mesures de fluorescence dans une flamme utilisant du gaz naturel de *Groningen* comme fuel. ( $\sim 81\% CH_4$ ,  $\sim 14\% N_2$ , et  $\sim 5\%$  d'hydrocarbures

### 3.2. HISTORIQUE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER SUR LA MOLÉCULE DE CO

plus lourds). La température est déduite de mesures *DRASC*. Un laser à colorant est utilisé pour délivrer une impulsion de 2,5 mJ à 230 nm avec une fréquence de 10 Hz. La dépendance du signal de fluorescence avec l'intensité laser  $I$  est mesurée à  $I^{1.5}$  indiquant le rôle dominant de l'ionisation dans le rendement de fluorescence. Une cellule remplie de *CO* à température ambiante est utilisée pour les mesure d'étalonnage des signaux. L'excitation à  $J$  élevé, normalement utilisée pour limiter la dépendance en température du signal de fluorescence, a peu d'effet sur le biais de la mesure à haute température, mais réduit de façon significative le signal de mesure. Les mesures de température et de fraction molaire de *CO* sont corrélées en sortie de la buse du brûleur, précisément là où les mesures de  $\chi_{CO}$  sont peu fiables. Les auteurs concluent qu'il est plus avantageux de mesurer la fraction molaire de *CO* simultanément à la température.

En 1997, *Georgiev et Aldén* [89], développent l'imagerie *PLIF* de plusieurs espèces dans les flammes. La technique est appliquée pour mesurer la distribution en flamme des molécules *CO*, *NH<sub>3</sub>*, et des atomes *O* et *H*. Les auteurs utilisent un système laser pompé par *Nd : Yag* pour réaliser les mesures d'imagerie. Malgré un potentiel d'ionisation de *CO* de 14.0139 eV, l'absorption d'un troisième photon est suffisante pour ioniser la molécule. Ainsi, l'excitation de *CO* dans l'état  $B^1\Sigma^+$  peut être détectée soit avec un processus d'absorption de  $2 + 1$  photons (*REMPI*)<sup>4</sup>, soit en étudiant la fluorescence de la bande d'*Angström* ( $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$ ) sur la plage spectrale 451 nm ( $v'' = 0$ ) – 725 nm ( $v'' = 6$ ). Les molécules de *CO* sont excitées dans la bande de *Hopfield-Birge*, en utilisant les états  $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$  et  $B^1\Sigma^+(v' = 0)$  suite à une absorption de deux photons à 230,1 nm. Les auteurs mesurent également des distributions de *CO* dans un écoulement à froid. En divisant pixel à pixel l'image enregistrée en flamme par l'image obtenue dans l'écoulement homogène de *CO*, les auteurs sont en mesure de corriger les inhomogénéités d'énergie dans la nappe laser en supposant que la répartition d'énergie dans la nappe reste identique entre les deux mesures. Une seconde méthode de correction repose sur une technique de transformation en séries *Fourier*, qui ne nécessite pas d'enregistrer une image de référence. Les auteurs s'intéressent également aux émissions de *C<sub>2</sub>* inhérentes aux mesures de fluorescence de *CO*. La fluorescence de *C<sub>2</sub>* devient problématique dans les écoulements réactifs riches ( $\Phi > 1$ ). Ainsi dans une flamme *méthane/air* à richesse  $\Phi = 1,5$ , les auteurs observent que les émissions *LIF – CO* et *LIF – C<sub>2</sub>* sont du même ordre de grandeur. Deux approches expérimentales sont employées pour réduire la détec-

4. Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization

tion des émissions de  $C_2$ . La première approche consiste à étudier la réponse temporelle des émissions de  $CO$  et  $C_2$ . Les auteurs enregistrent une séquence de trois images en décalant la porte temporelle de la caméra (largeur  $\sim 20$  ns) de  $\sim 10$  ns à chaque tir laser. Ces mesures montrent qu'une séparation temporelle de  $CO$  et  $C_2$  est possible. Une seconde approche consiste à mesurer la dépendance en énergie des signaux de  $CO$  et  $C_2$ , afin de trouver une énergie laser favorisant les signaux de  $CO$ . En utilisant une lentille de focalisation cylindrique, la dépendance des images avec la densité d'énergie laser est divisée par 2, augmentant ainsi la dépendance en énergie. La section efficace d'ionisation pour cette transition est d'au moins  $7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  à 230 nm. Avec une énergie laser comprise entre 1 et 5 mJ/impulsion, les auteurs calculent un taux d'ionisation compris entre  $6,4 \times 10^8$  et  $3,2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  avec l'utilisation d'une lentille cylindrique. Cette valeur est à comparer au taux de *quenching* estimé de  $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Les transitions d'absorption de  $CO$  sont très resserrées et plusieurs transitions d'absorption peuvent être excitées par le profil spectral du laser. Un code numérique est utilisé pour calculer un facteur correctif prenant en compte la dépendance en température du signal de fluorescence. Les auteurs mesurent une limite de détection de  $\sim 250$  ppm avec un rapport signal à bruit de 1.

En 2000, *Linow et al.* [82], proposent un schéma d'excitation/détection alternatif pour mesurer la distribution de  $CO$  dans des flammes turbulentes, basé sur une transition à deux photons. Les travaux publiés reposent sur l'excitation de la branche  $Q$  du système *Hopfield-Birge* de  $CO$   $B^1\Sigma^+ \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+$ . La fluorescence provenant de la bande d'*Angström*  $B^1\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow A^1\Pi$  dans le visible est détectée (450 – 600 nm). Ce schéma d'excitation/détection est sujet au recouvrement d'une grande partie la bande d'*Angström* par les signaux de *LIF* –  $C_2$ . Les auteurs proposent d'utiliser la bande  $C^1\Sigma^+ \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+$  du système de *Hopfield-Birge* de  $CO$ , en utilisant deux photons à 217,5 nm. La fluorescence de la bande de *Herzberg*  $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  est détectée dans l'*UV* proche et dans le visible. Avec ce schéma de détection, les bandes de fluorescence les plus intenses dans le bleu ne sont pas sujettes à des signaux de *LIF* –  $C_2$ . D'un point de vue spectroscopique, le choix de la transition d'absorption  $C \leftarrow\leftarrow X$  est justifié pour plusieurs raisons :

- Comparée à la transition  $B \leftarrow X$ , la force d'oscillateur de la transition à un photon  $C \leftarrow X$  est plus élevée (0,1181 contre 0,0021).
- La fluorescence de la bande de *Herzberg* après excitation de l'état  $C$ , se situe à des longueurs d'ondes plus courtes que la bande d'*Angström*. De fait, moins de

### 3.2. HISTORIQUE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER SUR LA MOLÉCULE DE CO

recouvrements avec les signaux  $LIF - C_2$  sont observés.

— L'état  $C^1\Sigma^+$  est moins influencé par le *quenching*<sup>5</sup>.

Cependant, l'utilisation de l'excitation  $C \leftarrow X$  suivie de la détection de la fluorescence de la bande d'*Herzberg*, souffre d'un rapport de coefficients d'*Einstein* (Branching Ratio)  $A_{v',A}^{\Lambda',A} / A_{v',X}^{\Lambda',X}$  bien plus faible<sup>6</sup>. Le système laser d'excitation délivre 3 – 4 mJ à 217,5 nm. Les mesures sont enregistrées avec une porte temporelle d'acquisition de 70 ns pour assurer la collection des signaux de  $LIF - CO$  tout en offrant un rejet suffisant du fond lumineux. Le spectre d'excitation de la branche  $Q$  des deux transitions est mesuré dans une flamme de prémélange  $CH_4/Air$  stabilisée par un brûleur *Mckenna*. En raison d'un élargissement des raies d'absorption et de la largeur spectrale du laser, aucune raie n'est résolue. L'intensité des spectres est comparée avec la force de raie d'absorption à deux photons calculée pour la branche  $Q$ . La largeur spectrale de la branche  $Q$  est étroite pour la transition  $C \leftarrow X$ . De plus, le spectre calculé est plus large que le spectre expérimental. Ces observations sont attribuées à une prédissociation plus intense dans l'état  $C$  à des niveaux rotationnels plus bas ( $J > 28$  : prédissociation). Le spectre d'émission de la bande d'*Angström* est enregistré suite à l'excitation à deux photons à 230,158 nm. Du fait de la multitude de transitions, les niveaux  $J = 15, 16, 17$  de la branche  $Q$  de la transition  $(0,0)B \leftarrow X$  sont sondés simultanément. Pour exciter les transitions d'absorption de la bande  $(0,0)$  de  $C \leftarrow X$ , une excitation à deux photons de longueur d'onde 217,658 nm est utilisée. Les niveaux  $J = 8, 9, 10$  de la branche  $Q$  sont excités simultanément. En employant une longueur d'onde d'excitation de 217,653 nm, des niveaux de la bande  $(0,0)$  et  $(1,1)$  sont excités. (Branche  $Q$ ,  $(0,0) : J = 12, 13, 14$ ,  $(1,1) : J = 4, 5, 6, 7, 8$ ). La dépendance du signal de fluorescence avec l'énergie laser des deux schémas d'absorption est comparée. Pour le système  $B \leftarrow X$ , une dépendance en énergie laser du signal de fluorescence avec un exposant 1,5 est observée. Pour le système  $C \leftarrow X$ , le signal de fluorescence montre après calcul, une dépendance en énergie avec exposant de 1,25. Le caractère non linéaire plus prononcé dans le dernier cas est attribué à une augmentation du processus de photo-ionisation par absorption d'un

5. Les processus d'ionisation sont plus importants pour l'état  $C^1\Sigma^+$  que  $B^1\Sigma^+$ , du fait de plus grands taux de transitions vers les états de  $CO^+$ . De plus, la pré-dissociation de l'état  $C^1\Sigma^+$  à lieu à des nombres vibrationnels  $v'$  et rotationnels  $J'$  moins élevés. Ces deux effets combinés ont pour effet de réduire l'influence du *quenching*

6. Ce rapport compare les probabilités qu'a une molécule de  $CO$  dans l'état  $C$ , de se relaxer vers l'état  $A$  ou l'état  $X$ .

troisième photon dans l'état  $C$ . Les signaux  $LIF - CO$  sont deux fois plus intenses dans le cas du schéma d'excitation  $C \leftarrow \leftarrow X$ . Comparé à l'utilisation de la bande d'*Angström*, aucune interaction avec la fluorescence de  $C_2$  est observée avec la bande de fluorescence d'*Herzberg* pour les transitions  $(0,0), (0,1)$ , et  $(0,2)$ . Des concentrations relatives de  $CO$  sont mesurées avec la fluorescence de la bande d'*Herzberg* dans une flamme  $CH_4/Air$  stabilisée avec  $\Phi = 0,9 - 1,2$ . Une erreur de mesure entre 10% pour  $\Phi = 1,2$  et 30% pour  $\Phi = 0,9$  est alors obtenue.

En 2003, *Dally et al.* [90], présentent une étude sur la mesure de la distribution de fraction molaire de  $CO$  dans une flamme stabilisée par *Bluff-Body* utilisant un mélange  $CH_4/H_2$  comme combustible. Les résultats sont basés sur la mesure simultanée de signaux  $LIF$ , de diffusion *Raman* spontanée et diffusion *Rayleigh*. Les flammes *Bluff-Body* axisymétriques sont importantes dans le développement et la validation des modèles de combustion turbulente. Un laser à colorant doublé en sortie est utilisé comme source d'excitation. Le système délivre une énergie de  $\sim 700$  mJ/impulsion à 230,1 nm pour exciter la bande  $B^1\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0)$ . Une cellule remplie d'un mélange  $CO - He - N_2$  (5%, 45%, 50%) à température ambiante est utilisée pour contrôler la longueur d'onde du laser pendant les mesures. La  $LIF - CO$  de la bande  $B^1\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow A^1\Pi(v'' = 1)$  est collectée avec deux filtres passe bande (de largeur 25 et 10 nm) centrés à 484 nm. L'étalonnage des signaux  $LIF - CO$  est réalisé en ensemençant une concentration connue de  $CO$  dans la flamme et des écoulements chauffés sur une large gamme de température (300 – 2100 K) pour générer une courbe d'étalonnage. Les résultats  $LIF - CO$  trouvés sont plus précis que les résultats par diffusion *Raman*.

En 2007, *Richter et al.* [91], présentent pour la première fois des mesures *PLIF* instantanées de distribution  $2D$  de  $CO$  à haute pression dans un moteur à allumage commandé. A l'aide d'une excitation à deux photons de longueur d'onde 230,1 nm,  $CO$  est excité en partant de l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  vers l'état excité  $B^1\Sigma^+$ . La fluorescence de la bande d'*Angström* est collectée dans la plage spectrale (451 – 662 nm) ( $v' = 0, v'' = 1, 2, \dots, 5$ ). Les auteurs pointent le fait que bien qu'un nombre élevé d'études sur la  $LIF - CO$  soient disponibles dans la littérature, aucune étude sur la détection de  $CO$  à haute pression dans un moteur n'était encore disponible. Les mesures sont réalisées sur un moteur mono-cylindre 4 temps muni d'accès optiques fonctionnant à l'*iso-octane*. La branche rotationnelle  $Q$  de la transition  $B \leftarrow X$  est excitée avec un laser délivrant 15 mJ/impulsion à 230 nm avec une largeur spectrale de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ . La longueur d'onde

### 3.2. HISTORIQUE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER SUR LA MOLÉCULE DE CO

est choisie pour exciter le pic de la tête de bande de la branche  $Q$ , afin de maximiser le signal par excitation de plusieurs transitions rotationnelles par recouvrement spectral. Le temps d'acquisition est réglé sur 50 ns pour minimiser la chimiluminescence de la flamme. Des spectres de fluorescence moyens sur 30 tirs laser sont enregistrés dans le moteur pour plusieurs angles de vilebrequin. L'émission de fluorescence de  $C_2$  est négligeable dans les mesures présentées. Les mesures d'imagerie dans le moteur montrent que dans cet environnement de combustion, la concentration de  $CO$  est maximale dans la zone de réaction de flamme. Cette observation concorde bien avec l'hypothèse que  $CO$  est formé comme intermédiaire de combustion lors de la phase d'oxydation du carburant.

*Kim et al.* présentent des travaux portant sur la mesure bidimensionnelle LIF de la distribution de  $CO$  et du fuel imbrûlé  $UHC$  dans un moteur *Diesel* en condition de pré-mélange partiel [92]. Les auteurs effectuent leur mesures dans un réacteur homogène pour modéliser l'oxydation du *n-heptane*, et dans le cylindre moteur pour obtenir des distributions spatiales de  $CO$  et des  $UHC$  moyennées cycle à cycle. Les effets du temps d'injection, de la charge et de la concentration de  $O_2$  sont étudiés afin de déterminer leur influence sur la distribution de  $CO$  et des  $UHC$ . Les auteurs utilisent la sortie d'un laser pompé par un laser *Nd : Yag* pour générer une impulsions laser de 4 ns vers 230 nm avec un énergie de 15 mJ. L'excitation de  $CO$  est basée sur la bande d'absorption à deux photons  $B^1\Sigma^+ \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+$  aux alentours de 230,1 nm. La fluorescence de la bande d'émission d'*Angström*  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  est située entre 440 nm et 730 nm. Le signal de fluorescence des  $UHC$  est dominé par la contribution des *PAH*. Il est discerné néanmoins sur le spectre, les structures du système  $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$  de  $CH$  situé à 430 nm ainsi que les bandes de *Swan* de  $C_2$   $d^3\Pi \rightarrow a^3\Pi$  vers 438 nm, 470 nm et 513 nm. Plusieurs difficultés se présentent lors de l'application de la *LIF - CO* dans un moteur *Diesel*. Le processus à deux photon mis en jeux lors de l'absorption est couplé à l'effet dominant du mécanisme de perte par *quenching* collisionnel à haute pression. Ainsi, le signal *LIF - CO* haute pression dépend théoriquement du carré de l'irradiance laser  $I[W/m^2]$ . Les interférences provenant des autres espèces, notamment des  $UHC$ , rendent difficile la discrimination de la contribution de  $CO$  dans le signal collecté. Il est ainsi nécessaire d'enregistrer conjointement des images *LIF* hors résonance avec  $CO$ . En l'absence d'un deuxième système laser, cette étape n'est réalisable qu'en enregistrant successivement des images moyennes avec et sans résonance, dans des conditions opératoires les plus proches possibles.

En 2010, *Mosburger et Sick* [93] publient des résultats portant sur la détection de la fluorescence de CO à deux photons par excitation du système *Fourth Positive* (280 nm). La méthode est utilisée sur des mélanges CO/N<sub>2</sub> à pression et température ambiante ainsi que dans une flamme CH<sub>4</sub>/air de type *Bunsen*. L'excitation du système A – X de CO a lieu à des longueurs d'ondes plus grandes et plus accessibles que pour les schémas d'excitations classiques UV. Peu de travaux sont disponibles, et un nombre important d'informations manquent encore pour conclure sur la faisabilité de mesures quantitatives de CO en combustion moteur avec cette stratégie d'excitation. Comparée à une excitation à 217 nm et 230 nm, l'excitation de CO à deux photons à 280 nm réduit considérablement l'atténuation du faisceau laser. Bien que la section efficace d'absorption à un photon de la transition A – X soit plus grande que pour B – X, les taux d'absorption à deux photons vers les états A et B sont équivalents. Les probabilités de transition dans le *Quatrième système positif* A – X sont 5 fois plus élevées que pour B – X. Les effets collisionnels étant inconnus pour l'émission de l'état A, il n'est pas possible de comparer l'intensité des signaux des deux schémas d'excitation. L'excitation de la bande A – X de CO de ( $v'' = 0$ ) à ( $v' = 4, 7$ ) ou 8 peut potentiellement exciter simultanément les bandes vibrationnelles A – X(1, 0) ou (2, 0) du radical hydroxyle OH. L'excitation simultanée de CO et OH revêt un avantage certain, car le produit des signaux de fluorescence de [CO] et [OH] est lié au taux de réaction de CO + OH, intimement lié au dégagement de chaleur. Le laser à colorant utilisé par les auteurs délivre une énergie de 10 mJ sur la plage spectrale 283,0 – 284,6 nm, pour exciter la bande A – X(4, 0) de CO ainsi que la bande A – X(1, 0) de OH. Une deuxième solution de colorant est utilisée pour délivrer la même énergie sur la plage spectrale 278 – 279 nm pour exciter la bande A – X(5, 0) de CO. Les auteurs observent dans une cellule statique (7,5% CO dans N<sub>2</sub>) le spectre de fluorescence de N<sub>2</sub> (bandes de *Lyman-Birge-Hopfield* a – X(1, 0)). Les signaux LIF – N<sub>2</sub> proviennent de l'excitation laser de l'état a et des transferts énergétiques de molécules de diazote excitées vers l'état A de CO qui émettent ensuite. Les bandes vibrationnelles de OH sont bien résolues aux alentours de 284 nm. Les recouvrements avec les transitions de CO se font dans la bande A – X(4, 0). Enfin, les spectres de fluorescence de CO et OH sont suffisamment séparés pour faire une détection sans interférence entre les deux espèces.

En 2013, *Rossel et al.* [10] étudient et comparent les signaux de fluorescence provenant de trois bandes d'émission de CO en termes d'interférences avec la LIF – C<sub>2</sub>. Ils

### 3.2. HISTORIQUE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER SUR LA MOLÉCULE DE CO

analysent la dépendance en pression et l'influence des partenaires de *quenching*. Les mesures sont réalisées dans une cuve assurant le contrôle de la pression et des partenaires de *quenching* ainsi que dans des flammes laminaires pré-mélangées. Lors de l'application de la *LIF* – *CO* à deux photons dans les systèmes de combustion, la longueur d'onde d'excitation la plus usuelle est 230,1 nm correspondant aux transitions  $B^1\Sigma^+ \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+$ . La bande d'émission d'*Angström* dans le visible (400 – 600) nm est utilisée pour la détection de la fluorescence. Il est aussi possible d'utiliser deux photons à 217,5 nm pour exciter les transitions  $C^1\Sigma^+ \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+$  et collecter la fluorescence de la bande d'*Herzberg* (300 – 600) nm. Les radicaux excités de  $C_2$  et créés par photo-dissociation fluorescent également vers 430 – 700 nm (bandes de *Swan*). Le signal de sortie d'un laser *Nd : Yag* triplé délivrant 300 mJ à 355 nm est utilisé pour pomper un *OPO* (*Optical Parametric Oscillator*). La sortie de l'*OPO* est accordée sur 460,13 nm ou 435,11 nm avec une largeur spectrale de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Le signal de sortie de l'*OPO* est doublé à l'aide d'un cristal *BBO*<sup>7</sup> pour exciter une des deux bandes d'absorption du système *Hopfield-Birge* de *CO*. En raison de possibles variations d'efficacité de conversion en longueur d'onde, l'énergie laser de 1,3 mJ à 217 nm réduite de moitié par rapport à 230 nm. La porte temporelle de la caméra est fixée à 100 ns pour les mesures en cellule et 30 ns en flamme pour rejeter la lumière parasite. Pour supprimer la diffusion élastique du laser, un filtre liquide au *N,N-dimethyl-formamide* de 12 mm de longueur d'absorption est placé devant la fente du spectromètre. La cellule est d'abord vidée, remplie de 0,1 bar de *CO*, puis la pression partielle des partenaires de collisions étudiés (air,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ ) est augmentée progressivement jusqu'à 5 bar. Pour les mesures en flamme, la cellule est remplacée par un brûleur laminaire fonctionnant avec plusieurs mélanges gazeux. Une première série de mesures est réalisée avec un mélange *CO/air* à richesse  $\Phi = 2$ . Des mesures en flamme de pré-mélange  $CH_4/air$  et  $C_3H_8/air$  pour trois richesses  $\Phi = 1, 1,3$  et  $1,5$  sont ensuite réalisées. Sur le spectre d'émission enregistré en cuve à 217 nm, un signal provenant du *Third Positive System* apparaît, mais avec une intensité plus faible que pour une excitation à 230 nm. Deux pics de faible intensité à 440 nm et 470 nm sont également présents sur les spectres. Ces contributions semblent provenir d'interférences avec  $C_2$ . Les auteurs étudient ensuite la variation du signal de fluorescence avec la pression dans la cuve pour les trois bandes d'émission. Les mesures indiquent une baisse du signal en augmentant la pression. Lorsque la pression augmente, le temps caractéristique de collision diminue

7. *Bêta-Borate de Baryum.*

alors que le temps de *quenching* augmente. La baisse de signal en pression est la plus faible pour la bande d'*Angström*, indiquant une sensibilité moindre avec la pression que pour les autres bandes d'émission. Lorsque la cellule est remplie de propane, les pics d'intensité du *Third Positive System* diminuent de 90% lorsque seulement 0,2 bar de propane est introduit. Les pics d'intensité des deux autres bandes diminuent de 50%. Ces résultats montrent que des molécules comme le propane, peuvent grandement modifier les mesures de *LIF – CO* du *Third Positive System*. Les auteurs mesurent la *LIF – CO* avec les trois stratégies d'excitation/détection pour plusieurs environnements en flamme, afin d'étudier les interférences provenant de  $C_2$  et des *PAH*. Dans la plage spectrale (300 – 340) nm, les auteurs ne mesurent pas d'interférences de  $C_2$ , et au moins trois pics de fluorescence sont détectés dans le *Third Positive System*. Les bandes de *Herzberg* et *Angström* sont excitées avec la même longueur d'onde de 230 nm. En mesurant le spectre complet comprenant ces deux bandes d'émissions, 5 pics d'intensité non perturbés par  $C_2$  sont accessibles. La mesure du spectre complet augmente de façon significative le rapport signal à bruit. Les auteurs mesurent enfin les interférences produit par  $C_2$  dans la flamme de pré-mélange laminaire  $C_3H_8/air$  à richesse  $\Phi = 1,3$ . L'utilisation de la bande  $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$  de *CO* donne un signal comparable aux autres bandes en termes d'interférences avec  $C_2$ . Cependant, l'émission large bande des *PAH* perturbe clairement les mesures de fluorescence du *Third Positive System*. Pour conclure, le *Third Positive System* de *CO* montre une plus grande sensibilité en pression et en *quenching* comparé aux bandes de *Herzberg* et *Angström*. La mesure qualitative de champs 2D de *CO* avec le *Thrid Positive System* est très difficile à obtenir du fait des interférences avec les *PAH* et autres espèces chimiques. La meilleure stratégie pour mesurer des concentrations de *CO* selon les auteurs, consiste à mesurer le spectre complet couvrant les bandes d'*Angström* et *Third Positive System*. Cette méthode donne un nombre élevé de raies *LIF – CO* accessibles.

*Brackmann et al.* [94], étudient une excitation picoseconde ( $10^{-12}$ s) de *CO* à deux photons dans des flammes de prémélange. Ils comparent leur mesures avec une excitation nanoseconde ( $10^{-9}$ s). Les études des atomes d'hydrogène et d'oxygène ont montré qu'une excitation picoseconde permet d'obtenir des signaux de fluorescence sans interférences et avec des signaux de fluorescence plus intenses. Une haute irradiance laser et une excitation à deux photons efficace peut être obtenue en régime picoseconde avec des énergies laser moindres, ce qui a pour effet de réduire les interférences d'espèces

### 3.2. HISTORIQUE DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER SUR LA MOLÉCULE DE CO

chimiques créées par photolyse. Le laser picoseconde délivre à 10Hz des impulsions d'énergie maximale  $\sim 700 \mu\text{J}/\text{impulsion}$  à 230nm. Les impulsions ont une durée de 80ps et une largeur spectrale de  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les mesures par imagerie, le faisceau laser est étendu sur 10mm de hauteur. Les mesures sont réalisées dans un brûleur poreux *Mckenna C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/air* pour des richesses allant de  $\Phi = 0,8$  à 2,2. Pour la comparaison des mesures ns, un laser délivrant 4mJ à 230nm est utilisé. Les impulsions laser ont une durée de 9 ns et une largeur spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les deux systèmes, des interférences avec les radicaux  $C_2$  sont mesurées. En revanche le rapport entre les interférences et les pics de  $CO$  est deux fois plus élevé lors d'une excitation ns. A  $\Phi = 2,1$ ,  $C_2$  perturbe significativement le signal aux alentours de 519nm. En prenant en compte les différences de collection des signaux, l'excitation avec un laser picoseconde délivre des signaux de  $CO$  5 fois plus intense. Les irradiances laser sont estimées à 3 et  $0,3 \text{ GW}/\text{cm}^2$  pour les laser pico- et nanoseconde respectivement. L'irradiance du système laser picoseconde étant environ 10 fois plus grande, un taux plus élevé de photo-ionisation réduit la collection du signal de fluorescence en augmentant l'irradiance. Les auteurs n'observent aucune émission spontanée induite pour les deux systèmes laser. Une dépendance  $I^n$  avec un exposant  $n = 1,4$  est obtenue à la stœchiométrie. En flamme riche, la dépendance est mesurée à  $n = 1,1$  à cause de la contribution d'un fond lumineux variant plus faiblement en intensité que  $CO$ . Les dépendances en énergie laser des signaux indiquent que la photo-ionisation par absorption d'un troisième photon induit une réduction du signal, entraînant une modification de la dépendance des signaux avec l'énergie laser, normalement quadratique ( $I^2$ ) pour une excitation à deux photons. La  $LIF - C_2$  observée dans les spectres de fluorescence avec une excitation picoseconde provient de composés actifs dans la formation initiale de suies comme le vinyle ou l'acétylène. Et bien que  $C_2$  montre une plus forte dépendance en énergie laser que  $CO$ , l'excitation picoseconde de  $CO$  entraîne moins d'interférences avec  $C_2$  qu'en régime d'excitation nanoseconde. Les auteurs concluent par le fait qu'une excitation picoseconde utilisant 10 fois moins d'énergie par impulsion permet de collecter des signaux au moins 5 fois plus intenses de  $CO$  tout en diminuant d'un facteur 2,5 les interférences de  $C_2$ .

*Singh et al.* [9], présentent pour la première fois la mesure simultanée de trois scalaires. En réalisant des mesures *DRASC*, *LIF* à deux photons et thermométrie au phosphore, les auteurs obtiennent simultanément la température dans l'écoulement, la distribution  $CO$  et la température sur la paroi d'un brûleur à point d'arrêt. La  $LIF - CO$  est réalisée avec

une excitation à deux photons de la bande de *Hopfield-Birge* à 230 nm. Les signaux de fluorescence de la bande d'*Angström*  $B^1\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow A^1\Pi(v'' = 1)$  sont collectés. Les auteurs mesurent des concentrations *CO* à la paroi, la température de la phase gazeuse et la température de la surface des parois dans le brûleur, avec une très bonne résolution spatiale. Les résultats sont basés sur des mesures instantanées permettant de corriger les mesures *LIF*. Les mesures *1D* de distribution de *CO* et de température reproduisent par les simulations de combustion avec un mécanisme de chimie détaillée.

### 3.3 Méthodes couplant la *LIF* – *CO* avec d'autres techniques de mesure

Dans les flammes *CH<sub>4</sub>/air*, la principale voie cinétique de formation du *CO<sub>2</sub>* repose sur la réaction  $CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$ . Le taux de réaction dans le sens direct de l'équation est écrit  $R_f = n_{OH}n_{CO}k_f$  avec  $n$  la densité, et  $k_f$  la constante de vitesse qui varie avec la température selon une loi d'*Arrhenius*<sup>8</sup>. Le signal de fluorescence  $S_{fi}$  d'une espèce  $i$  peut s'approcher de  $S_{fi} \propto n_i g_i(T)$ . Il est possible de choisir une stratégie d'excitation favorisant une dépendance préétablie du signal de fluorescence avec la température. Les transitions alors sont souvent choisies pour minimiser la dépendance résiduelle du signal en température de sorte à ce que  $S_{fi}$  soit quasiment proportionnel aux fraction molaires des espèces ou à leurs densités respectives. Le produit des signaux *LIF* corrélés mesurés simultanément des deux espèces  $i$  et  $j$  peut être généralisé à  $S_{fi}S_{fj} \propto n_i n_j g_{ij}(T)$ . Enfin le schéma d'excitation peut être choisi de telle sorte à ce que  $g_{ij}(T) \propto k_f(T)$ . Ainsi, le produit des signaux *2D* – *LIF* des molécules de *CO* et *OH* permet d'obtenir une information proportionnelle au taux de réaction, à savoir  $S_{fOH}S_{fCO} \propto n_{CO}n_{OH}k_f(T)$  [95].

Cette technique a été utilisée pour la première fois par *Van Oostendorp et al.* en 1991 sur un brûleur partiellement prémélangé de type *Bunsen* [96]. L'excitation de *CO* repose sur la bande d'absorption à deux photons de *Hopfield-Birge*  $X^1\Sigma^+(v'' = 0) \rightarrow B^1\Sigma^+(v' = 0)$  vers 230,1 nm. Le signal de fluorescence de la bande d'*Angström*  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  est enregistré. Pour *OH*, la transition rotationnelle  $Q_1(7)$  de la bande

---

8.

$$k_f \propto T^\gamma e^{(-E/RT)}$$

### 3.3. MÉTHODES COUPLANT LA LIF – CO AVEC D’AUTRES TECHNIQUES DE MESURE

$X^2\Pi(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$  est excitée à  $\sim 283,2\text{nm}$ . La fluorescence des bandes d’émission (0,0) et (1,1) est collectée. Cette étude permet aux auteurs de mettre en évidence le rôle de l’air ambiant sur la structure de flamme et sur l’oxydation secondaire de CO.

*Van Der Meij et al.* appliquent cette méthode couplée de mesures LIF simultanées de CO et OH dans des flammes de brûleurs domestiques [97]. Cette étude a permis aux auteurs de comprendre l’origine de l’excès de production de CO dans de tels systèmes. Cette formation est attribuée à une fuite du mélange *fuel-air* aux bords de flamme. Le fuel y est transformé en CO dans la couche limite entre la flamme et l’environnement extérieur.

*Mokhov et al.* étudient la couche limite laminaire d’une flamme plate *propane-air* de type *Mekker* [98]. Des distributions spatiales de vitesse et de température couplées aux mesures de concentration de CO et OH par LIF sont utilisées. Conjointement aux mesures, les auteurs développent un modèle de cinétique chimique utilisable dans la couche limite d’une flamme plate. La comparaison des résultats simulés et mesurés montre que le modèle utilisé reproduit fidèlement la cinétique de CO et OH dans la couche limite.

*Frank et al.* mesurent simultanément les champs 2D de taux de réaction, de température et de fraction de mélange de fuel dans des flammes de jets  $\text{CH}_4$ -air laminaires et turbulents [99]. Les auteurs couplent des mesures LIF – CO et OH à deux photons avec de la diffusion *Rayleigh*. Il déterminent le taux de réaction de la réaction  $\text{CO} + \text{OH} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  pixel à pixel à l’aide du produit des signaux LIF  $S_{f\text{CO}}$  et  $S_{f\text{OH}}$ .

Cette technique a été appliquée par *Amantini et al.* sur des flammes laminaires de type counterflow  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  [100]. *Dunn et al.* étudient des flammes de prémélange de type jet à l’aide d’un brûleur *Piloted Premixed Jet Burner* (PPJB) [101]. *Barlow et al.* appliquent des diagnostics *Raman*, *Rayleigh* et LIF sur CO et OH pour caractériser des flammes stratifiées turbulentes  $\text{CH}_4$ -air [102]. Les diagnostics multi-scalaire permettent aux auteurs de résoudre la structure interne de ce type de flamme à pression atmosphérique. *Jansson et al.* mesurent de façon simultanée la durée de fluorescence de CO et OH dans des flammes de prémélange laminaire méthane/air sur un brûleur de type *Bunsen* [103]. Les mesures ponctuelles sont réalisées avec une caméra *Streak* couplée à deux lasers picoseconde.

*Mosburger et Sick* présentent en 2010 la détection simultanée de CO et OH par LIF

dans un écoulement et une flamme  $CH_4/air$  de type *Bunsen* à pression atmosphérique. Le quatrième système positif  $A - X$  est excité à deux photons de longueur d'onde 280 nm. Les auteurs présentent des spectres résolus des bandes  $A - X(5, 0)$  et  $(4, 0)$  vers 279 et 284 nm. De plus, les transitions de  $CO A - X(4, 0)$  recouvrent spectralement des raies d'absorption de  $OH A - X(1, 0)$ , permettant l'excitation simultanée des deux espèces. Les bandes de fluorescence sont complètement séparées spectralement pour les deux espèces, ce qui permet de les détecter séparément. Les limites de détection sont suffisantes pour sonder les molécules natives de  $CO$  dans la flamme. Cette approche de mesure permet de diminuer l'atténuation du faisceau laser par rapport à l'emploi de longueurs d'ondes d'excitation plus courtes. Enfin ce schéma d'excitation/collection est bien adapté à la mesure de  $CO$  par *LIF* dans des environnements haute pression basse température, favorisant la production de grandes quantités de  $CO$ .

Les travaux présentés dans [104, 105] font état de l'utilisation conjointe des diagnostics de diffusion *Raman*, de diffusion *Rayleigh* et de *LIF - CO* dans une flamme de jet turbulente au méthoxyméthane (diméthylether), biocarburant utilisé comme alternative possible au *Diesel*. Les auteurs explorent la possibilité de mesures simultanées du champ de température et de la distribution des espèces majoritaires.

### 3.4 Autres diagnostics optiques sur la molécule de CO

D'autres techniques de diagnostic optique laser sur  $CO$  existent. Les techniques d'absorption comme la *TDLAS* (Tunable Diode Laser Spectroscopy) [106–112] et l'absorption avec un laser à cascade quantique [113–115] où la bande vibrationnelle fondamentale de  $CO$  est sondée dans l'infra-rouge vers 4,7  $\mu m$ . La spectroscopie par ionisation multiphoton *REMPI* (Resonant Enhanced Multiphoton Ionisation) [116–118], les mesures de spectroscopie de diffusion *Raman* anti-*Stokes* cohérente (*CARS*) [9, 119, 120] et enfin le mélange dégénéré à quatre ondes (*DFWM*) [121].

### 3.5 Discussion

Le monoxyde de carbone est une molécule nécessaire à détecter par plusieurs aspects :

- La molécule  $CO$  est un produit de combustion des hydrocarbures. Elle joue un rôle important comme intermédiaire de combustion dans les flammes.

- $CO$  apparaît comme polluant majeur dans de nombreux systèmes de propulsion, elle peut aussi être utilisée comme un indicateur de l'efficacité de la combustion. La majeure partie du dégagement de chaleur dans les flammes hydrocarbonées provient de l'oxydation de  $CO$  vers le  $CO_2$ . Ainsi, la présence de  $CO$  est typiquement un indicateur de combustion incomplète.[10]
- La molécule de  $CO$  est légère et sa structure électronique peut faire l'objet d'une analyse théorique.

Le schéma d'excitation à deux photons de la molécule  $CO$   $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  suivi d'une détection des bandes  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  est retenu dans cette étude. Le spectre d'excitation à deux photons de la transition  $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  à été largement utilisé dans la littérature. Un des avantages du processus à deux photons réside dans le fait que la longueur d'onde de fluorescence se situe normalement dans le visible, bien séparée spectralement de la longueur d'onde d'excitation. La séparation spectrale entre la laser et la fluorescence permet un rejet aisé de la diffusion élastique. En revanche, les sections efficaces d'absorption à deux photon étant faibles, de grandes puissances laser sont requises pour atteindre un taux d'absorption optimum, ce qui peut donner lieu à des effets photo-chimiques [89]. L'excitation via un schéma à deux photons présente des différences par rapport à une excitation à un photon :

1. Les règles de sélection pour les transitions dipolaires, sont différentes et autorisent des états inaccessibles pour une excitation à un photon.
2. Le taux d'absorption est proportionnel au carré de l'intensité laser. Ce taux est proportionnel à  $I^n$  avec  $1 < n < 2$ , en prenant en compte les effets d'ionisation.
3. La variation temporelle du signal laser est de grande importance.
4. La polarisation du laser d'excitation est de première importance pour l'efficacité d'absorption de la branche  $Q$  dans cette transition.[89]

La quantification des signaux de fluorescence de la molécule de  $CO$  implique la connaissance détaillée de plusieurs mécanismes :

- Le signal est dépendant de l'irradiance laser. A basse pression, la photo-ionisation est comparable au quenching [92].
- Le signal laser ( $UV$ ) peut être atténué par absorption de la lumière par les autres espèces présentes dans le volume de mesure.

- A fraction molaire de  $CO$  constante, la pression augmente la densité d'espèces et le taux de *quenching* collisionnel.
- La température influence la population de  $CO$  dans l'état  $X^1\Sigma$ , ce qui change le taux d'absorption.
- La température modifie aussi les sections efficaces de collision et les taux de *quenching*. Les taux de *quenching* sont fonction de la composition chimique dans le volume de mesure. Les molécules de  $CO_2$  et  $H_2O$  constituent les principaux partenaires de *quenching* après une excitation de la molécule  $CO$  à 230,1 nm [122].
- $CO$  peut être créée par photolyse de  $CO_2$ .

De plus, dans de nombreux milieux réactifs, la fluorescence du radical  $C_2$  réduit le nombre de transitions utiles pour la détection de  $CO$ . Les interférences avec la fluorescence du radical  $C_2$  affectent l'intensité du signal collecté, et ainsi la précision des mesures et la limite de détection.  $C_2$  peut être formé par photolyse laser de  $CO$  ou d'hydrocarbures. Du fait des longueurs d'onde  $UV$  utilisées, les interférences spectrales de  $C_2$  sont difficiles à éliminer.[10]. Les bandes de *Swan* de  $C_2$  se situent dans la plage de longueur d'onde (430 – 700) nm.  $C_2$  est formé dans la partie riche des flammes là où les plus grandes concentrations de  $CO$  sont attendues. Ainsi, la partie utilisable restante de la *LIF* –  $CO$  à deux photons se limite à quelques transitions de fluorescence, diminuant la précision et la limite de détection globale de la mesure.[82].

## FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

*Ce chapitre traite du formalisme de la fluorescence induite par laser utilisé dans la simulation des spectres de fluorescence de molécules diatomiques. Un paragraphe introductif présente les mécanismes sous-jacents qui participent à l'émission d'un signal de fluorescence par un fluorophore. Puis le modèle de fluorescence à  $n$  niveaux est décrit ainsi que le régime linéaire de fluorescence dans lequel se place cette étude. Les notions utilisées pour définir les profils de raies et les mécanismes d'élargissement sont abordées pour introduire la notion d'intégrale de recouvrement. Enfin, des notions de spectroscopie moléculaire sont rappelées pour décrire les étapes de calcul d'un spectre d'absorption et de fluorescence.*

## 4.1 Introduction

La fluorescence consiste en l'émission spontanée radiative par laquelle un fluorophore excité (atome ou molécule) retourne sur son état énergétique de base. Dans le cas de la fluorescence induite par laser (*LIF*), l'excitation est généralement réalisée au moyen d'une impulsion laser accordée sur une transition moléculaire définissant l'écart entre deux niveaux énergétiques du fluorophore étudié. Lorsque le fluorophore sonde est excité de façon résonante par une impulsion laser à la fréquence  $\nu$  correspondant à l'écart d'énergie entre les deux états d'énergie, un photon d'énergie  $h\nu$  est alors absorbé amenant le fluorophore à passer de son niveau d'énergie rovibronique de base vers un état rovibronique excité.  $h$ [Js] est la constante de *Planck* et  $\nu$ [s<sup>-1</sup>] la fréquence de transition moléculaire sur laquelle est accordé le laser. Le transfert de population en molécules dans l'état rovibronique excité implique que le fluorophore se trouve dans un état thermodynamique instable. Une redistribution rapide d'énergie s'ensuit alors par un peuplement des niveaux d'énergie rotationnels adjacents. Pendant ce délai, la molécule redescend dans son état rovibronique initial par voie radiative en émettant spontanément un photon (appelé fluorescence) d'énergie  $h\nu$  ou plus faible. En raison de la redistribution de la population dans l'état excité, la fluorescence se produit non seulement à la fréquence d'excitation (fluorescence résonante) mais également à des longueurs d'onde plus élevées. Cette propriété représente un avantage dans la détection du signal de fluorescence, habituellement réalisée dans le domaine de longueur d'onde supérieur à la fréquence d'excitation de manière à filtrer spectralement le signal de fluorescence avec les signaux de diffusion élastique se produisant sur les molécules du bain thermique (diffusion *Rayleigh*), les particules (diffusion de *Mie*) ou encore les signaux parasites provenant de la réflexion parasite du faisceau laser sur des parois. Le signal de fluorescence est enregistré avec un détecteur sensible dans le domaine de longueur d'onde investigué (caméra *CCD* intensifié, photomultiplicateur...). Étant donné que chaque fluorophore possède des propriétés d'absorption et de fluorescence uniques, cette technique de mesure optique permet des mesures sélectives en termes de détection d'espèces chimiques. Pour cela, une source laser accordable telle qu'un laser à colorant accordable en fréquence est utilisé. L'intérêt de la *LIF* pour détecter des espèces chimiques à l'état de trace ( $\sim ppm$ ) est directement lié à la sensibilité offerte par les sections efficaces d'absorption élevées. Appliquée à l'étude d'écoulements

réactifs, la *LIF* sert à détecter des radicaux, des intermédiaires réactionnels et des espèces chimiques polluantes. La grande sensibilité de cette technique permet de doser les espèces fluorescentes selon différentes configurations allant de la mesure ponctuelle ( $0D$ ) à la mesure bidimensionnelle ( $2D$ ). Les traceurs fluorescents utilisés en combustion sont soit présents naturellement ou introduits artificiellement dans l'écoulement. Outre les mesures de dosage, les mesures  $2D$  donnent également accès à des informations caractéristiques intrinsèques de l'écoulement comme la structure de l'écoulement, la position du front de flamme, la température...

## 4.2 Signal de fluorescence

Lorsque le signal de fluorescence est collecté à  $90^\circ$  par rapport à l'orientation du faisceau laser, la puissance spectrale de fluorescence  $\Phi_F(\nu)[W]$  qu'un dispositif optique va collecter est définie par

$$\Phi_F(\nu) = \varepsilon h \nu \left( \frac{A_{21}}{4\pi} \right) \Omega_c \int_{V_c} N_2 \Phi(\nu) dV_c \quad (4.1)$$

$\varepsilon$  est l'efficacité optique de collection,  $h[J.s]$  la constante de *Planck*,  $\nu[s^{-1}]$  la fréquence,  $A_{21}[s^{-1}]$  le coefficient d'*Einstein* associé à la transition de fluorescence,  $\Omega_c[sr]$  l'angle solide de collection optique,  $N_2$  la population se trouvant dans l'état excité et  $\Phi(\nu)$  le profil normalisé. L'intégration est réalisée sur le volume  $V_c$  définissant le volume imagé par le système de collection. L'intensité lumineuse totale  $Q_F[J]$  arrivant devant le détecteur est définie par.

$$Q_F = \int_{\Delta_t} \int_{\Delta_\nu} \Phi_F(\nu) d\nu dt \quad (4.2)$$

$N_2$  étant une fonction du temps, l'équation (4.2) est reformulée par l'expression (4.3).

$$Q_F = h \nu \left( \frac{A_{21}}{4\pi} \right) \Omega_c \int_{V_c} \int_{\Delta_\nu} \varepsilon \Phi(\nu) d\nu \int_{\Delta_t} N_2(t) dt dV_c \quad (4.3)$$

## 4.3 Composition du volume de mesure

Le milieu sondé dans le volume de mesure  $V_c[cm^3]$  est un mélange gazeux en équilibre thermodynamique à une température  $T[K]$  et une pression  $p[bar]$ . Le mélange gazeux est

supposé suivre la loi des gaz parfaits. De fait, la densité volumique totale  $N_T[\text{cm}^{-3}]$  des molécules contenues dans  $V_c$  est définie par

$$N_T = \frac{p_0}{k_B T_0} \frac{T}{p} = n_0 \frac{T}{p} \quad (4.4)$$

$n_0[\text{cm}^{-3}]$  est le nombre de *Loschmidt*<sup>1</sup>, il correspond au nombre de molécules d'un gaz parfait contenu dans un volume à  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  et  $p_0 = 1 \text{ atm}$ .  $k_B[\text{JK}^{-1}]$  est la constante de *Boltzmann*. La quantité d'espèces  $i$  sondée par *LIF* est représentée par la fraction molaire  $\chi_i$ . La densité volumique  $N_0[\text{cm}^{-3}]$  de l'espèce  $i$  dans  $V_c$  est définie par

$$N_0 = n_0 \frac{T}{p} \chi_i \quad (4.5)$$

Le nombre total  $N_T$  de particules  $i$  présentes dans le volume de mesure est défini par le produit de  $N_0$  par  $V_c$

$$N_T = N_0 \times V_c \quad (4.6)$$

#### 4.4 Modèle à deux niveaux

Le formalisme utilisé pour modéliser le signal *LIF* est basé sur un modèle à deux niveaux. Il dérive de la théorie quantique d'*Einstein* concernant les échanges d'énergie par interaction laser/matière. Le modèle à deux niveaux est illustré par la figure 4.1.

Les coefficients mis en jeu régissant les transferts radiatifs et non radiatifs possibles entre les deux états quantiques 1 et 2 de l'espèce sondée sont définis comme suit :

- $b_{12}[\text{s}^{-1}]$  est le taux d'absorption.
- $b_{21}[\text{s}^{-1}]$  est le taux d'émission stimulée
- $A_{21}[\text{s}^{-1}]$  est le coefficient d'*Einstein* pour l'émission spontanée.
- $Q_{21}[\text{s}^{-1}]$  est le taux de *quenching* collisionnel.
- $W_{2i}[\text{s}^{-1}]$  est le taux de photo-ionisation.
- $P[\text{s}^{-1}]$  le taux de pré-dissociation.

À l'état initial  $t = 0$ , la molécule se trouve dans son état d'énergie  $E_1[\text{J}]$  de base noté 1. Après absorption, la molécule passe dans un état d'énergie  $E_2[\text{J}]$  excité noté 2. Le transfert de la population entre les états 1 et 2 se fait par absorption d'un photon d'énergie  $h\nu_{12}[\text{J}]$ .

---

1.  $n_0 = 2,686 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

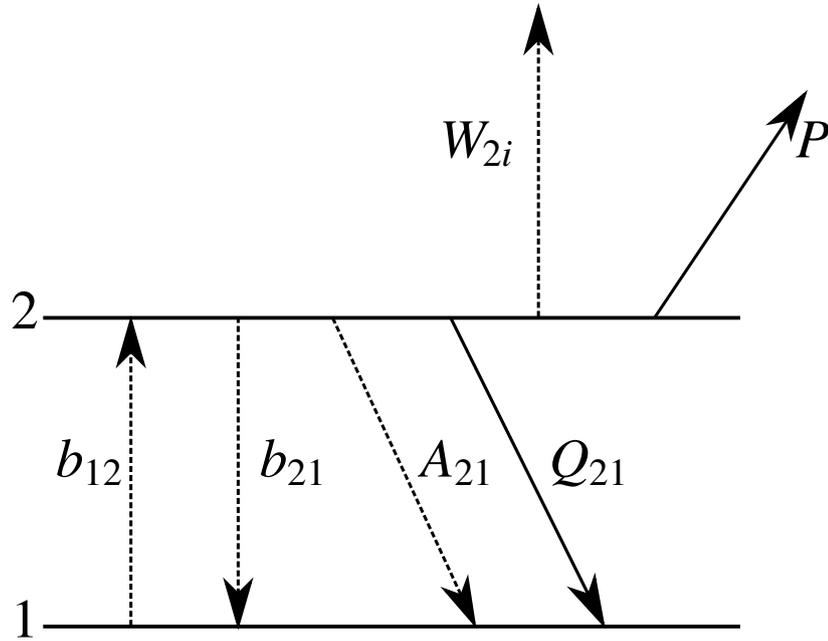


FIGURE 4.1 – Modèle à deux niveaux et taux de transferts associés

La fréquence d'absorption  $\nu_{12}[\text{s}^{-1}]$  est définie dans la relation (4.7) comme l'écart d'énergie entre les états  $E_1$  et  $E_2$ .

$$h\nu_{12} = E_2 - E_1 \quad (4.7)$$

Nous nous plaçons dans le cas où la population dans l'état fondamental est  $N_0[\text{cm}^{-3}]$ . La population  $N_1$  dans l'état 1 à l'état initial représente une fraction de la population totale  $N_0$ . L'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local au sein du volume de mesure permet de calculer  $N_1$  par une distribution de *Boltzmann* représentée par

$$N_1 = N_0 g_1 \frac{\exp(-E_1/kT)}{Q_{tot1}} [\text{cm}^{-3}] \quad (4.8)$$

$g_1$  est la dégénérescence de l'état 1,  $E_1[\text{J}]$  l'énergie de l'état 1,  $Q_{tot1}$  la fonction de partition totale de l'état 1,  $k[\text{JK}^{-1}]$  la constante de *Boltzmann* et  $T[\text{K}]$  la température. Le taux d'absorption stimulée  $b_{12}[\text{s}^{-1}]$  est défini par

$$b_{12} = \frac{B_{12}I_\nu}{c} \quad (4.9)$$

Ce taux est fonction de l'irradiance spectrale de l'impulsion laser  $I_v[\text{W cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$ ,  $c[\text{m s}^{-1}]$  la vitesse de la lumière et de  $B_{12}[\text{J}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-2}]$  le coefficient d'*Einstein* d'absorption stimulée. La variation temporelle des densités de population  $\dot{N}_1$  et  $\dot{N}_2$  dans les états 1 et 2 satisfait le système d'équations suivant

$$\frac{dN_1}{dt} = \dot{N}_1 = -N_1 b_{12} + N_2(b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad (4.10)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \dot{N}_2 = N_1 b_{12} - N_2(b_{21} + A_{21} + Q_{21} + P + W_{2i}) \quad (4.11)$$

Dans le cas où la pré-dissociation et la photo-ionisation sont des processus négligeables, les équations (4.10) et (4.11) se somment pour obtenir

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} = \frac{d}{dt}(N_1 + N_2) = 0 \quad (4.12)$$

Il découle de cette relation que la somme des populations  $N_1$  et  $N_2$  est indépendante du temps, c'est-à-dire

$$N_1 + N_2 = \text{constante} = N_1^0 \quad (4.13)$$

$N_1^0$  correspond à la densité volumique de population dans l'état 1 avant excitation. Notons que les questions relatives aux profils de raies ne sont pas abordées dans cette partie. Le signal de fluorescence est proportionnel à  $N_2 A_{21}$ . L'équation (4.11) est résolue en éliminant  $N_1$  grâce à l'équation (4.12). En posant  $r = b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}$  et  $N_2(t=0) = 0$ , on obtient ensuite après intégration la relation suivante

$$N_2(t) = \frac{b_{12} N_1^0}{r} [1 - \exp(-rt)] \quad (4.14)$$

Lors des transferts de population entre deux niveaux électroniques (domaine visible et UV), la population dans l'état 2 avant excitation est négligeable pour les conditions de température usuellement rencontrées dans les systèmes réactifs.<sup>2</sup>  $b_{12}$  et  $b_{21}$  sont supposés nuls pour  $t \leq 0$  et constants pour  $t > 0$ . Pour les valeurs  $rt \ll 1$ , la population dans l'état excité varie linéairement avec le temps

$$N_2(t) = b_{12} N_1^0 t \quad (4.15)$$

2. Pour la bande  $\gamma$  de la *NO*, la séparation entre les deux états mis en jeux est d'environ  $40000 \text{ cm}^{-1}$ . L'écart d'énergie équivalent est  $\Delta E = hc \times 44000$ . Ainsi le peuplement par la seule voie thermique nécessiterai des températures satisfaisant  $kT \sim hc\Delta E$  soit  $T = 63000 \text{ K}$ .

et atteint une valeur constante pour les valeurs  $rt > 1$ .  $N_2$  est alors définie comme

$$N_2 = \frac{b_{12}N_1^0}{r} \quad (4.16)$$

En supposant un état stationnaire, l'équation (4.16) se reformule comme

$$N_2 = N_1^0 \frac{b_{12}}{b_{12} + b_{21}} \frac{1}{1 + \frac{A_{21} + Q_{21}}{b_{12} + b_{21}}} \quad (4.17)$$

De façon équivalente, l'équation (4.17) est reformulée pour aboutir à

$$N_2 = N_1^0 \frac{b_{12}}{b_{12} + b_{21}} \frac{1}{1 + \frac{I_{sat}^v}{I_v}} \quad (4.18)$$

en en posant

$$I_{sat}^v = \frac{(A_{21} + Q_{21})c}{B_{12} + B_{21}} \quad (4.19)$$

La puissance du signal de fluorescence  $F$  [W] est proportionnelle à  $N_2 A_{21}$ .  $F$  est définie dans la relation (4.20) en remplaçant  $N_2$  par son expression

$$F = h\nu N_2 A_{21} \frac{\Omega}{4\pi} \ell A = h\nu \frac{\Omega}{4\pi} \ell A N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{A_{21}}{1 + \frac{I_{sat}^v}{I_v}} \quad (4.20)$$

$h\nu$  est l'énergie du photon de fluorescence ;  $h$  [Js] la constante de *Planck* ;  $\nu$  [ $s^{-1}$ ] la fréquence du signal de fluorescence ;  $\Omega$  [sr] l'angle solide de collection optique ;  $\ell$  [mm] la portion de faisceau à partir de laquelle est observé le signal de fluorescence et  $A$  [ $mm^2$ ] la section du faisceau laser au point focal.

## 4.5 Régime linéaire de fluorescence

Pour une irradiance spectrale  $I_v \ll I_v^{sat}$ , l'équation (4.18) se simplifie pour exprimer la puissance du signal de fluorescence dans le régime linéaire comme

$$F = \frac{h\nu}{c} \frac{\Omega}{4\pi} \ell A N_1^0 B_{12} I_v \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (4.21)$$

Le terme  $A/(A + Q)$  est le rendement de fluorescence ou coefficient de *Stern-Volmer*. Il représente la fraction de population  $N_2$  qui va se désexciter par émission spontanée.

**Remarque :** plusieurs hypothèses simplificatrices sont utilisées pour aboutir à l'expression (4.21) :

- Les effets relatifs aux profils de raies ne sont pas pris en compte. Le faisceau laser est modélisé en supposant une distribution spectrale gaussienne en énergie et une durée d'impulsion infiniment petite (pic de *Dirac*). Les transitions d'absorption et d'émission spontanée sont en réalité élargies spectralement en raison de plusieurs processus d'élargissement qui seront abordés dans la suite de ce chapitre.
- Une seule transition d'absorption est considérée dans le modèle à deux niveaux. En fait, le profil spectral d'énergie de l'impulsion laser peut également exciter simultanément plusieurs transitions faiblement espacés en énergie qui modifieront l'expression (4.21).
- Après excitation par le faisceau laser, la population transférée de l'état 1 passe uniquement dans l'état quantique  $E_2$  et l'émission spontanée se produira à partir de cet unique état. En réalité, une redistribution de population sur les états proches de l'état  $E_2$  peut également se produire.
- La population dans l'état excité est distribuée selon une loi de *Boltzmann*.
- La relaxation par émission spontanée se fait vers un unique état quantique  $E_1$  et une seule valeur du coefficient  $A_{21}$  est considérée. Dans la réalité, il existe une multitude d'états quantiques  $E_1$  sur lesquelles la population de l'état  $E_2$  peut se relaxer. Le rendement de fluorescence doit alors être calculé pour chaque transition d'émission<sup>3</sup>.
- La seule voie de relaxation non radiative considérée pour aboutir à (4.21) est la perte d'énergie par collisions avec les molécules dans le bain thermique (*quenching* collisionnel). Le taux de *quenching* collisionnel  $Q_{21}$  [s<sup>-1</sup>] associé à ces pertes est constant. Chaque état  $E_2$  a en réalité un taux de *quenching* spécifique. Les autres phénomènes de relaxation non radiative sont négligés.

---

3. Soit  $n$  le nombre de transitions possibles de fluorescence. En considérant un unique taux de *quenching* collisionnel  $Q_{21}$  pour l'ensemble de ces transitions, la transition  $i$  de probabilité  $A_{21}(i)$  aura un rendement de fluorescence  $\Phi_i$  (4.22).

$$\Phi_i = \frac{A_{21}(i)}{\sum_1^n A_{21}(i) + Q_{21}} \quad (4.22)$$

## 4.6 Profils de raies et élargissement spectral

### 4.6.1 Profils gaussien et lorentzien

Les profils de raie Lorentzien  $l(\omega)$  et Gaussien  $g(\omega)$  sont utilisés pour modéliser les élargissements spectraux des transitions moléculaires. Les expressions analytiques de ces deux profils sont décrites par

$$l(\omega) = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Delta\omega_L/2)^2} \quad (4.23a)$$

$$g(\omega) = \exp \left[ -4 \ln(2) \left( \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_G} \right)^2 \right] \quad (4.23b)$$

$\Delta\omega_L$  et  $\Delta\omega_G$  sont les largeurs totales à mi-hauteur des profils Lorentzien et Gaussien. L'aire des profils gaussien et lorentzien est intégrée analytiquement à l'aide des relations suivantes.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} l(\omega) d\omega = \frac{2\pi}{\Delta\omega_L} \quad (4.24a)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) d\omega = \Delta\omega_G \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln(2)}} \quad (4.24b)$$

On peut ainsi normaliser les expressions (4.23a) et (4.23b) par les aires respectives calculées avec (4.24a) et (4.24b). On obtient les profils lorentzien  $\bar{l}(\omega)$  et gaussien  $\bar{g}(\omega)$  normalisés suivants

$$\bar{l}(\omega) = \frac{\Delta\omega_L}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Delta\omega_L/2)^2} \quad (4.25a)$$

$$\bar{g}(\omega) = \frac{1}{\Delta\omega_G} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \exp \left[ -4 \ln(2) \left( \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_G} \right)^2 \right] \quad (4.25b)$$

Dans la suite de ce chapitre, seuls les profils normalisés sont considérés. Ils seront notés comme  $l(\omega)$  et  $g(\omega)$ .

### 4.6.2 Phénomènes d'élargissement

Les raies spectrales ne sont pas monochromatiques et ne peuvent être considérées comme des distributions spectrales de *Dirac*. Les différents processus d'élargissement

dépendent entre-autres de la température, de la pression et de la composition du mélange gazeux.

#### 4.6.2.1 Élargissement Normal ou Naturel

La physique quantique est basée sur des phénomènes aléatoires et sur de nombreuses indéterminations. L'une d'elles est connue sous le nom de l'indétermination de *Heisenberg*. Par indétermination, on signifie ici que la mesure ne peut pas être plus précise que ne l'autorise la physique. L'indétermination de Heisenberg porte ainsi sur la vitesse (l'impulsion, en fait, qu'on approcherait classiquement par la vitesse) et la position d'une particule dans l'espace. Les deux ne sont pas mesurables ou connaissables de façon simultanée. Dans notre cas, cela revient à dire mathématiquement que l'incertitude sur le temps de résidence ( $\Delta t$ ) et l'incertitude sur l'énergie de la molécule ( $\Delta E$ ) ne peuvent être infiniment petites à la fois :

$$\Delta t \Delta E \neq 0 \quad (4.26)$$

En réalité, l'inégalité d'*Heisenberg* vérifie la relation suivante

$$\Delta E \Delta t \geq h/2\pi \quad (4.27)$$

dans ce cas, la molécule dans l'état  $i$  possède comme énergie la valeur  $E_i$ . La relation (4.27) entraîne une courbe d'absorption étendue spectralement et maximale à un nombre d'onde noté  $\omega_0$ . Le profil de raie, dans le cas du seul élargissement normal ou naturel, est exprimé dans la relation (4.28) sous forme d'une distribution lorentzienne.

$$\Gamma_N(\omega) = \frac{c(\gamma_i + \gamma_j)}{4\pi^2 c^2 (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}(\gamma_i + \gamma_j)^2} \quad (4.28)$$

$\gamma_i$  et  $\gamma_j$  sont définis comme l'inverse des durées de vies des états  $i$  et  $j$ .  $\gamma[\text{s}^{-1}]$  est la somme de l'inverse des temps caractéristiques de transfert radiatif et collisionnel.

$$\gamma_i = \gamma_{i,rad} + \gamma_{i,coll}$$

$\gamma_{i,rad}$  correspond au coefficient d'*Einstein* pour l'émission spontanée vers tous les niveaux d'énergie.

$$\gamma_{i,rad} = A_i$$

L'inverse de la durée de vie des processus collisionnels est égal au taux de collisions faisant passer la molécule dans un autre niveau d'énergie. Le nombre d'onde  $|\omega - \omega_0|$  auquel  $\Gamma_N$  est maximal est défini par la relation (4.29).

$$|\omega - \omega_0| = \frac{1}{4\pi c}(\gamma_i + \gamma_j) \quad (4.29)$$

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'élargissement naturel est exprimée par

$$\Delta\omega_N = \frac{1}{2\pi c}(\gamma_i + \gamma_j) \quad (4.30)$$

#### 4.6.2.2 Élargissement Collisionnel

Les raies d'absorption d'une molécule peuvent subir un élargissement par effet collisionnel avec les autres molécules contenues au sein du volume de mesure. L'élargissement spectral des raies par absorption s'explique en considérant la largeur de bande fréquentielle d'un paquet d'ondes radiatives perçues par une molécule. La largeur de bande fréquentielle d'un paquet d'onde est inversement proportionnelle à la durée de l'impulsion. Un paquet d'onde purement monochromatique doit être de durée d'impulsion infinie. Les collisions élargissent les raies spectrales en interrompant la phase du paquet d'onde perçue par la molécule. La largeur d'impulsion apparente est ainsi réduite ce qui augmente la largeur fréquentielle du paquet d'onde perçue par la molécule. Lors d'une collision, la molécule est perturbée de telle sorte que la phase apparente du paquet d'onde après collision n'est plus reliée à la phase avant collision. La durée effective de l'impulsion sera la même que la durée entre deux collisions. Le profil de raie à basse pression par élargissement collisionnel est représenté par la distribution lorentzienne suivante

$$\Gamma_C(\omega) = \frac{c(2Z_i + 2Z_j)}{4\pi^2 c^2 (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}(2Z_i + 2Z_j)^2} \quad (4.31)$$

$Z_i$  et  $Z_j$  sont les fréquences de collision pour les niveaux  $i$  et  $j$  respectivement. Le profil combiné des élargissements collisionnel et naturel s'exprime comme

$$\Gamma_{N+C}(\omega) = \frac{c [(\gamma_i + 2Z_i) + (\gamma_j + 2Z_j)]}{4\pi^2 c^2 (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4} [(\gamma_i + 2Z_i) + (\gamma_j + 2Z_j)]^2} \quad (4.32)$$

La largeur à mi-hauteur (FWHM) des élargissements naturel et collisionnel combinés est décrite par

$$\Delta\omega_{N+C} = \Delta\omega_N + \Delta\omega_C = \frac{1}{2\pi c} [(\gamma_i + 2Z_i) + (\gamma_j + 2Z_j)] \quad (4.33)$$

Dans la plupart des applications, l'élargissement naturel est négligeable devant l'élargissement collisionnel ( $\gamma_i \ll Z_i, \gamma_j \ll Z_j$ ). Ainsi,

$$\Delta\omega_N + \Delta\omega_C = \frac{1}{2\pi c} (2Z_i + 2Z_j)$$

En remplaçant (4.33) dans (4.32), on obtient la relation suivante

$$\Gamma_{N+C}(\omega) = \frac{\Delta\omega_N + \Delta\omega_C}{2\pi(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\pi}{2}(\Delta\omega_N + \Delta\omega_C)^2} \quad (4.34)$$

#### 4.6.2.3 Élargissement *Doppler*

Les raies d'absorption subissent également un élargissement relatif à la fréquence apparente du rayonnement que la molécule perçoit. La fréquence perçue dépend du mouvement relatif entre la molécule et la source de rayonnement. Un photon de nombre d'onde  $\omega_0$  dans le référentiel de mesure aura un nombre d'onde apparent  $\omega$  perçu par une molécule se déplaçant à une vitesse  $u$  le long du trajet de radiation.

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{u}{c}\right)$$

En supposant que la distribution de vitesses dans un gaz absorbant suit par approximation une loi de *Maxwell-Boltzmann*, le profil généré par élargissement *Doppler* s'exprime comme

$$\Gamma_D(\omega) = \left(\frac{mc^2}{2\pi kT \omega_0^2}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{-mc^2(\omega - \omega_0)^2}{2kT \omega_0^2}\right] \quad (4.35)$$

La largeur à mi-hauteur est définie comme

$$\Delta\omega_D = 2 \left(\frac{2kT \ln(2)}{mc^2}\right)^{1/2} \omega_0 \quad (4.36)$$

En termes de largeur à mi-hauteur, le profil spectral de l'élargissement *Doppler* (4.35) peut se reformuler comme

$$\Gamma_D(\omega) = \frac{2}{\Delta\omega_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left[-4 \ln(2) \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega_D^2}\right] \quad (4.37)$$

### 4.6.3 Profil de Voigt

Un profil de raie prenant simultanément en compte les élargissements *Doppler*, collisionnel et naturel s'obtient en considérant une molécule dans un intervalle *Doppler* donné. On considère ainsi, une molécule se déplaçant avec une vitesse comprise entre  $u'$  et  $u' + du'$  par rapport à la source lumineuse. Les molécules dans cet intervalle *Doppler* subissent des transitions centrées sur des nombres d'onde  $\omega'$ . La position  $\omega'$  a subi un décalage par du déplacement de la molécule pendant la transition. Sans déplacement, la transition moléculaire considérée se ferait à  $\omega = \omega_0$ .  $\omega'$  est exprimé comme

$$\omega' = \omega_0 \left( 1 - \frac{u'}{c} \right) \quad (4.38)$$

Le profil de raie  $\Gamma'(\omega)$  est donné dans l'équation (4.39).

$$\Gamma'(\omega) = \frac{\Delta\omega_N + \Delta\omega_C}{2\pi} \frac{1}{[(\omega - \omega_0) - (\omega' - \omega_0)]^2 + [(\Delta\omega_N + \Delta\omega_C)/2]^2} \quad (4.39)$$

$\Delta\omega_N$  et  $\Delta\omega_C$  sont les élargissements spectraux naturel et collisionnel respectivement. Ainsi, la probabilité d'observer une transition radiative de nombre d'onde  $\omega$  compris entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ , est obtenue en multipliant le profil  $\Gamma'(\omega)$  par la probabilité de trouver la molécule concernée dans l'intervalle *Doppler*  $\omega'$  à  $\omega' + d\omega'$ . La probabilité de trouver la molécule dans cet intervalle est donnée par le profil de *Doppler*  $\Gamma_D(\omega')$

$$\Gamma_D(\omega') = \frac{1}{\Delta\omega_D} \sqrt{\frac{4\ln(2)}{\pi}} \exp \left[ -4\ln(2) \left( \frac{\omega' - \omega_0}{\Delta\omega_D} \right)^2 \right] \quad (4.40)$$

En intégrant le produit de  $\Gamma'(\omega)$  par  $\Gamma_D(\omega')$  pour toutes les valeurs de  $\omega'$ , on obtient le profil de *Voigt*  $\Gamma_V(\omega)$ , qui comprend les effets d'élargissement naturel, collisionnel et *Doppler*.  $\Gamma_V(\omega)$  s'exprime comme

$$\Gamma_V(\omega) = \int_0^{+\infty} \Gamma'(\omega) \Gamma_D(\omega') d\omega' \quad (4.41)$$

On remplace  $\Gamma'(\omega)$  et  $\Gamma_D(\omega')$  par leurs expressions dans les équations (4.39) et (4.40), pour aboutir à

$$\Gamma_V(\omega) = \left( \frac{\Delta\omega_N + \Delta\omega_C}{2\pi} \right) \left( \frac{2}{\Delta\omega_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right) \int_0^{+\infty} \frac{F(\omega')}{G(\omega')} d\omega' \quad (4.42)$$

$F(\omega')$  et  $G(\omega')$  sont calculées par

$$F(\omega') = \exp \left( - \left[ 2\sqrt{\ln(2)} \left( \frac{\omega' - \omega_0}{\Delta\omega_G} \right) \right]^2 \right) \quad (4.43a)$$

$$G(\omega') = \frac{1}{[(\omega - \omega_0) + (\omega' - \omega_0)]^2 + [(\Delta\omega_N + \Delta\omega_C)/2]^2} \quad (4.43b)$$

En effectuant un changement de variables en définissant  $a$ ,  $y$ ,  $\xi$  et  $f$  à l'aide des relations suivantes

$$a = \sqrt{\ln(2)} \left( \frac{\Delta\omega_N + \Delta\omega_C}{\Delta\omega_D} \right) \quad (4.44) \quad y = 2\sqrt{\ln(2)} \left( \frac{\omega' - \omega_0}{\Delta\omega_D} \right) \quad (4.45)$$

$$\xi = 2\sqrt{\ln(2)} \left( \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D} \right) \quad (4.46) \quad f = \frac{\Delta\omega_D}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (4.47)$$

La relation (4.42) est recalculée pour arriver à

$$\Gamma_V(\omega) = \left( \frac{\Delta\omega_N + \Delta\omega_C}{\Delta\omega_D} \right) \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi^3}} \int_0^{+\infty} \frac{F(\omega')}{G(\omega')} d\omega' \quad (4.48)$$

En utilisant les nouvelles variables, l'intégrale de l'expression (4.48) est reformulée pour aboutir à

$$\int_0^{+\infty} \frac{F(\omega')}{G(\omega')} d\omega' = C \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\xi - y)^2} dy \quad (4.49)$$

Calculons la valeur de  $a^2 + (\xi - y)^2$  pour trouver la constante  $C$ . On pose les relations (4.50a), (4.50b) et (4.50c).

$$a^2 = \ln(2) \left( \frac{\Delta\omega_N + \Delta\omega_C}{\Delta\omega_D} \right)^2 \quad (4.50a)$$

$$\xi^2 = 4 \ln(2) \left( \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D} \right)^2 \quad (4.50b)$$

$$y^2 = 4 \ln(2) \left( \frac{\omega' - \omega_0}{\Delta\omega_D} \right)^2 \quad (4.50c)$$

La valeur de  $(\xi - y)^2$  est donnée par

$$\begin{aligned} (\xi - y)^2 &= \xi^2 - 2\xi y + y^2 \\ (\xi - y)^2 &= \frac{4 \ln(2)}{\Delta\omega_D^2} (\omega - \omega_0)^2 - 2 \frac{4 \ln(2)}{\Delta\omega_D^2} (\omega - \omega_0)(\omega' - \omega_0) + \frac{4 \ln(2)}{\Delta\omega_D^2} (\omega' - \omega_0)^2 \\ (\xi - y)^2 &= \frac{4 \ln(2)}{\Delta\omega_D^2} \left[ (\omega - \omega_0)^2 - 2(\omega - \omega_0)(\omega' - \omega_0) + (\omega' - \omega_0)^2 \right] \\ (\xi - y)^2 &= \frac{4 \ln(2)}{\Delta\omega_D^2} \left[ (\omega - \omega_0) - (\omega' - \omega_0) \right]^2 \end{aligned} \quad (4.51a)$$

Ainsi la valeur de  $a^2 + (\xi - y)^2$  est obtenue avec

$$a^2 + (\xi - y)^2 = \frac{4 \ln(2)}{\Delta\omega_D^2} \left[ \left[ (\omega - \omega_0) - (\omega' - \omega_0) \right]^2 + \left( \frac{\Delta\omega_N + \Delta\omega_C}{2} \right)^2 \right] \quad (4.52)$$

La relation (4.49) est reformulée pour obtenir la relation suivante

$$\int_0^{+\infty} \frac{F(\omega')}{G(\omega')} d\omega' = \frac{\Delta\omega_D^2}{4 \ln(2)} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\xi - y)^2} dy \quad (4.53)$$

On obtient l'expression de  $\Gamma_V(\omega)$  en reformulant l'équation (4.48) à l'aide de la relation (4.53). On obtient

$$\Gamma_V(\xi, a) = \left( \frac{\Delta\omega_N + \Delta\omega_C}{\Delta\omega_D} \right) \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi^3}} \frac{\Delta\omega_D^2}{4 \ln(2)} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\xi - y)^2} dy \quad (4.54)$$

A l'aide des relations (4.44), (4.45), (4.46) et (4.47), l'équation (4.54) devient après changement de variable

$$\Gamma_V(\xi, a) = \frac{a}{\sqrt{\pi^3}} f^2 \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\xi - y)^2} dy \quad (4.55)$$

Avec

$$a = \sqrt{\ln(2)} \left( \frac{\Delta\omega_N + \Delta\omega_C}{\Delta\omega_D} \right) \quad y = 2\sqrt{\ln(2)} \left( \frac{\omega' - \omega_0}{\Delta\omega_D} \right)$$

$$\xi = 2\sqrt{\ln(2)} \left( \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D} \right) \quad f = \frac{\Delta\omega_D}{2\sqrt{\ln(2)}}$$

## 4.7 Prise en compte du profil spectral

### 4.7.1 Profil spectral du laser

L'irradiance spectrale du laser  $I_V(\nu, t)$  [ $\text{W cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] est représentée comme le produit d'une irradiance spectrale normalisée  $I_V^0$  [ $\text{W cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] par les profils adimensionnels temporel  $T_L(t)$  et spectral  $L_L(\nu)$  indépendants.

$$I_V(\nu, t) = I_V^0 T_L(t) L_L(\nu) \quad (4.56)$$

Avec

$$I_V^0 = \frac{1}{\Delta\nu_L \Delta t_L} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I_V(\nu, t) d\nu dt \quad (4.57)$$

$$I_V^0 = \frac{E_L}{A_L \Delta\nu_L \Delta t_L} \quad (4.58)$$

$E_L$  [J] est l'énergie par impulsion du laser,  $A_L$  [ $\text{cm}^2$ ] la section du faisceau laser et  $\Delta t_L$  [s] la durée de l'impulsion laser. Les profils  $T_L(t)$  et  $L_L(\nu)$  sont normalisés par leur largeur totale à mi-hauteur respectives  $\Delta t_L$  [s] et  $\Delta\nu_L$  [s].

$$\int_{-\infty}^{+\infty} T_L(t) dt = \Delta t_L \quad (4.59)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} L_L(\nu) d\nu = \Delta\nu_L \quad (4.60)$$

### 4.7.2 Profil spectral laser à un et deux photons

Dans le cas d'un schéma d'absorption à un photon, le profil spectral du laser est défini par une fonction gaussienne  $\Gamma_L(\nu, \nu_L)$  centrée en  $\nu_L$  et de largeur  $\Delta\nu_L$  dans l'expression (4.61).

$$\Gamma_L(\nu, \nu_L) = \frac{2}{\Delta\nu_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_L}{\Delta\nu_L} \right)^2 \right] \quad (4.61)$$

Dans le cas d'une absorption à deux photons le profil spectral  $\Gamma_{2L}(\nu, \nu_L)$  du laser reste gaussien mais de largeur  $\sqrt{2}\Delta\nu_L$  [123]. Il est défini comme

$$\Gamma_{2L}(\nu, \nu_L) = \frac{2}{\Delta\nu_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{2\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{2\nu - 2\nu_L}{\sqrt{2}\Delta\nu_L} \right)^2 \right] \quad (4.62)$$

$\Gamma_L(\nu, \nu_L)$  et  $\Gamma_{2L}(\nu, \nu_L)$  sont exprimés en [cm] lorsque  $\nu$  est défini en [ $\text{cm}^{-1}$ ], et sont exprimés en [s] lorsque  $\nu$  est défini en [ $\text{s}^{-1}$ ].

### 4.7.3 Profil spectral des raies d'absorption

Les raies d'absorption  $\Gamma_{Abs}(\nu)[\text{s}^{-1}]$  sont représentées à l'aide d'une intensité  $\Gamma_{Abs}^0[\text{cm}^{-1} \text{s}^{-1}]$  et d'un profil spectral normalisé  $\Phi_{Abs}(\nu)[\text{cm}]$ .

$$\Gamma_{Abs}(\nu) = \Gamma_{Abs}^0 \Phi_{Abs}(\nu) \quad (4.63)$$

$\Phi_{Abs}(\nu)$  est normalisé à l'unité par intégration sur tout le domaine fréquentiel.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{Abs}(\nu) d\nu = 1 \quad (4.64)$$

$\Gamma_{Abs}^0$  est défini comme suit

$$\Gamma_{Abs}^0 = \frac{h\nu}{c} N_1 B_{12} \quad (4.65)$$

avec  $h[\text{J s}]$  constante de *Planck*,  $\nu[\text{s}^{-1}]$  la fréquence de transition,  $c[\text{m s}^{-1}]$ ,  $N_1[\text{cm}^{-3}]$  la densité volumique de population et  $B_{12}[\text{J}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-2}]$  le coefficient d'*Einstein* pour l'absorption.

### 4.7.4 Intégrale de recouvrement

Le taux d'absorption  $W_{12}[\text{s}^{-1}]$  prend maintenant en compte les profils spectraux de la transition d'absorption et du laser. Il est défini comme

$$W_{12} = \frac{B_{12} I_\nu^0}{c} \int_{-\infty}^{+\infty} L_L(\nu) \Phi_{Abs}(\nu) d\nu \quad (4.66)$$

Le terme compris dans l'intégrale est appelé intégrale de recouvrement. Les conventions de normalisation adoptées précédemment font que ce terme est sans unité. L'intégrale de recouvrement traduit l'efficacité de pompage du laser et prend une valeur maximale lorsque les distributions spectrales d'absorption et du laser sont accordées et ont un profil équivalent. Le calcul de ce terme revient à effectuer la convolution entre le profil spectral du laser  $L_L(\nu)$  et le profil spectral de la raie d'absorption  $\Phi_{Abs}(\nu)$ .

## 4.8 Produit de convolution entre deux profils spectraux

Soient  $f(\nu)$  et  $g(\nu)$  deux profils symétriques, centrés en  $\nu_f$  et  $\nu_g$ , d'élargissements respectifs  $\Delta\nu_f$  et  $\Delta\nu_g$ . Les profils  $f(\nu)$  et  $g(\nu)$  se recouvrent spectralement. L'aire de

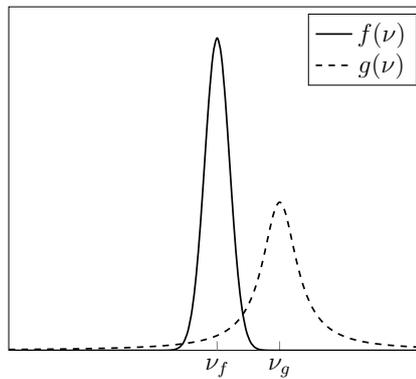


FIGURE 4.2 – Position des Profils  $\nu_f$  et  $\nu_g$

recouvrement ou *overlap integral* est définie mathématiquement par

$$G(\nu_f, \nu_g) = \int_{-\infty}^{+\infty} \min | f(\nu) - g(\nu) | d\nu \quad (4.67)$$

Le recouvrement spectral entre  $f(\nu)$  et  $g(\nu)$  est illustré à l'aide de la figure 4.3. La convolution  $h(\nu)$  des profils  $f(\nu)$  et  $g(\nu)$  est écrite mathématiquement avec

$$h(\nu) = (f * g)(\nu) \quad (4.68)$$

L'équation (4.68) équivaut à résoudre l'une des deux équations suivantes

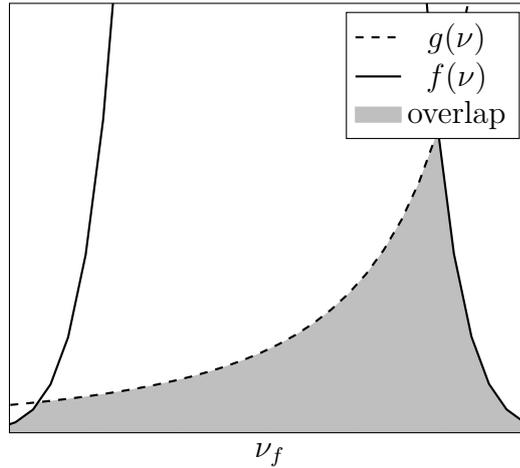


FIGURE 4.3 – Recouvrement Spectral entre les deux profils.

$$\begin{aligned}
 h(v) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)g(v - \xi)d\xi \\
 h(v) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(v - \xi)g(\xi)d\xi
 \end{aligned}
 \tag{4.69}$$

L'aire de recouvrement  $G(v_f, v_g)$  correspond à la valeur prise par  $h(v)$  en  $v = v_g$  si  $f(v)$  reste centrée en  $v_f$ . Le lien entre le recouvrement spectral et la convolution est donné par

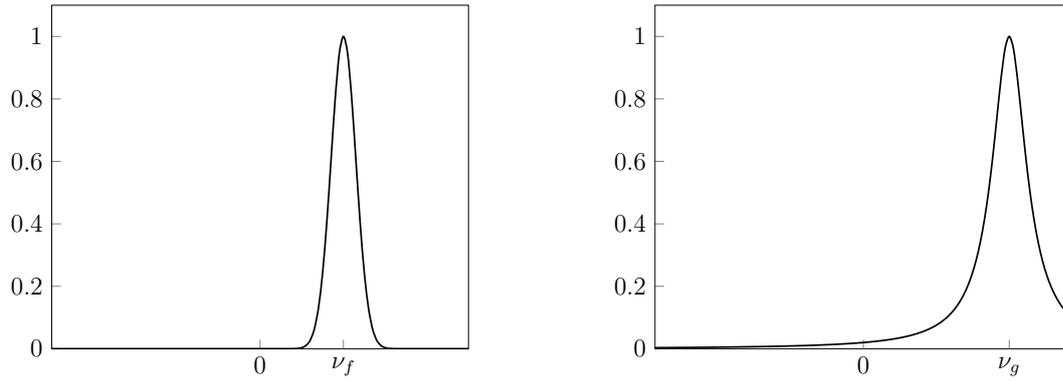
$$h(v_g) = (f * g)(v_g) = G(v_f, v_g)
 \tag{4.70}$$

Si  $v_f$  varie et  $g(v)$  reste centré en  $v_g$ ,  $G(v_f, v_g)$  est aussi égale à la valeur prise par  $h(v)$  en  $v = v_f$ . On obtient ainsi

$$h(v_f) = (f * g)(v_f) = G(v_f, v_g) = h(v_g)
 \tag{4.71}$$

Considérons deux profils symétriques quelconques  $f(v, \Delta v_f)$  et  $g(v, \Delta v_g)$  centrés en  $v_f$  et  $v_g$  respectivement.  $\Delta v_f$  et  $\Delta v_g$  sont les largeurs spectrales à mi-hauteur respectives (*FWHM*) des deux profils.  $f(v, \Delta v_f)$  et  $g(v, \Delta v_g)$  sont représentés sur la figure 4.4.

Pour effectuer la convolution des deux profils et évaluer leur recouvrement, un changement de variable est nécessaire. Le changement de variable décrit dans la relation (4.72), consiste à centrer un des deux profils en  $v' = 0$ , pendant que l'autre profil balaye la plage spectrale considérée. Dans ce qui suit, le profil  $f(v')$  est centré en  $v' = 0$ .


 FIGURE 4.4 – Profils  $f(\nu)$  et  $g(\nu)$ 

$$\nu' = \nu - \nu_f \quad (4.72)$$

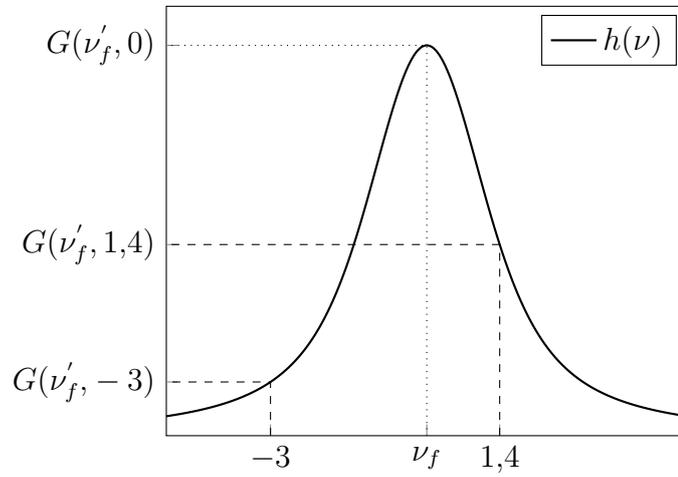
Le recouvrement  $G(\nu'_f = 0, \nu'_g)$  entre  $f(\nu')$  et le profil  $g(\nu'_g)$  est évalué pour chaque position spectrale  $\nu'_g \in [\nu'_{min}, \nu'_{max}]$ .  $G(\nu'_f = 0, \nu'_g)$  est défini par

$$G(0, \nu'_g) = (f * g)(\nu'_g) = \int_0^{+\infty} f(\nu')g(\nu' - \nu'_g)d\nu' \quad (4.73)$$

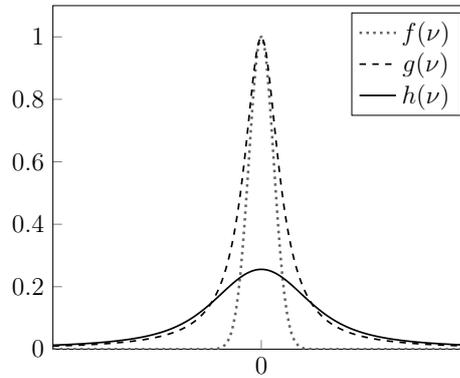
La convolution  $h(\nu)$  entre les profils  $f(\nu')$  et  $g(\nu'_g)$  est évaluée en intégrant  $G(0, \nu'_g)$  pour toutes les valeurs de  $\nu'_g$ . La fonction  $h(\nu)$  est définie dans la relation (4.74) et représentée sur la figure 4.5.

$$h(\nu) = \int_{\nu'_{min}}^{\nu'_{max}} \int_0^{+\infty} f(\nu')g(\nu' - \nu'_g)d\nu'd\nu'_g \quad (4.74)$$

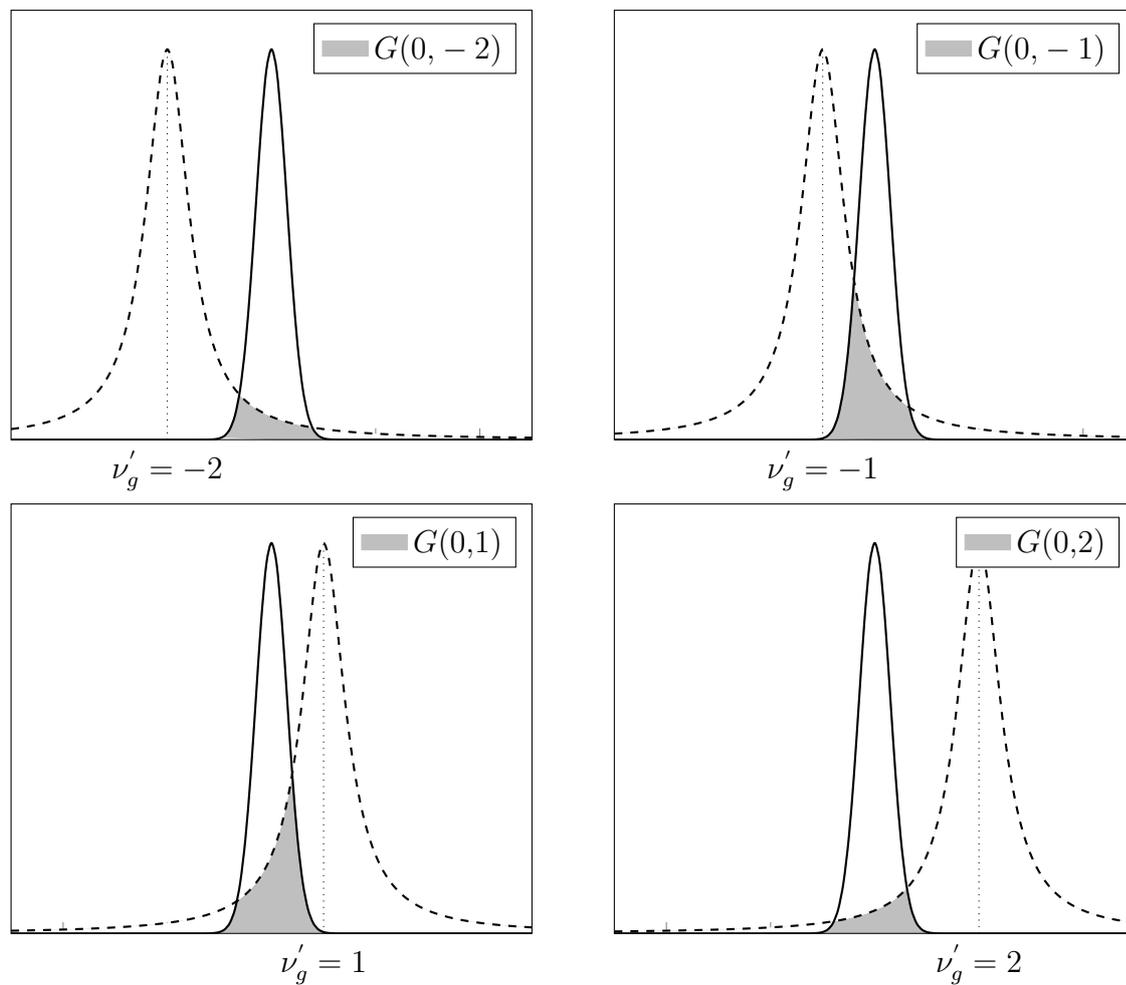
Chaque valeur prise par la fonction  $h(\nu)$  en  $\nu = \nu(i)$  correspond à l'intégrale de recouvrement entre les profils  $f(\nu, \nu'_f = 0)$  et  $g(\nu, \nu'_g = \nu(i))$ . Les profils  $f(\nu)$  et  $g(\nu)$  sont comparés à leur convolution  $h(\nu)$  sur la figure 4.6. La figure 4.7 montre l'évolution du recouvrement spectral en fonction de la position du profil  $g(\nu)$ .



**FIGURE 4.5** – Produit de Convolution entre les profils  $f(\nu)$  et  $g(\nu)$  et valeurs de recouvrements  $G(\nu'_f, \nu'_g)$  associées.



**FIGURE 4.6** – Comparaison centrée en  $\nu = 0$  des profils normalisés  $f(\nu)$  et  $g(\nu)$  avec leur convolution  $h(\nu)$ .



**FIGURE 4.7** – Représentation de l'intégrale de recouvrement  $G(v'_f, v'_g)$  entre les profils  $f(v')$  et  $g(v'_g)$ , pour différentes valeurs de  $v'_g$ .

## 4.9 Signal de fluorescence avec prise en compte du profil spectral

La prise en compte du profil spectral des raies d'absorption, de fluorescence et du laser permet de reformuler l'équation (4.21) pour aboutir à l'expression de la puissance spectrale  $F(\nu)[\text{W s}^{-1}]$  du signal de fluorescence

$$F(\nu) = \frac{h\nu}{c} \frac{\Omega}{4\pi} \ell A N_1^0 B_{12} I_\nu^0 G(\nu_L, \nu) \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \Phi(\nu) \quad (4.75)$$

Avec  $G(\nu_L, \nu)$  l'intégrale de recouvrement entre les profils spectraux de la raie d'absorption de fréquence  $\nu[\text{s}^{-1}]$  et du laser de fréquence  $\nu_L[\text{s}^{-1}]$ .

$$G(\nu_L, \nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{Abs}(\nu) L_L(\nu) d\nu \quad (4.76)$$

Tout se passe comme si la raie d'absorption ne voit non pas le profil spectral complet du laser  $L_L(\nu)$  mais un profil laser modifié  $L'_L(\nu)$  défini comme le produit d'un pic de Dirac  $\delta(\nu_L)$  centré en  $\nu_L$ , et d'une intensité  $G(\nu_L, \nu)$ .  $L'_L(\nu)$  est défini comme

$$L'_L(\nu) = G(\nu_L, \nu) \delta(\nu_L) \quad (4.77)$$

## 4.10 Calcul des spectres d'absorption et de fluorescence

### 4.10.1 Spectroscopie électronique

Les longueurs d'ondes  $UV$  requises pour exciter les transitions d'absorption de  $CO$  et  $NO$  impliquent la connaissance des transitions électroniques. Ces transitions sont caractérisées par un changement d'état électronique des molécules. On parle ici de spectroscopie électronique. Il est ainsi nécessaire dans le calcul des énergies rotationnelles, de prendre en compte les effets du nuage électronique de la molécule. On définit pour cela un jeu de nombres quantiques moléculaires  $(\vec{S}, \vec{\Sigma}, \vec{\Lambda}, \vec{\Omega})$  prenant en compte le moment angulaire orbital et le spin des électrons.

### 4.10.2 Nombres quantiques moléculaires

- $\vec{S}$  est le moment angulaire de spin total des électrons
- $\vec{\Sigma}$  est la projection de  $\vec{S}$  sur l'axe inter-nucléaire.  $\vec{\Sigma}$  à pour norme  $|\vec{\Sigma}| = \Sigma\hbar$ . Les valeurs autorisées de  $\Sigma$  sont

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S \quad (2S+1 \text{ valeurs})$$

- $\vec{\Lambda}$  est la projection du moment angulaire orbital des électrons sur l'axe inter-nucléaire. On associe à chaque valeur de  $\Lambda$  les symboles suivants

$\Lambda$	0	1	2
Symbole	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$

- $\vec{\Omega}$  est la somme des projections de  $\vec{S}$  et  $\vec{\Lambda}$  sur l'axe inter-nucléaire

$$\vec{\Omega} = \vec{S} + \vec{\Lambda}$$

$$\Omega = \Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, |\Lambda + S| \quad (2S + 1 \text{ valeurs pour } \Lambda \geq S)$$

Plusieurs modèles sont utilisés pour décrire le spectre rovibronique des molécules

<b>Rotateur rigide</b>	$\Lambda = 0, S = 0$
Toupie symétrique	$\Lambda \neq 0, S = 0$
Cas <i>a</i> de <i>Hund</i>	$\Lambda \neq 0, S \neq 0$
Cas <i>b</i> de <i>Hund</i>	$\Lambda = 0, S \neq 0$

TABLE 4.1 – Modèles moléculaires

### 4.10.3 Nomenclature des états électroniques

La nomenclature des états électroniques est définie par

$${}^{2S+1}X_{\Omega} \quad (4.78a)$$

où

$$X = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots \quad (4.78b)$$

Pour les valeurs de  $\Lambda$

$$|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots \quad (4.78c)$$

La lettre  $X$  précède le nom de l'état fondamental. Les états excités de même multiplicité couplés avec l'état fondamental sont notés  $A, B, C, \dots$ , par ordre croissant d'énergie. Les états excités de multiplicité différente de l'état fondamental sont notés  $a, b, c, \dots$ , par ordre croissant d'énergie. Enfin, dans le cas *b* de *Hund*, la valeur de  $\Omega$  n'est pas définie et n'apparaît donc pas dans le nom de l'état.

#### 4.10.4 Intensité des transitions électroniques

Nous présentons ici la notion de force de raie  $S_{ij}$  pour définir l'intensité des transitions d'absorption et d'émission entre un état  $i$  et un état  $j$ . Le profil spectral ou profil de raie  $\Gamma_{ij}(\nu)$  entre deux états quantiques  $i$  et  $j$  peut être vu comme le produit d'une intensité et un profil spectral normalisé.

$$\Gamma_{ij}(\nu) = S_{ij} \Phi(\nu) \quad (4.79)$$

La valeur de  $S_{ij}$  obtenue par intégration sur le domaine fréquentiel du profil  $\Gamma_{ij}(\nu)$  est appelée force de raie pour la transition considérée.

$$S_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_{ij}(\nu) d\nu \quad (4.80)$$

La force de raie fait intervenir les coefficients d'*Einstein*. Du fait de la séparation des différents modes énergétiques au sein de la molécule (que l'on suppose indépendants), il est courant d'utiliser le concept de force d'oscillateur  $f_{ij}$  faisant intervenir le produit de trois termes.  $f_{ij}$  est défini par

$$f_{ij} = |R_{em}|^2 q_{\nu''\nu'} S_{J''J'} \quad (4.81)$$

avec  $m$  et  $n$  les niveaux électroniques de départ et d'arrivée respectivement.  $(\nu'', J'')$  et  $(\nu', J')$  sont les états rovibrationnels des états électroniques  $m$  et  $n$  respectivement.  $|R_{em}|^2$  est le moment électronique de transition.  $q_{\nu''\nu'}$  est le facteur de *Franck-Condon* spécifiant la répartition des intensités entre les bandes vibrationnelles  $(\nu'', \nu')$ .  $S_{J''J'}$  est le facteur de *Höln-London*. Il définit la distribution d'intensité entre les transitions d'une même bande vibrationnelle. On introduit du fait de la séparation des modes énergétiques internes de la molécule, la notion de force d'oscillateur électronique  $f_{el}$ .

$$f_{(m,\nu'',J'')(n,\nu',J')} = f_{J''J'} = f_{el} q_{\nu''\nu'} \frac{S_{J''J'}}{2J''+1} \quad (4.82)$$

Les facteurs de *Franck-Condon* et *Höln-London* sont usuellement normalisés au moyen des relations (4.83a, 4.83b)

$$\sum_{\nu'} q_{\nu''\nu'} = 1 \quad (4.83a)$$

$$\sum_{J'} S_{J''J'} = 2J'' + 1 \quad (4.83b)$$

Le moment de transition électronique est fonction de la distance inter-nucléaire  $r_e$ , elle même dépendante des nombres quantiques vibrationnel et rotationnel. Cette dépendance met en défaut, pour la plupart des molécules, l'indépendance des termes internes au sein de la molécule. On introduit alors le concept de force d'oscillateur de bande  $f_{v''v'}$  qui permet d'évaluer le moment électronique de transition pour chaque transition vibrationnelle.  $f_{v''v'}$  est défini par

$$f_{v''v'} = f_{el} q_{v''v'} \quad (4.84)$$

La relation (4.82) devient

$$f_{J''J'} = f_{v''v'} \frac{S_{J''J'}}{2J'' + 1} \quad (4.85)$$

Les coefficients d'*Einstein* pour l'absorption  $B_{ij}$  et l'émission spontanée  $A_{ij}$  entre deux états  $i$  et  $j$  sont liés par une relation de proportionnalité exprimée dans la relation (4.86).

$$\frac{A_{ij}}{B_{ij}} = 8\pi h \nu^3 / c^2 \quad (4.86)$$

De plus, les coefficients  $B_{ij}$  et  $B_{ji}$  sont reliés comme

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji} \quad (4.87)$$

$c$  est la vitesse de la lumière et les coefficients  $g$  sont les dégénérescences respectives des états quantiques considérés. Les coefficients d'*Einstein* pour l'émission spontanée  $A_{ji}$  entre deux états  $i$  et  $j$  ( $E_j > E_i$ ), sont calculés avec le moment de transition électronique

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4 \nu_{ji}^3}{3hc^3} |R_{ji}|^2 \quad (4.88)$$

$\nu_{ji}$  est la fréquence de transition entre les états  $i$  et  $j$ . En considérant la dégénérescence des états  $i$  et  $j$  pour une émission spontanée, la probabilité de transition d'un état  $k$  de  $i$  vers l'état  $j$  sera la somme des probabilités de transitions de l'état  $k$  vers tous les états  $l$  de  $j$ .

$$A_{kj} = \sum_l A_{kl} \quad (4.89)$$

En faisant l'hypothèse que la distribution de population sur tous les états  $k$  de  $i$  est la même en moyenne, la probabilité de transition de  $i$  vers  $j$  devient

$$A_{ij} = \frac{1}{g_i} \sum_k \sum_l A_{kl} \quad (4.90)$$

En termes de moment de transition, l'équation (4.90) sur  $A_{ij}$  devient

$$A_{ij} = \frac{64\pi^4 \nu_{ji}^3}{3hc^3} \frac{1}{g_i} \sum_k \sum_l |R_{ikjl}|^2 \quad (4.91)$$

Une expression analogue à (4.91) est obtenue pour les coefficients  $B_{ij}$  à l'aide de (4.86)

$$B_{ij} = \frac{8\pi^3}{3ch^2} \frac{1}{g_i} \sum_k \sum_l |R_{ikjl}|^2 \quad (4.92)$$

#### 4.10.5 Calcul de l'énergie des états rovibroniques

L'énergie totale  $E_T$ [J] d'un état rovibronique résulte de la superposition des contributions énergétiques des états électroniques  $E_e$ [J], vibrationnels  $E_v$ [J] et rotationnels  $E_r$ [J]. On suppose que ces contributions sont découplées par l'approximation de *Born-Oppenheimer* et qu'elles peuvent être traitées individuellement. Ainsi, l'énergie totale est exprimée par

$$E_T = E_e + E_v + E_r \quad (4.93)$$

Dans l'approximation au second ordre, les énergies  $E_v$  et  $E_r$  sont définies dans les équations (4.94a) et (4.94b). L'énergie électronique  $E_e$  est définie par

$$F(J)[\text{cm}^{-1}] = \frac{E_r}{hc} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (4.94a)$$

$$G(v)[\text{cm}^{-1}] = \frac{E_v}{hc} = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2 \quad (4.94b)$$

$$T_e(n_i)[\text{cm}^{-1}] = \frac{E_e}{hc} \quad (4.94c)$$

avec

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e(v+1/2) \\ D_v &= D_e + \beta_e(v+1/2) \end{aligned} \quad (4.95)$$

On définit enfin le terme global d'énergie d'un état  $i$  rovibronique  $S_i(n_i, v_i, J_i)$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] par

$$S_i(n_i, v_i, J_i) = T_e(n_i) + G_i(v_i) + F_i(J_i) \quad (4.96)$$

#### 4.10.6 Position des raies d'absorption et d'émission

La position  $\omega_{i \leftarrow j}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] des raies du spectre d'absorption est calculée en faisant la différence des termes globaux des deux états mis en jeux. Soient  $S_i(n', v', J')$  le terme global de haute énergie et  $S_j(n'', v'', J'')$  le terme global d'énergie de base. Nous obtenons les équations (4.97) et (4.98) pour une seule transition avec  $v_i, v_j, J_i$  et  $J_j$  fixées. L'ensemble des positions s'obtient en calculant  $\omega_{i \leftarrow j}$  pour toutes les valeurs possibles de  $v_i, v_j, J_i$  et  $J_j$

$$\omega_{i \leftarrow j} = S_i - S_j \quad (4.97)$$

$$\omega_{i \leftarrow j} = [T_e(n_i) - T_e(n_j)] + [G_i(v_i) - G_j(v_j)] + [F_i(J_i) - F_j(J_j)] \quad (4.98)$$

La position spectrale des raies peut être influencée sous l'effet de la pression et subir un décalage  $\Delta\omega_S$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] lié aux processus collisionnels. Ce phénomène perturbe le potentiel inter-nucléaire de la molécule sondée  $B$  par interaction avec la molécule  $A$  de pression partielle  $X_A$ . Cela provoque un décalage entre les niveaux de la molécule  $B$  et affecte donc la fréquence des différentes transitions. Ce décalage est proportionnel à la pression et s'exprime comme

$$\Delta\omega_S = P \sum_A X_A \delta_A \quad (4.99)$$

Le coefficient de décalage en pression  $\delta_A(T)$  [ $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ ] est modélisé par

$$\delta_A(T) = \delta_A(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^M \quad (4.100)$$

#### 4.10.7 Intensité des raies d'absorption

On considère la transition d'absorption de fréquence  $\nu_{12}$  entre les états 1 et 2. L'intensité des différentes raies est proportionnelle à l'énergie du photon incident  $h\nu_{12}$ , la

fraction de population dans l'état initial  $n_1$  ainsi que le coefficient d'*Einstein* d'absorption  $B_{12}$ . On introduit ici la notion de *force de raie*  $S_{12}[\text{cm}^{-1} \text{s}^{-1}]$  par

$$S_{12} = \frac{h\nu_{2\leftarrow 1}}{c} N_1 B_{12} (1 - \exp(-h\nu_{12}/kT)) \quad (4.101)$$

Pour les transitions entre deux états électroniques, la différence d'énergie mise en jeu  $h\nu_{12}$  est très élevée. De fait,  $\exp(-h\nu_{12}/kT) \ll 1$ .  $S_{12}$ , aussi appelée *absorption intégrée*, est fonction de  $n_1$ ,  $T$ , et  $B_{12}$ . C'est une quantité fondamentale tout comme les coefficients d'*Einstein*. L'hypothèse d'un gaz parfait couplé à l'équilibre thermodynamique local, permet de décrire la fraction de population de l'état 1  $N_1[\text{cm}^{-3}]$  par la distribution de *Boltzmann* suivante

$$N_1 = N_1^0 (2J + 1) \frac{\exp(-(hc/kT)[T_e(n_1) + G_1(v) + F_1(J)])}{Q_e Q_{vib} Q_{rot}} \quad (4.102)$$

La fonction de distribution de *Boltzmann* décrit la distribution des molécules d'une espèce chimique sur tous ses états quantiques.  $Q_e$ ,  $Q_{vib}$  et  $Q_{rot}$  sont les fonctions de partition définies comme

$$\begin{aligned} Q_e &= \sum_n (2S + 1) \exp[-hcT_e(n)/kT] \\ Q_{vib} &= \sum_v \exp[-hcG_1(v)/kT] \\ Q_{rot} &= \sum_J (2J + 1) \exp[-hcF_1(J)/kT] \end{aligned} \quad (4.103)$$

#### 4.10.8 Profil des raies d'absorption

Le coefficient d'absorption  $k_{\omega_{12}}[\text{cm}^{-1}]$  est défini dans la relation (4.104) à l'aide de la force de raie  $S_{12}$ .

$$S_{12} = \int_{raie} k_{\omega_{12}}(\omega) d\omega \quad (4.104)$$

Le coefficient d'absorption peut être vu comme le produit de la force de raie  $S_{12}[\text{cm}^{-2}]$  par un profil normalisé de *Voigt*  $\Phi_{12}(\omega)[\text{cm}]$

$$k_{\omega_{12}}(\omega) = S_{12} \Phi_{12}(\omega) \quad (4.105)$$

Le calcul du profil de *Voigt*  $\Phi(\omega)_{12}[\text{cm}]$  pour la transition entre les états 1 et 2 prend en compte les élargissements *Doppler*  $\Delta\omega_{D12}[\text{cm}^{-1}]$  et collisionnel  $\Delta\omega_C[\text{cm}^{-1}]$ .  $\Delta\omega_{D12}$  est exprimé par

$$\Delta\omega_{D12} = \omega_{12} \left( \frac{8kT \ln 2}{mc^2} \right)^2 \quad (4.106)$$

Avec  $\omega_{12}[\text{cm}^{-1}]$  la position de la raie d'absorption,  $k[\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}]$  la constante de *Boltzmann*,  $T[\text{K}]$  la température,  $m[\text{kg}]$  la masse de l'espèce considérée et  $c[\text{m s}^{-1}]$  la vitesse de la lumière. La distribution de vitesse des particules suit une loi de *Maxwell-Boltzmann*. De façon simplifiée, la relation (4.106) peut s'exprimer en fonction de la température  $T[\text{K}]$  et de la masse molaire  $M[\text{g mol}^{-1}]$  de l'espèce considérée comme

$$\Delta\omega_{D12} = \omega_{12} (7,1623 \times 10^{-7}) \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (4.107)$$

$\Delta\omega_C[\text{cm}^{-1}]$  est exprimé au moyen de la relation (4.108). A est l'espèce sondée et B l'espèce partenaire de collision.

$$\Delta\omega_C = P \sum_B X_B 2\gamma_{A-B} \quad (4.108)$$

Les coefficients  $2\gamma_{A-B}[\text{cm}^{-1}/\text{atm}]$  sont exprimés dans la littérature avec une loi de puissance inverse en température.

$$2\gamma(T) = 2\gamma(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^N \quad (4.109)$$

Le coefficient d'absorption spectral  $k_{\omega_{12}}(\omega)[\text{cm}^{-1}]$  pour la transition entre les états 1 et 2 prend alors la forme

$$k_{\omega_{12}}(\omega) = \frac{h\omega_{12}}{c} N_1 B_{12} \Phi_{12}(\omega) \quad (4.110)$$

Le spectre d'absorption est obtenu en sommant le coefficient d'absorption spectral  $k_{\omega_{12}}(\omega)$  pour toutes les positions  $\omega_{12}[\text{cm}^{-1}]$  des raies d'absorption.

#### 4.10.9 Transferts de population par absorption

Considérons une densité volumique de molécules  $N_0[\text{cm}^{-3}]$  que l'on souhaite sonder dans un volume de mesure  $V_c[\text{cm}^3]$  à pression  $p[\text{atm}]$  et température  $T[\text{K}]$  avec un

faisceau laser centré sur  $\omega_L[\text{cm}^{-1}]$  et d'irradiance spectrale  $I_{\omega_L}^0[\text{W cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$ . Le faisceau laser possède un profil spectral étendu  $L_L(\omega)$  centré en  $\omega_L[\text{cm}^{-1}]$  et de largeur totale à mi-hauteur  $\Delta\omega_L[\text{cm}^{-1}]$ . Le profil spectral du faisceau laser recouvre un nombre  $n_{abs}$  de raies d'absorption de positions spectrales respectives  $\omega_{abs}(i)[\text{cm}^{-1}]$ ,  $i$  allant de 1 à  $n_{abs}$ . Chaque transition d'absorption se fait entre deux états d'énergies  $E_1(i)[\text{J}]$  et  $E_2(i)[\text{J}]$ . Avant absorption, les molécules sont distribuées sur les états  $E_1(i)$  par une distribution de *Boltzmann*.

$$N_1(i) = N_0 g_1 \frac{\exp(-E_1(i)/kT)}{Q_{tot1}} \quad (4.111)$$

Le taux d'absorption  $W_{12}(i)[\text{s}^{-1}]$  associé à chaque transition d'absorption recouverte par l'élargissement spectral du faisceau laser est défini comme

$$W_{12}(i) = \frac{B_{12}(i)I_{\omega_L}^0}{c} \int_{-\infty}^{+\infty} L_L(\omega)\Phi_{12}^i(\omega)d\omega \quad (4.112)$$

avec  $B_{12}(i)[\text{J}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-2}]$  le coefficient d'*Einstein* associé à la transition d'absorption  $i$ ,  $I_{\omega_L}^0$  l'irradiance spectrale du laser  $[\text{W cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$ ,  $L_L(\omega)$  le profil spectral normalisé sans dimension du faisceau laser et  $\Phi_{12}^i(\omega)[\text{cm}]$  le profil spectral normalisé de la raie d'absorption  $i$ . L'introduction de l'intégrale de recouvrement  $G_i(\omega_L, \omega)[\text{W cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$  pour chaque transition d'absorption recouverte par le profil spectral du laser permet d'obtenir

$$W_{12}(i) = \frac{B_{12}}{c} G_i(\omega_L, \omega) \quad (4.113)$$

Dans le cas d'un régime linéaire de fluorescence, chaque transition d'absorption à  $\omega_{abs}(i)[\text{cm}^{-1}]$  recouverte par le profil spectral du laser transporte la densité de population  $N_1(i)$  correspondante de l'état  $E_1(i)$  vers l'état excité  $E_2(i)$ . La densité volumique effective de population  $N_{1 \rightarrow 2}(i)[\text{cm}^{-3}]$  peuplant l'état 2 est exprimée par

$$N_{1 \rightarrow 2}(i) = N_1(i) \frac{W_{12}(i)}{A_{21}(i) + Q_{21}(i)} \quad (4.114)$$

$A_{21}[\text{s}^{-1}]$  est le coefficient d'Einstein pour la fluorescence provenant de l'état  $E_2(i)$  vers  $E_1(i)$ .  $Q_{21}[\text{s}^{-1}]$  est le taux de *quenching* électronique dans l'état  $E_2(i)$ . Le nombre de molécules  $N_2$  dans l'état  $E_2$  après absorption est équivalent au nombre de photons absorbés pour un schéma à un photon.  $N_2$  est défini comme

$$N_2 = \sum_i^{n_{abs}} N_{1 \rightarrow 2}(i) V_c \quad (4.115)$$

Une thermalisation de la population dans tous les états excités possibles  $E_2(i)$  peut se produire. Avant thermalisation, chaque état excité se voyait peuplé d'une densité volumique  $N_{1 \rightarrow 2}(i)$ . Après redistribution sur l'ensemble des états excités, chaque état  $E_2(i)$  se voit maintenant peuplé d'une densité volumique correspondant à la fraction de Boltzmann  $N_2(i)$  de molécules d'énergie  $E_2(i)$  à la température considérée.  $N_2(i)$  [cm<sup>-3</sup>] est définie comme

$$N_2(i) = \frac{N_2}{V_c} g_i \frac{\exp(-E_2(i)/kT)}{Q} \quad (4.116)$$

avec  $g_i$  la dégénérescence de l'état  $E_2(i)$  d'énergie  $E_2(i)$  [J],  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  [K] la température. Le nombre  $i$  d'états excités possibles  $E_2(i)$  est défini comme  $i = 1 \dots n_{max}$ . Le nombre d'états excités possibles, infini théoriquement, est en fait limité soit par la valeur maximale du nombre quantique rotationnel  $J_{max}$  pour lequel la dissociation de la molécule a lieu, soit par une valeur seuil  $N_2(n_{max}) < \varepsilon$  à partir de laquelle  $N_2(i)$  devient négligeable.

#### 4.10.10 Taux de *quenching* électronique collisionnel

Le *quenching* du signal de fluorescence fait référence à tout processus diminuant le signal de fluorescence. Ce phénomène correspond à une relaxation non radiative d'une population de molécules excitées, qui ne participent pas au processus de fluorescence. L'énergie d'excitation est transférée entre la molécule et le partenaire de collision. Ce mécanisme de désactivation intermoléculaire peut être représenté dans le cas général par



Le *quenching* collisionnel prend effet lorsqu'une molécule dans un état excité entre en collision avec une autre espèce (atome ou molécule) qui facilite la désexcitation non radiative. La molécule retourne vers son état fondamental ou un état de multiplicité de spin différente inaccessible par la seule voie radiative. Le *quenching* collisionnel de la fluorescence est décrit par l'équation de Stern-Volmer comme

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [C_{coll}] = 1 + K_D [C_{coll}] \quad (4.118)$$

$F_0$  et  $F$  sont les intensités de fluorescence en l'absence et en présence respectivement du partenaire de *quenching*.  $k_q$  est la constante bi-moléculaire de *quenching*,  $\tau_0$  est la durée de fluorescence de la molécule en l'absence de partenaire de *quenching* et  $[C_{coll}]$  la concentration du partenaire de *quenching*. La constante de *Stern-Volmer* pour le *quenching* est donnée par  $K_D = k_q \tau_0$ . Les données expérimentales sur le *quenching* sont souvent présentées par le tracé de  $F_0/F$  en fonction de  $[C_{coll}]$ . Le rapport  $F_0/F$  reflète en général une dépendance linéaire avec la concentration d'un unique partenaire de *quenching*. La droite obtenue coupe l'axe des ordonnées en 1 avec une pente de  $K_D$ . Le taux de *quenching* collisionnel  $Q[\text{s}^{-1}]$  prend en compte la contribution de tous les partenaires de *quenching*. Ce taux dépend de la densité volumique de chaque partenaire  $j$  de collisions,  $N_j[\text{cm}^{-3}]$ , de la vitesse relative moyenne entre les molécules  $\bar{v}_j[\text{cm s}^{-1}]$  et de la section efficace de *quenching*  $\sigma_Q^j(T)[\text{cm}^2]$  fonction de la température et de l'état excité dans lequel se trouve la molécule après absorption. Fonction de la pression et de la température, le taux de *quenching* est défini par

$$Q(T, P) = \sum_j N_j \bar{v}_j \sigma_Q^j(T) \quad (4.119)$$

La vitesse relative moyenne  $\bar{v}_j[\text{cm s}^{-1}]$  entre les partenaires de *quenching*, est définie comme

$$\bar{v}_j = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_{Molecule}} + \frac{1}{M_j} \right)} \quad (4.120)$$

$R = 8,314[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$  désigne la constante des gaz parfaits,  $M_{Molecule}[\text{g mol}^{-1}]$  la masse molaire de la molécule qui subit le *quenching* et  $M_j[\text{g mol}^{-1}]$  la masse molaire du partenaire de *quenching*  $j$ .

#### 4.10.11 Signal de fluorescence

Un nombre  $n_{max}$  d'états  $E_2(i)$  ( $i = 1 \dots n_{max}$ ) est peuplé avec une densité volumique de population  $N_2(i)[\text{cm}^{-3}]$  après absorption. Un nombre  $m_{max}$  d'états  $E_1(j)$

( $j = 1 \dots m_{max}$ ) est accessible par émission spontanée à partir de chaque état  $E_2(i)$ <sup>4</sup>. L'émission spontanée entre les états  $E_2(i)$  et  $E_1(j)$  se fait à une fréquence de transition  $\nu_{21}(i, j)[s^{-1}]$  avec un coefficient d'*Einstein*  $A_{21}(i, j)$  pour l'émission. Une partie des molécules dans les états  $E_2(i)$  sont affectées par le *quenching* collisionnel et ne participent pas au signal de fluorescence. La densité volumique  $n_q(i)[cm^{-3}]$  de molécules dans l'état  $E_2(i)$  affectée par *quenching* avec un taux  $Q_{21}(i)[s^{-1}]$  est définie par

$$n_q(i) = N_2(i) \frac{Q_{21}(i)}{\sum_{j=1}^{m_{max}} A_{21}(i, j) + \sum_{i=1}^{n_{max}} Q_{21}(i)} \quad (4.121)$$

Cette expression correspond au produit de la densité de population dans l'état  $E_2(i)$  par un *rendement de quenching*. D'une manière analogue, la densité volumique de molécules  $n_{fl}(i)[cm^{-3}]$  dans l'état  $E_2(i)$  qui fluorescent est définie par le produit de la densité de population dans l'état  $E_2(i)$  par un *rendement de fluorescence*.  $n_{fl}(i)$  est définie comme

$$n_{fl}(i) = N_2(i) \frac{A_{21}(i, j)}{\sum_{j=1}^{m_{max}} A_{21}(i, j) + \sum_{i=1}^{n_{max}} Q_{21}(i)} \quad (4.122)$$

L'intensité spectrale du signal de fluorescence  $F(\nu)[J]$  dans l'angle solide  $\Omega$  provenant des transitions d'émission spontanée entre l'ensemble des états  $E_2(i)$  et  $E_1(j)$  est exprimée par

$$F(\nu) = \sum_{i=1}^{n_{max}} \sum_{j=1}^{m_{max}} h\nu_{21}(i, j) \frac{\Omega}{4\pi} \ell A N_2(i) A_{21}(i, j) \Phi_i(\nu) \quad (4.123)$$

avec  $h[J s^{-1}]$  la constante de *Planck*,  $\nu_{21}(i, j)[s^{-1}]$  la fréquence de transition,  $\Omega[sr]$  l'angle solide de collection,  $\ell[cm]$  la longueur de collection du signal,  $A[cm^2]$  l'aire du faisceau laser, et  $A_{21}(i, j)[s^{-1}]$  le coefficient d'*Einstein* associé à la transition entre les états  $E_2(i)$  et  $E_1(j)$  et  $\Phi_i(\nu)[s]$  le profil spectral de la transition de fluorescence.

## 4.11 Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre la théorie générale de la fluorescence induite par laser. La première partie de ce chapitre a servi de fondation pour établir le formalisme

4. L'hypothèse est faite ici que le nombre de transitions de fluorescence est le même quelque soit l'état excité  $E_2(i)$  de départ. Les règles de sélections, en particulier pour les transitions rotationnelles, font que les états excités ne partagent pas tous le même nombre de transitions vers l'état fondamental.

utilisé dans la simulation des spectres de fluorescence des molécules diatomiques. Les notions de profil spectral de raie, les mécanismes d'élargissement ainsi que la définition de l'intégrale de recouvrement ont été présentées. La deuxième partie de ce chapitre a porté sur les étapes utilisées pour calculer les spectres d'absorption et de fluorescence. Des notions de spectroscopie électronique sont rappelées avant de présenter le calcul de la position, de l'intensité et de l'élargissement spectral des raies qui composent un spectre. Dans le prochain chapitre, les notions abordées jusqu'alors seront appliquées aux molécules *NO* et *CO* et à la présentation détaillée de la spectroscopie des états et des transitions électroniques utilisés dans le code de simulation.



## SPECTROSCOPIE DES MOLÉCULES CO ET NO

*Ce chapitre présente l'ensemble des données spectroscopiques tirées de la littérature relatives au calcul des spectres de CO et NO dans le code de simulation. Les transitions d'absorption et d'émission utilisées dans le code sont détaillées pour chaque molécule. Une première partie traite des états électroniques mis en jeu dans les transitions étudiées, la structure fine de leurs sous-niveaux rotationnels est détaillée. Une deuxième partie porte sur le calcul des spectres d'absorption et d'émission modélisés dans le code pour chaque molécule. Les énergies rovibroniques sont calculées pour aboutir aux positions spectrales des transitions autorisées par les règles de sélection. Pour chaque transition, les facteurs influant sur l'intensité des raies comme les facteurs de Höln-London, Franck-Condon et la section efficace d'absorption à deux photons sont listés. La procédure de calcul du rendement de fluorescence dans chaque état excité est présentée, elle inclut les phénomènes de pertes non radiatives retenues en fonction de la molécule étudiée. Enfin, les phénomènes d'élargissements spectraux pris en compte dans le modèle sont décrits et leur calcul détaillé.*

## 5.1 États $^1\Sigma^+$ de CO

Les états  $X^1\Sigma^+$ ,  $B^1\Sigma^+$  et  $C^1\Sigma^+$  sont caractérisés par  $\Lambda = 0$  et  $S = 0$ . Ils sont décrits par le modèle du rotateur rigide. C'est le modèle le plus simple où le nuage électronique n'influence pas le calcul de l'énergie rotationnelle.

$$F(v, J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots [\text{cm}^{-1}] \quad (5.1)$$

$$B_v = B_0 - \alpha_e(v + 1/2) \quad (5.2)$$

$$D_v = D_0 + \beta_e(v + 1/2) \quad (5.3)$$

Constantes [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$X^1\Sigma^+$ [124],[125]	$B^1\Sigma^+$ [126],[127]	$C^1\Sigma^+$ [126], [128]
$T_0$	0	86916,1501	91919,0639
$B_0$	1,9225	1,948173	1,943425
$D_0(\times 10^6)$	6,1211	6,9	6,172
$w_e$	2169,81358	2161,7	2175,9
$w_e X_e$	13,28831	39,8	14,7
$\alpha_e$	0,01750441	0,026	0,0196

TABLE 5.1 – Constantes spectroscopiques des états  $^1\Sigma^+$  de CO ( $v = 0$ )

## 5.2 État $A^1\Pi$ de CO

Cet état est caractérisé par  $\Lambda = 1$  et  $S = 0$ . Le modèle de la toupie symétrique est utilisé pour modéliser l'influence du nuage électronique. Ce modèle tient compte d'une projection non nulle du moment angulaire orbital des électrons sur l'axe inter-nucléaire. Les sous-niveaux caractérisés par ( $J < \Lambda$ ) ne sont pas autorisés. La projection sur l'axe inter-nucléaire du moment angulaire orbital  $\vec{\Lambda} = \pm\hbar\Lambda$  est non nulle. Appelé *Lambda-doubling* ou dédoublement lambda, ce phénomène provient d'une indétermination dans l'orientation de la projection de  $\vec{\Lambda}$  sur l'axe inter-nucléaire. Les sous-niveaux de  $A^1\Pi$  sont doublement dégénérés. L'énergie rotationnelle à pour les niveaux de l'état  $A^1\Pi$  à pour expression

$$F(v, J) = B_v [J(J+1) - 1] - D_v [J(J+1) - 1]^2 \pm \frac{1}{2} q_v J(J+1) [\text{cm}^{-1}] \quad (5.4)$$

$$B_v = B_0 - \alpha_e (v + 1/2) \quad (5.5)$$

$$D_v = D_0 + \beta_e (v + 1/2) \quad (5.6)$$

Les constantes spectroscopiques sont tirées de [81]

$v$	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$T_v$	64748,1333	66230,3506	67677,5003	69089,9702	70467,5285
$B_v$	1,604147	1,581374	1,558362	1,535046	1,51619
$D_v \times 10^6$	7,351	7,462	7,584		
$q \times 10^5$	2,3	-2,85		-1,44	-2,61

TABLE 5.2 – Constantes Spectroscopiques [ $\text{cm}^{-1}$ ] de l'état  $A^1\Pi$  de CO

### 5.3 État $b^3\Sigma^+$ de CO

Cet état est caractérisé par  $\Lambda = 0$  et  $S = 1$ . Le cas  $b$  de *Hund* est utilisé pour modéliser l'influence du nuage électronique. Ce modèle considère un moment total de spin électronique découplé de l'axe inter-nucléaire. Le nombre quantique  $\vec{N}$  est utilisé. Sa norme  $N$  est définie par

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (5.7)$$

Le moment angulaire total  $\vec{J}$  est obtenu par la somme de  $\vec{N}$  et  $\vec{S}$ . La norme de  $\vec{J}$  est définie comme

$$J = N + S, N + S - 1, N + S - 2, \dots, |N - S| \quad (5.8)$$

Pour chaque valeur de  $N$ , il y a  $2S + 1$  valeurs de  $J$ . Les sous états autorisés doivent avoir une valeur de  $J > 0$ . Pour  $N = 0$ , seul le sous état défini par  $J = 1$  est autorisé. Pour chaque valeur de  $N$  il y a  $2S + 1 = 3$  sous niveaux notés  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$ .

$$F_{J-1}(N) = F_1(N) = B_v \left[ N(N+1) + (2N+3) - \sqrt{\frac{3\varepsilon}{B_v} \left( \frac{3\varepsilon}{4B_v} - 1 \right) + (2N+3)^2} \right] - \frac{\varepsilon}{2} \quad (5.9)$$

$$F_J(N) = F_2(N) = B_v N(N+1) + \varepsilon \quad (5.10)$$

$$F_{J+1}(N) = F_3(N) = B_v \left[ N(N+1) - (2N-1) + \sqrt{\frac{3\varepsilon}{B_v} \left( \frac{3\varepsilon}{4B_v} - 1 \right) + (2N-1)^2} \right] - \frac{\varepsilon}{2} \quad (5.11)$$

$$(5.12)$$

Ces expressions sont tirées de [129]. Les constantes spectroscopiques sont tirées de [130] et [131].

Constantes [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Valeur
$T_0$	83822,53
$B_0$	1,950561
$D_0 \times 10^7$	8,6
$H_0 \times 10^9$	-1,951
$\varepsilon \times 10^2$	1,78
$\gamma \times 10^3$	4,01
$w_e$	2333,9
$w_e X_e$	58,6
$\alpha_e$	0,042

TABLE 5.3 – Constantes rotationnelles de l'état  $b^3\Sigma^+$

## 5.4 État $a^3\Pi$ de CO

Cet état est caractérisé par  $\Lambda = 1$  et  $S = 1$ . Le cas *a* de *Hund* est employé pour modéliser l'influence du nuage électronique. Dans ce modèle, le moment de spin et le moment angulaire électronique sont couplés à l'axe inter-nucléaire. Le nombre quantique  $\vec{\Omega}$  est utilisé pour le calcul des énergies rotationnelles. La norme de  $\vec{\Omega}$  est définie dans la relation (5.13)

$$\Omega = \Lambda + S \quad (5.13)$$

On rappelle la définition de  $\Sigma$

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S \quad (5.14)$$

Il y a  $2S+1$  valeurs de  $\Sigma$  pour chaque  $S$ . Avec  $\Lambda = 1$  et  $S = 1$ ,  $\Omega$  prend les trois valeurs suivantes

$$\Omega = \Lambda + S, \Lambda + S - 1, \Lambda + S - 2 \quad (5.15)$$

Ce qui donne  $\Omega = 2, 1$  et  $0$ . Le moment angulaire total des électrons  $J$  est défini comme

$$J = \Omega, \Omega + 2, \dots \quad (5.16)$$

Pour chaque valeur de  $S$  il y a  $2S+1 = 3$  valeurs de  $J$ . L'état  $a^3\Pi$  est subdivisé en trois sous états  $^2\Pi$ ,  $^1\Pi$  et  $0\Pi$  notés respectivement  $F_3$ ,  $F_2$  et  $F_1$ . Les calcul des énergies est présenté dans (5.17). Le phénomène de *Lambda-doubling* opère pour cet état de la molécule de  $CO$ .

$$\begin{aligned} \Pi_0 = F_{1e/f}(x) &= T_v - A + \varepsilon - \alpha + (B - A_D)(x+1) - (D + A_{DD})(x^2 + 4x + 1) \\ &\quad + \frac{1 \pm 1}{2}(p_+ + q_+) + q_+x/4 \\ \Pi_1 = F_{2e/f}(x) &= T_v - 2\varepsilon + B(x+1) - D(x^2 + 6x - 3) \\ &\quad + \frac{p_+}{2} + \frac{q_+}{2} + \frac{1 \pm 1}{4}q_+x \\ \Pi_2 = F_{3e/f}(x) &= T_v + A + \varepsilon + (B - A_D)(x-3) - (D - A_{DD})(x^2 - 4x + 5) \\ &\quad + q_+(x-2)/4 \\ x &= J(J+1) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Au sein de chaque sous-état, seules les valeurs de  $J$  satisfaisant  $J \geq \Omega$  sont autorisées. Les expressions et les constantes spectroscopiques utilisées pour le calcul des énergies rotationnelles sont tirées de [132].

## 5.5 État $X^2\Pi$ de $NO$

L'état fondamental de la molécule  $NO$  est caractérisé par  $\Lambda = 1$  et  $S = 1/2$ . Nous utilisons le cas *a* de *Hund* pour modéliser l'influence du nuage électronique. Ici, la multiplicité de spin  $2S + 1 = 2$  entraîne la division de l'état  $X^2\Pi$  en deux sous états  $^2\Pi_{3/2}$  et  $^2\Pi_{1/2}$  d'énergie  $F_2$  et  $F_1$ . Le nombre quantique  $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$  est utilisé. Au sein de chaque sous-état, le moment angulaire total  $J$  prend les valeurs suivantes

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (5.18)$$

La plus petite valeur de  $J$  dans un sous état doit satisfaire  $J \geq \Omega$ . Par exemple dans l'état  $^2\Pi_{3/2}$ , la valeur  $J = 1$  est interdite. Les expressions utilisées pour le calcul des énergies rotationnelles sont tirées de [133].

$$F_i = B_V \tilde{J}^2 - D_V [\tilde{J}^4 - \tilde{J}^2 + 1] \pm B_V \sqrt{\alpha} \quad (5.19)$$

Avec

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{(\lambda - 2)^2}{4} + (\tilde{J}^2 - 1) [1 + 2\mu(2\tilde{J}^2 - \lambda) + \mu^2(2\tilde{J}^2 - 1)^2] \\ \lambda &= \frac{A_V + C(J - 0.5)^2}{B_V} \\ \mu &= \frac{D_V}{B_V} \\ \tilde{J} &= J + 0.5 \end{aligned} \quad (5.20)$$

On adopte les conventions suivantes :

- $i = 1, J = K - 0.5$ , signe +
- $i = 2, J = K + 0.5$ , signe –
- $K = 0, 1, 2, \dots$

Du fait du *lambda – doubling*, chaque sous-état se divise en deux composantes  $F_{ic}$  et  $F_{id}$  définies comme suit

$$F_{ic} = F_i + \Phi_i - \phi \quad (5.21a)$$

$$F_{id} = F_i + \Phi_i + \phi \quad (5.21b)$$

Avec

$$\begin{aligned}
\Phi_i &= 0.5(\theta + 0.5P + Q\tilde{J}^2) \pm 0.5 [(2 - \lambda)(\theta + 0.5P + Q) + (P + 2Q)(\tilde{J}^2 - 1)] / X \\
X &= [\lambda(\lambda - 4) + 4\tilde{J}^2]^{1/2} \\
\phi &= 0.5\tilde{J} \{ [\pm 1 + X^{-1}(2 - \lambda)](0.5P + Q) + 2X^{-1}Q(\tilde{J}^2 - 1) \}
\end{aligned}
\tag{5.22}$$

Les constantes spectroscopiques sont tirées de [133].

Constantes [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$X^2\Pi$
$T_e$	0
$B_e$	1.69568
$10^6 D_e$	4.5
$A$	123.9
$C$	-5.8
$10^2 P$	1.17
$10^4 Q$	0.78
$\theta$	189
$w_e$	1904.405
$w_e x_e$	14.1870
$w_e y_e$	0.02400
$w_e z_e$	0.00093
$B_V$	$1.70427 - 0.01728(v + 0.5) - 0.000037(v + 0.5)^2$
$A_V$	$123.6 - 0.1906(v + 0.5) - 0.0108(v + 0.5)^2$

TABLE 5.4 – Constantes rotationnelles de l'état  $X^2\Pi$  de  $NO$

## 5.6 État $A^2\Sigma^+$ de $NO$

Cet état est caractérisé par  $\Lambda = 0$  et  $S = 1/2$ . Nous utilisons le cas *b* de *Hund* pour modéliser l'influence du nuage électronique. On utilise les nombres quantiques moléculaire  $N$  et  $J$  avec

$$\begin{aligned}
N &= \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \\
J &= N + S, N + S - 1, N + S - 2, \dots, |N - S|
\end{aligned}
\tag{5.23}$$

Pour chaque valeur de  $N$ , il y a  $2S + 1 = 2$  valeurs de  $J$ . Les valeurs autorisées de  $J$  doivent satisfaire  $J > 0$ . Pour chaque valeur de  $N$ , il y a  $2S + 1 = 2$  niveaux notés  $F_1(N)$  et  $F_2(N)$ . Les expressions sont tirées de [133].

$$\begin{aligned}
 (J = N + 0.5) &\rightarrow F_1(N) = B_e N(N + 1) - D_e N^2(N + 1)^2 + \gamma \frac{N}{2} \\
 (J = N - 0.5) &\rightarrow F_2(N) = B_e N(N + 1) - D_e N^2(N + 1)^2 + \gamma \frac{(N + 1)}{2}
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

Les constantes rotationnelles sont tirées de [133] et [134]

## 5.7 Transitions de CO

Les deux transitions d'absorption utilisées dans le modèle sont présentées dans le tableau (5.5) Les trois transitions d'émission utilisées sont regroupées dans le tableau (5.6)

Bande	Longueurs d'onde [nm]	Transition
<i>Hopfield-Birge</i>	115.5	$(B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+)$
<i>Hopfield-Birge</i>	108	$(C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+)$

TABLE 5.5 – Transitions d'absorption de CO

Bande	Longueurs d'onde [nm]	Transition
<i>Angström</i>	440 – 700	$(A^1\Pi \leftarrow B^1\Sigma^+)$
<i>Herzberg</i>	360 – 600	$(A^1\Pi \leftarrow C^1\Sigma^+)$
<i>Third Positive System</i>	282 – 380	$(a^3\Pi \leftarrow b^3\Sigma^+)$

TABLE 5.6 – Transitions d'émission de CO

### 5.7.1 Transitions d'absorption de CO

#### 5.7.1.1 Taux d'absorption à deux photons

La source laser utilisée ne permet pas d'accéder aux énergies d'absorption du système *Hopfield-Birge* avec une excitation à un photon. Un schéma à deux photons est employé. Le taux d'absorption à deux photons  $W_{2\nu}[\text{s}^{-1}]$  est donné par

$$W_{2\nu} = \hat{\sigma}^{(2)} \left( \frac{I_L}{h\nu_L} \right)^2 \tag{5.25}$$

$I_L[\text{W cm}^{-2}]$  est défini comme l'irradiance du laser,  $\nu_L[\text{s}^{-1}]$  la fréquence du laser,  $h[\text{J s}]$  la constante de Planck et  $\hat{\sigma}^{(2)}[\text{cm}^4 \text{s}]$  la section efficace d'absorption à deux photons définie dans la relation (5.26)

$$\hat{\sigma}^{(2)} = \sigma_0^{(2)} G^{(2)} f_{J''} \frac{S_{J'J''}^{(2)}}{2J'' + 1} G(\nu_L, \nu) \quad (5.26)$$

$\sigma_0^{(2)}[\text{cm}^4]$  est la section efficace vibrationnelle de la bande (0 – 0) à deux photons,  $G^{(2)} = 2$  désigne le facteur de corrélation au second ordre du laser et se situe entre 2 et 3 [135],  $f_{J''}$  la fraction de population dans l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$ ,  $S_{J'J''}^{(2)}$  le facteur de Höln-London à deux photons et  $G(\nu_L, \nu)[\text{s}]$  l'intégrale de recouvrement entre le profil du laser centré en  $\nu_L[\text{s}^{-1}]$  et la raie d'absorption concernée centrée en  $\nu[\text{s}^{-1}]$ . Une valeur  $\sigma_0^{(2)} = 1,5 \times 10^{-35} \text{cm}^4$  est retenue pour le section efficace d'absorption à deux photons [135].

#### 5.7.1.2 Règles de sélection et branches rotationnelles

Les règles de sélection dans un schéma d'excitation à deux photons sont présentées dans le tableau (5.7) Les niveaux rotationnels des états  $^1\Sigma^+$  sont paires pour les  $J$  paires et

$\Delta v$	$\Delta v = +1$
$\Delta J$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$
Parité	$(\text{pair} \leftrightarrow \text{pair}), (\text{impair} \leftrightarrow \text{impair})$

TABLE 5.7 – Règles de sélection à deux photons

impaires pour les  $J$  impaires. Les règles de sélection sur  $J$  font apparaître quatre branches rotationnelles listées dans le tableau (5.8) [136]. Les transition rotationnelles  $P$  et  $R$  font

$\Delta J$	Branche
-2	O
-1	P
0	Q
1	R
2	S

TABLE 5.8 – Branches rotationnelles

intervenir des changements de parité de type  $\text{pair} \leftrightarrow \text{impair}$ . Seules les raies au sein

des branches  $O$ ,  $Q$  et  $S$ , sont autorisées pour une transition rovibronique à deux photons de type  ${}^1\Sigma^+ \leftrightarrow {}^1\Sigma^+$ . La pression a pour effet de décaler la position des transitions d'un facteur  $\Delta\nu_S[\text{cm}^{-1}]$ . Ce décalage est calculé à l'aide de

$$\Delta\nu_S = P \sum_A X_A \delta_A \quad (5.27a)$$

Avec

$$\delta_A(T) = \delta_A(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^M [\text{atm}^{-1}/\text{cm}] \quad (5.27b)$$

$P$  est la pression [atm] et  $X_A$  la pression partielle de la molécule  $A$  présente dans le milieu. Les valeurs de  $\delta_A(T_0)$  et  $M$  tirées de [137] sont référencées dans le tableau (5.9)

Molécule	$\delta_A(T_0)$	$M$
$CO_2$	-0.17	0.75
$CO$	-0.21	0.52
$N_2$	-0.22	0.53

TABLE 5.9 – Constantes de décalage en pression pour l'état  $B^1\Sigma^+(v=0)$  de  $CO$

### 5.7.1.3 Facteurs de Höln-London à deux photons

Les facteurs de *Hln-London*  $S_{J'J}$  pour une transition à deux photons sont donnés dans le tableau (5.10) [82].

Branche	Facteur
$S_1^O(J)$	$\frac{J(J+1)}{30(2J-1)}$
$S_1^Q(J)$	$\frac{(2J+1)}{9}$
$S_1^S(J)$	$\frac{(J+1)(J+2)}{30(2J+3)}$

TABLE 5.10 – Facteurs de Höln-London pour une transition d'absorption à deux photons

### 5.7.1.4 Élargissement spectral *Doppler* et collisionnel

Pour obtenir le profil de raie  $g_\nu(\nu)$ , les élargissement *Doppler*  $\Delta\omega_D[\text{cm}^{-1}]$  et collisionnel  $\Delta\omega_C[\text{cm}^{-1}]$ .  $\Delta\omega_D$  sont obtenus à l'aide de

$$\Delta\omega_D = \omega_0 (7.1623 \times 10^{-7}) \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (5.28)$$

avec  $\omega_0[\text{cm}^{-1}]$  la position spectrale de la raie considérée,  $T[\text{K}]$  la température du fluide dans le volume de mesure et  $M[\text{g mol}^{-1}]$  la masse molaire de la molécule sondée ( $\text{CO}/\text{NO}$ ).  $\Delta\omega_C[\text{cm}^{-1}]$  est obtenu à l'aide de la relation (5.29a)

$$\Delta\omega_C = P \sum_B X_B 2\gamma_{A-B} \quad (5.29a)$$

Avec

$$2\gamma(T) = 2\gamma(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^N \quad (5.29b)$$

$P$  est la pression [ $\text{atm}$ ],  $X_B$  est la fraction massique des molécules B du milieu. Les valeurs de  $2\gamma(T_0)[\text{atm}^{-1}/\text{cm}]$  et  $N$  sont données dans le tableau (5.11) [137].

Molécule	$2\gamma(T_0)$	$N$
$\text{CO}_2$	0.77	0.63
$\text{CO}$	0.74	0.65
$\text{N}_2$	0.73	0.77

TABLE 5.11 – Constantes d'élargissement collisionnel pour l'état  $B^1\Sigma^+(v=0)$  de  $\text{CO}$

### 5.7.1.5 Cas $X^1\Sigma^+ \rightarrow C^1\Sigma^+$

La transition à deux photons vers l'état  $C^1\Sigma^+$  est peu documentée dans la littérature. Aucun emploi de ce schéma d'excitation est rapporté avant les travaux de *Tjossem et al.* [138]. Deux études traitent de cette transition expérimentalement [10, 82]. La mesure de section efficace à deux photons pour cette transition n'est pas disponible. Il en est de même pour les constantes d'élargissement et de décalage en pression. Par défaut, les valeurs employées pour  $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+$  sont retenues.

## 5.7.2 Transitions d'émissions de $\text{CO}$

### 5.7.2.1 Bande d'Angström ( $A^1\Pi \leftarrow B^1\Sigma^+$ )

Les règles de sélection pour cette transition sont regroupées dans le tableau (5.12). On obtient trois branches rotationnelles  $P$ ,  $Q$  et  $R$  pour les valeurs de  $\Delta J$  autorisées. Les branches rotationnelles sont définies dans le tableau (5.13). Au sein d'une bande vibrationnelle de transition, la parité des niveaux rotationnels est définie dans le tableau (5.14). On note que le lambda-doubling entraîne un changement de parité. Les coefficients de *Franck-Condon* sont tirés de [139]. Les facteurs de *Höln-London* pour

$\Delta v$	+1
$\Delta J$	0, $\pm 1$
parité	+ $\leftrightarrow$ -

 TABLE 5.12 – Règles de sélection pour une transition  ${}^1\Pi \leftarrow {}^1\Sigma^+$ 

Branche	$\Delta J$
P	-1
Q	0
R	+1

 TABLE 5.13 – Branches rotationnelles pour la transition ( $A^1\Pi \leftarrow B^1\Sigma^+$ )

État	J pair	J impair
$B^1\Sigma^+$	+	-
$A^1\Pi_c$	+	-
$A^1\Pi_d$	-	+

 TABLE 5.14 – Parité des niveaux rotationnels pour la transition ( $A^1\Pi \leftarrow B^1\Sigma^+$ )

Branche	Facteur
P	$\frac{J'+2}{4}$
Q	$\frac{2J'+1}{4}$
R	$\frac{J'-1}{4}$

 TABLE 5.15 – Facteurs de Höln-London pour une transition entre les états  ${}^1\Pi \leftarrow {}^1\Sigma^+$ 

cette transition sont regroupés dans le tableau (5.15). Le décalage en fréquence est obtenu avec les constantes du tableau (5.9). Le taux de *quenching*  $Q_{21}[\text{s}^{-1}]$  est calculé à l'aide des relations (5.30a, 5.30b, 5.30c)

$$Q_{21} = \sum_i n_i \sigma_{Q_i} v_i \quad [\text{s}^{-1}] \quad (5.30a)$$

$$v_i = \left[ \frac{8kT}{\pi\mu} \right]^{1/2} \quad [m.s^{-1}] \quad (5.30b)$$

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left( \frac{T}{293} \right)^n \quad [A^2] \quad (5.30c)$$

Les valeurs de  $\sigma_0$  et  $n$  sont données dans le tableau (5.16). Elles sont tirées de [140]. Le

Espèce	$\sigma_0 [A^2]$	$n$
$N_2$	25.10	0.12
$O_2$	89.28	-0.06
$CO$	36.69	0.02
$H_2O$	169.4	-0.44
$CO_2$	134.7	-0.33
$CH_4$	89.04	-0.16

TABLE 5.16 – Constantes utilisées pour le calcul de la section efficace de Quenching

taux de photo-ionisation  $W_{2i} [s^{-1}]$  est calculé avec la relation (5.31).

$$W_{2i} = \frac{\sigma_{2i} I_V}{h\nu_L} [s^{-1}] \quad (5.31)$$

avec  $\sigma_{2i} [cm^2]$  la section efficace de photo-ionisation de l'état  $B^1\Sigma^+$ ,  $I_V [W cm^{-2}]$  l'irradiance spectrale du laser et  $h\nu_L$  l'énergie d'un photon à la fréquence d'ionisation/laser  $\nu_L [s^{-1}]$ . La valeur  $\sigma_{2i} = 10 \pm 3 \times 10^{-18} [cm^2]$  à  $\nu_L = 229,285 [nm]$  est retenue [141].

### 5.7.2.2 Bande de Herzberg ( $A^1\Pi \leftarrow C^1\Sigma^+$ )

Les règles de sélection sont les mêmes et font apparaître les branches rotationnelles  $P$ ,  $Q$  et  $R$  au sein de chaque bande de fluorescence. Les facteurs de Franck-Condon sont tirés de [139]. Les facteurs de Höln-London sont les mêmes que pour la bande d'Angström. Le taux de quenching collisionnel est calculé avec les données de l'état  $B^1\Sigma^+$ . Les phénomènes d'élargissement et de décalage en pression sont calculés avec les données spectroscopiques de l'état  $B^1\Sigma^+$ . La section efficace de photo-ionisation pour l'état  $C^1\Sigma^+$  n'étant pas connue, la valeur  $\sigma_{2i} = 10 \pm 3 \times 10^{-18} [cm^2]$  est retenue [141].

### 5.7.2.3 Third Positive System ( $a^3\Pi \leftarrow b^3\Sigma^+$ )

Les règles de sélection des transitions entre ces deux états sont données dans le tableau (5.17). La parité des niveaux rotationnels au sein des états  $b^3\Sigma^+$  et  $a^3\Pi$  est donnée

$\Delta v$	$\Delta v = +1$
$\Delta J$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$
parité	$+ \leftrightarrow -$

TABLE 5.17 – Règles de sélection pour une transition  $^3\Pi \leftarrow ^3\Sigma^+$ 

dans les tableaux (5.18, 5.19). On rappelle que pour  $N = 0$  seul le sous état  $F_1 (J = 1)$  est

Sous-état	$N'$ pair	$N'$ impair
$F_3(J' = N' + 1)$	+	–
$F_2(J' = N')$	+	–
$F_1(J' = N' - 1)$	+	–

 TABLE 5.18 – Parité des niveaux de  $b^3\Sigma^+$ 

Sous-état	$J''$ pair	$J''$ impair
$F_{1c}(J'') (\Omega = 0)$	+	–
$F_{1d}(J'') (\Omega = 0)$	–	+
$F_{2c}(J'') (\Omega = 1)$	–	+
$F_{2d}(J'') (\Omega = 1)$	+	–
$F_{3c}(J'') (\Omega = 2)$	+	–
$F_{3d}(J'') (\Omega = 2)$	–	+

 TABLE 5.19 – Parité des niveaux de  $a^3\Pi$ 

autorisé. La parité est dans ce cas +. On rappelle que dans les sous états  $^3\Pi_0$ ,  $^3\Pi_1$  et  $^3\Pi_2$  de  $a^3\Pi$ , seuls les niveaux rotationnels satisfaisant ( $J \geq \Omega$ ) sont autorisés. Couplée avec les règles de sélection sur  $J$ , la règle sur la parité entraîne 9 branches rotationnelles entre l'état  $b^3\Sigma^+(N')$  et chaque sous état de  $a^3\Pi$ . Le diagramme des transitions rotationnelles pour la transition  $a^3\Pi \leftarrow b^3\Sigma^+$  est présenté dans la figure (5.1). L'état  $a^3\Pi$  est modélisé avec le cas pur  $a$  de *Hund*. Les branches rotationnelles  $P_{22}$ ,  $Q_{22}$  et  $R_{22}$  n'apparaissent pas [142]. L'état  $b^3\Sigma^+$  n'est peuplé que par transfert collisionnel avec un taux  $\tau_{coll}$  [ $s^{-1}$ ]. Une fraction de la population appartenant à l'état  $B^1\Sigma^+$  est transférée par collision après absorption. L'état  $b^3\Sigma^+$  ne peut pas être peuplé par voie radiative, car le changement de spin ( $S = 0$ )  $\rightarrow$  ( $S = 1$ ) occasionné est interdit. Les facteurs de *Franck-Condon* sont tirés de [139], les coefficients de *Höln-London* proviennent de [143]. Le profil des raies est calculé avec les mêmes constantes que pour l'état  $B^1\Sigma^+$ . Le taux de *quenching* dans l'état  $b^3\Sigma^+$  est considéré comme égal au taux dans l'état  $B^1\Sigma^+$ . La fraction de population  $n_{coll}$  de  $B^1\Sigma^+$  qui peuple l'état  $b^3\Sigma^+$  par collisions est définie sous la forme d'un rendement de transfert collisionnel dans la relation (5.32) à l'aide du taux de transfert  $\tau_{coll}$ .

$$n_{coll} = n_2 \left( \frac{\tau_{coll}}{\sum A_{21} v_j'' + Q_{21} + W_{2i} + \tau_{coll}} \right) \quad (5.32)$$

La population totale  $n_{coll}$  de l'état  $b^3\Sigma^+$  est transférée par voie collisionnelle sur le niveau  $v' = 0$ . Elle est ensuite répartie sur l'ensemble des niveaux rotationnels avec une distribution de *Boltzmann*. La fluorescence entre les états  $B^1\Sigma^+$  et  $A^1\Pi$  est considérée dans ce cas comme une perte au même titre que le quenching ou la photo-ionisation.

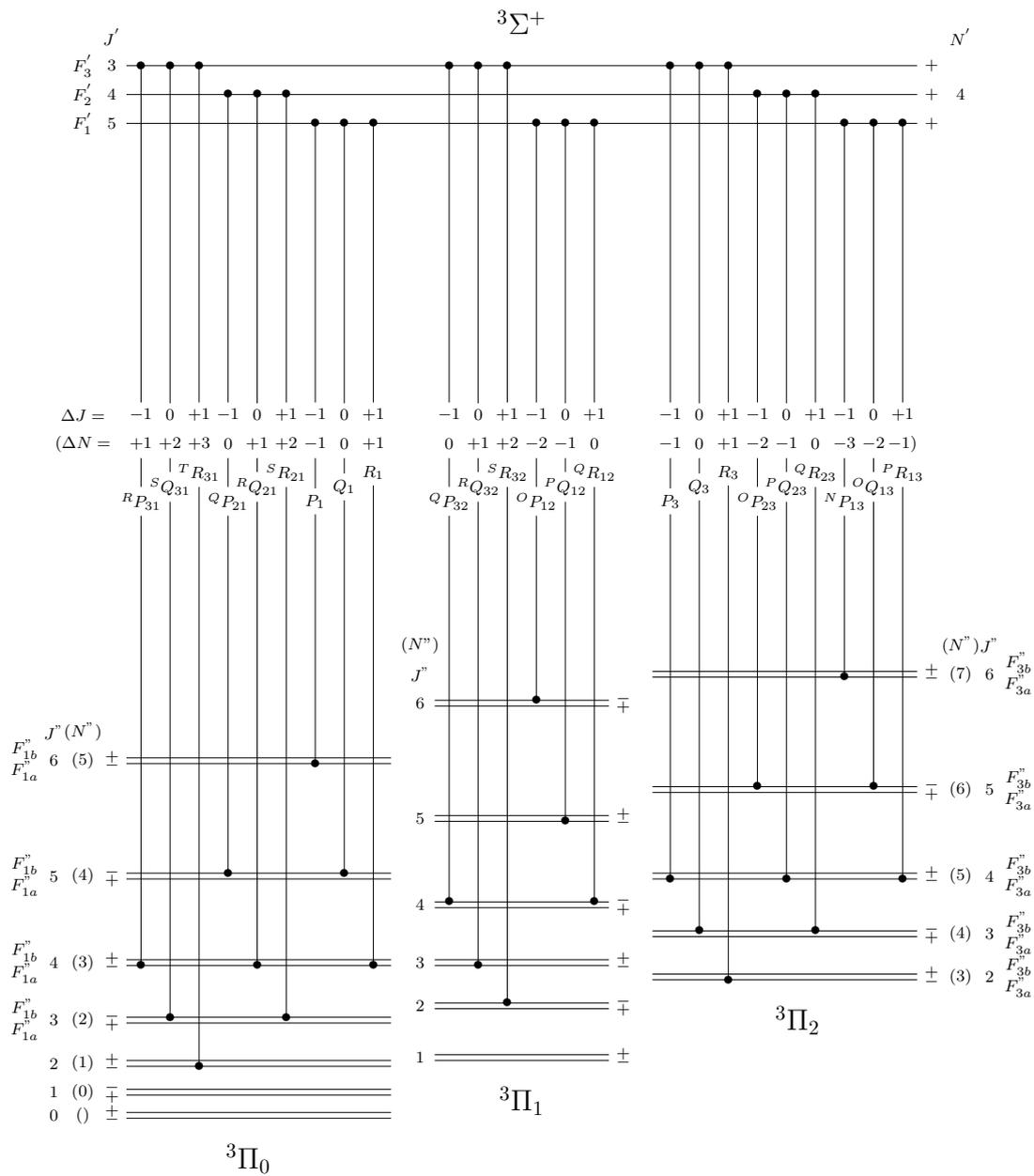


FIGURE 5.1 – Diagramme des branches rotationnelles pour la transition  $a^3\Pi \leftarrow b^3\Sigma^+$

## 5.8 Transitions de NO

Les transitions d'absorption et d'émission utilisées pour modéliser le spectre de fluorescence de NO appartiennent au système de bande Gamma ( $X^2\Pi \leftrightarrow A^2\Sigma^+$ ). Les transitions sont regroupées dans le tableau (5.20).

Absorption	Longueur d'onde [nm]	Transition
Bande Gamma	226	( $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ )
Émission	Longueur d'onde [nm]	Transition
Bande Gamma	230 – 320	( $X^2\Pi \leftarrow A^2\Sigma^+$ )

TABLE 5.20 – Transitions d'absorption et d'émission de NO

Les règles de sélection à un photon pour les transitions de type  $^2\Pi \leftrightarrow ^2\Sigma^+$  sont regroupées dans le tableau (5.21). La parité des niveaux rotationnels au sein des états

$\Delta v$	+1
$\Delta J$	0, $\pm 1$
Parité	+ $\leftrightarrow$ –

TABLE 5.21 – Règles de Sélection

$X^2\Pi$  et  $A^2\Sigma^+$  est donnée dans les tableaux (5.22, 5.23). On rappelle que pour  $N'' = 0$ , seul

Sous-état	$J' - 1/2$ pair	$J' - 1/2$ impair
$F_{1c}(J')$ ( $\Omega = 1/2$ )	+	–
$F_{1d}(J')$ ( $\Omega = 1/2$ )	–	+
$F_{2c}(J')$ ( $\Omega = 3/2$ )	+	–
$F_{2d}(J')$ ( $\Omega = 3/2$ )	–	+

TABLE 5.22 – Parité des niveaux rotationnels de l'état  $X^2\Pi$

le sous état  $F_1(J = 1/2)$  de  $A^2\Sigma^+$  est autorisé. Sa parité est +. Les règles de sélection sur  $\Delta v$ ,  $\Delta J$  et la parité font apparaître 6 branches rotationnelles entre l'état  $A^2\Sigma^+$  et chaque sous-état de  $X^2\Pi$ . Les transitions sont présentées sur la figure (5.2). Le décalage  $\Delta v_S$  dû avec pression est calculé avec les constantes regroupées dans le tableau (5.24). Les données proviennent de [144] et [145]. L'élargissement collisionnel  $\Delta v_C$  est calculé avec les constantes tirées de [144] et [145]. Elles sont regroupées dans le tableau (5.25). Les coefficients d'Einstein vibrationnels ( $v = 0 - 7$ ) sont tirés de [146]. Les facteurs de

Sous-état	$N''$ pair	$N''$ impair
$F_1 (J'' = N'' + 1)$	+	-
$F_2 (J'' = N'' - 1)$	+	-

TABLE 5.23 – Parité des niveaux rotationnels de l'état  $A^2\Sigma^+$

Molécule	$\delta_A(T_0)$	$M$
Ar	-0.160	0.58
$N_2$	-0.180	0.56
$O_2$	-0.16	0.52
$H_2O$	-0.21	0.71

TABLE 5.24 – Constantes d'élargissement en pression pour NO

Molécule	$2\gamma(T_0)$	$N$
Ar	0.505	0.65
$N_2$	0.585	0.75
$O_2$	0.53	0.66
$H_2O$	0.79	0.79

TABLE 5.25 – Constantes d'élargissement collisionnel NO

Höln-London proviennent de [147]. Le taux de *quenching*  $Q_{21} [s^{-1}]$  est calculé à l'aide des relations

$$Q_{21} = \sum_i n_i \sigma_{Q_i} v_i \quad (5.33a)$$

$$v_i = \left[ \frac{8kT}{\pi\mu} \right]^{1/2} \quad (5.33b)$$

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left( \frac{T}{293} \right)^n \quad (5.33c)$$

Les valeurs de  $\sigma_0$  et  $n$  sont tirées de [148] et [133].

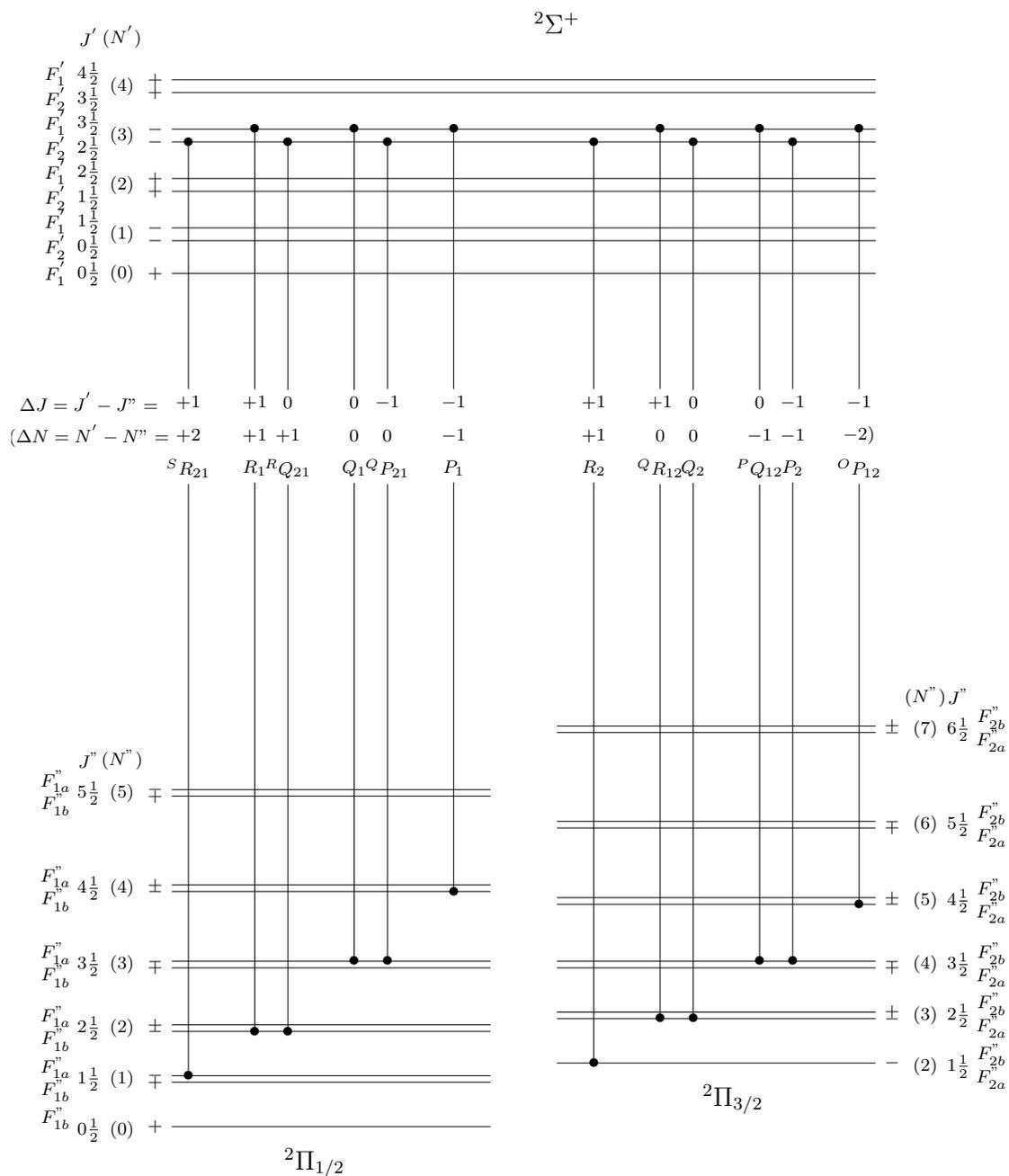


FIGURE 5.2 – Diagramme des branches rotationnelles pour  $X^2\Pi \leftarrow A^2\Sigma^+$

## 5.9 Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre les données spectroscopiques issues de la littérature scientifique et utilisées dans notre code de simulation. Pour chaque molécule, la structure détaillée des états électroniques retenus est présentée. Les calculs de la position, de l'intensité et du profil spectral des raies d'absorption et d'émission sont décrits. Dans le chapitre suivant, le modèle de fluorescence et le choix des constantes spectroscopiques introduits dans le code de simulation des spectres de fluorescence seront confrontés aux spectres expérimentaux.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LA MOLÉCULE NO

*Ce chapitre présente l'acquisition, le traitement et la confrontation des données expérimentales et simulées par le modèle. Dans une première partie, les outils expérimentaux utilisés dans l'étude sont présentés. Dans une seconde partie, le code de simulation des spectres de fluorescence de NO est confronté à un modèle existant dans la littérature pour une large gamme de conditions expérimentales. Une troisième partie est consacrée à l'estimation de l'erreur de mesure de la chaîne d'acquisition des spectres. Une quatrième partie présente les mesures expérimentales réalisées d'une part dans une cellule haute pression permettant de reproduire des conditions thermodynamiques de de pression et température élevées, et d'autre part dans un brûleur laminaire haute pression pour tester la robustesse du code de simulation en conditions réactives. Les longueurs d'ondes d'excitation ainsi que la procédure de correction des signaux de l'absorption sont décrites. Les spectres d'excitation, de fluorescence dispersée et intégrée enregistrés dans la cellule optique sont présentés et comparés au code de simulation. Ensuite, les spectres de fluorescence mesurés dans le brûleur laminaire sont présentés et comparés au code de simulation. Pour conclure ce chapitre, une application de la technique PLIF – NO est réalisée dans une flamme de prémélange méthane/air stratifiée, swirlée et turbulente. De plus, ce diagnostic à été couplé à des mesures de PLIF – OH pour analyser et corréler les grandeurs  $[OH]$  et  $[NO]$  dans de tels écoulements. Les profils instantanés 2D de la distribution de NO sont présentés pour plusieurs niveaux de stratification, de swirl et de*

richesse.

## 6.1 Outils expérimentaux

### 6.1.1 Cellule d'analyse optique

La cellule est conçue pour atteindre simultanément des pressions et températures élevées. Développée à l'origine pour faire des mesures *LIF* sur le toluène [149], la plage de fonctionnement s'étend de 0 à 20 bar, la température pouvant atteindre 873 K. Un schéma de la cellule est présenté sur la figure (6.1).

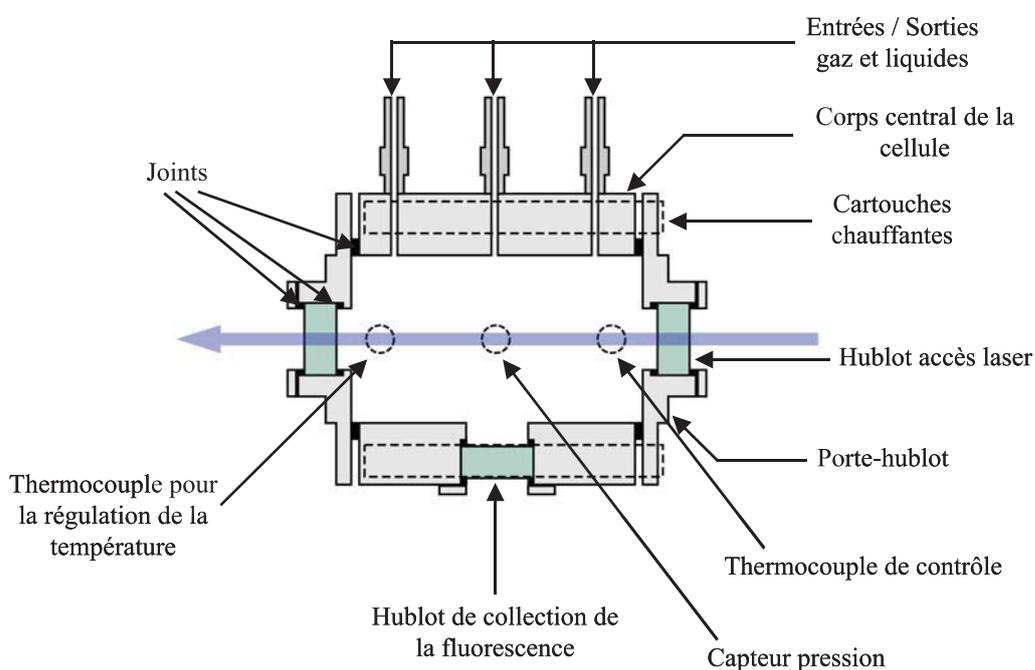


FIGURE 6.1 – Schéma en coupe de la cellule-Vue de dessus.

Le corps central de la cellule est constitué d'un tube en inox de longueur 130 mm et de diamètres interne et externe respectivement de 80 mm et de 138 mm. Deux supports jouant le rôle de « porte-hublot » sont fixés à chaque extrémité du tube à l'aide de vis, l'étanchéité entre les différents éléments étant assurée par des joints en graphite (*Lattygraf EFI*) d'épaisseur 1 mm. La cellule est munie de trois hublots en verre de silice (*Suprasil*) de diamètre 35 mm et d'épaisseur 16 mm. Deux de ces hublots permettent le passage du faisceau laser et prennent place aux extrémités du tube en inox, l'étanchéité entre les hublots et leurs supports étant également assurée par des joints en graphite.

La face latérale du tube en inox est percée en son centre et aménagée pour recevoir un hublot permettant la collection de l'émission de fluorescence. La fluorescence est ainsi collectée perpendiculairement au faisceau laser traversant la cellule. La distance séparant les faces internes des hublots d'entrée et de sortie du faisceau laser est de 156 mm. Le volume total de la cellule est d'environ 750 cm<sup>3</sup>. Le chauffage de la cellule est assuré par sept cartouches chauffantes (*Vulstar*) directement enchâssées dans le tube en inox. Ces cartouches ont un diamètre de 16 mm, une longueur de 130 mm et disposent chacune d'une puissance de 800 W. Elles sont alimentées par une unité de puissance pilotée par un régulateur de température *PID*. La cellule est munie de deux thermocouples répartis en deux endroits différents. Un des thermocouples est utilisé pour le système de régulation de la température et est ainsi relié au régulateur *PID*. Le rôle du deuxième thermocouple est de s'assurer de l'uniformité de la température à l'intérieur de la cellule, et du bon fonctionnement du système de régulation. La cellule est également équipée d'un transmetteur de pression statique piézo-résistif haute température (*Keller* type PA-23SY). Sa plage de fonctionnement en pression est comprise entre 0 et 30 bar, et sa température maximale de fonctionnement est de 373 K. Le capteur est déporté de la cuve à l'aide d'un raccord rigide en acier. La température au niveau de l'élément sensible est ainsi ramenée à moins de 373 K. Un schéma vue de face de la cellule est présenté sur la figure (6.2).

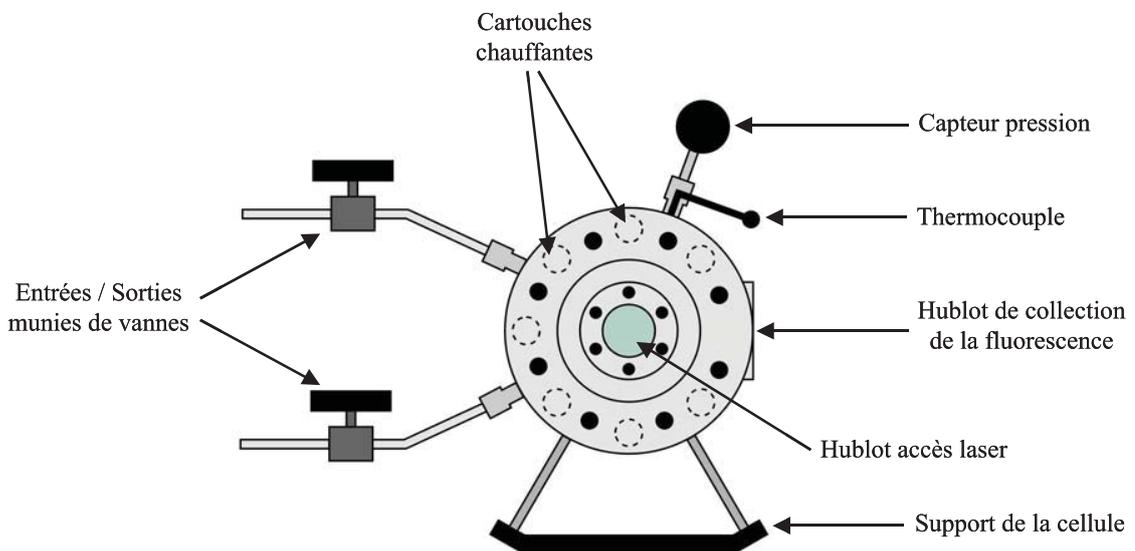


FIGURE 6.2 – Schéma en coupe de la cellule-Vue de face.

Le corps central de la cellule dispose de cinq entrées/sorties munies de vannes

(Swagelok SS-3NBS6MM-G). Ces vannes permettent de constituer des mélanges gazeux avec précision. La cuve est alimentée par les mélanges  $N_2/NO$  et  $N_2/CO$  pour les différentes mesures à l'aide de débitmètres de type *Bronkhorst* pour le diluant  $N_2$  et le mélange  $N_2/NO$ .

### 6.1.2 Brûleur laminaire haute-pression

Le brûleur laminaire haute-pression a été développé pendant les travaux de *Yi WU* pour étudier l'effet de carburants de type *kérosène* et *bio-fuel* sur les vitesses de flammes laminaires [150, 151]. L'assemblage du brûleur et de la chambre est présenté dans une vue en coupe sur la figure (6.3). La chambre est conçue pour brûler des mélanges *fuel/air*

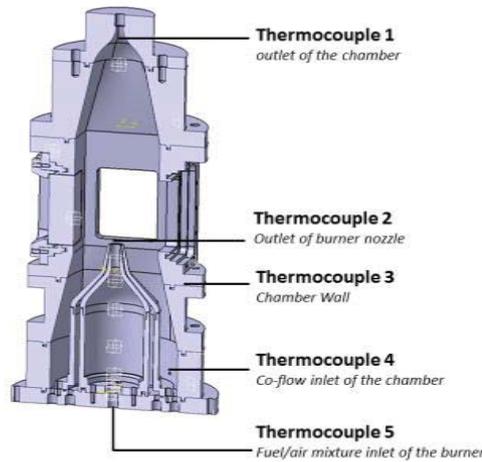


FIGURE 6.3 – Schéma en coupe du brûleur laminaire haute-pression.

pour des pressions allant jusqu'à 30 bar et des températures de préchauffe aux parois maximales de 600 K. Le brûleur axi-symétrique dans la chambre a été développé pour générer des flammes coniques laminaires stabilisées sur la buse de sortie. La forme convergente du brûleur est obtenue à l'aide d'un polynôme d'ordre 5 pour réduire l'épaisseur de la couche limite par accélération de l'écoulement tout en offrant un profil de vitesse plat en sortie. Le diamètre de sortie  $d_1$  du bec est de 10 mm. Un second brûleur concentrique entourant le brûleur central est utilisé pour produire une flamme pilote plate *fuel/air* et stabiliser la flamme conique principale à haute pression. Le diamètre de sortie  $d_2$  du brûleur pilote est de  $d_2 = 10,6$  mm. Les deux convergents sont montés sur le socle de la chambre. La chambre haute pression est construite en acier inoxydable avec une

surface intérieure de  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  et une hauteur de 511 mm. Les parois sont équipées de larges hublots en quartz UV pour effectuer des diagnostics optiques. La chambre est coiffée par une buse convergente de contraction 100 sur une longueur de 160 mm. Une grille en nid d'abeille est utilisée pour limiter la présence de larges zones de recirculation dans la chambre. La préchauffe des parois est contrôlée à l'aide de thermocouples de type *K*. Les produits de combustion sont évacués et refroidis à l'aide d'un tube d'échappement en acier. La ligne d'échappement est ensuite divisée en quatre chaînes équipées de cols soniques pour contrôler la pression dans la chambre.

### 6.1.3 Brûleur turbulent stratifié Cambridge/Sandia

Le brûleur stratifié est développé à l'origine par *Anselmo-Filho et al.* [152] et *Sweeney et al.* [153] pour étudier la stratification de la combustion dans des écoulements faiblement turbulents. Le brûleur est ensuite modifié pour atteindre des débits, vitesses et niveaux de turbulence plus élevés. Le brûleur est conçu pour fonctionner avec un taux de swirl variable. Le swirl est employé pour assister la stabilisation de la flamme ce qui permet d'atteindre des stratifications extrêmes. Une coupe du brûleur est présentée dans la figure (6.4). Le brûleur est constitué de deux tubes concentriques permettant aux mélanges

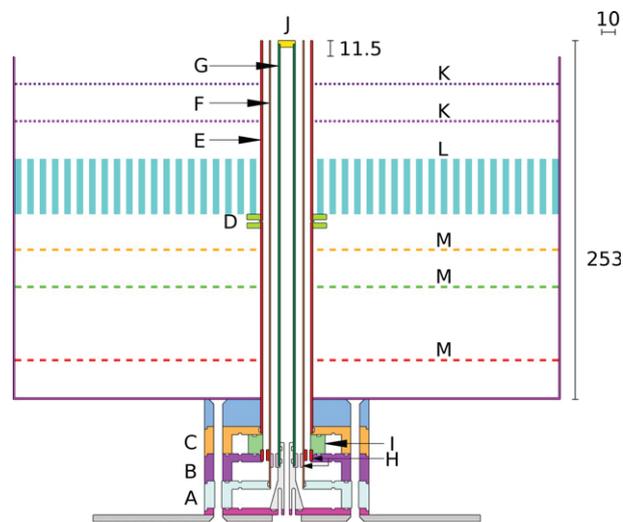


FIGURE 6.4 – Schéma en coupe du brûleur stratifié de Cambridge/Sandia.

*fuel/ox* de circuler. Un troisième tube de gros diamètre (382 mm) sert à assurer une circulation d'air filtré pour prévenir toute contamination de la flamme par l'air ambiant. L'air du co-écoulement passe au travers de disques perforés [M], d'une grille en nid d'abeille [L] avant d'être filtré au travers de fines grilles [K]. L'anneau central du brûleur est constitué de tubes concentriques [E-G]. Le tube central est terminé par un bouchon de céramique servant à stabiliser la flamme par recirculation. Le collier [D] sert à aligner l'ensemble des tubes centraux. L'écoulement et le mélange du fuel et de l'oxydant est assuré dans le tube central via le collecteur [A] à la base du brûleur. Les autres tubes centraux sont alimentés par les collecteurs [B,C]. Un taux variable de swirl est obtenu en variant le pourcentage de l'écoulement dans [C] au travers d'un tourbillonneur [I]. Une vue de dessus est présentée dans la figure (6.5).

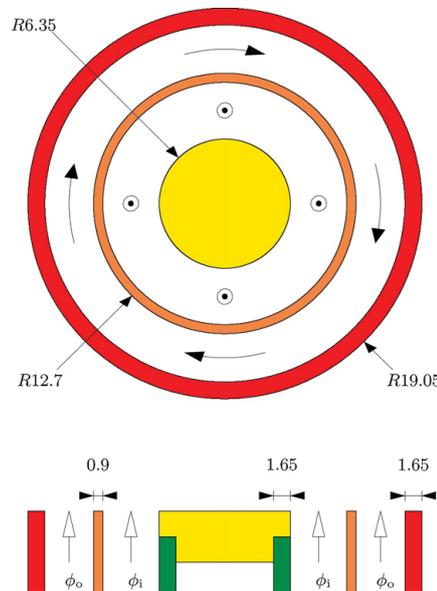


FIGURE 6.5 – Vue de dessus du brûleur stratifié de Cambridge/Sandia.

### 6.1.4 Source d'excitation laser

La source laser utilisée est composée d'un laser à colorant (*Sirah Precision-scan LG-2400*) pompé par un laser injecté *Nd : Yag Quanta-Ray Pro*. Pour exciter la molécule de *NO*, le signal à 532 nm du laser de pompe est utilisé pour exciter un mélange *rhodamine B/rhodamine 101*. La fluorescence de sortie à 615 nm du laser à colorant est mélangée par somme de fréquence avec la troisième harmonique du laser de pompe pour générer une longueur d'onde de 225,05 nm. La méthode de mixage est une alternative au doublage classique (SHG) dans les lasers à colorant employant des cristaux de type *BBO*. Le mixage permet d'augmenter la durée de vie du colorant, de réduire la largeur spectrale des signaux *UV* tout en offrant une énergie élevée en sortie de laser (jusqu'à 30 mJ par impulsion). Une vue schématique du système laser est présentée dans la figure (6.6). Le

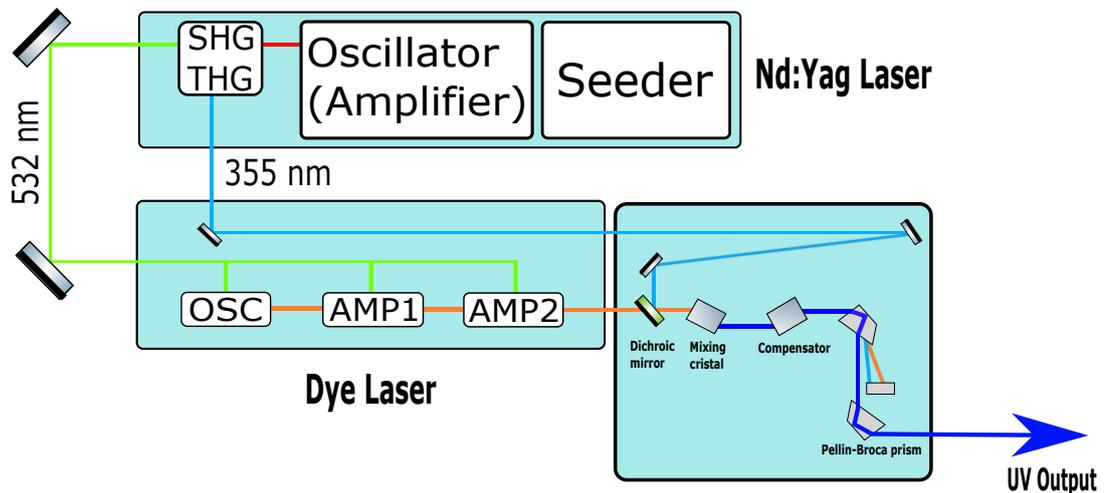


FIGURE 6.6 – Schéma du système laser utilisé.

lien entre les longueurs d'onde utilisées pour le mixage en fréquence est décrit dans la relation (6.1).

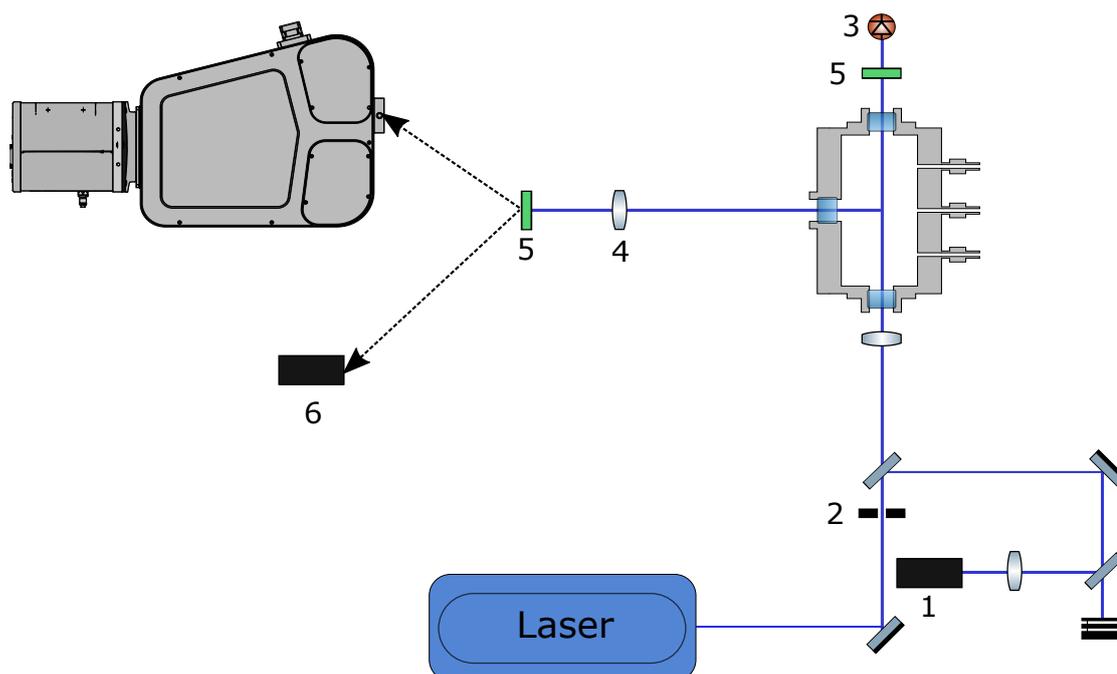
$$(\lambda_{355})^{-1} + (\lambda_{dye})^{-1} = (\lambda_{sortie})^{-1} \quad (6.1)$$

### 6.1.5 Banc expérimental et pilotage

Le banc de mesure expérimental comprend de deux voies d'acquisition des signaux de fluorescence provenant de la cellule haute-pression. La première voie permet d'en-

registrar le spectre d'excitation de *NO* pour les différentes pressions et températures. Cette voie est constituée de la source laser, d'un filtre passe bande pour rejeter le signal laser diffusé, d'un photomultiplicateur de collection (*Hammamatsu H10721*) et d'un intégrateur-moyen de type *Boxcar* (*Stanford research Systems SR250*). La deuxième voie permet d'enregistrer les spectres de fluorescence pour les longueurs d'onde d'excitation étudiées. Cette deuxième voie est constituée d'un spectrographe (*Princeton Instruments STC320*) couplé à une caméra *EMCCD* (*Princeton Instruments ProEM1600 Excelon*). L'absorption du faisceau laser à travers le volume de mesure est contrôlée à l'aide d'une photodiode (*Thorlabs DET10A*) en aval de la cuve. Le contrôle de l'intensité du faisceau laser est réalisé à l'aide d'un photomultiplicateur (*Hammamatsu R1463*) dit de référence en amont de la cuve. Pour ce faire, une partie de l'énergie laser (4%) est prélevée à l'aide d'une lame séparatrice en silice *UV* placée à 45° sur le trajet optique du faisceau en amont de la cuve. Le signal de référence est utilisé pour corriger le signal de fluorescence des fluctuations temporelles de l'énergie laser. Le schéma du banc expérimental est illustré dans la figure 6.7.

Un générateur de signaux *TTL* est utilisé pour synchroniser à 10 Hz l'ouverture de la porte d'intégration du *boxcar*, le déclenchement des signaux laser ainsi que la caméra *EMCCD* accolée au spectrographe. Les enregistrements des signaux de référence et de fluorescence intégrés par le *boxcar* sont contrôlés à avec un programme *LABVIEW* permettant également un balayage en longueur d'onde du laser à colorant. Pour l'ensemble des mesures, la cellule haute pression est remplie d'un mélange de 90% de  $N_2$  pur et de 10% d'un mélange  $N_2/NO$  à 9000 ppm.



**FIGURE 6.7** – Schéma du banc expérimental utilisé pour enregistrer les spectres d'excitation et de fluorescence de *NO* dans la cuve optique d'analyse. 1 Photomultiplicateur de référence. 6 Photomultiplicateur de collection du signal de fluorescence. 2 Diaphragme. 3 Photodiode aval de mesure de l'absorption. 4 Optique de collection. 5 Filtre optique passe bande/atténuateur devant la photodiode.

### 6.1.6 Code de simulation

Le code de simulation est basé sur le modèle de fluorescence développé et détaillé dans la partie théorique. Ce code permet de simuler les spectres d'absorption, de fluorescence et d'excitation de *NO* en fonction des paramètres suivants :

- La température  $T$ [K].
- la pression  $P$ [atm].
- La largeur spectrale du laser supposé gaussien [ $\text{cm}^{-1}$ ].
- La longueur d'onde du laser [nm].
- Les limites spectrales du spectre de sortie et sa résolution.
- La composition du mélange gazeux.
- La largeur spectrale de la gaussienne modélisant la fente d'entrée du spectrographe.

La relation entre la largeur de la fente du spectrographe et la largeur à mi-hauteur de la gaussienne utilisée pour simuler la fonction d'appareil n'est pas directe. L'élargissement induit par la fente du spectrographe est bien plus grande que l'élargissement spectral observé sur les transitions rotationnelles. Expérimentalement, l'élargissement induit par la fente du spectrographe est telle que le profil des bandes vibrationnelles observé sur un spectre de fluorescence dispersée correspond au profil spectral de la fente. La largeur à mi-hauteur est déterminée en comparant les spectres simulés pour différentes valeurs d'élargissement de fente avec un spectre expérimental. La largeur à mi-hauteur retenue dans les simulations est celle qui correspond à une même largeur des bandes vibrationnelles expérimentale et simulée.

#### 6.1.6.1 Position des transitions

Que ce soit pour l'absorption ou l'émission de fluorescence, les énergies rovibroniques des sous-niveaux de l'état fondamental  $A^2\Sigma^+$  et de l'état  $X^2\Pi$  sont calculées selon les limites imposées par l'utilisateur aux nombres vibrationnels  $\nu_{max}$  et rotationnels  $J_{max}$ . Les règles de sélection permettent ensuite de déterminer les transitions autorisées entre les deux états. Enfin, la longueur d'onde des transitions d'absorption  $\nu_{abs}$  est obtenue en calculant la différence des termes énergétiques entre les sous-niveaux sélectionnés des états  $A^2\Sigma^+$  et  $X^2\Pi$ . Enfin, la position des transitions est corrigée du décalage en pression inhérent aux collisions.

**6.1.6.2 Intensité des transitions**

L'intensité des transitions est calculée avec les forces de raies respectives  $S_{12}$  [ $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$ ] d'absorption et d'émission.  $S_{12}$  comprend la fraction de population dans l'état de départ ( $A^2\Sigma^+$  pour l'absorption et  $X^2\Pi$  pour l'émission), les coefficients d'*Einstein* vibrationnels  $B_{12}$ , les coefficients de *Höln-London*  $S_{j''j'}$  et enfin la fréquence [Hz] des transitions.

**6.1.6.3 Élargissement spectral des transitions**

Le profil spectral  $\Phi$  [cm] des transitions d'absorption est modélisé avec un profil de *Voigt* comprenant les effets d'élargissement *Doppler* et *Lorentzien* (collisions).

**6.1.6.4 Absorption, fluorescence et excitation**

Le spectre d'absorption correspond à la représentation du coefficient d'absorption  $k$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] pour les transitions rotationnelles. Le coefficient d'absorption est obtenu avec la force de raie  $S_{12}$  [ $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$ ], le profil spectral  $\Phi$  [cm] et la pression  $P$  [atm]. Le spectre de fluorescence est calculé en trois étapes successives. Premièrement, le spectre d'absorption est calculé. Le taux d'absorption est ensuite obtenu par convolution du profil spectral de chaque transition d'absorption avec le profil spectral du laser. Enfin, les raies d'émission sont calculées pour chaque transition de fluorescence. Elles dépendent du taux d'absorption, du rendement de fluorescence et du profil spectral de la transition. Le code prend en compte l'effet de la fonction d'appareil du spectrographe en modélisant l'élargissement dû à la fente par une fonction gaussienne. Le spectre d'excitation consiste à calculer le spectre de fluorescence intégré sur une plage de longueur d'onde d'absorption définie par l'utilisateur.

**6.2 Comparaison avec un modèle existant de fluorescence**

LIFSIM est un code de simulation développé par *Bessler et al.* permettant de simuler les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence des molécules *NO* et *O<sub>2</sub>* [154]. Ce code de calcul est utilisé dans la littérature pour étudier les stratégies d'excitation et de détection de *NO* en combustion [39], pour remonter à des informations en température dans les flammes haute pression [53], les sprays [52], dans moteur *Diesel* [155] en écoulement réactif et enfin dans des écoulements supersoniques sous détendus [47]. Les signaux de fluorescence issus de LIFSIM sont calculés par molécule et la variation du nombre de densité de *NO* avec la pression et la température n'est pas prise en compte dans

les calculs. La version en ligne du code est utilisée dans le présent travail. En fonction du type de spectre désiré, l'utilisateur est amené à sélectionner différents paramètres d'entrée :

- Les grandeurs thermodynamiques de pression, température et composition de mélange.
- Les limites spectrales de la simulation et la résolution du calcul.
- Le profil spectral du laser.
- La longueur d'onde d'excitation.
- La densité de *NO* pour le spectre d'excitation.

Le code de simulation développé dans les chapitres précédents est comparé au code LIFSIM pour des spectres d'absorption, de fluorescence et d'excitation sur une gamme de pression allant de 1 à 15 bar et une plage de température couvrant 300 à 2500 K. Les calculs sont réalisés pour un mélange  $N_2(80\%)/O_2(20\%)$  et une largeur spectrale gaussienne du laser de  $0,08\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.1 Spectres d'absorption

Les figures 6.8, 6.9 et 6.10 présentent les spectres d'absorption calculés avec notre code de simulation et le code LIFSIM entre 225,5 et 226 nm. Un excellent accord est trouvé pour l'ensemble des conditions de pression et de température étudiées. La position, l'intensité et l'élargissement spectral des raies sont bien reproduits par les deux modèles de fluorescence. On distingue cependant de légères différences au niveau des intensités maximales des transitions à haute température, signe d'un écart probable sur la largeur des raies utilisées dans les codes, modifiant ainsi la distribution de population.

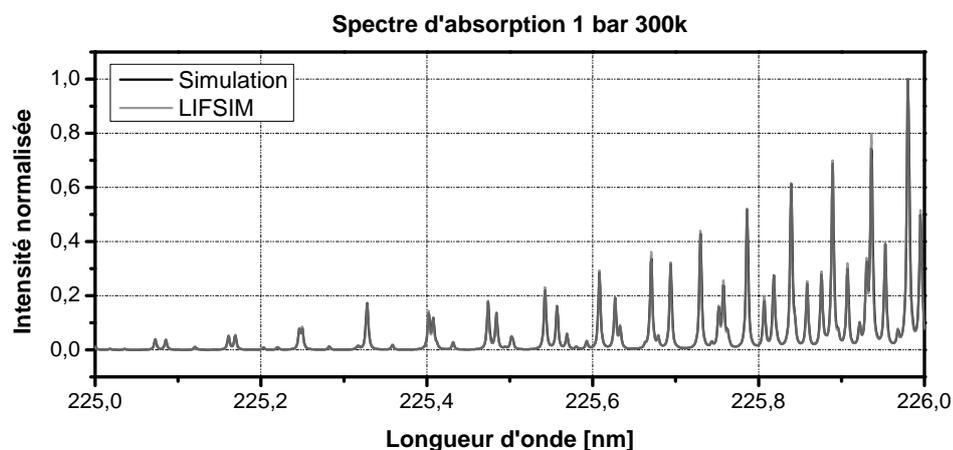


FIGURE 6.8 – Spectre d'absorption simulé à 1 bar et 800 K. Comparaison avec le code LIFSIM

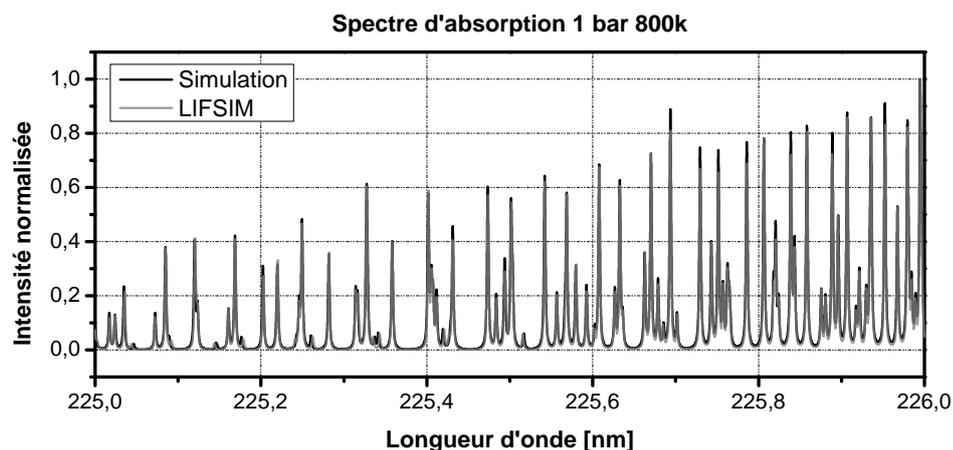


FIGURE 6.9 – Spectre d'absorption simulé à 1 bar et 800 K. Comparaison avec le code LIFSIM

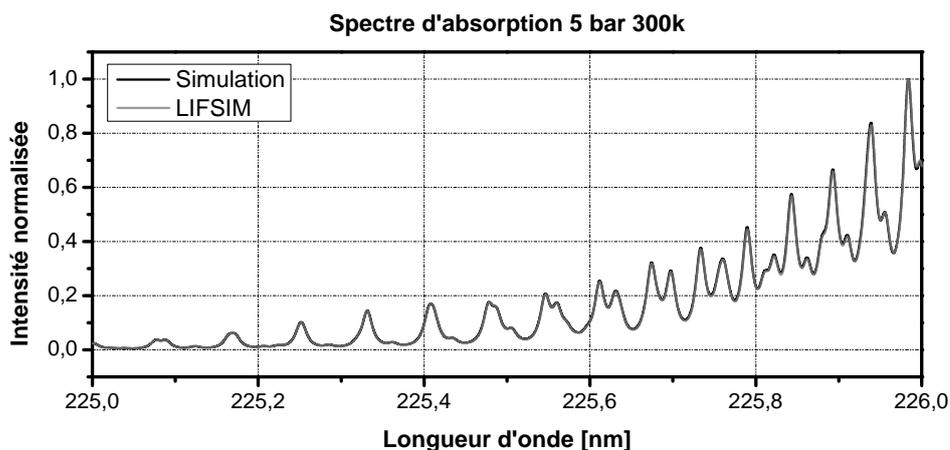


FIGURE 6.10 – Spectre d'absorption simulé à 5 bar et 300 K. Comparaison avec le code LIFSIM

### 6.2.2 Spectres d'excitation

Les figures 6.11, 6.12 et 6.13 présentent les spectres d'excitation calculés entre 225,5 et 226 nm. Les effets de la pression et de la température sur la position, l'intensité et la largeur des pics observés sont pris en compte et sont trouvés équivalents pour les deux modèles. Tout comme pour les spectres d'absorption, une très légère différence en intensité est observée sur certains pics à 800 K entre notre code de simulation et LIFSIM.

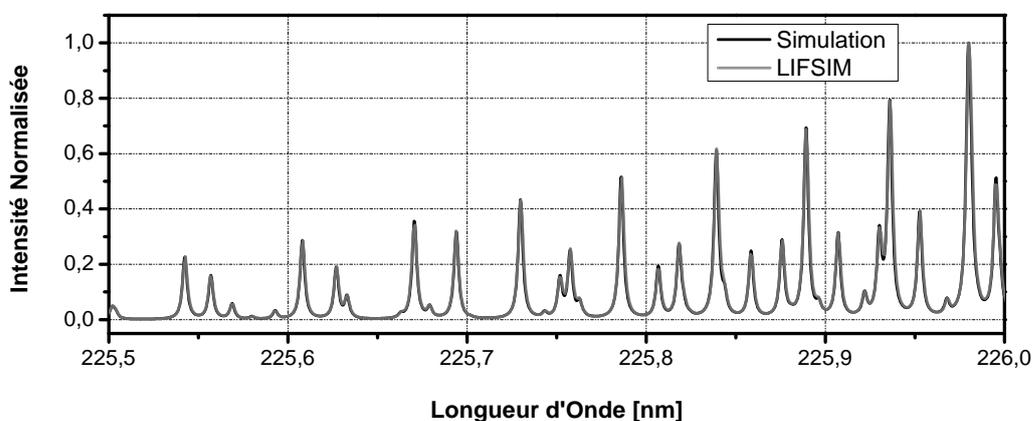
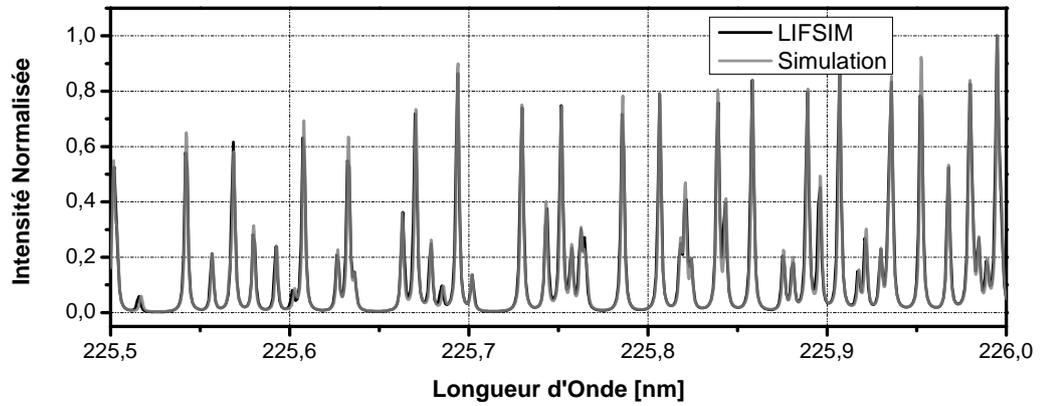
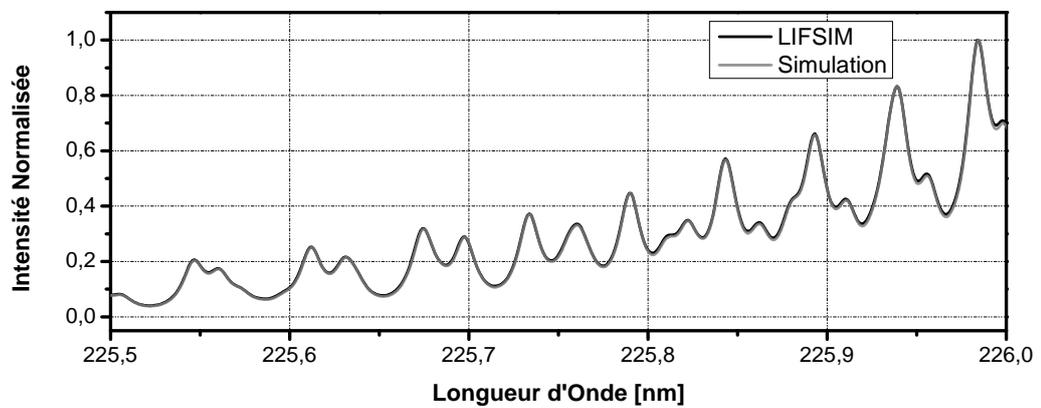


FIGURE 6.11 – Comparaison des spectres d'excitation à 1 bar et 300 K entre le code de simulation et LIFSIM



**FIGURE 6.12** – Comparaison des spectres d'excitation à 1 bar et 800 K entre le code de simulation et LIFSIM



**FIGURE 6.13** – Comparaison des spectres d'excitation à 5 bar et 300 K entre le code de simulation et LIFSIM

### 6.2.3 Spectres de fluorescence dispersée

Les figures 6.14, 6.15 et 6.16 présentent les spectres simulés de fluorescence dispersée avec les deux modèles entre 1 et 15 bar. La figure 6.14 présente les spectres de fluorescence dispersée obtenus par notre code de simulation et le code LIFSIM à 300 K pour la transition  $Q_1(14,5)$ . La figure 6.15 présente les spectres de fluorescence dispersée obtenus par notre de simulation et le code LIFSIM à 500 K pour la transition  $Q_1(21,5)$ . La figure 6.16 présente les spectres de fluorescence dispersée obtenus par notre code de simulation et le code LIFSIM à 700 K pour la transition  $Q_1(29,5)$ . Les deux codes de calcul donnent des spectres de fluorescence similaires en termes de position, d'intensité relative et de largeur spectrale des bandes d'émission, signe que les données spectroscopiques intégrées dans les deux codes sont en bonne adéquation.

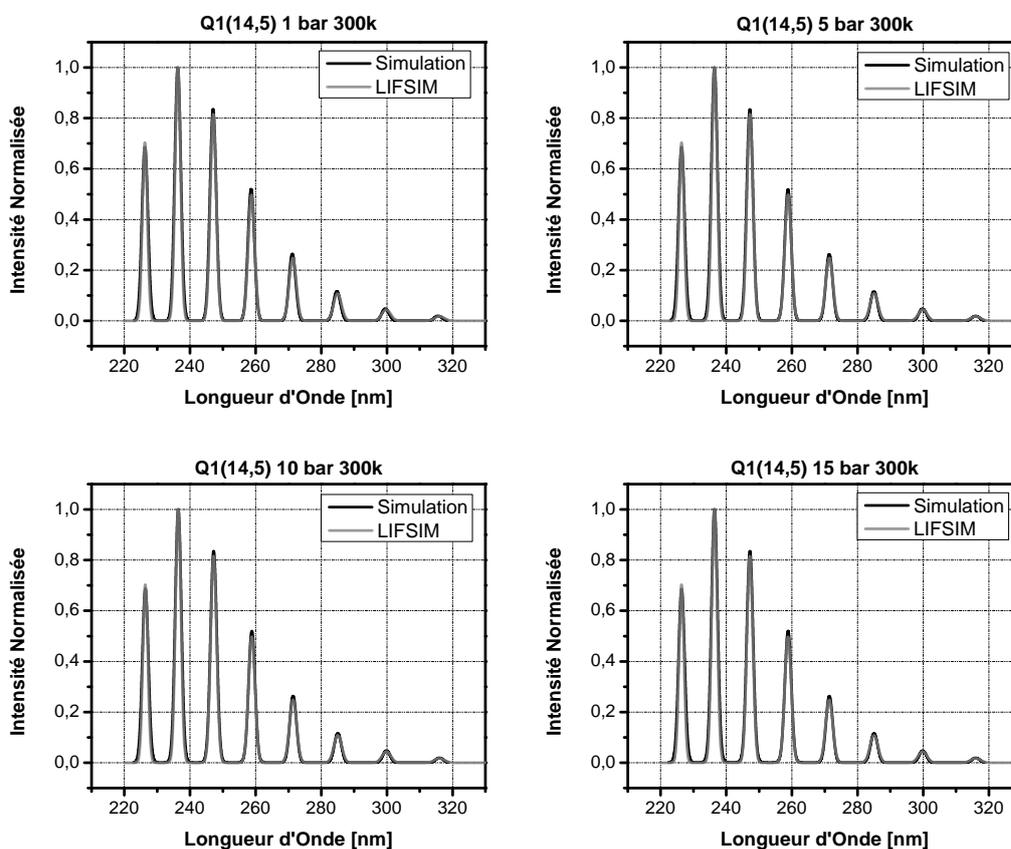
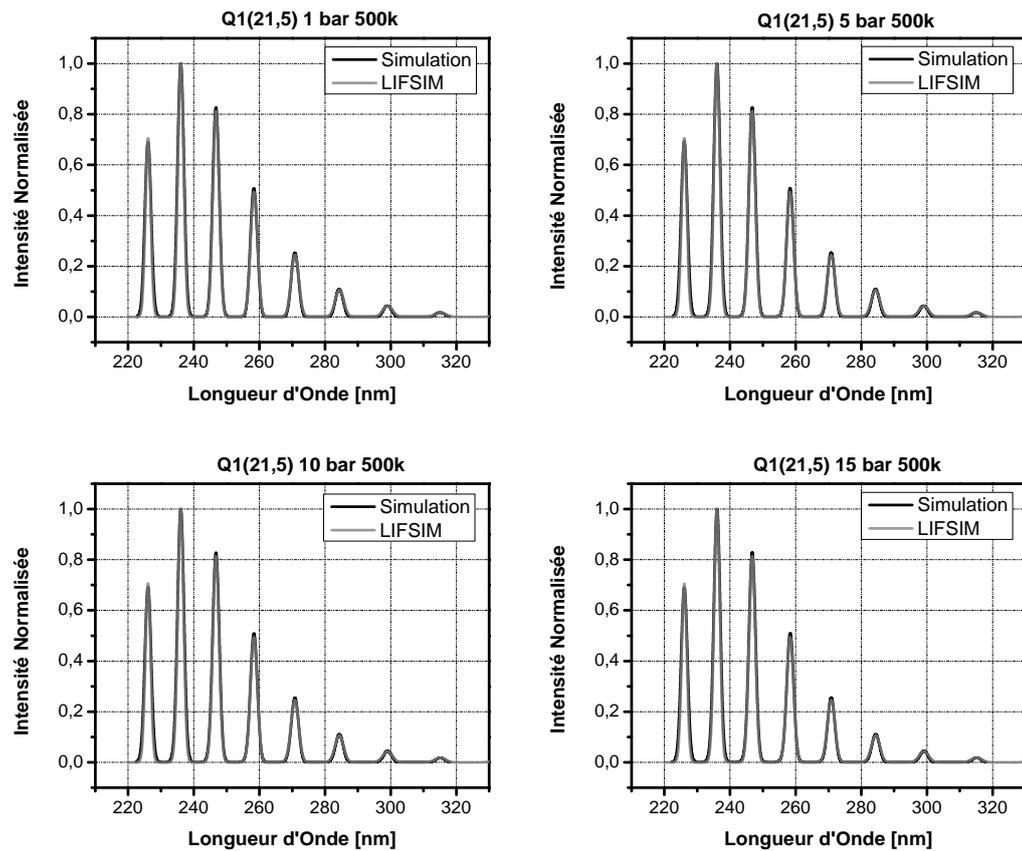


FIGURE 6.14 – Comparaison des spectres de fluorescence dispersée entre le modèle et LIFSIM pour la transition d'absorption  $Q_1(14,5)$  entre 1 et 15 bar à 300 K.

## 6.2. COMPARAISON AVEC UN MODÈLE EXISTANT DE FLUORESCENCE



**FIGURE 6.15** – Comparaison des spectres de fluorescence dispersée entre le modèle et LIFSIM pour la transition d'absorption  $Q_1(21,5)$  entre 1 et 15 bar à 500 K.

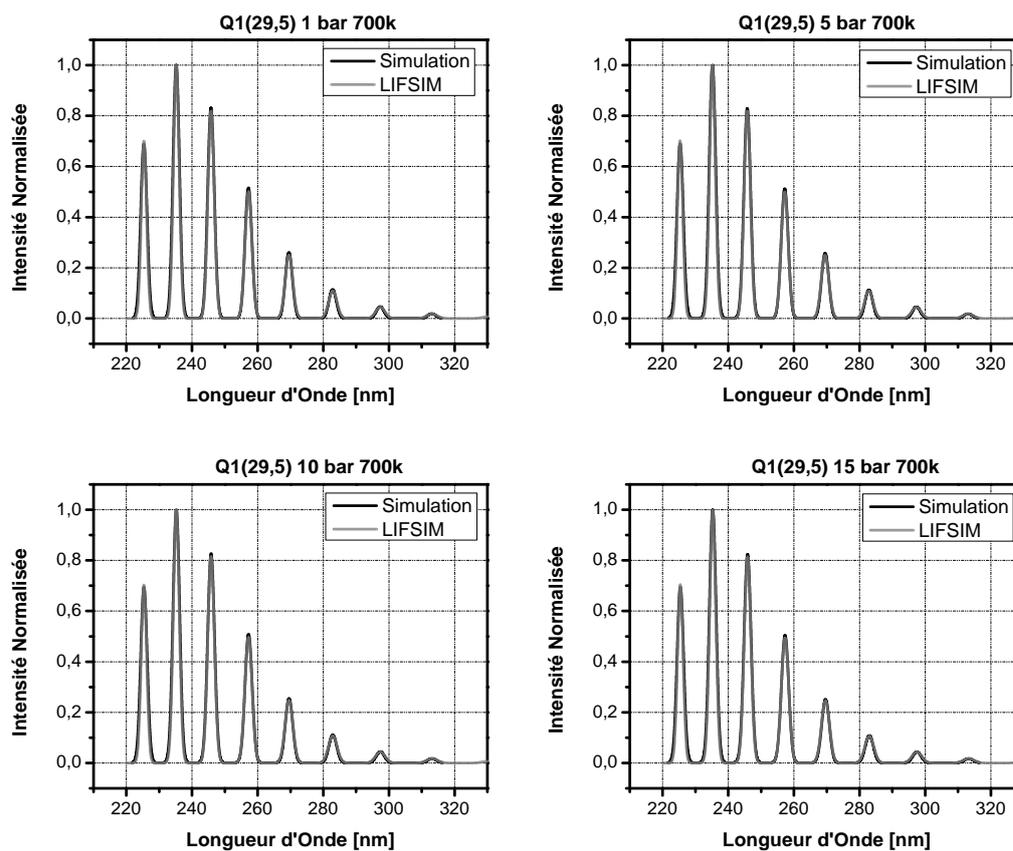


FIGURE 6.16 – Comparaison des spectres de fluorescence dispersée entre le modèle et LIFSIM pour la transition d'absorption  $Q_1(21,5)$  entre 1 et 15 bar à 700 K.

## 6.2.4 Spectres de fluorescence intégrée

### 6.2.4.1 Évolution en température

Les figures 6.17, 6.18 et 6.19 présentent les évolutions en température de l'intensité relative des signaux intégrés de fluorescence calculés par notre code de simulation et le code LIFSIM pour les différentes transitions d'absorption étudiées. Les simulations sont réalisées sur une plage de température couvrant le domaine 300-2500 K pour des pressions comprises entre 1 et 15 bar. La figure 6.17 présente l'évolution en température du signal de fluorescence intégré simulé pour la transition  $Q_1(14,5)$ . Pour cette transition, quelques différences mineures sont observées entre notre code de simulation et le code LIFSIM. La variation en température du signal intégré de fluorescence est bien reproduite. On observe ainsi pour cette transition une décroissance continue du signal de fluorescence avec la température quelque soit le niveau de pression étudié. La figure 6.18 présente l'évolution en température du signal intégré de fluorescence simulé pour la transition  $Q_1(21,5)$ . Dans ce cas, une évolution de la fluorescence sous forme de cloche est observée, celle-ci étant maximale à 800 K à pression atmosphérique et à 500 K à haute pression. A haute pression, le code LIFSIM tend à sous-estimer l'intensité relative du signal de fluorescence intégré par rapport à notre code de simulation. La différence la plus marquée est observée à 10 bar. La figure 6.19 présente l'évolution en température du signal intégré de fluorescence simulé pour la transition  $Q_1(29,5)$ . Comme précédemment, le signal de fluorescence évolue sous forme de cloche mais cette fois-ci, avec un maximum situé à température élevée 1000 K à 1 bar et 1400 K à haute pression. Des écarts significatifs deviennent alors plus visibles entre les deux codes. Entre 5 et 15 bar, le code LIFSIM tend à sous-estimer l'intensité relative du signal intégré de fluorescence à partir de 1500 K. Pour le calcul à 1 bar, le code LIFSIM tend à sous-estimer l'intensité relative du signal intégré jusqu'à 1500 K. Au delà de 1500 K, le code LIFSIM tend à surestimer l'intensité relative du signal intégré de fluorescence.

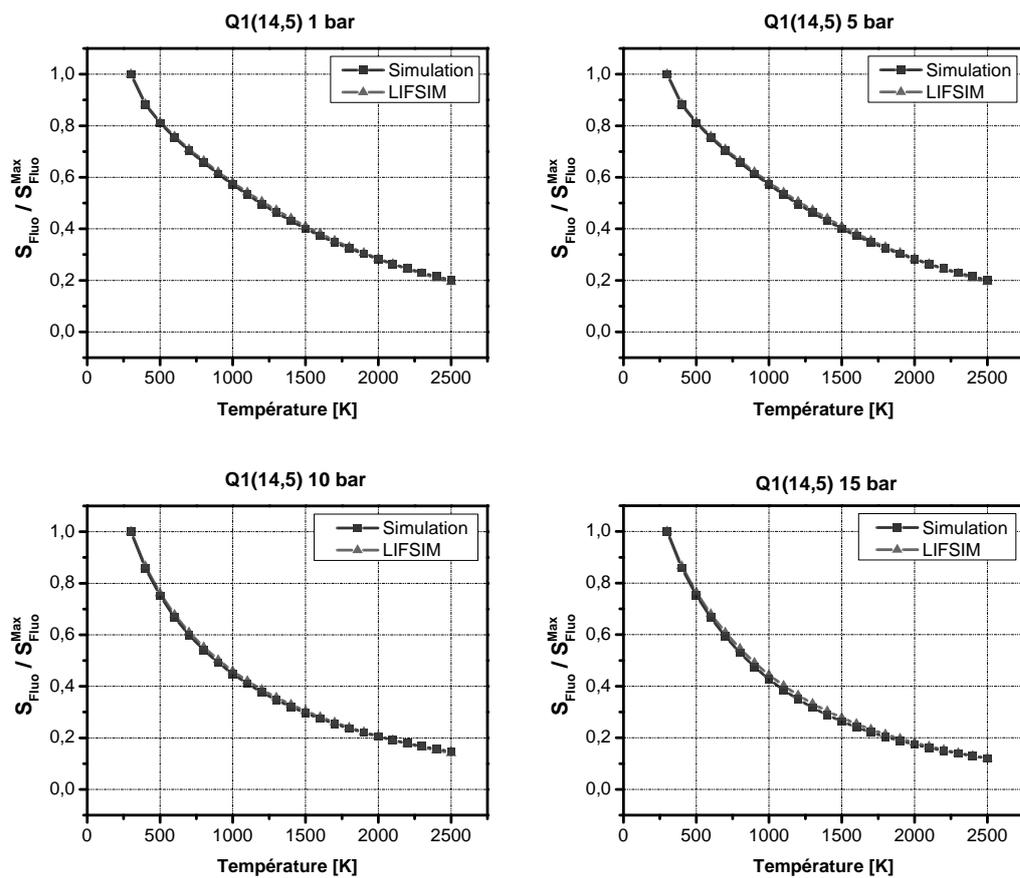


FIGURE 6.17 – Comparaison des spectres de fluorescence intégrés entre le modèle et LIFSIM pour la transition d'absorption  $Q_1(14,5)$  entre 1 et 15 bar

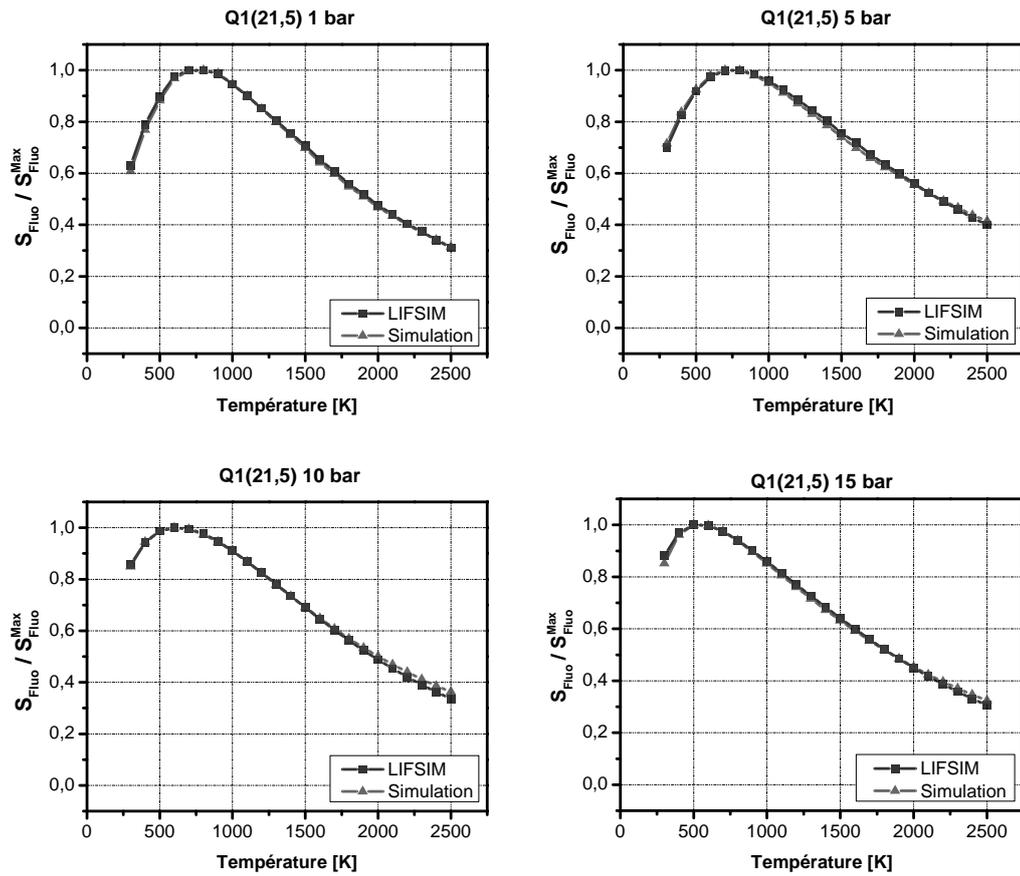


FIGURE 6.18 – Comparaison des spectres de fluorescence intégrés entre le modèle et LIFSIM pour la transition d'absorption  $Q_1(21,5)$  entre 1 et 15 bar

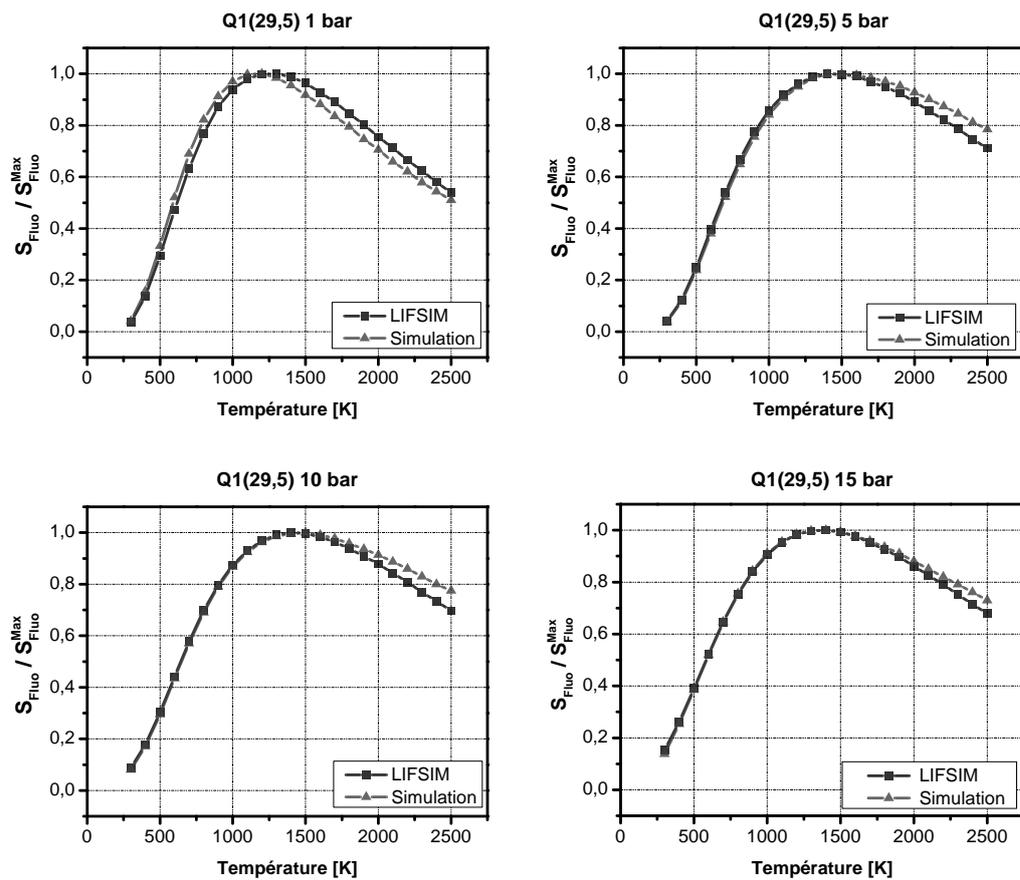


FIGURE 6.19 – Comparaison des spectres de fluorescence intégrés entre le modèle et LIFSIM pour la transition d'absorption  $Q_1(29,5)$  entre 1 et 15 bar

#### 6.2.4.2 Évolution en pression

Les figures 6.20, 6.21 et 6.22 présentent l'évolution en pression de l'intensité relative du signal intégré de fluorescence entre notre code de simulation et le code LIFSIM pour les différentes transitions d'absorption étudiées. Les simulations sont réalisées sur une plage de pression allant de 1 à 15 bar pour une gamme de températures comprise entre 300 et 2000 K. La figure 6.20 présente l'évolution en pression du signal intégré de fluorescence entre 300 et 2000 K pour la transition  $Q_1(14,5)$ . Au delà de 500 K, le code LIFSIM tend à sous-estimer par rapport à celui délivré par notre code de simulation, l'intensité relative du signal intégré entre 2 et 8 bar. La figure 6.21 présente l'évolution en pression de la simulation du signal de fluorescence intégré entre 300 et 2000 K pour la transition  $Q_1(21,5)$ . Le code de simulation et LIFSIM donnent des résultats de signaux intégrés avec une différence négligeable pour l'ensemble des températures. La figure 6.20 présente l'évolution en pression de la simulation du signal intégré de fluorescence entre 300 et 2000 K pour la transition  $Q_1(29,5)$ . Les calculs renvoyés par les deux modèles à 300 et 500 K sont très proches. Une différence est toutefois observée entre le code de simulation et le code LIFSIM à 1000 et 2000 K. En effet, entre 2 et 8 bar, le code LIFSIM tend à sous-estimer l'intensité relative du signal intégré de fluorescence. Pour conclure cette partie, l'étude préliminaire de comparaison entre le code de simulation développé et le code LIFSIM utilisé dans la littérature est concluante. Si dans l'ensemble, les comparaisons ne présentent quasiment pas de différences, les écarts observés dans les évolutions des signaux intégrés se produisent essentiellement à haute température. Le peu d'informations disponible sur la manière dont est conçu le code LIFSIM ne nous permet pas de trouver d'explication à ces différences.

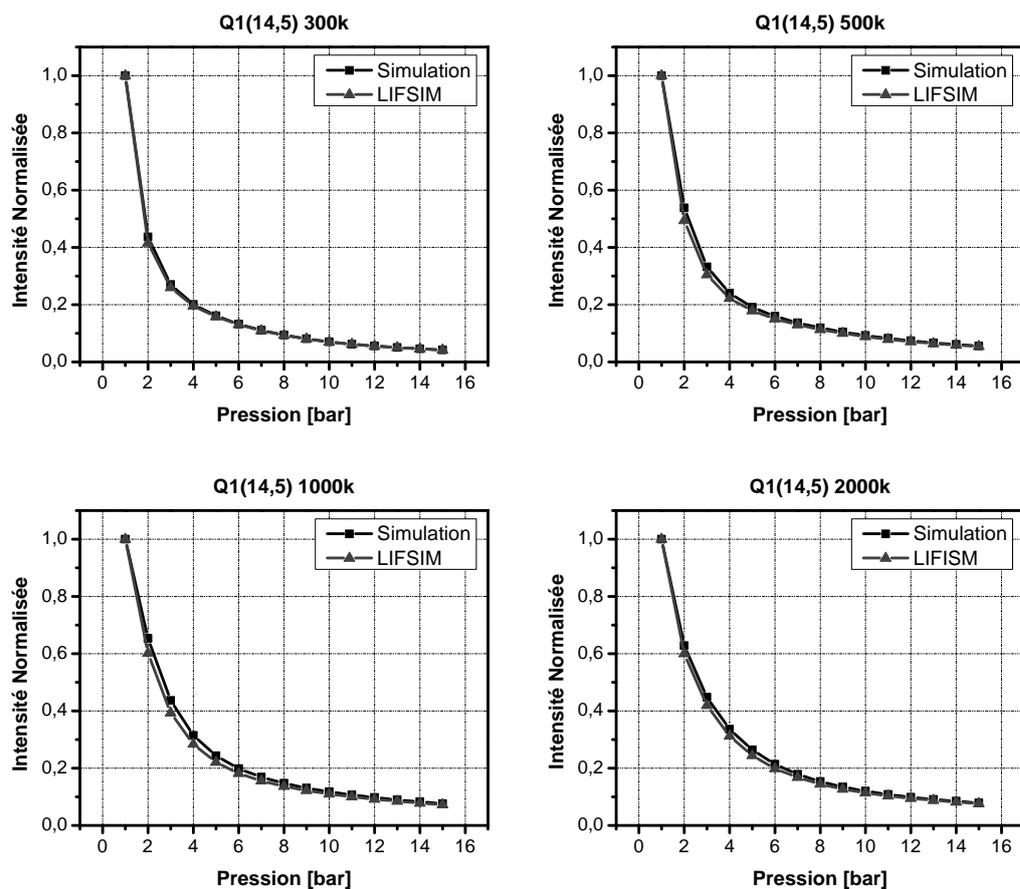


FIGURE 6.20 – Évolution en pression de la simulation du signal intégré de fluorescence entre 300 et 2000 K pour la transition  $Q_1(14,5)$ . Comparaison avec le code LIFSIM

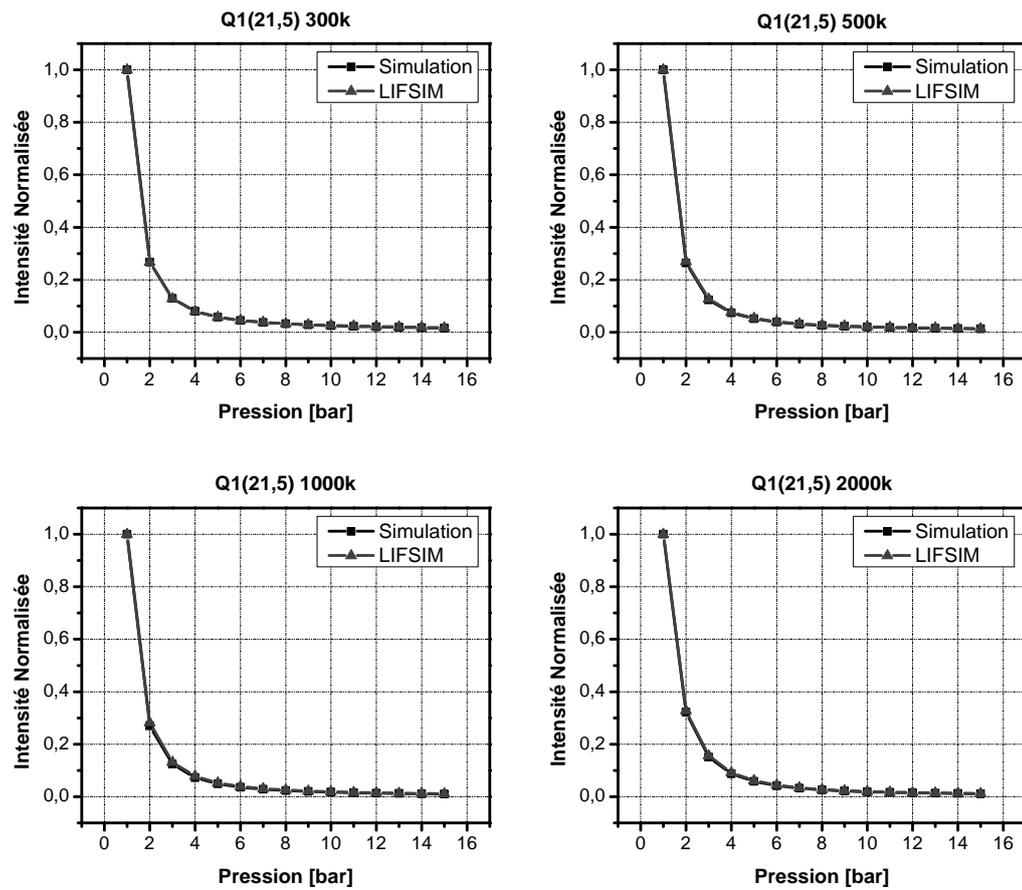


FIGURE 6.21 – Évolution en pression de la simulation du signal intégré de fluorescence entre 300 et 2000 K pour la transition  $Q_1(21,5)$ . Comparaison avec le code LIFSIM

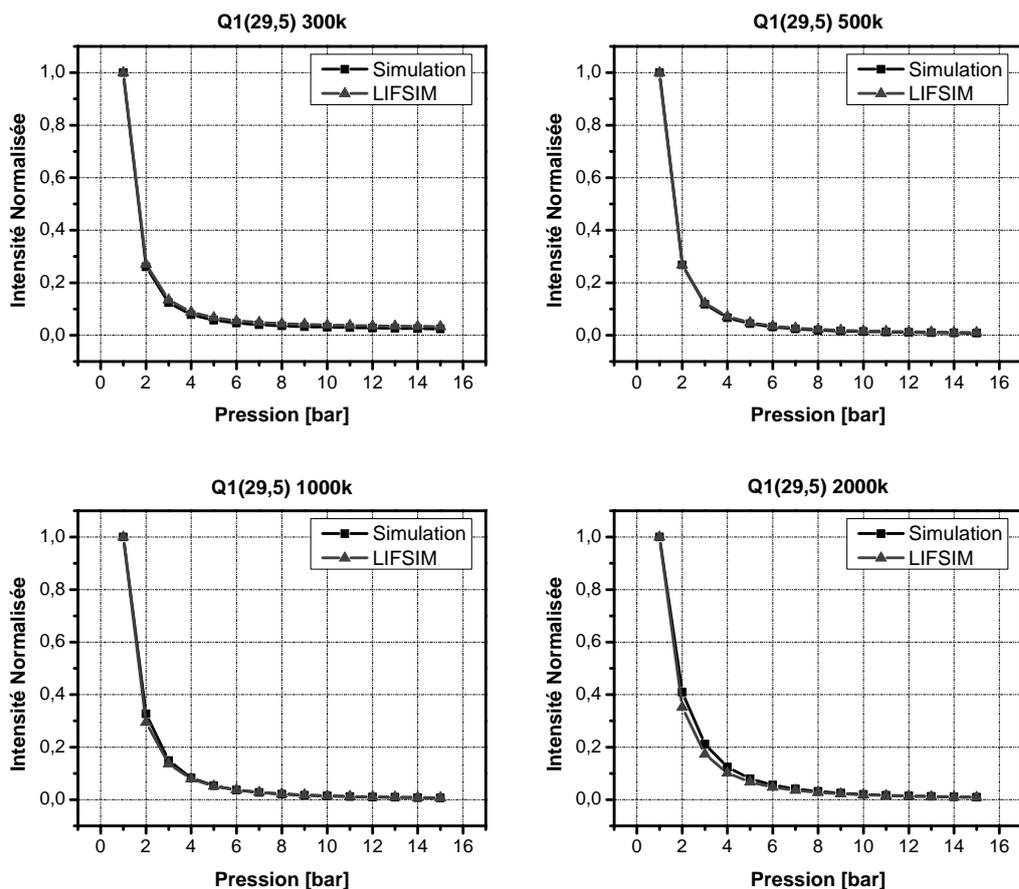


FIGURE 6.22 – Évolution en pression de la simulation du signal intégré de fluorescence entre 300 et 2000 K pour la transition  $Q_1(29,5)$ . Comparaison avec le code LIFSIM

### 6.2.5 Erreur de mesure

Dans un processus à un photon, le nombre de photons de fluorescence  $N_{LIF}$  émis pendant une période  $t$  [s] est exprimé par

$$N_{LIF} = \frac{\Omega}{4\pi} V N_1^0 \sigma_v \Phi \frac{I_L}{h\nu_L} \quad (6.2)$$

L'angle solide de collection  $\Omega$ , le volume de mesure  $V$  et l'énergie du photon absorbé sont supposés constants durant la mesure. Les paramètres considérés comme variables sont l'irradiance spectrale du laser  $I_L$  [ $\text{W cm}^{-2}$ ] et  $N_1^0$  la densité volumique du traceur moléculaire. L'équation (6.2) n'est valide que dans le cas d'un régime linéaire de fluorescence à faible irradiance laser. Dans ce cas, le nombre de photons émis  $N_{LIF}$  est directement proportionnel à la fluence du laser  $I_L$  et à la densité volumique du traceur  $N_1^0$ . La section efficace d'absorption  $\sigma_v$  et le rendement quantique de fluorescence  $\Phi$  sont des paramètres intrinsèques au traceur moléculaire étudié. Ils n'ont de fait pas d'impact direct sur l'erreur de mesure de  $N_{LIF}$ . La section efficace d'absorption  $\sigma_v$  est requise conjointement à la densité volumique du traceur  $N_1^0$  pour calculer l'atténuation du faisceau laser. La section efficace d'absorption a un impact indirect sur l'erreur de mesure de  $N_{LIF}$ .  $N_{LIF}$  s'exprime en termes d'absorption de l'irradiance laser dans le volume de mesure par

$$N_{LIF} \propto I_{L,0} \cdot \exp(-A) \cdot N_1^0 = I_L \cdot \exp(-\sigma_v N_1^0 d) \cdot N_1^0 \quad (6.3)$$

La loi de *Beer-Lamber* décrit le phénomène d'absorption de la lumière dans un milieu. L'intensité lumineuse incidente  $I_{L,0}$  diminue en raison de l'absorption  $A$  et prend la valeur  $I_L$  après un trajet de longueur  $d_{abs}$  dans le milieu. En considérant une lumière incidente de à la fréquence  $\nu$ , la section efficace d'absorption moléculaire  $\sigma_v$  est obtenue dans la relation (6.4) à l'aide de la densité volumique  $N_1^0$  à la pression  $P$  et la température  $T$  pour une pression partielle d'espèce absorbante  $P_{abs}$ .

$$\sigma_v = \frac{A}{N_1^0 \cdot d_{abs}} = \frac{\ln(I_{L,0}/I_L)}{N_1^0 \cdot d_{abs}} \quad (6.4)$$

$$\chi = \frac{\dot{n}_{abs(NO)}}{\dot{n}_{abs(NO)} + \dot{n}_{gas(N_2)}} \quad (6.5)$$

$$P_{abs} = P \cdot \frac{\dot{n}_{abs}}{\dot{n}_{total}} = P \cdot \frac{\dot{n}_{abs}}{\dot{n}_{abs} + \dot{n}_{gas}} = P \cdot \chi \quad (6.6)$$

On rappelle l'expression de la densité volumique de l'espèce absorbante dans l'hypothèse d'un gaz parfait dans la relation (6.7).

$$N_1^0 = \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P_{abs}}{P} \cdot n_0 = \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot n_0 \cdot \chi \quad (6.7)$$

avec  $n_0 = 2.69 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  le nombre de *Loschmidt* et  $P_0, T_0$  les conditions standard de pression et de température. La combinaison des expressions (6.4) et (6.7) permet d'aboutir à l'expression de  $\sigma_v$

$$\sigma_v = \frac{\ln(I_{L,0}/I_L)}{d_{abs}} \cdot \frac{TP_0}{T_0 P n_0} \cdot \frac{1}{\chi} \quad (6.8)$$

La connaissance en temps réel de la section efficace de l'espèce absorbante permet une correction instantanée de l'atténuation du faisceau laser dans la cellule de mesure. L'énergie  $E_L$  du faisceau dans le volume de mesure est exprimée à l'aide de

$$I_L = I_{L,0} \cdot e^{-A} = I_{L,0} \cdot \exp(-\sigma_v n d_{abs}) \quad (6.9)$$

$$E_L = \{E/I\}_{\text{talonnage}} \cdot I_L \quad (6.10)$$

Le nombre de photons de fluorescence s'exprime comme le produit de paramètres mesurables à l'aide des équations (6.9) (6.4) et (6.8) pour aboutir à

$$N_{LIF} \propto I_{L,0} \exp \left( - \boxed{\frac{\ln(I_{L,0}/I_L)}{d_{abs}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{1}{n_0 \chi}} \times \boxed{\frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot n_0 \chi} \times d_{abs} \right) \cdot \boxed{\frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot n_0 \chi} \quad (6.11)$$

Les éléments encadrés correspondent respectivement à  $\sigma_v$  et  $N_1^0$ . Après simplification, l'équation (6.11) devient

$$N_{LIF} \propto I_L \frac{P}{T} \chi = I_L \frac{P}{T} \cdot \frac{\dot{n}_{abs}}{\dot{n}_{abs} + \dot{n}_{gas}} \quad (6.12)$$

Plusieurs paramètres s'annulent mutuellement dans la relation (6.12). Il en va de même pour les incertitudes associées. L'irradiance du laser  $I_L$  n'est pas directement mesurée et nécessite le calcul du terme d'absorption  $\ln(I_{L,0}/I_L)$  dans la cellule. Dans le cas d'un ensemencement constant, la mesure par la photodiode de l'irradiance du laser est corrélée

au signal de fluorescence détecté. Pour prendre en compte cet effet,  $N_{LIF}$  est normalisé par  $I_L$ .

$$\frac{N_{LIF}}{I_L} \propto \frac{P}{T} \chi = \frac{P}{T} \cdot \frac{\dot{n}_{abs}}{\dot{n}_{abs} + \dot{n}_{gas}} \quad (6.13)$$

De façon générale, lorsqu'une fonction  $q$  comprend un nombre  $i$  de variables indépendantes  $x_i$  mesurées avec un incertitude  $\Delta x_i$ , l'incertitude relative sur  $q$  est donnée par

$$\frac{\Delta q}{|q|} = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\Delta q_{x_i}}{x_i} \right)^2} = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial q}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (6.14)$$

De plus, l'erreur est majorée par une valeur limite d'incertitude exprimée par

$$\frac{\Delta q}{|q|} \leq \sum_i \left| \frac{\partial q}{\partial x_i} \cdot \frac{\Delta x_i}{x_i} \right| \quad (6.15)$$

La relation (6.15) est toujours vraie et doit être employée lorsque les variables sont indépendantes. Les paramètres de la relation (6.12) étant tous indépendants, l'incertitude relative sur le nombre de photons de fluorescence  $N_{LIF}$  est exprimé par

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(N_{LIF}/I_L)}{(N_{LIF}/I_L)} &= \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial(N_{LIF}/I_L)}{\partial x_i} \frac{\Delta x_i}{x_i} \right)^2} \\ &= \sqrt{\left( \frac{S_{PM} - S_{CCD}}{S_{PM}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta P}{P} \right)^2 + \left( \frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \alpha^2 \left( \frac{\Delta \dot{n}_{absorb}}{\dot{n}_{absorb}} \right)^2 + \alpha^2 \left( \frac{\Delta \dot{n}_{gas}}{\dot{n}_{gas}} \right)^2} \end{aligned} \quad (6.16)$$

$$\alpha = \dot{n}_{gas} / (\dot{n}_{gas} + \dot{n}_{absorb}) \quad (6.17)$$

La normalisation du nombre de photons de fluorescence  $N_{LIF}$  par l'irradiance spectrale du laser entraîne une erreur de corrélation  $(S_{PM} - S_{CCD})/S_{PM}$  de 2% produite par les bruits de photons dé-corrélés entre le photomultiplicateur de référence et la caméra. Lorsque les valeurs de  $T$ ,  $P$ ,  $\dot{n}_{absorb}$  et  $\dot{n}_{gas}$  sont connues, l'erreur relative sur la mesure du nombre de photons de fluorescence peut être calculée pour l'ensemble des conditions expérimentales. L'incertitude sur les débits massiques d'azote et de monoxyde d'azote

est donnée par le constructeur à l'aide des relations suivantes .

$$\frac{\Delta \dot{m}_{N_2}}{\dot{m}_{N_2}} = (\pm 0,8\% \times VC \pm 0,2\% \times PE) / VC \quad (6.18)$$

$$\frac{\Delta \dot{m}_{N_2/NO}}{\dot{m}_{N_2/NO}} = (\pm 0,8\% \times VC \pm 0,2\% \times PE) / VC \quad (6.19)$$

$$(6.20)$$

VC correspond à la valeur de consigne et PE la pleine échelle de chaque débitmètre. Les valeurs servant à calculer l'incertitude sur les débits sont regroupées dans le tableau 6.1. Combinées entre elles, les incertitudes sur les débits de  $N_2$  et  $N_2/NO$  donnent une

Gaz	VC[l <sub>n</sub> /min]	PE[l <sub>n</sub> /min]	Erreur	Débit[l <sub>n</sub> /min]
$N_2$	3,6	12,71	0,85%	$3,6 \pm 0,03$
$N_2/NO$	0,4	1,067	0,8%	$0,4 \pm 0,0034$

TABLE 6.1 – Débits

incertitude de  $\pm 2\%$  sur la concentration de NO pour un mélange  $N_2/NO$  à 9000 ppm dilué dix fois dans  $N_2$ . L'incertitude sur la pression vient du capteur d'une part et de l'affichage d'autre part. L'incertitude du capteur est calculée avec la relation (6.21). L'erreur sur la lecture de la pression provient de l'affichage précis à  $\pm 0,01$  bar.

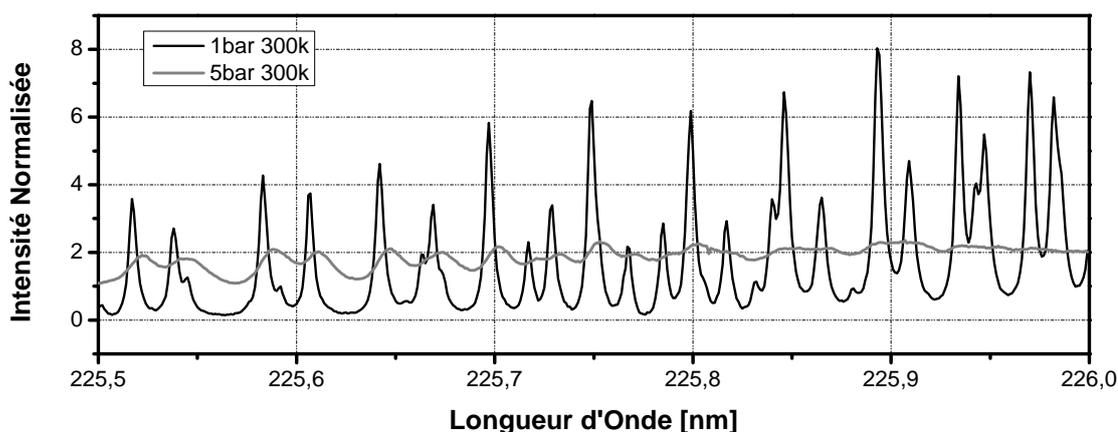
$$\frac{\Delta P}{P} = 2,2\% \times PE / VL \quad (6.21)$$

PE(3,0MPa) est la pleine du capteur. VL est la valeur lue sur l'affichage. L'incertitude de mesure de la température par thermocouple de type K est donnée par la relation  $3,66\% \times PE / VL^{1,88}$  avec  $PE = 1372^\circ\text{C}$  et VL la valeur lue. L'incertitude maximale de mesure de la température et de la pression est atteinte à température ambiante et à pression atmosphérique. Dans ces conditions,  $\Delta T / T = 0,11\%$  et  $\Delta P / P = 0,7\%$ . En regroupant les incertitudes liées à la normalisation par l'énergie laser, aux débits, à la mesure de la température et de la pression, on obtient une erreur de mesure globale de  $\pm 5\%$ . Une erreur globale de 5% est reportée sur l'ensemble des mesures de cette étude.

## 6.3 Acquisition et correction des données expérimentales

### 6.3.1 Spectres d'excitation dans la cellule d'analyse

Les spectres d'excitation sont enregistrés en intégrant le spectre de fluorescence à chaque d'onde laser sur une plage spectrale entre 225 nm et 226,2 nm. Pour les conditions de pression et température étudiées, le signal de fluorescence dans le volume de mesure disposé au centre de la cuve est enregistré à l'aide d'un photomultiplicateur et d'une lentille silice UV de 100 mm de diamètre et de 150 mm de focale. Le signal laser diffusé est rejeté à l'aide d'un filtre optique passe bande *Semrock Razor Edge LP02-224R-25* possédant une longueur d'onde de coupure de 224 nm. Pour chaque longueur d'onde d'excitation, le signal de fluorescence converti par le photomultiplicateur est intégré temporellement à l'aide du boxcar puis moyenné sur 100 tirs laser. L'énergie laser est fixée à moins de 10  $\mu\text{J}$  pour l'ensemble des acquisitions afin d'assurer un régime linéaire de fluorescence. Le signal est corrigé des fluctuations tir à tir de l'énergie laser à l'aide du photomultiplicateur de référence au cours du balayage en longueur d'onde. Les spectres sont lissés à l'aide de la méthode *Savitzky-Golay*. Dans la figure 6.23, l'effet



**FIGURE 6.23** – Comparaison des spectres d'excitation expérimentaux obtenus à 300 K pour des pressions de 1 et 5 bar .

de l'augmentation de la pression est marquante et provoque une diminution du signal et un élargissement significatif des transitions. Le processus d'absorption provient en effet du couplage de l'impulsion laser avec la transition. L'élargissement des transitions rend le processus d'absorption moins efficace, ce qui provoque une baisse du transfert de population vers l'état électronique excité. D'autre part, le déplacement en longueur

d'onde de la position des transitions produit un désaccord spectral entre l'impulsion laser et la transition réduisant l'efficacité du processus d'absorption et de fait du signal de fluorescence. Ainsi, à haute pression il n'est plus possible d'exciter de façon sélective une transition d'absorption. La longueur d'onde d'excitation choisie pour les différentes transitions correspond à la position du maximum d'intensité du spectre d'excitation à 1 bar et 300 K. Dans la figure 6.24, l'effet de la température est visible lors du passage

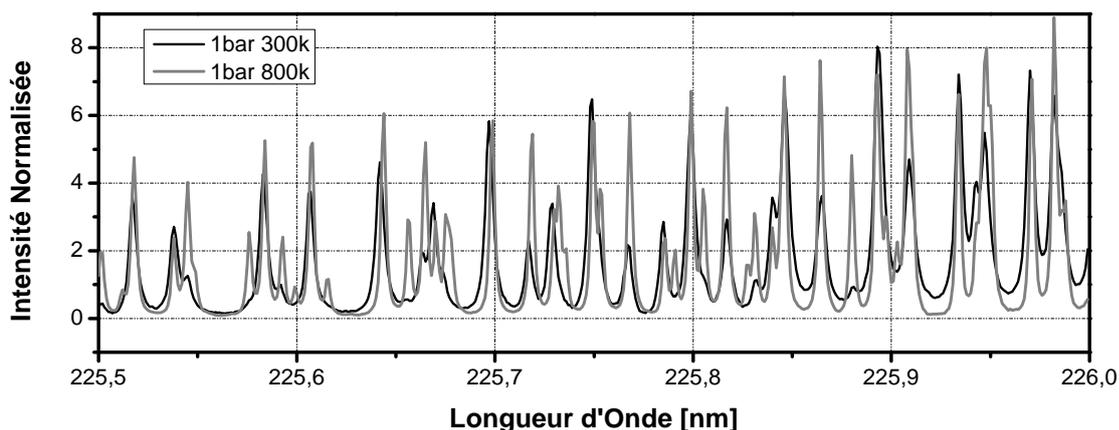


FIGURE 6.24 – Comparaison des spectres d'excitation expérimentaux obtenus à 1 bar pour des températures de 300 et 800 K.

de 300 à 800 K. La figure 6.25 présente la variation en température des composantes du coefficient d'élargissement calculé à 1 bar. Le coefficient d'élargissement total à 300 K est d'environ  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  et diminue avec la température tant que l'élargissement collisionnel domine jusqu'à 2500 K. Ainsi, les transitions présentes dans le spectre d'excitation à 800 K sont plus nombreuses et plus intenses qu'à 300 K. A 1 bar, les élargissements *Doppler* et collisionnel sont du même ordre de grandeur. Lorsque la pression augmente, l'élargissement total est dominé par la voie collisionnelle. La figure 6.26 présente l'évolution en température du coefficient total calculé entre 1 et 10 bar. A 5 bar, le coefficient d'élargissement total prend une valeur d'environ  $3 \text{ cm}^{-1}$  à 300 K. Dans ces conditions, le spectre d'excitation n'est plus finement résolu. Les transitions sélectionnées dans l'étude expérimentale sont présentées sur la figure 6.27. Il s'agit des transitions  $Q_1(14,5)$ ,  $Q_1(21,5)$  et  $Q_1(29,5)$ .

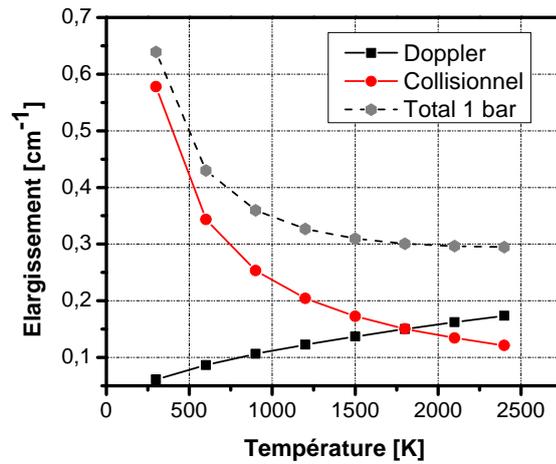


FIGURE 6.25 – Comparaison entre l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel pour un mélange NO/N<sub>2</sub> à 1 bar.

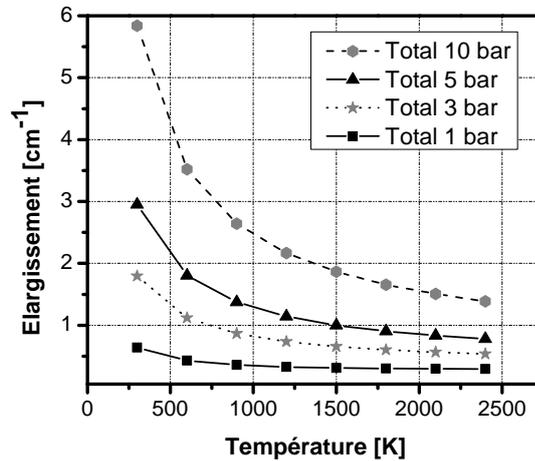


FIGURE 6.26 – Évolution en température de l'élargissement spectral total en fonction de la pression.

L'emploi de transitions ayant un  $J''$  croissant permet de sonder la population dans l'état fondamental sur une large gamme de température.

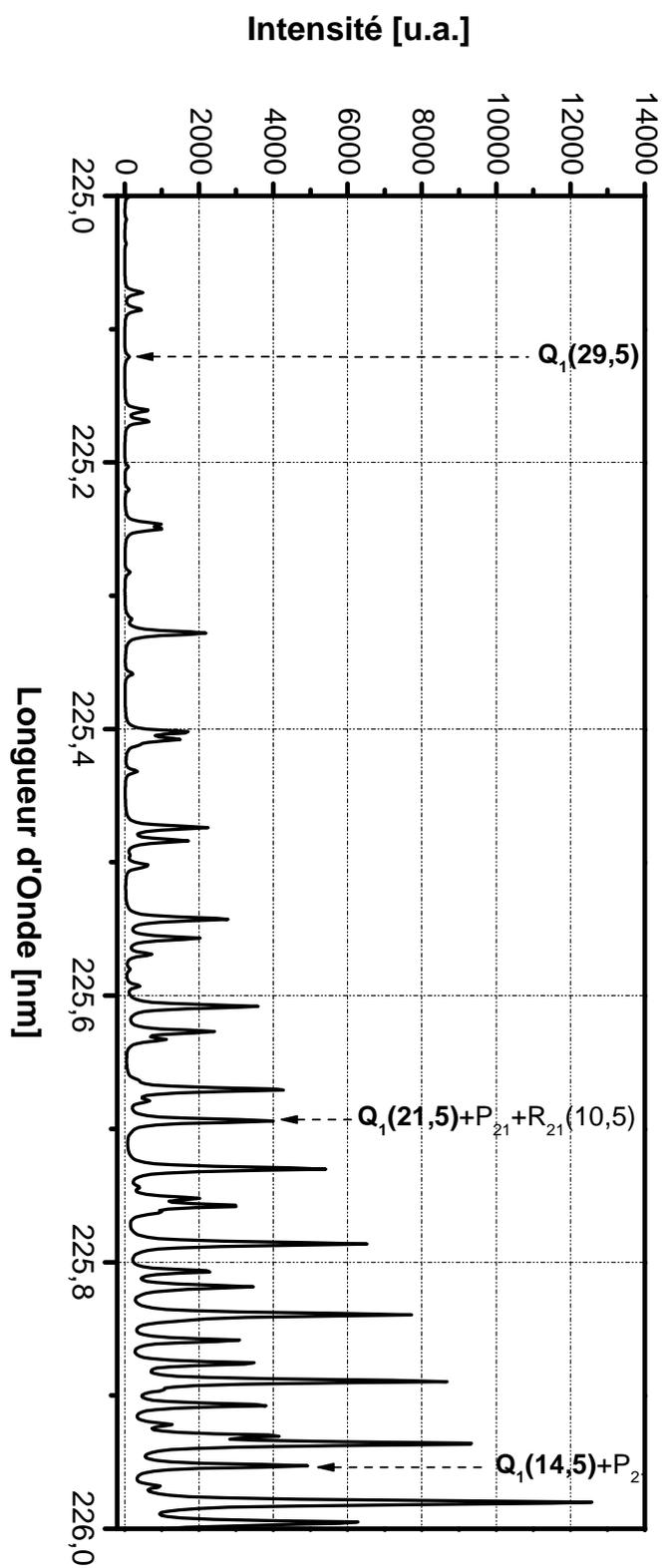


FIGURE 6.27 – Position spectrale des transitions étudiées.

### 6.3.2 Correction de l'absorption dans la cellule

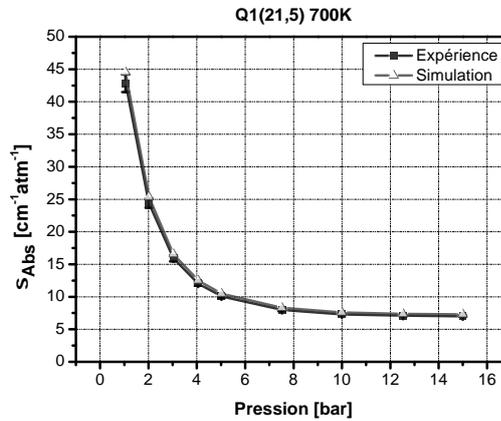
Des mesures de transmission sont réalisées conjointement aux mesures de fluorescence en comparant l'intensité laser en amont et en aval de la cuve. Les conditions de pression température et de mélange dans la cuve étant connues, le rapport d'intensité laser entre l'entrée et la sortie de la cuve permet de remonter à la valeur du coefficient d'absorption pour ces conditions. Soient  $I_0$  et  $I_L$  les intensités laser mesurées en amont et en aval de la cuve respectivement. La loi de *Beer-Lambert* permet d'exprimer dans la relation (6.22) le coefficient d'absorption  $k[\text{cm}^{-1}/\text{atm}]$  dans la cuve sur une longueur d'absorption  $L[\text{cm}]$ .

$$k = -\frac{1}{P \times L} \ln \frac{I_L}{I_0} \quad (6.22)$$

Les spectres de fluorescence enregistrés sont corrigés de l'absorption du faisceau entre le hublot d'entrée et le volume de mesure situé à  $L/2$  en calculant la transmission  $\tau_{L/2}$  à l'aide de

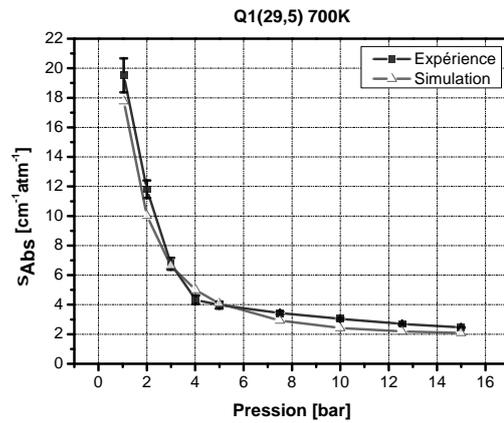
$$\tau_{L/2} = \frac{I_{L/2}}{I_0} = \exp(-kPL/2) \quad (6.23)$$

Les figures 6.28 et 6.28 présentent l'évolution en pression du coefficient d'absorption déduit des mesures expérimentales de la transmission et de la simulation pour les transitions  $Q_1(21,5)$  et  $Q_1(29,5)$  à 700 K.



**FIGURE 6.28** – Évolution avec la pression du coefficient d'absorption pour la transition  $Q_1(21,5)$  à 700 K et comparaison avec la simulation.

Le code de simulation reproduit correctement l'évolution du coefficient d'absorption avec la pression. Au lieu de mesurer la transmission pour chaque condition, la correc-



**FIGURE 6.29** – Évolution avec la pression du coefficient d'absorption pour la transition  $Q_1(29,5)$  à 700 K et comparaison avec la simulation.

tion de l'absorption du faisceau laser dans la cuve est réalisée à l'aide des coefficients d'absorption simulés. Pour ce faire, le spectre d'absorption est simulé pour les mêmes conditions expérimentales que le spectre de fluorescence mesuré. Pour chaque transition d'absorption, la valeur retenue du coefficient d'absorption simulé pour l'ensemble des conditions est prise à une longueur d'onde de référence. La longueur d'onde de référence pour chaque transition correspond à la position du pic d'intensité du coefficient d'absorption à 1 bar et 300 K. Les effets de pression et de température sur l'efficacité du recouvrement entre le laser et les profils de raies sont alors pris en compte en comparant la valeur du coefficient d'absorption aux conditions de référence par rapport aux conditions de pression et de température étudiées.

### 6.3.3 Spectres de fluorescence dispersée dans la cellule d'analyse

L'acquisition des spectres de fluorescence dispersée est réalisée dans la cellule avec le même trajet optique que pour les spectres d'excitation. Le laser est accordé sur les longueurs d'onde d'absorption des transitions étudiées regroupées dans le tableau 6.2. Pour l'ensemble des conditions de pression et de température étudiées, le mélange gazeux

Transition	Longueur d'onde[nm]
$Q_1(14,5)$	226.03
$Q_1(21,5)$	225.693
$Q_1(29,5)$	225.12

TABLE 6.2 – Transitions d'absorption étudiées et longueurs d'ondes dans le vide associées.

est réalisé avec 3,6 (ln)/min de  $N_2$  et 0,4 (ln)/min d'un mélange  $N_2/NO$  à 9000 ppm pour obtenir une concentration en  $NO$  de 900 ppm. Le signal de fluorescence est collecté dans le volume de mesure à l'aide d'une lentille silice UV de 100 mm de diamètre et de 150 mm de focale. La diffusion du laser est rejetée avec un filtre optique passe haut *Semrock Razor Edge LP02-224R-25* coupant à 224 nm. L'énergie laser est enregistrée à chaque tir avec un photomultiplicateur de référence en prélevant une portion du faisceau en amont de la cellule à l'aide d'une lame de silice UV à 45°. Une diode placée en aval de la cuve permet d'enregistrer la transmission à chaque tir laser. L'ouverture de la fente d'entrée du spectrographe, réglée pour optimiser l'intensité des spectres de fluorescence, est constante pour l'ensemble des mesures. Le signal de fluorescence est dispersé à l'aide d'un réseau de 300 traits/mm blazé à 300 nm puis collecté par la caméra *EMCCD* binnée à  $1600 \times 100$  pixels. Les spectres de fluorescence sont obtenus par accumulation pendant 100 tirs laser puis moyennés. Le spectrographe associé à la caméra est piloté par ordinateur avec le logiciel *Lightfield*. Les spectres de fluorescence enregistrés dans la cuve sont corrigés des fluctuations de l'énergie laser en entrée, de l'absorption du faisceau entre le hublot d'entrée le volume de mesure dans la cuve et de la réponse instrumentale de la chaîne de mesure. L'étalonnage du spectrographe en longueur d'onde est réalisé au moyen d'une lampe à vapeur de mercure. La correction en longueur d'onde est obtenue en comparant la position de référence de la raie d'émission à 253,7 nm et la position de la raie mesurée par le spectrographe. L'étalonnage en amplitude est réalisé à l'aide d'une lampe deutérium entre 220 et 440 nm. La réponse spectrale du système de détection est obtenue par le rapport des spectres mesurés et théoriques fournis par le constructeur.

La réponse instrumentale est présentée sur la figure 6.30. Les spectres de fluorescence

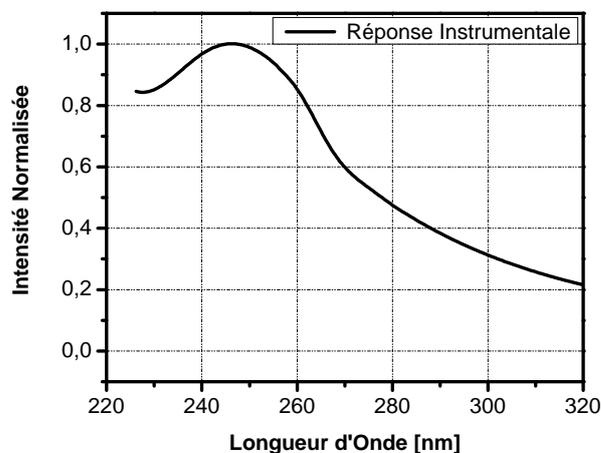


FIGURE 6.30 – Réponse spectrale de la chaîne de détection de la fluorescence.

mesurés sont comparés aux simulations dans les mêmes conditions opératoires. Les spectres simulés sont convolués avec la réponse spectrale du filtre optique utilisé pour rejeter la diffusion élastique provenant du laser dans la cuve. La figure 6.31 présente un spectre de fluorescence simulé ainsi que la réponse spectrale du filtre optique utilisé. Enfin, un spectre de fluorescence simulé et corrigé de la réponse spectrale du filtre

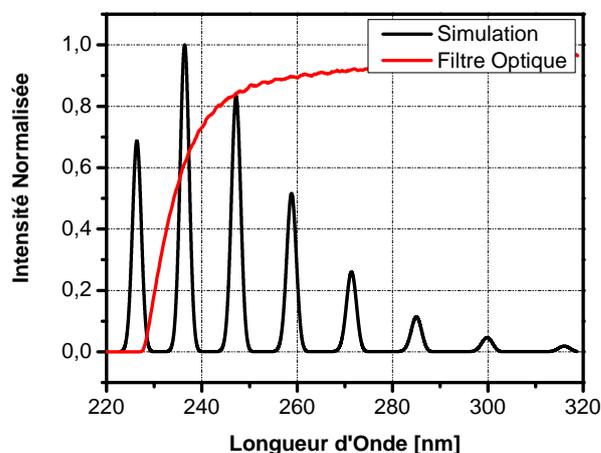


FIGURE 6.31 – Spectre de fluorescence simulée et réponse spectrale du filtre optique utilisé.

optique est présenté dans la figure 6.32. Dans la figure 6.32, le filtrage optique atténue très fortement la première bande vibrationnelle (0 – 0). Il modifie de plus la répartition d'intensité entre les bandes vibrationnelles de plus grande longueur d'onde. La figure

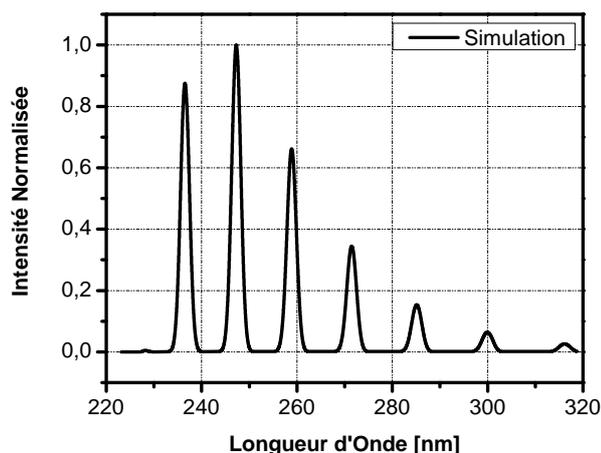


FIGURE 6.32 – Spectre de fluorescence simulé puis corrigé de la réponse spectrale du filtre optique utilisé dans la chaîne de mesure.

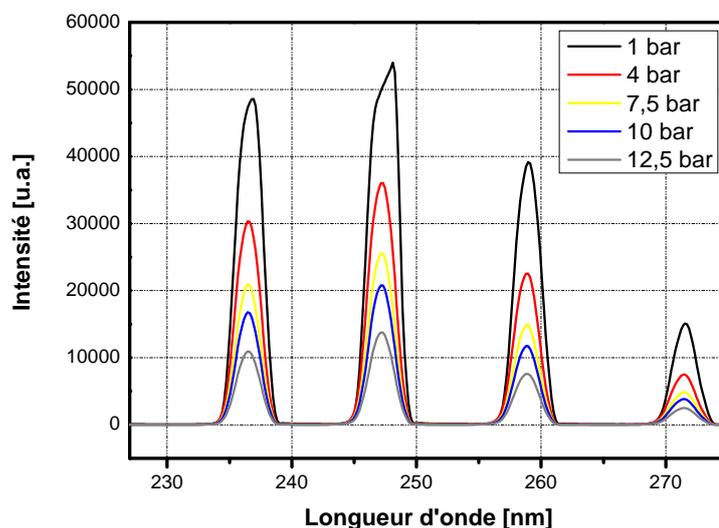
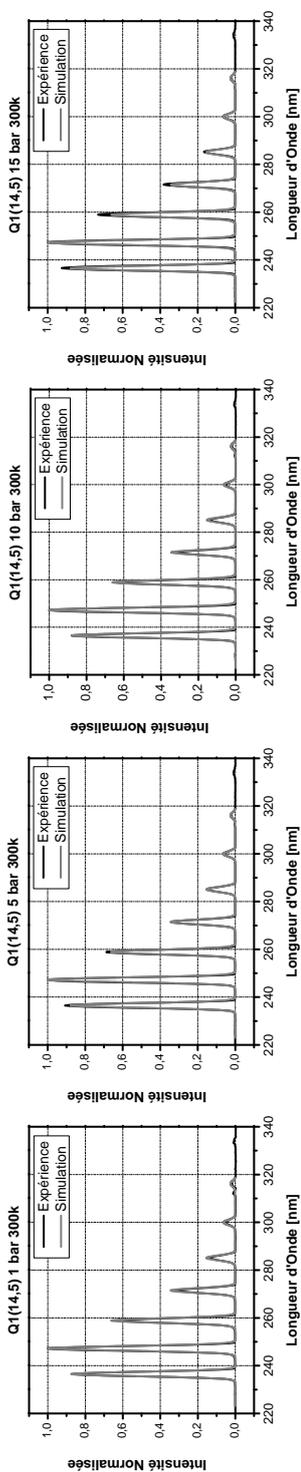


FIGURE 6.33 – Évolution avec la pression de l'intensité du spectre de fluorescence à 300 K pour la transition  $Q_1(14,5)$  de NO.

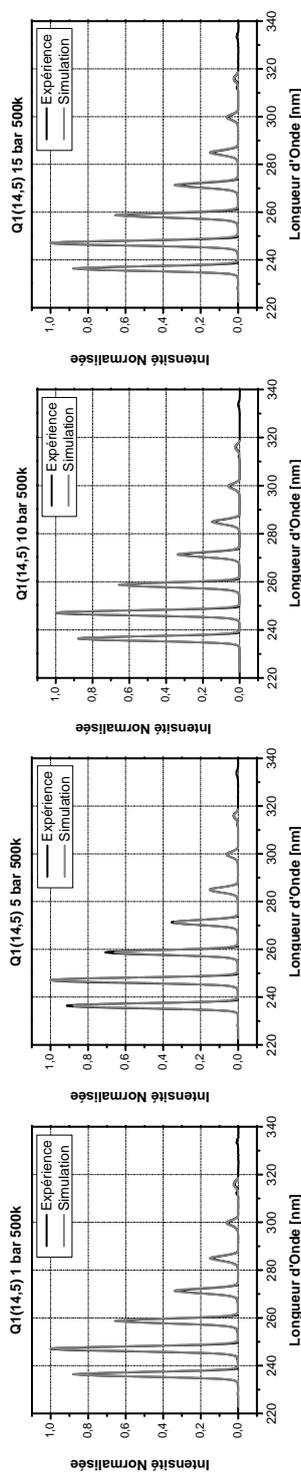
6.33 présente l'évolution en pression de l'intensité des spectres expérimentaux de la fluorescence dispersée pour la transition  $Q_1(14,5)$ . Les spectres sont mesurés à 300 K pour des pressions de 1, 4, 7,5, 10 et 12,5 bar. A mesure que la pression augmente, plusieurs phénomènes physiques participent à la diminution globale du signal. D'une part, l'efficacité d'absorption subit une baisse de l'efficacité de recouvrement entre le faisceau laser et les raies d'absorption. Avec la pression, le profil spectral et la position

des transitions s'en trouvent modifiés. Ainsi, le profil du faisceau laser ne recouvre plus parfaitement la transition choisie qui a été déplacée ou élargie. De plus, le profil spectral du faisceau laser peut conjointement sonder des transitions adjacentes par recouvrement, ce qui diminue d'autant la qualité de l'absorption. Enfin, les effets de pertes par *quenching* électronique sont linéairement proportionnelles à la pression ce qui diminue le rendement de fluorescence. Enfin, notons que la densité augmente linéairement avec la pression. Il en va de même avec le signal de fluorescence. L'augmentation du signal par variation de la densité avec la pression entre en compétition avec la diminution du signal produite par les pertes et par la diminution du taux d'absorption. La figure 6.34 présente les spectres normalisés de fluorescence expérimentaux et simulés de la transition  $Q_1(14,5)$  à 300 K pour des pressions de 1, 5, 10 et 15 bar. Le code de simulation reproduit fidèlement le spectre de fluorescence en termes d'intensité relative, de position et d'élargissement des 6 premières bandes vibrationnelles de fluorescence.

Les figures 6.35, 6.36, 6.37, 6.38 et 6.39 présentent la comparaison relative des spectres de fluorescence mesurés et simulés à 300 et 500 K pour les transitions  $Q_1(14,5)$ ,  $Q_1(21,5)$  et  $Q_1(29,5)$  entre 1 et 15 bar. Pour l'ensemble des conditions de pression, température et longueur d'onde d'excitation, un très bon accord est trouvé entre les spectres mesurés et simulés. Les processus d'excitation implémentés dans le code en termes de sections efficaces d'absorption, de recouvrement avec le profil laser, de transferts de population vers l'état électronique excité sont alors bien reproduits dans le modèle. La distribution en intensité entre les différentes bandes vibrationnelles ainsi que la fonction d'appareil du spectrographe permettent ainsi de valider les processus d'émission introduits dans le modèle en termes de rendement de fluorescence, de probabilités d'émission et d'élargissement spectral.



**FIGURE 6.34** – Comparaison des spectres de fluorescence expérimentaux et simulés pour la transition  $Q_1(14, 5)$  à 300 K entre 1 et 15 bar.



**FIGURE 6.35** – Comparaison des spectres de fluorescence expérimentaux et simulés pour la transition  $Q_1(14, 5)$  à 500 K entre 1 et 15 bar.

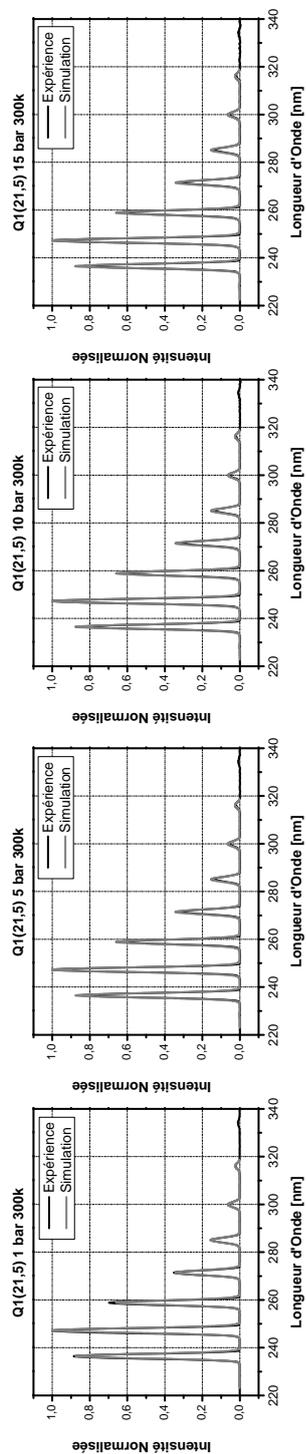


FIGURE 6.36 – Comparaison des spectres de fluorescence expérimentaux et simulés pour la transition d'absorption  $Q_1(21, 5)$  à 300 K entre 1 et 15 bar.

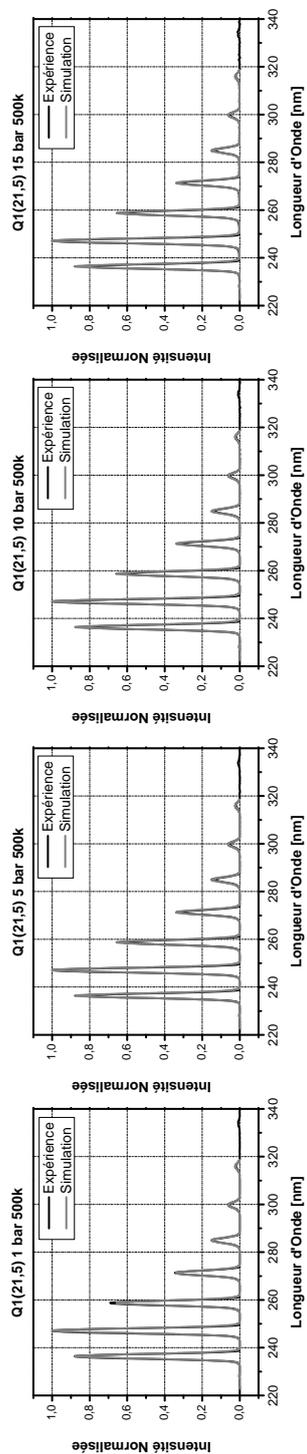


FIGURE 6.37 – Comparaison des spectres de fluorescence expérimentaux et simulés pour la transition d'absorption  $Q_1(21, 5)$  à 500 K entre 1 et 15 bar.

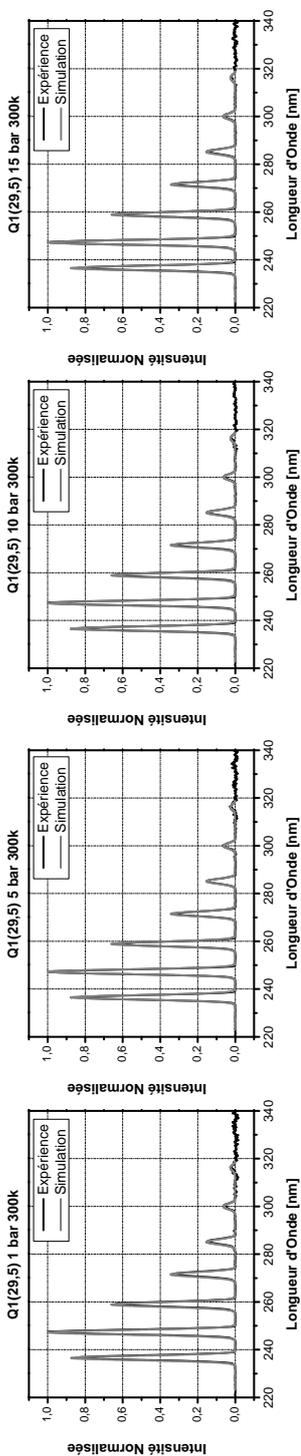


FIGURE 6.38 – Comparaison des spectres de fluorescence expérimentaux et simulés pour la transition  $Q_1(29, 5)$  à 300 K entre 1 et 15 bar.

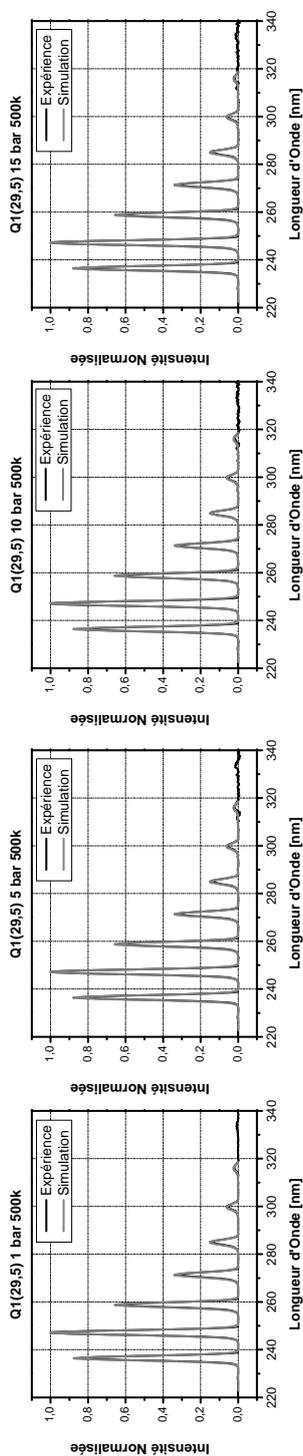
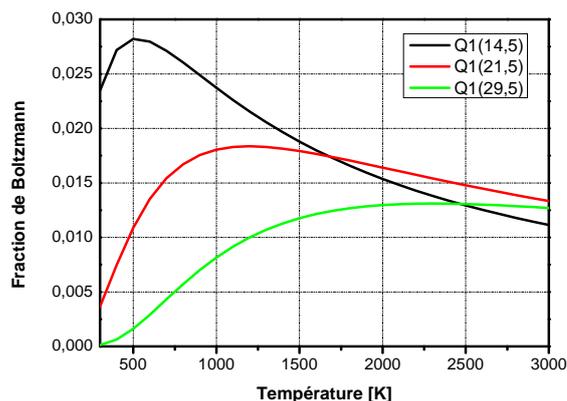


FIGURE 6.39 – Comparaison des spectres de fluorescence expérimentaux et simulés pour la transition  $Q_1(29, 5)$  à 500 K entre 1 et 15 bar.

### 6.3.4 Spectres de fluorescence intégrés dans la cellule

#### 6.3.4.1 Évolution en température

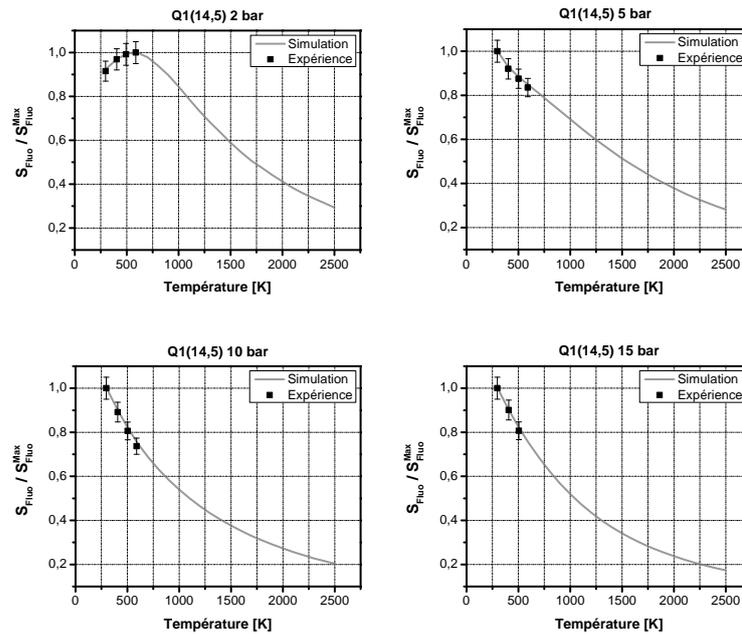
La population dans l'état fondamental est distribuée sur les niveaux rotationnels suivant une loi de *Boltzman*. La figure 6.40 présente la variation en température de la fraction de *Boltzmann* suivant le niveau rotationnel considéré dans l'état fondamental. Sur la figure 6.40, la fraction de population dans le niveau rotationnel  $J = 14,5$  est



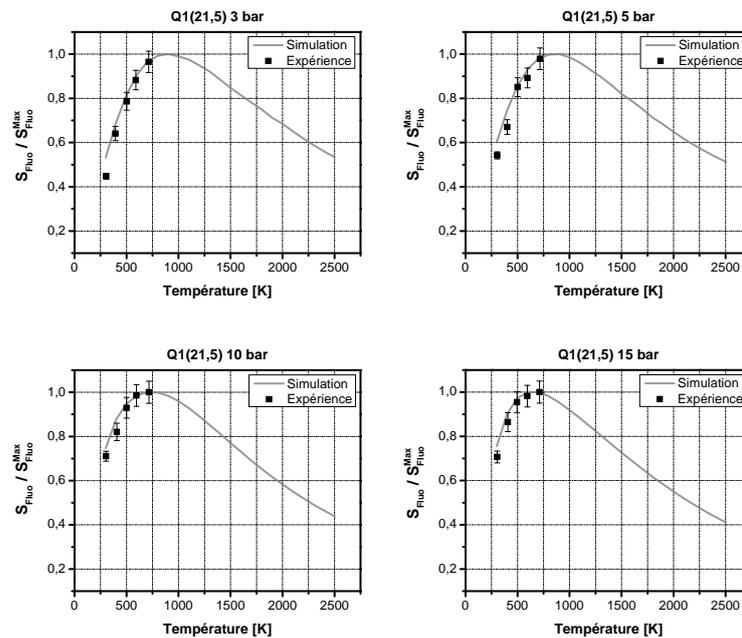
**FIGURE 6.40** – Évolution de la fraction de *Boltzmann* entre 300 et 3000 K pour les sous-niveaux rotationnels  $J = 14,5$ ,  $J = 21,5$  et  $J = 29,5$  de l'état fondamental  $A^2\Sigma^+$  de NO

maximale à  $T \sim 500$  K. La figure 6.41 présente en intensité relative, les évolutions en température des signaux intégrés de fluorescence mesurés et simulés pour la transition d'absorption  $Q_1(14,5)$ . Une sensibilité aux faibles températures est observée sur la figure 6.41. Ainsi, entre 300 et 700 K, on observe une forte variation du signal intégré. Le signal intégré est croissant jusqu'à 600 K environ puis décroît ensuite. En augmentant la pression, le signal de fluorescence décroît maintenant avec la température de manière continue. Le code de simulation reproduit fidèlement le comportement en température du signal de fluorescence intégré pour cette transition d'excitation. La transition  $Q_1(21,5)$  offre une grande sensibilité pour une température de 1000 K maximisant la fraction de *Boltzmann* dans ce niveau rotationnel. On observe sur la figure 6.42 un point d'inflexion du signal intégré proche de 1000 K. L'inflexion du signal est bien modélisée par le code de simulation. Sur la plage de température entre 300 et 700 K, le signal intégré sur la figure 6.43 varie linéairement avec la température de manière similaire à la simulation. La transition  $Q_1(29,5)$  offre maintenant une sensibilité aux hautes températures avec un palier en variation du signal de fluorescence dans le domaine 1700 – 2300 K.

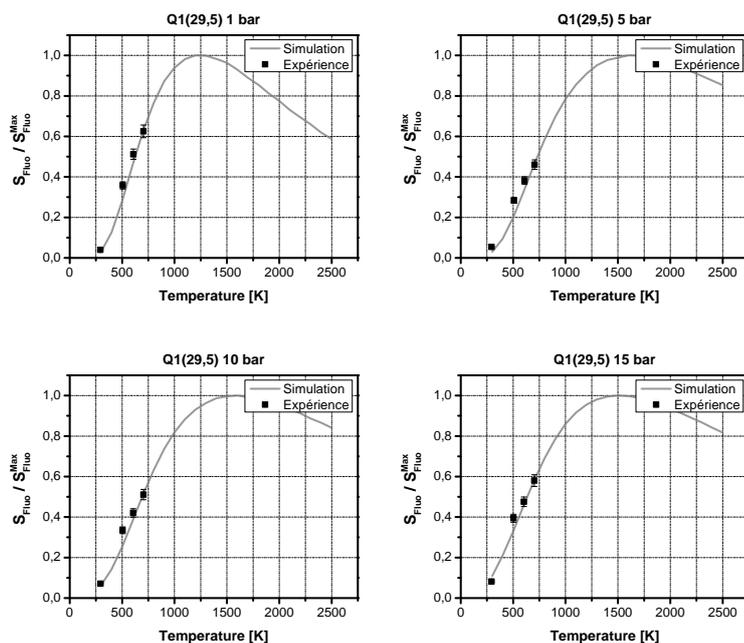
### 6.3. ACQUISITION ET CORRECTION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES



**FIGURE 6.41** – Évolution du signal intégré de fluorescence avec la température pour la transition d'absorption  $Q_1(14,5)$  pour une pression de 1 à 15 bar. Comparaison avec le code de simulation.



**FIGURE 6.42** – Évolution du signal intégré de fluorescence avec la température pour la transition d'absorption  $Q_1(21,5)$  pour une pression de 1 à 15 bar. Comparaison avec le code de simulation.



**FIGURE 6.43** – Évolution du signal intégré de fluorescence avec la température pour la transition d'absorption  $Q_1(29,5)$  pour une pression de 1 à 15 bar. Comparaison avec le code de simulation.

Le code de simulation reproduit bien la variation du signal de fluorescence intégré pour les conditions d'études. La faible variation de la fraction de *Boltzmann* entre 1500 et 2500 K rend prometteuse l'utilisation de la transition d'absorption  $Q_1(29,5)$  pour la détection quantitative de *NO* dans les flammes.

## 6.3.4.2 Évolution en pression

Les figures 6.44, 6.45 et 6.47 présentent l'évolution avec la pression de l'intensité relative du signal intégré de fluorescence pour les différentes transitions entre 300 et 700 K. La pression modifie l'intensité du signal de fluorescence en diminuant l'efficacité d'absorption et en augmentant les pertes par *quenching* dans l'état excité  $A^2\Sigma^+$ . La diminution du signal intégré entre 1 et 2 bar est significative pour l'ensemble des transitions d'absorption. Elle est plus marquée pour les transitions  $Q_1(21,5)$  et  $Q_1(29,5)$ .

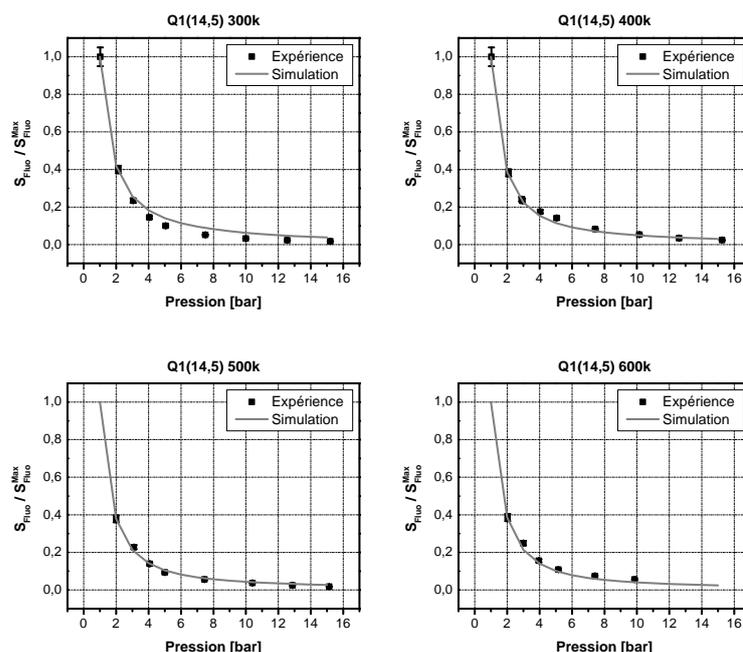


FIGURE 6.44 – Évolution du signal intégré de fluorescence avec la pression pour la transition d'absorption  $Q_1(14,5)$  pour une température de 300 à 600 K. Comparaison avec le code de simulation.

Pour les transitions étudiées, la comparaison de l'intensité relative du signal intégré de fluorescence avec la simulation donne un excellent accord. L'effet de la pression sur le signal de fluorescence semble bien pris en compte par le code de simulation. Ainsi, l'ensemble des mesures effectuées dans la cellule optique permettent de valider le code de simulation sur la gamme de pression 1 – 15 bar et la gamme de température 300 – 700 K.

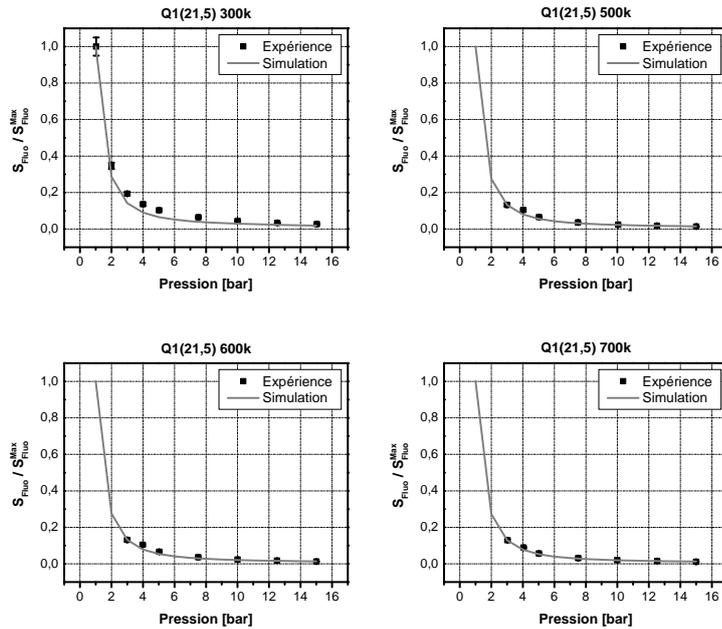


FIGURE 6.45 – Évolution du signal intégré de fluorescence avec la pression pour la transition d’absorption  $Q_1(21,5)$  pour une température de 300 à 700 K. Comparaison avec le code de simulation.

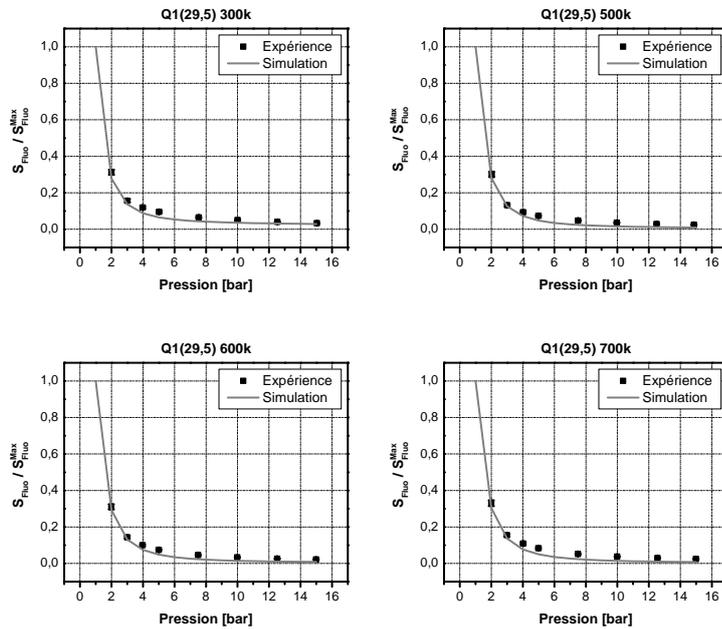


FIGURE 6.46 – Évolution du signal intégré de fluorescence avec la pression pour la transition d’absorption  $Q_1(29,5)$  pour une température de 300 à 700 K. Comparaison avec le code de simulation.

### 6.3.5 Spectres de fluorescence mesurés dans le brûleur haute-pression

Pour étendre le domaine de validité du code de simulation aux hautes températures, des mesures en flamme de la fluorescence de  $NO$  sont nécessaires. Le brûleur laminaire haute-pression présenté en début de chapitre est utilisé pour enregistrer des spectres de fluorescence de  $NO$  en conditions réactives. Les mesures effectuées dans le brûleur sont réalisées dans une flamme *méthane-air* à richesse constante de  $\Phi = 0,65$  pour l'ensemble des pressions étudiées. La flamme principale estensemencée avec un mélange  $N_2/NO$  à 9000 ppm à débit constant. Les débits d'air, d'azote et de méthane sont adaptés en fonction des conditions expérimentales pour maintenir la stabilité de la flamme et assurer une richesse constante pour l'ensemble des mesures. Le signal de fluorescence provenant du volume de mesure est collecté au moyen d'une lentille optique silice UV de 100 mm de diamètre et de 150 mm de focale. La diffusion du laser est rejetée avec un filtre optique passe-haut *Semrock Razor Edge LP02-224R-25* coupant à 224 nm. Le même spectrographe que précédemment est utilisé avec un réseau 300 traits/mm blazé à 300 nm. Les signaux en sortie du spectrographe sont enregistrés sur une caméra *EMCCD*  $100 \times 1600$  pixels. Les spectres de fluorescence sont obtenus par accumulation pendant 100 tirs laser puis moyennés. La caméra est déclenchée à 10 Hz par le laser, elle enregistre en continu pendant chaque accumulation. Pour chaque condition d'étude dans le brûleur, les spectres de fluorescence sont modélisés avec le code de simulation. Les paramètres d'entrée comme la composition chimique et la température adiabatique de flamme sont calculés à l'aide du programme de flamme *PREMIX* [156]. Le code *PREMIX* est un code de simulation 1D permettant le calcul des propriétés thermodynamiques d'une flamme laminaire stabilisée à la surface d'un poreux. Le code utilise le schéma cinétique détaillé *GRIMECH 3.0* qui inclue la chimie de formation et de re-combustion de  $NO$ . Une température de flamme de 1750 K est calculée pour une flamme laminaire méthane-air à richesse de 0,65. Pour l'ensemble des mesures en flamme, la transition d'absorption  $Q_1(29,5)$  à 225,12 nm est choisie. La figure 6.47 présente les spectres de fluorescence enregistrés dans le brûleur entre 1 et 9 bar en intensité relative.

Seules les quatre premières bandes vibrationnelles sont enregistrées. En effet, la caméra accumule les photons en continu entre chaque tir laser. Il n'est pas possible de discriminer les photons de fluorescence émis pendant  $\sim 10$  ns des photons chimiluminescence du radical hydroxyle *OH* présent dans le front de flamme. Le temps d'exposition très grand de notre matrice par rapport à celles des caméras intensifiées est compensé par une très grande sensibilité et un très faible bruit thermique offert par la caméra *EMCCD*. La figure 6.48 présente le spectre de fluorescence de *NO* et d'émission de la flamme mesuré dans le brûleur à 7,3 bar. Les spectres enregistrés sont lissés avec la méthode de *Savitzky-Golay*, corrigés du bruit de fond par soustraction de la ligne de base et corrigés de la réponse instrumentale de la chaîne de mesure. Le calcul de flamme *PREMIX* est utilisé pour fournir au code de simulation les conditions thermodynamiques dans le volume de mesure. Les spectres simulés par le code sont en très bon accord avec les mesures excepté à 9 bar où le rapport signal à bruit devient faible ce qui rend la soustraction de la ligne de base complexe. La figure 6.49 présente l'évolution de l'intensité relative du signal intégré de fluorescence mesuré dans le brûleur haute pression. Le code de simulation reproduit bien l'évolution du signal intégré dans la flamme. La mesure du signal de fluorescence dans le brûleur haute pression et la comparaison avec la simulation permet d'étendre le domaine de validité du code jusqu'à une température de 1750 K à 9 bar.

## 6.4 Application de la *PLIF* – *NO* dans le brûleur stratifié

Pour conclure cette étude, des mesures de *PLIF* – *NO* sont réalisées en conditions réactives. Les caractéristiques techniques du brûleur stratifié utilisé dans cette étude sont présentées dans la section 6.1.3. Ces mesures portent sur l'étude détaillée de l'influence de la structure de flamme prémélangée *CH<sub>4</sub>/air* swirlée et stratifiée sur la formation de *NO*. Pour ce faire, des mesures conjointes de *PLIF* – *OH* et de *PLIF* – *NO* sont réalisées pour étudier les grandeurs caractéristiques qui gouvernent de tels écoulements.

### 6.4.1 Dispositif de mesure

Les distributions spatiales de *OH* et *NO* ont été mesurées en combinant deux systèmes d'imagerie de fluorescence *PLIF*. La figure 6.50 présente le dispositif expérimental utilisé. Les conditions de fonctionnement sont destinées à étudier des flammes de pré-

mélange  $CH_4/air$  globalement pauvres, avec ou sans stratification, et avec ou sans swirl. Le rapport de stratification,  $SR = \Phi_i/\Phi_o$ , est défini comme étant le rapport entre la richesse du mélange passant dans l'anneau interne,  $\Phi_i$ , et celle de l'écoulement externe,  $\Phi_o$ . Ce paramètre varie entre 1 et 3. L'intensité de swirl, dénotée  $SFR$ , indique le pourcentage de débit externe passant par le circuit mettant l'écoulement externe en rotation. Cette valeur varie de 0% à 33% pour les swirls les plus élevés, avec un nombre de swirl  $SN \sim 0,55$  [157].

Le signal de fluorescence du radical  $OH$  est obtenu par excitation de la transition  $Q_1(5)$  de la bande (1,0) du système ( $X^2\Pi - A^2\Sigma^+$ ). Le faisceau provient d'un laser  $Nd : YAG$  fonctionnant à 10 Hz, couplé à un laser à colorant et suivi par un doubleur de fréquence de type  $BBO$ . Le laser à colorant est accordé à 282,75 nm et l'énergie par impulsion est fixée à 16 mJ en sortie de laser. L'optimisation du signal de fluorescence émis par  $OH$  a nécessité un étalonnage de la longueur d'onde du laser avec celle de la transition sélectionnée. Pour cela, Une partie du faisceau laser en sortie de laser est séparée et est dirigé sur deux voies de mesures. La première sert à enregistrer les fluctuations tir-à-tir de l'énergie laser. La seconde voie sert à enregistrer le spectre d'excitation de fluorescence de  $OH$ . Elle est constituée d'un brûleur de type poreux fonctionnant au  $CH_4/air$  et d'un système de détection de type photomultiplicateur. Le spectre de fluorescence est enregistré en balayant la longueur d'onde d'excitation du laser sur le domaine spectral étudié. L'accord de la fréquence laser avec celle de la transition sélectionnée est obtenu lorsque le signal de fluorescence est maximal. Le système d'excitation laser de la molécule de  $NO$  est présenté dans la section 6.1.4. L'impulsion laser est accordée à 225,12 nm sur la transition  $Q_1(29,5)$  du  $NO$  avec une énergie de 30 mJ. Les énergies des deux faisceaux laser sont contrôlées pendant les expériences avec des puissance-mètres. Le délai entre les deux impulsions lasers est fixé à 100 ns afin d'éviter toute interférence entre les signaux de fluorescence de  $OH$  et  $NO$ . Ce délai est beaucoup plus faible que l'échelle temporelle de turbulence, ce qui assure que les images de *PLIF* –  $OH$  et *PLIF* –  $NO$  observent le même événement. Les deux faisceaux laser sont transportés par des miroirs vers le brûleur et superposés avec des miroirs dichroïques. Ils sont transformés en deux nappes collimatées à l'aide d'un ensemble unique de lentilles cylindriques et sphériques. Seule la zone centrale des nappes laser est utilisée pour obtenir une distribution d'énergie la plus uniforme possible. Les nappes laser sont focalisées au centre de la flamme et l'épaisseur de nappe

est  $\sim 130\mu\text{m}$ . L'énergie dans la nappe laser est maintenue à 4 mJ pour *OH* et 6 mJ pour *NO*. Les signaux de *OH* et *NO* sont enregistrés avec des caméras *emICCD* 6.50. Chaque caméra utilise une matrice *CCD* de  $1024 \times 1024$  pixels, une porte temporelle de 70 ns, une fréquence d'acquisition de 10 Hz, et chacune est équipée d'un objectif *UV-NIKKOR* 105 mm. Pour la *PLIF - OH*, la caméra dispose de filtres colorés (*WG295*) et d'un filtre interférentiel centré à 315 nm ( $FWHM = 15$  nm). Pour la *PLIF - NO*, le dispositif de détection est équipé d'un filtre passe-bande assurant la collection de la fluorescence de *NO* dans le domaine 230 – 300 nm. Le déclenchement des impulsions laser et des portes temporelles des caméras sont synchronisés avec un générateur de délai. Pour chaque caméra, les images de fluorescence sont corrigées du bruit de fond, de la non-uniformité de l'optique de collection et de la répartition d'énergie dans la nappe laser. La transition d'excitation  $Q_1(29,5)$  est utilisée pour les mesures sur la molécule de *NO*. Comme nous l'avons observé dans les études en cellule d'analyse, l'évolution en température du signal intégré de fluorescence de la transition  $Q_1(29,5)$  est faible sur la plage de température 1500 – 2500 K. Une seconde condition nécessaire à la conversion de la fluorescence *NO* en concentration a été étudiée ; il s'agit de la perturbation de la fluorescence de *NO* avec celle de l'oxygène moléculaire provenant de l'excitation de la bande électronique de *Schumann-Runge B ← X*. Pour quantifier cette contrainte, le spectre de fluorescence de *NO* a été enregistré dans une flamme *CH<sub>4</sub>/air* laminaire pré-mélangée stabilisée au-dessus d'un poreux. La richesse utilisée est de 0,7 ce qui donne une fraction molaire dans les gaz brûlés de 6% pour *O<sub>2</sub>* et  $\sim 10$  ppm pour *NO*. A partir de l'analyse du spectre de fluorescence d'excitation, il a été confirmé que l'excitation de la transition  $Q_1(29,5)$  permettait d'obtenir une fluorescence de *NO* sans avoir d'interférence avec *O<sub>2</sub>*. le signal de fluorescence est étalonné dans une flamme de référence dont les concentrations d'espèces, température et pression sont connus. Cet étalonnage est réalisé sur une flamme laminaire de pré-mélange *CH<sub>4</sub>/air* dopée en *NO* [158]. La variation du signal de fluorescence avec *NO* a été mesurée pour différentes conditions de richesse. Cette procédure suppose que le *NO* injecté ne soit pas consommé au passage du front de flamme et que la quantité de *NO* naturelle produite dans la flamme soit faible par rapport à la quantité injectée. La première hypothèse est étayée par les données rapportées par *Schulz et al.* [69], qui suggèrent que les mesures de *NO* par *LIF* doivent être étalonnées dans des conditions de température de flamme faibles et avec une injection de *NO* supérieure à 200 ppm. En outre, les simulations de flamme réalisées

avec le code PREMIX entérinent la deuxième hypothèse car la concentration de *NO* dans les gaz brûlés est  $< 2\%$  par rapport à celle injectée. La précision des mesures de concentration de *NO* est estimée à environ 5% [158].

### 6.4.2 Résultats

Les images représentées à la gauche de la figure 6.51 sont des photographies de la flamme pour trois conditions d'essai. La première condition (en haut) correspond à une combustion sans swirl ( $SFR = 0\%$ ) et un rapport de stratification de 3. La deuxième (au milieu), montre le cas d'une flamme moyennement swirlée ( $SFR = 25\%$ ), avec un  $SR$  égal à 2. Le dernier (en bas) est le cas d'une combustion avec un swirl élevé ( $SFR = 33\%$ ) et sans stratification ( $SR = 1$ ). Comme observée, l'ouverture de la flamme sous l'effet du swirl est évidente. Il est également noté que les flammes sont toutes stabilisées sur le *bluff-body*. Ces résultats sont corroborés lors de l'analyse des images de *PLIF* – *OH* présentées au centre de la Figure 4. Ces images montrent la distribution spatiale instantanée de la fluorescence de *OH*, corrigée de l'inhomogénéité d'énergie dans la nappe laser. Toutes les images de *PLIF* – *OH* sont représentées avec la même échelle de couleur. Ces images sont enregistrées en aval du brûleur, sur 80 mm de large et 50 mm de haut. La nappe laser se propage de la droite vers la gauche. Les images instantanées de la distribution de concentration de *NO* sont représentées à droite de la figure 6.52. Toutes ces images utilisent la même échelle de couleur pour une concentration de *NO* comprise entre 0 et 250 ppm. Une analyse conjointe des distributions de *OH* et *NO* révèlent que les signaux sont parfaitement corrélés pour l'ensemble des conditions de stratification et de swirl étudiées. Les structures turbulentes observées à la frontière de la région de *NO* et les contours de la distribution *OH* (front de flamme) sont constamment adjacents suite à la combinaison d'une zone de réaction fine et d'un mécanisme de réaction rapide. Pour les conditions étudiées, la distribution de *NO* au cœur de la flamme reste homogène, ce qui indique que *NO*, lorsqu'il est formé dans la zone de réaction, est transporté au cœur de l'écoulement sous l'action de la recirculation interne. Une analyse conjointe des mesures *PLIF* réalisées pour les conditions étudiées donnent de nouvelles perspectives en ce qui concerne l'effet combiné de la stratification et du swirl sur la production/réduction du polluant *NO*. Pour exemple, pour un écoulement non swirlé, l'augmentation de la stratification de 1 à 2 conduit à une augmentation significative de la concentration en *NO*, passant de 70 à 160 ppm. Au-delà de cette valeur,

la production de  $NO$  est conservée. La même tendance est observée avec un écoulement swirlé, à l'exception de  $SFR = 33\%$ . Dans ce dernier cas, une augmentation continue de la concentration de  $NO$  est notée, celle-ci augmentant de 20 à 230 ppm lorsque  $SR$  varie de 1 à 3. En ce qui concerne l'effet du swirl, une diminution de  $NO$  est visible pour  $SR = 1$  lorsque le swirl augmente, tandis qu'une tendance opposée est enregistrée pour  $SR = 3$ . Il en résulte une augmentation de la concentration de  $NO$  d'environ 50% lorsque  $SFR$  varie de 0 à 33%. Contrairement à une flamme de pré-mélange swirlée "classique", dans laquelle  $NO$  est préférentiellement produit par le mécanisme réactionnel de  $NO$  thermique, l'existence de niveaux de température similaires dans l'ensemble des conditions de flamme étudiées ne peut pas totalement expliquer cette augmentation de concentration de  $NO$  [159]. Pour une stratification élevée, l'augmentation de l'intensité du swirl vient en effet modifier localement les gradients de richesse dans le front de flamme, ce qui a pour effet de produire plus de  $NO$  par le mécanisme réactionnel de  $NO$  *prompt*. Notons également que la technique *PLIF* –  $NO$  développée dans cette thèse permet d'obtenir une détectivité largement inférieure à 10 ppm en mesure instantanée, ce qui n'était pas possible jusqu'alors. En effet, le rapport SNR atteint sur l'image de fluorescence où  $NO$  est à une teneur de 20 ppm est de l'ordre de 200. Sachant que la limite d'exploitation du signal correspond à un SNR de  $\sim 10$ , la détectivité potentiellement atteinte dans ces conditions expérimentales est typiquement de l'ordre de 2 – 3 ppm. Ce résultat permet dorénavant de pouvoir réaliser des mesures *2D* de dosage de trace de  $NO$  dans des combustions pauvres, régime de fonctionnement le plus souvent utilisé dans les moteurs peu polluants actuels.

## 6.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents outils expérimentaux utilisés lors de l'étude de la fluorescence induite par laser de  $NO$ . L'acquisition et le traitement des données expérimentales y sont décrits. Le code de simulation développé pour cette étude est comparé avec le modèle LIFSIM existant dans la littérature. Un bon accord global est trouvé en comparant les spectres d'absorption, d'excitation, de fluorescence dispersée et intégrée entre ces deux modèles, même si de légères différences sont observées pour certaines conditions thermodynamiques. Deux configurations expérimentales ont été utilisées pour mesurer les signaux de fluorescence. Des spectres d'excitation, de fluorescence

dispersée et de fluorescence intégrée spectralement ont été obtenus dans une cellule d'analyse optique. La cellule permet le contrôle des paramètres thermodynamiques de pression, température et composition chimique. Un très bon accord a été trouvé entre l'expérience et la simulation, tant sur la fluorescence dispersée que sur l'évolution du signal intégré avec la pression et la température. Ces premières observations permettent de valider notre code de simulation entre 300 et 700 K pour des pressions allant de 1 à 15 bar. Une deuxième série de mesures en flamme dans un brûleur laminaire haute pression a été réalisée. Les spectres de fluorescence dispersée et intégrée spectralement sont obtenus dans une flamme laminaire *méthane-air* haute pression à une richesse de 0,65. La simulation des spectres de fluorescence est réalisée conjointement aux mesures en calculant les paramètres d'entrée de composition chimique à l'aide du code de combustion PREMIX. Un très bon accord est également trouvé en comparant les spectres expérimentaux et les spectres simulés. Enfin, la variation du signal intégré de fluorescence en situation de flamme est très bien reproduite par la simulation. Ces dernières observations permettent de conclure sur la validité de notre code de simulation de fluorescence sur un domaine étendu de température et de pression. Pour conclure ce chapitre, des mesures 2D de concentration *NO* à l'état de trace par *PLIF* ont été réalisées dans une flamme *méthane/air* stratifiée à pression atmosphérique. Une détection de mesure inférieure à 10 ppm a été obtenue.

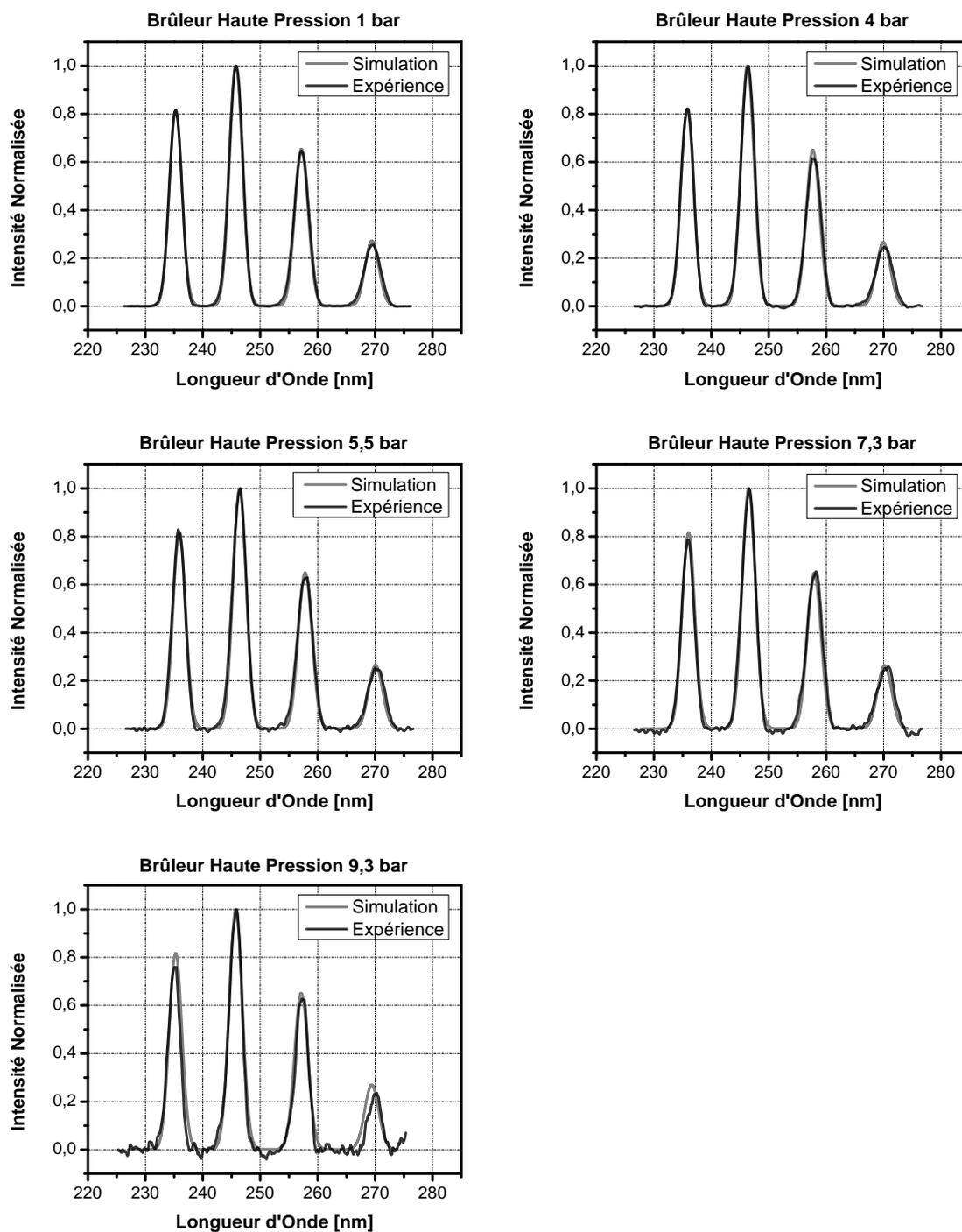
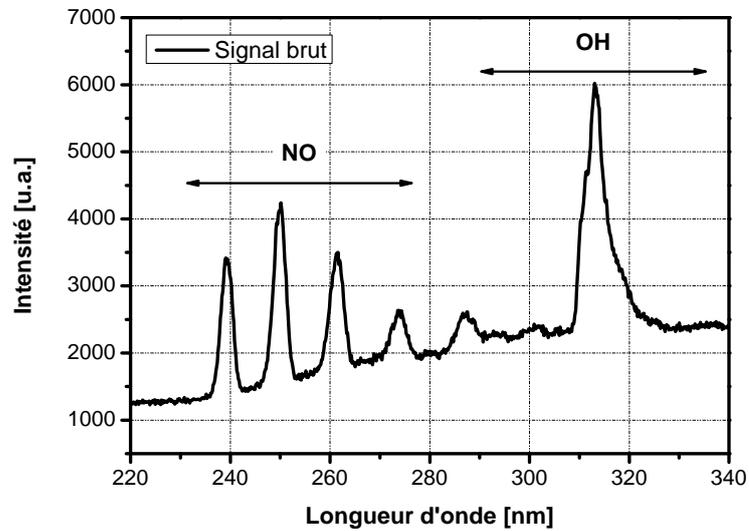
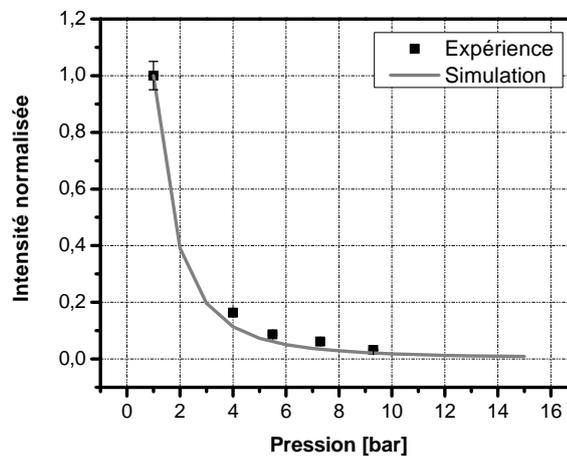


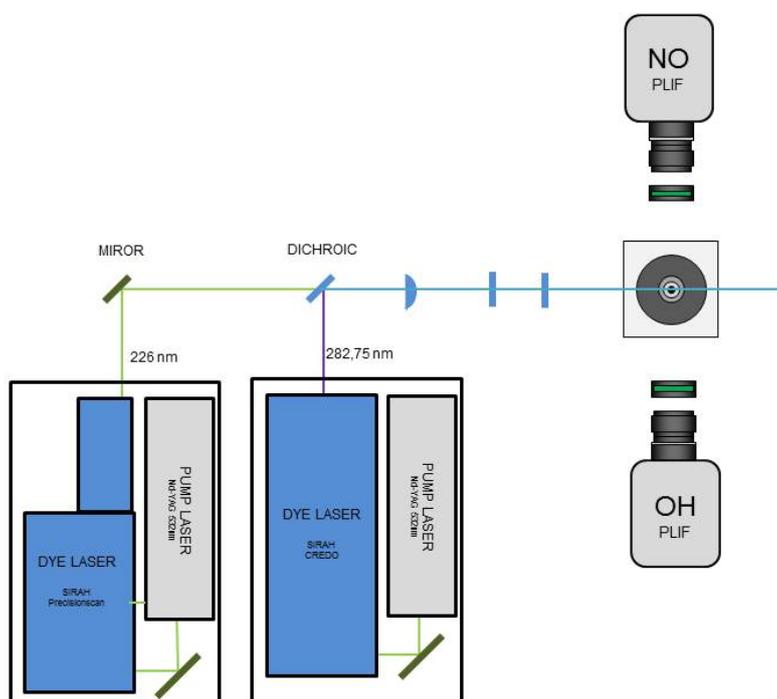
FIGURE 6.47 – Spectres de fluorescence enregistrés dans le brûleur pour différentes conditions de pression. Comparaison avec le code de simulation.



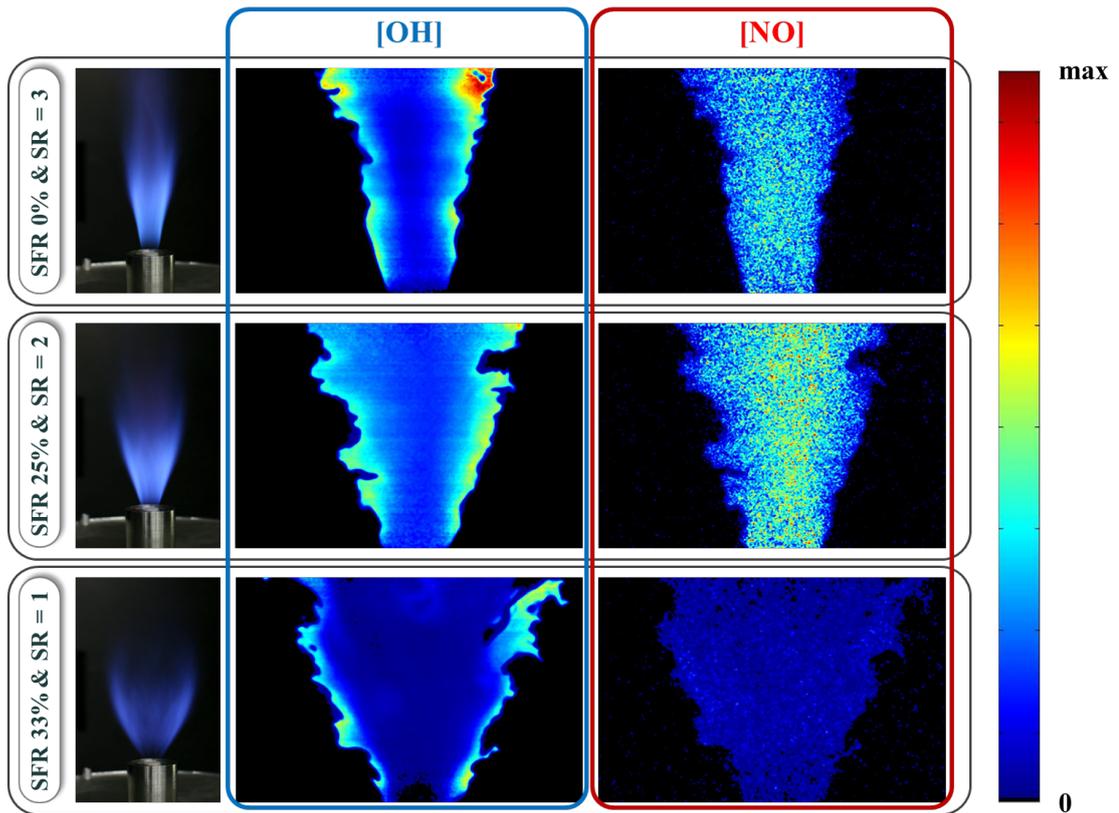
**FIGURE 6.48** – Spectre de fluorescence brut enregistré dans le brûleur laminaire haute pression à 7,3 bar. Mise en exergue du bruit continu pendant la mesure.



**FIGURE 6.49** – Évolution en pression du signal intégré de fluorescence mesuré dans le brûleur haute pression. Comparaison avec le code de simulation.



**FIGURE 6.50** – Montage expérimental utilisé pour la mesure conjointe de PLIF – OH et PLIF – NO.



**FIGURE 6.51** – (gauche) Photographie longue exposition des flammes d'intérêts ; (centre) Distributions instantanées du radical OH ; (droite) Distributions instantanées du NO.

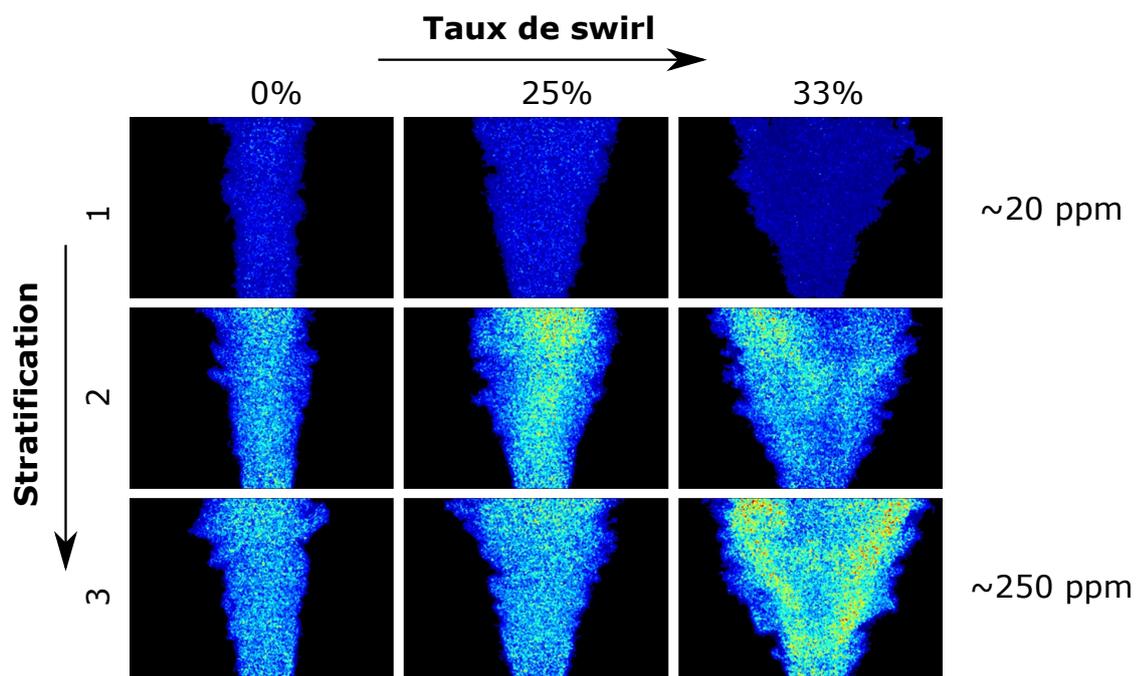


FIGURE 6.52 – Distributions 2D du NO mesurées dans une flamme  $CH_4$ /air stratifiée pour différentes conditions de swirl et de stratification.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LA MOLÉCULE CO

*Ce chapitre est consacré à l'étude de la fluorescence induite par laser appliquée au monoxyde de carbone. Les signaux provenant d'une cellule optique d'analyse et d'un brûleur McKenna sont présentés. Une étude paramétrique de la dépendance des signaux de fluorescence est réalisée. Les résultats sont comparés aux signaux de fluorescence simulés pour établir une étude préliminaire du modèle de fluorescence implémenté dans notre code. Une section de ce chapitre est dédiée à l'estimation du taux de transfert collisionnel de la population du CO vers l'état triplet  $b^3\Sigma^+$ . Enfin, des résultats d'imagerie par PLIF – CO sont présentés en conditions réactives pour évaluer la possibilité de mesures quantitatives du CO dans une flamme laminaire à pression atmosphérique.*

### 7.1 Outils expérimentaux

L'étude de la spectroscopie de CO est réalisée dans plusieurs dispositifs expérimentaux. Les spectres de fluorescence de CO sont mesurés dans une cellule d'analyse optique et dans un brûleur McKenna. Le banc expérimental utilisé dans cette étude est similaire à celui de l'étude expérimentale de NO.

### 7.1.1 Source laser

La source d'excitation laser est composée d'un laser à colorant (*Sirah Precision-scan LG-2400*) pompé par un laser injecté *Nd : Yag Quanta-Ray Pro*. Pour exciter la molécule de *CO*, le signal à 532 nm du laser de pompe est utilisé pour exciter un mélange de colorant *DCM* dilué dans du *DMSO*. La fluorescence de sortie à 662 nm du laser à colorant est mélangée par somme de fréquence avec la troisième harmonique du laser de pompe à 355 nm pour générer un faisceau à 230 nm. La largeur spectrale de l'impulsion laser est égale à  $0,08 \text{ cm}^{-1}$ . Afin de limiter les effets photochimiques, l'énergie est abaissée autour de 3,5 mJ pour les mesures ponctuelles.

### 7.1.2 Banc expérimental

Le signal de fluorescence est collecté à l'aide du même spectrographe que précédemment. Le réseau à 300 traits/mm est blazé d'une part à 420 nm pour collecter une partie des bandes du *Third Positive System* et d'autre part à 520 nm pour collecter les bandes d'*Angström*. La diffusion élastique du laser est rejetée avec un filtre optique passe haut *Schott WG-280*. La fente du spectrographe à une largeur d'ouverture de 200  $\mu\text{m}$ . Les signaux de fluorescence sont normalisés avec le carré de l'intensité laser incidente. Pour ce faire, une partie du faisceau laser incident est prélevé par une lame en silice *UV* pour être mesuré par un photomultiplicateur de référence. Le spectrographe est étalonné en longueur d'onde à l'aide d'une lampe *Hg/Ne*. L'étalonnage en intensité du système de collection est réalisé à l'aide d'une lampe au deutérium dans l'*UV* et avec la lampe *Hg/Ne* dans le visible.

### 7.1.3 Brûleur *McKenna*

Le brûleur *McKenna* est un brûleur de référence permettant l'étude des flammes laminaires à pression atmosphérique. Ce brûleur est constitué de deux poreux concentriques séparés par une bague annulaire. Le poreux central sert à produire une flamme plate *méthane/air*. Le deuxième poreux périphérique entoure le premier d'un écoulement d'azote pur pour protéger la flamme des perturbations extérieures. Le prémélange qui alimente la flamme est composé de proportions variables d'air sec et de méthane pour obtenir une gamme de richesse s'étalant entre 0,84 et 1,26.

## 7.1.4 Code de simulation des spectres de CO

Le code de simulation développé pour l'étude de la molécule de CO intègre plusieurs schémas de transfert de population pour l'excitation et l'émission. L'absorption à deux photons des bandes de *Hopfield-Birge* CO est implémentée dans le code pour les transitions  $X^1\Sigma^+ - (B^1\Sigma^+ (\sim 230 \text{ nm})$  et  $X^1\Sigma^+ - C^1\Sigma^+ (\sim 217 \text{ nm})$ . Le schéma d'absorption à 230 nm est retenu dans notre étude. L'émission de fluorescence se fait par relaxation sur les niveaux rovibrationnels de l'état  $A^1\Pi$  sur la plage spectrale 440 – 700 nm. L'émission de fluorescence entre les états triplets  $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$  du *Thrid Positive System* est aussi prise en compte dans le code. Le peuplement de l'état  $b^3\Sigma^+$  se fait par *quenching* collisionnel à partir de l'état  $B^1\Sigma^+$ . La figure 7.1 illustre les états électroniques du CO ainsi que les différents taux de transferts de population implémentés dans le code de simulation.

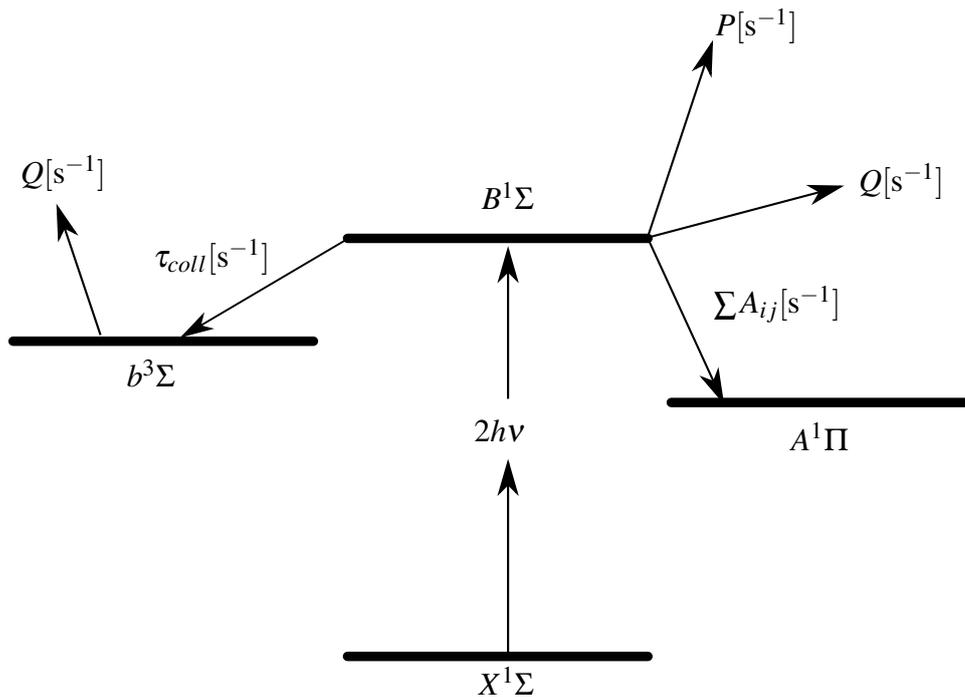
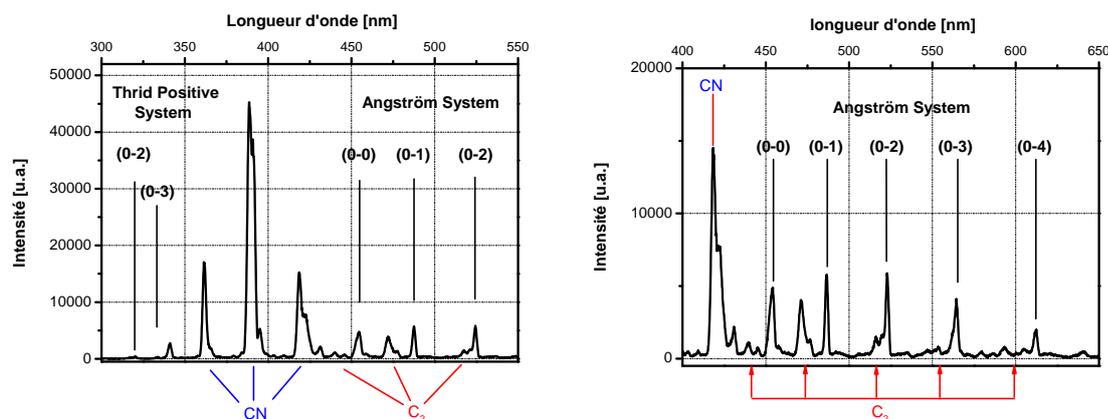


FIGURE 7.1 – Diagramme des états électroniques utilisés dans le code de simulation de la molécule de CO. Illustration des mécanismes de transferts de population entre les états.

## 7.2 Spectres de fluorescence dans la cellule

La cellule d'analyse optique est alimentée par un mélange  $N_2/CO$  avec des teneurs en  $CO$  de 927 ppm. Le faisceau laser est centré à 230,105 nm, longueur d'onde correspondant au maximum du spectre d'absorption à 1 bar et 300 K. Une énergie incidente de 3,4 mJ est mesurée à l'entrée de la cellule. La figure 7.2 présente les spectres de fluorescence enregistrés à 1 bar et 300 K.

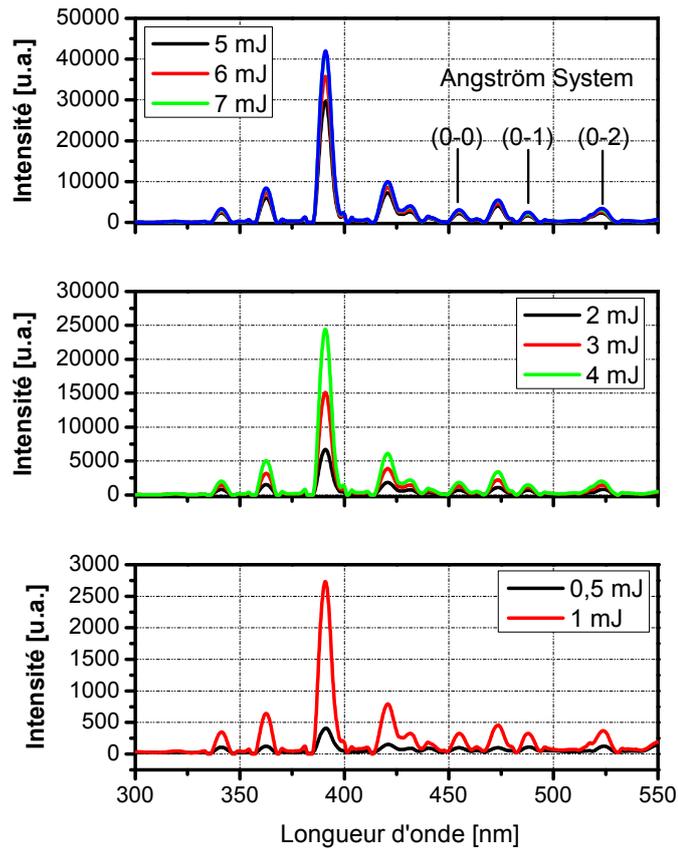


**FIGURE 7.2** – Spectres de fluorescence du  $CO$  à 927 ppm dans  $N_2$ . Fenêtre spectrale centrée à 420 nm (gauche) et 520 nm (droite).  $T = 300$  K,  $P = 1$  bar,  $E_{las} = 3,4$  mJ.

Les bandes d'émission du système d'Angström du  $CO$  entre les états  $B^1\Sigma^+(v' = 0)$  et  $A^1\Pi(v'' = 0 - 4)$  sont identifiées sur la figure 7.2 pour les deux fenêtres spectrales de collection. Cependant, les structures de fluorescence d'autres espèces chimiques sont observées. L'explication la plus probable proviendrait d'une production d'espèces chimiques par photo-dissociation du  $CO$  recombinées avec du  $N_2$ . L'absorption d'un troisième photon à 230,105 nm est suffisante pour dissocier la molécule en deux atomes distincts  $C$  et  $O$ . Les molécules de  $N_2$  peuvent aussi se dissocier. La recombinaison des atomes produits peut ainsi créer de nouvelles espèces excitées pouvant émettre à leur tour. La molécule de  $CO$  présente une forte propension à se dissocier suite à une excitation à deux photons. Enfin, les bandes de fluorescence (0-2) et (0-3) du *Third Positive System* sont observées avec une intensité très faible. Ce résultat est observé par *Rosell et al.* [10] pour des mesures similaires.

### 7.2.1 Influence de l'énergie laser

La sensibilité du processus de photo-dissociation du  $CO$  est évaluée en faisant varier l'énergie laser incidente sur la plage 0,5 – 8 mJ. Pour chaque énergie injectée, les spectres de fluorescence du  $CO$  à 1 bar et 300 K sont enregistrés et présentés sur La figure 7.3.



**FIGURE 7.3** – Influence de l'énergie laser sur les spectres de fluorescence du  $CO$  à  $T = 300\text{ K}$  et  $P = 1\text{ bar}$ .

La figure 7.3 montre que pour l'ensemble des énergies laser étudiées, les processus de photo-dissociation et de recombinaison subsistent, même pour de très faibles valeurs d'énergie.

### 7.2.2 Influence de la pression

Les spectres de fluorescence de la bande d'*Angström* du CO sont enregistrés dans la cellule d'analyse sur la plage de pression couvrant 1 – 15 bar à 300, 500 et 700 K. Une excitation à deux photons à 230,15 nm est employée. Les spectres mesurés sont intégrés et corrigés de la densité moléculaire de CO. Comme nous l'avons vu précédemment, les effets de photo-dissociation ont une grande influence sur le signal de fluorescence du CO collecté. Pour rendre compte de l'évolution du signal intégré du CO, le signal isolé des bandes vibrationnelles est intégré puis analysé. La figure 7.4 présente les spectres de fluorescence mesurés dans la cellule optique d'analyse. La figure 7.5 présente l'évolution du signal intégré de fluorescence pour les bandes vibrationnelles (0 – 0), (0 – 1), (0 – 2), (0 – 3) et (0 – 4). On remarque que le signal intégré de fluorescence diminue avec la pression pour l'ensemble des bandes vibrationnelles quelque soit la température. La température tend à réduire la décroissance du signal de fluorescence avec la pression. Les spectres de fluorescence de CO sont simulés pour l'ensemble des conditions thermodynamiques étudiées dans la cellule d'analyse. Pour évaluer l'évolution globale des signaux intégrés expérimentaux, la contribution de chaque bande vibrationnelle est sommée pour calculer un signal intégré total. Les spectres simulés sont intégrés pour comparer les évolutions des signaux intégrés et mesurés du CO. La figure 7.6 présente l'évolution du signal intégré de fluorescence avec la pression pour les trois températures étudiées. Les intensités relatives des signaux expérimentaux et simulés y sont comparées. L'évolution en pression du signal intégré de fluorescence simulé est comparable à l'expérience pour les trois températures d'étude. A température ambiante, la différence entre la mesure et la simulation est la plus marquée, notre code sous-estimant le signal intégré mesuré. A plus haute température, la différence est bien plus faible et notre code donne de bons accords. Une légère sous-estimation de l'intensité calculée par notre code est observée à 500 K alors que celle-ci devient légèrement supérieure à 700 K. L'évolution en pression des signaux simulés est en bonne adéquation avec les mesures réalisées dans la cellule d'analyse pour les trois températures étudiées.

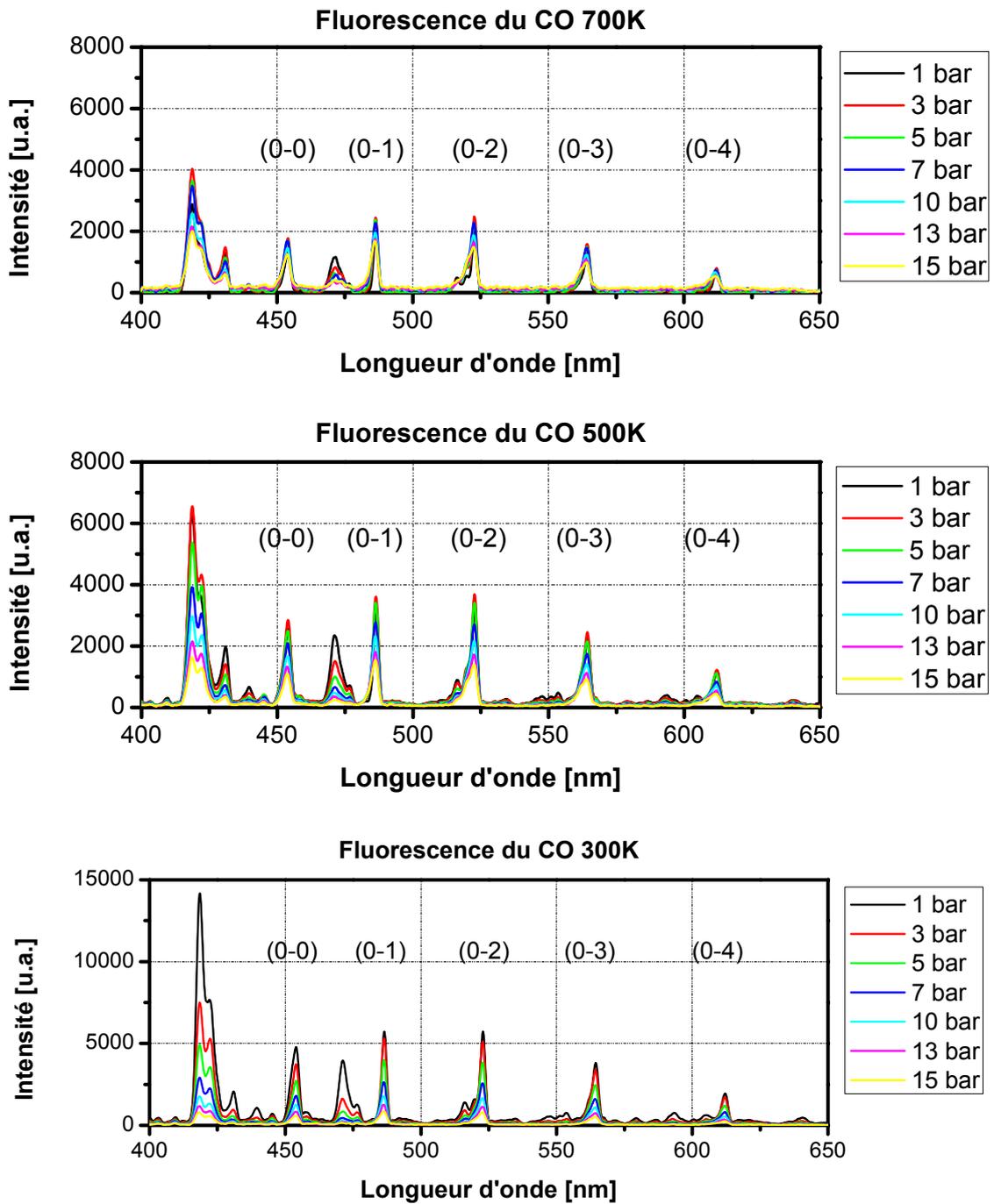


FIGURE 7.4 – Spectre de fluorescence mesuré dans la cellule d'analyse pour les conditions de pression et température étudiées.

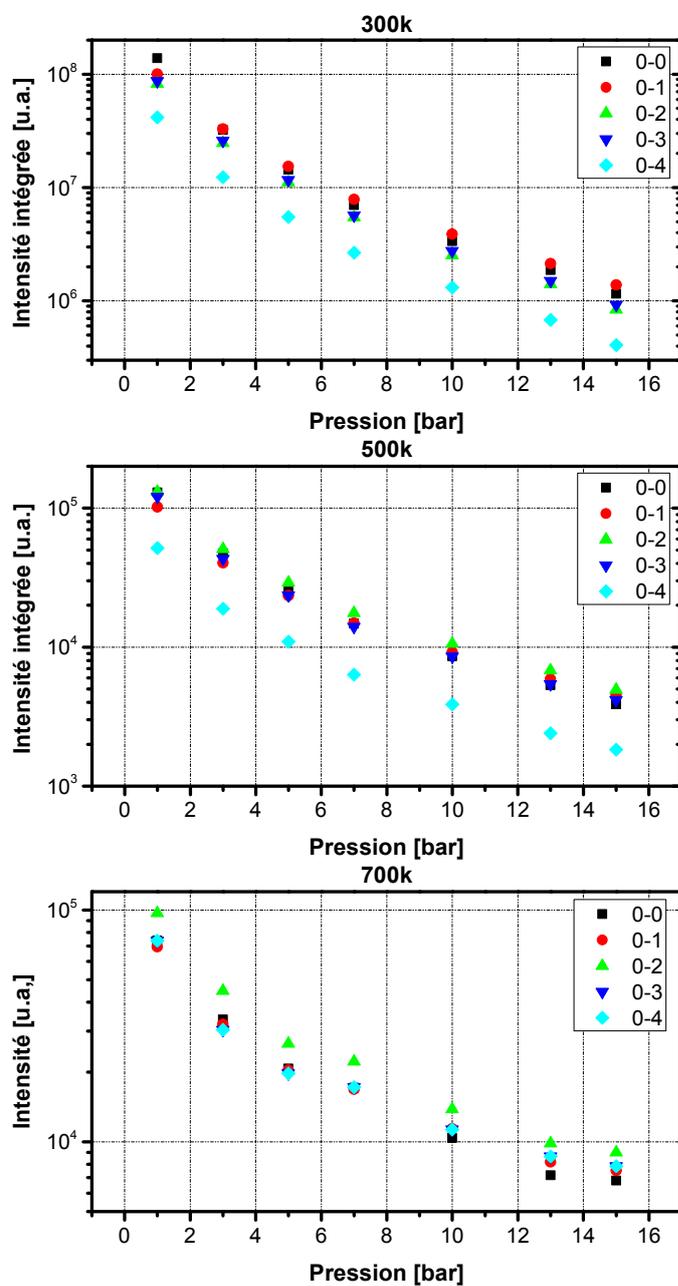
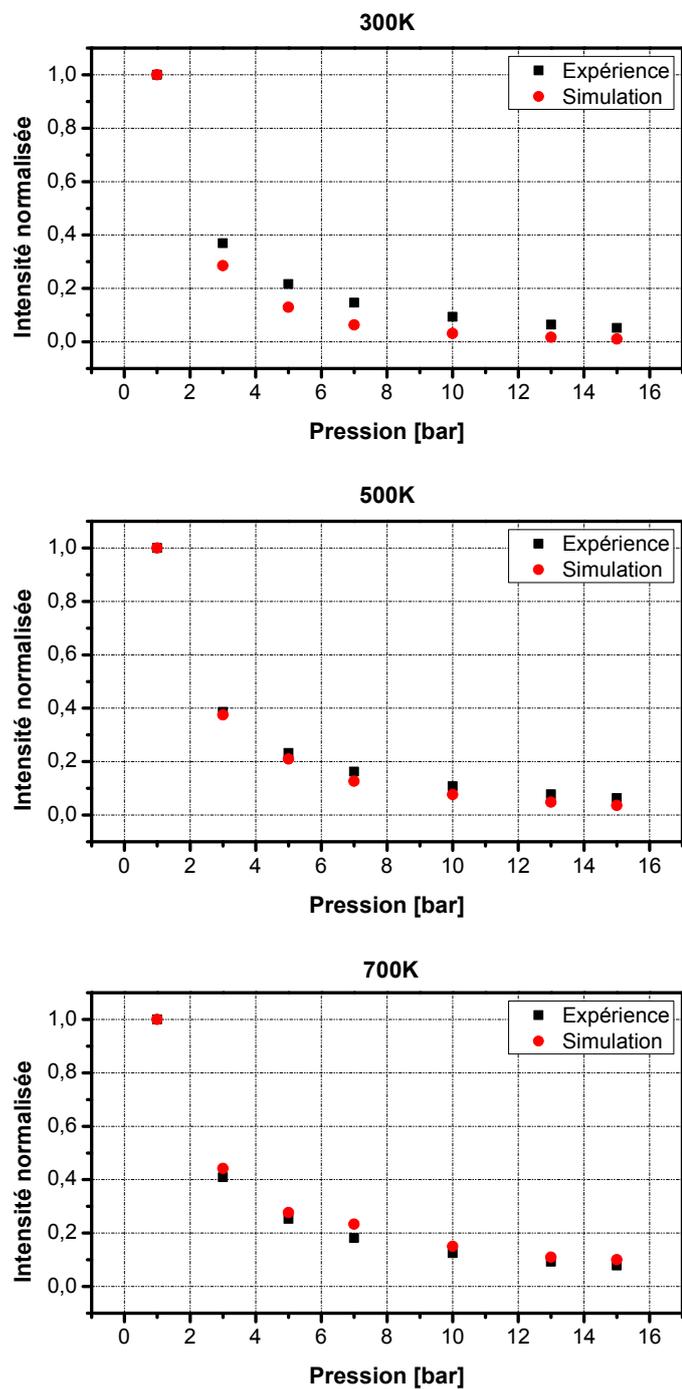


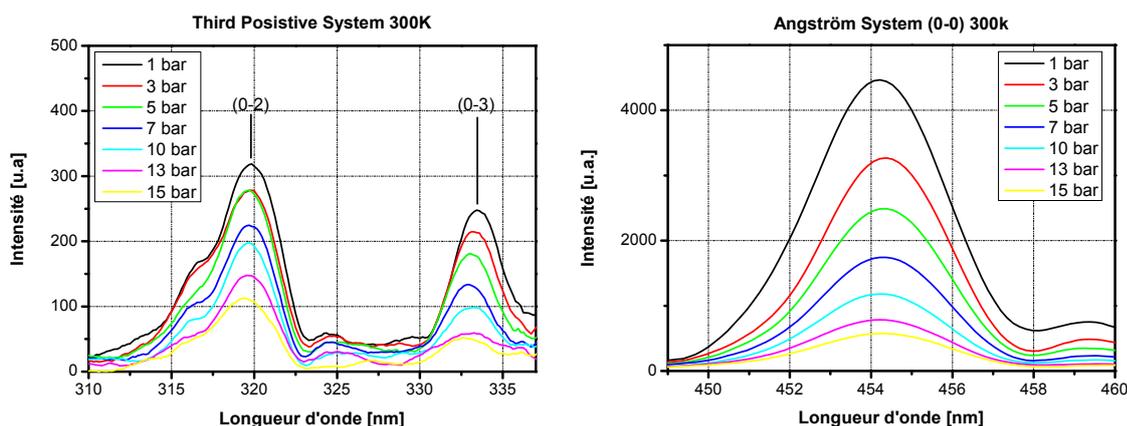
FIGURE 7.5 – Signal intégré de fluorescence corrigé de la densité molaire pour chaque bande vibrationnelle.



**FIGURE 7.6** – Évolution en pression du signal intégré de fluorescence total issu de l'expérience à 300, 500 et 700 K. Comparaison des intensités relatives avec le code de simulation

### 7.3 Étude du taux de transfert collisionnel

L'observation des spectres de fluorescence collectés dans la fenêtre spectrale centrée à 420 nm laissent apparaître une fluorescence provenant des bandes du *Third Positive System*. La figure 7.7 présente deux agrandissements du spectre présenté sur la figure 7.2 l'un centré à 325 et l'autre à 454 nm. A 1 bar et 300 K, un rapport d'intensité de 15 est



**FIGURE 7.7** – Spectres de fluorescence du CO à 927 ppm dans  $N_2$ . Fenêtre spectrale centrée sur le *Third Positive System* à 325 nm (gauche) et sur le système d'Angström à 454 nm (droite).  $T = 300\text{K}$ ,  $P = 1\text{ bar}$ ,  $E_{las} = 3,4\text{mJ}$ .

observé entre la bande (0 – 2) du *Third Positive System* et la bande (0 – 0) du système d'Angström. Une analyse conjointe des deux graphes permet d'étudier l'évolution du rapport d'intensité avec la pression et la température. Le taux de transfert collisionnel ou  $\tau_{coll}[\text{s}^{-1}]$  quantifie l'efficacité du transfert de population des molécules de CO de l'état  $B^1\Sigma^+ + 1$  vers l'état  $b^3\Sigma^+$ . Le formalisme utilisé dans le code de simulation considère ce taux de transfert comme une perte d'énergie, tout comme les taux de *quenching*  $Q$  et de photo-ionisation  $P$ . On exprime le rendement de transfert collisionnel  $\tau_{coll}[\text{s}^{-1}]$  comme

$$\tau_{coll} = \frac{\tau_{coll}}{\sum A_{i,j} + Q + P + \tau_{coll}} \quad (7.1)$$

$\sum A_{i,j}[\text{s}^{-1}]$  est le taux de transfert par émission de fluorescence vers tous les niveaux rovibroniques de l'état  $A^1\Pi$ ,  $Q[\text{s}^{-1}]$  est le taux de quenching électronique et  $P[\text{s}^{-1}]$  le taux de photo-ionisation. Afin de quantifier l'évolution en pression du taux de transfert collisionnel, l'intensité des bandes étudiées dans les deux systèmes est mesurée pour chaque condition de pression. Soit  $I$  ce rapport d'intensité. Les spectres de fluorescence

du *Third Positive System* et du système d'*Angström* sont simulés pour l'ensemble des pressions étudiées. Une méthode itérative sur la valeur de  $\tau_{coll}$  est utilisée. Pour chaque simulation, la valeur de  $\tau_{coll}$  est réajustée pour que le rapport des intensités simulés concorde avec le rapport mesuré. La figure 7.8 présente l'évolution en pression du taux de transfert collisionnel simulé à 300 et 500 K.

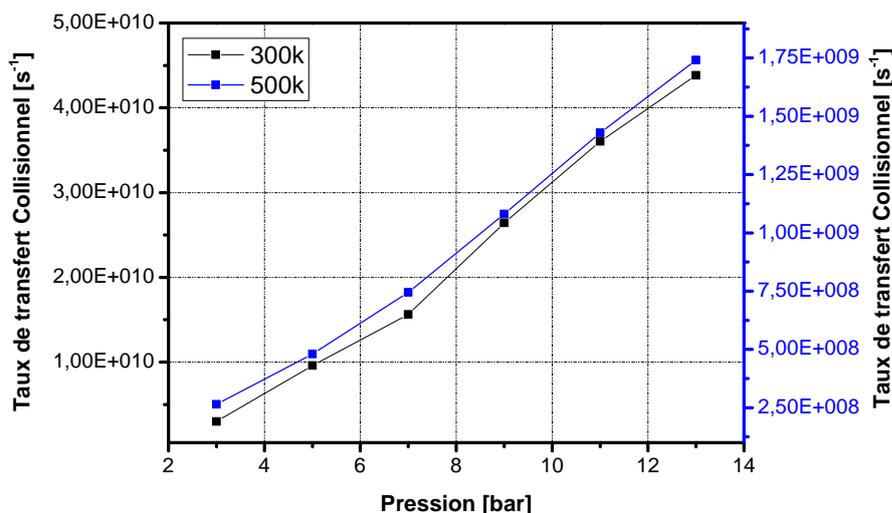
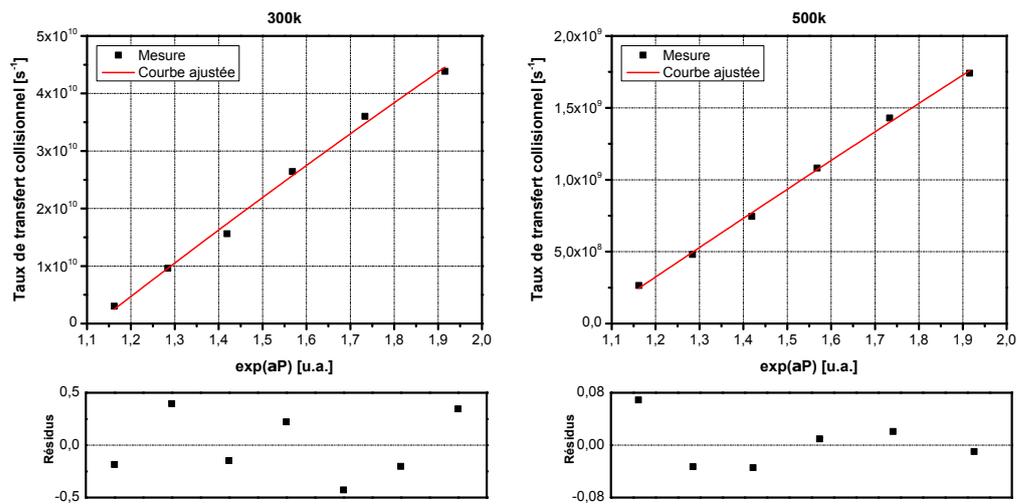


FIGURE 7.8 – Évolution en pression du taux de transfert collisionnel obtenu par simulations successives avec notre code.

Il apparaît sur la figure 7.8 que le taux de transfert collisionnel varie avec une loi exponentielle de la pression pour les deux températures étudiées. Pour vérifier cette observation, une régression linéaire utilisant une loi du type

$$\tau_{coll} = \tau_{coll0} + A \exp(b \times P) \quad (7.2)$$

est utilisée pour approcher les valeurs simulées du taux de transfert collisionnel. La figure 7.9 présente le taux de transfert estimé à l'aide du code de simulation entre 1 et 15 bar à 300 K et 500 K. Les courbes d'ajustement sont présentées avec les résidus issus de la régression linéaire. Les données sont représentées en fonction de  $\exp(\alpha P)$  en abscisse. La figure 7.9 montre que le taux de transfert collisionnel varie avec l'exponentielle la pression pondérée par une constante  $\alpha$ . Les expressions des courbes ajustées sont donnés



**FIGURE 7.9** – Évolution en  $\exp(\alpha P)$  des taux de transfert collisionnel déduits des simulations à 300 et 500 K. Représentation en fonction de l'exponentielle de la pression en abscisse. Courbe d'ajustement et résidus associés.

par la regression linéaire comme

$$f(P) = 4,169 \times 10^{11} - 4,888 \times 10^{11} \exp(-P/7,04) \quad (300 \text{ K}) \quad (7.3)$$

$$f(P) = 3,233 \times 10^{10} - 4,456 \times 10^{10} \exp(-P/15,6) \quad (500 \text{ K}) \quad (7.4)$$

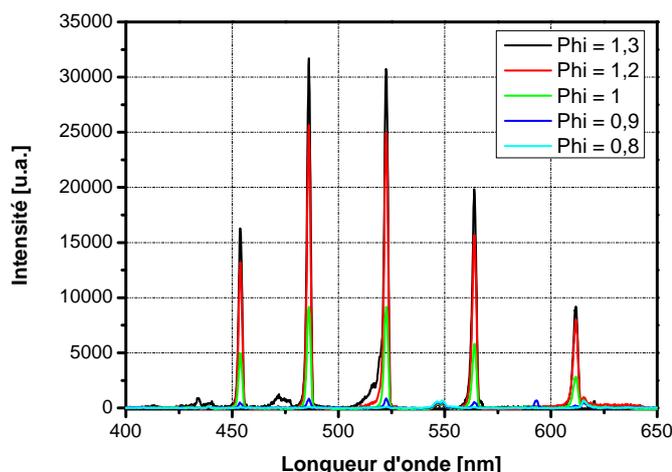
$$(7.5)$$

Les valeurs du taux de transfert sont inférieures d'un facteur 20 à 500 K par rapport aux valeurs à 300 K. Sur la figure 7.9, le taux de transfert collisionnel à 500 K évolue en intensité 27 fois moins qu'à 300 K. Cette observation est réalisée en mesurant le rapport de coefficient directeur observé entre les deux jeux de données.

## 7.4 Spectres de fluorescence en flamme

### 7.4.1 Influence de la richesse

Le spectre de fluorescence du CO excité à 213,105 nm est enregistré dans une flamme méthane/air stabilisée par un brûleur McKenna. Pour diverses conditions de richesse, le signal de fluorescence émis à 3 mm au dessus du brûleur est enregistré. Ces mesures en flamme permettent d'observer l'impact des températures élevées et de la composition gazeuse sur les signaux de fluorescence. La figure 7.10 présente les spectres de fluorescence mesurés dans le brûleur à différentes richesses. Contrairement aux mesures



**FIGURE 7.10** – Influence de la richesse sur les mesures de fluorescence du  $CO$  dans le brûleur *McKenna*.

acquises dans la cellule d'analyse, les spectres en flamme pauvre sont moins affectés par la fluorescence d'espèces issues de la photo-dissociation du  $CO$ . En flamme, les hautes températures ainsi que la présence de partenaires de collisions pourraient suffire à limiter la fluorescence des sous-produits de photo-dissociation de  $CO$ . Pour chaque richesse étudiée dans la flamme, la température et la composition chimique sont calculés avec le code de flamme PREMIX. Les résultats de ces calculs de flamme sont utilisés comme paramètres d'entrée pour notre code de simulation. Les spectres de fluorescence simulés pour chaque richesse sont corrigés par les densités du  $CO$  issues des calculs de flamme. La figure 7.11 présente l'évolution de l'intensité des spectres simulés pour des richesses allant de 0,7 à 1. Comme pour les mesures en flamme, le signal de fluorescence diminue fortement lorsque la richesse diminue. Les conditions rencontrées dans les flammes pauvres ne permettent plus au  $CO$  de se former en quantité suffisante.

#### 7.4.2 Application de la *PLIF* – $CO$ sur le brûleur *McKenna*

Des mesures d'imagerie de *PLIF* –  $CO$  ont été réalisées à pression atmosphérique dans le brûleur *McKenna* pour plusieurs richesses. Une nappe parallèle de 25 mm de hauteur a été formée à l'aide d'un jeu de lentilles optiques. Pour l'ensemble des mesures, la longueur d'onde d'excitation laser est accordée à 230,105 nm sur le pic d'absorption de la molécule de  $CO$ . L'énergie dans la nappe laser au dessus du brûleur est égale à 12,5 mJ. Des mesures préliminaires sur un jet de  $CO/N_2$  à 927 ppm sont réalisées

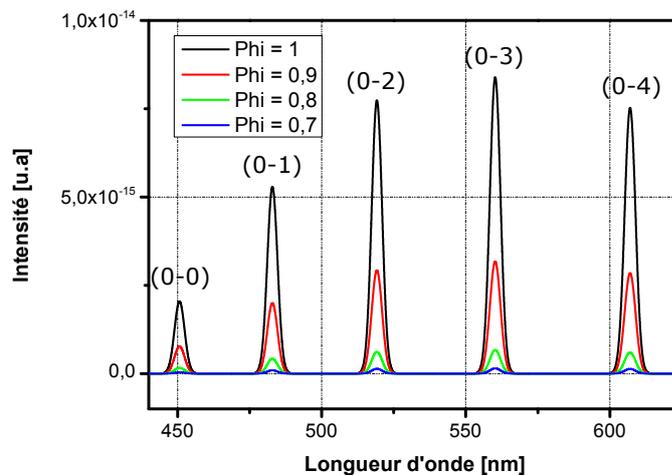
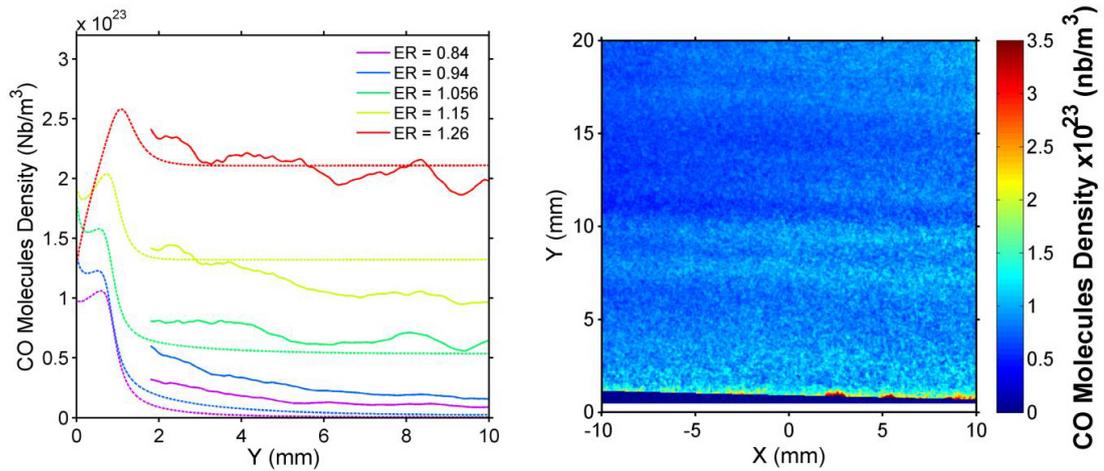


FIGURE 7.11 – Évolution avec la richesse du signal de fluorescence simulé.

pour obtenir le profil d'énergie dans la nappe. Pour chaque richesse étudiée, les images collectées sont corrigées de l'énergie dans la nappe laser et du bruit d'émission spontanée de la flamme. Le profil de fluorescence de  $CO$  est obtenu au centre du brûleur entre 1,8 et 20 mm. Afin de remonter à une information quantitative de densité moléculaire, les signaux de fluorescence sont étalonnés par comparaison du signal de fluorescence mesuré et corrigé de la densité moléculaire de  $CO$  avec les mesures de densité théoriques obtenues par le calcul de flamme au dessus du brûleur. La figure 7.12 présente (à gauche) la comparaison entre les profils de densités moléculaire de  $CO$  déterminés expérimentalement (lignes continues) et calculées (lignes pointillées) pour différentes richesses de fonctionnement du brûleur. A droite de la figure est présentée une image de  $PLIF - CO$  étalonnée à une richesse de 1,056. Un bon accord est observé entre le profil théorique et expérimental pour les trois points de fonctionnement lorsque la richesse est supérieure à la stœchiométrie. Les deux points de fonctionnement pauvres présentent un écart de densité important entre l'expérience et le calcul. La quantité de  $CO$  est surestimée du fait du faible rapport signal/bruit pour ces deux points de fonctionnement.

## 7.5 Conclusions

Ce chapitre présente une étude expérimentale préliminaire de la fluorescence du  $CO$ . Des spectres de fluorescence ont été enregistrés dans une cellule optique d'analyse et à pression atmosphérique et dans une flamme laminaire *méthane/air* stabilisée par un brû-



**FIGURE 7.12** – (Gauche) Comparaison entre les profils de densité moléculaire de  $CO$  calculée (ligne pointillées) et mesurée (lignes continues). (Droite) Image de  $PLIF - CO$  à  $\Phi = 1.056$ .

leur *McKenna*. Les mesures dans la cellule optique ont permis d'analyser la dépendance des signaux de fluorescence avec la pression, la température et l'énergie d'excitation. Des spectres de fluorescence simulés par notre code ont été calculés pour l'ensemble des conditions étudiées. La dépendance en pression des signaux de fluorescence simulés est en bonne adéquation avec les mesures. L'influence de l'énergie d'excitation est notable et montre la très grande sensibilité du  $CO$  au processus de photo-dissociation. Les mesures réalisées sur le brûleur *McKenna* ont permis d'évaluer la dépendance de la fluorescence du  $CO$  avec les hautes températures et la composition chimique du volume de mesure. Pour ce faire, les signaux de fluorescence ont été enregistrés pour différentes conditions de richesse. Les mesures en flamme semblent moins touchées par la fluorescence des sous-produits de photo-ionisation du  $CO$ . Enfin, des images de  $PLIF - CO$  étalonnées en concentration ont été enregistrées à pression atmosphérique pour différentes richesses de flamme. Cette étude préliminaire montre l'applicabilité de la  $PLIF - CO$  en condition réactive. Des travaux complémentaires restent à faire sur l'adéquation des évolutions des spectres de fluorescence avec la température et l'application de la  $PLIF - CO$  dans des écoulements réactifs à haute pression.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

### 8.1 Conclusions

Le travail effectué durant cette thèse a porté sur le développement d'une technique de mesure quantitative d'imagerie de fluorescence induite par laser (*PLIF*) dans les écoulements réactifs appliquée aux molécules de *NO* et *CO*. Les signaux de fluorescence de *NO* et *CO* ont été mesurés expérimentalement en cellule optique d'analyse et dans une flamme laminaire *méthane/air*. D'autre part, un code de simulation de la fluorescence des deux molécules a été développé pour prédire les signaux mesurés de fluorescence. Cet outil sert également à obtenir une quantification des signaux de fluorescence en termes de concentration d'espèces. Les étapes clés de ce travail scientifique sont :

- Une étude bibliographique sur *NO* et *CO* a permis de dresser une liste des paramètres clés à considérer pour définir les stratégies de mesure expérimentales à utiliser pour remonter à des informations quantitatives. Il ressort de cette étude que peu de mesures quantitatives par imagerie *PLIF – NO* et *PLIF – CO* sont disponibles à température et pression élevées. La majorité des travaux recensés portent sur des mesures ponctuelles dans des régimes de pression atmosphérique ou sub-atmosphérique. Les informations trouvées dans la littérature scientifique ont permis de recenser les longueurs d'onde d'excitation et de collection pouvant être utilisées lors du dosage de ces deux molécules. Enfin, l'étude a permis de

collecter un ensemble de données spectroscopiques implantées dans le code de simulation pour calculer les spectres de fluorescence de  $NO$  et  $CO$ . Un modèle de fluorescence à  $n$  niveaux a été développé et implémenté dans le code de simulation. Pour la molécule de  $NO$ , l'absorption et l'émission de fluorescence de la bande  $\gamma$  ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) sont intégrées dans le code. Pour la molécule de  $CO$ , un schéma d'excitation à deux photons du système de *Hopfield-Birge* ( $X^1\Sigma^+ - B^1\Sigma^+$ ) est utilisé. Pour l'émission de fluorescence, les bandes d'*Angström*  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  de  $CO$  sont utilisées dans le code de simulation. Les effets d'élargissement et de déplacement spectral des raies rotationnelles sont pris en compte ainsi que les processus de désexcitation non radiative spécifiques aux deux molécules.

- La spectroscopie de la molécule de  $NO$  a été étudiée dans une cellule d'analyse optique. Pour caractériser les effets de pression, de température et de longueur d'onde d'excitation laser sur les signaux de fluorescence, les spectres de fluorescence et d'excitation de  $NO$  ont été mesurés dans la cellule remplie avec un mélange gazeux de  $N_2/NO$  à 900 ppm. Les mesures ont été réalisées sur la gamme de température de 300 – 700 K et le domaine de pression 1 – 15 bar. Pour chaque condition d'essai, les spectres de fluorescence ont été simulés avec notre code de simulation et comparés aux mesures. Un très bon accord a été observé entre les spectres mesurés et simulés. Le modèle de fluorescence développé dans cette thèse reproduit fidèlement l'évolution des signaux intégrés de fluorescence en pression, température et longueur d'onde. Pour étendre le domaine de validité du modèle aux hautes températures, des mesures complémentaires de  $LIF - NO$  ont été réalisées dans un brûleur laminaire haute-pression. Une flamme laminaire *méthane/air*ensemencée avec du  $NO$  à une teneur de 9000 ppm a été étudiée. Un très bon accord entre les spectres mesurés et calculés a été observé, ce qui permet de valider le code de simulation dans ces régimes de température et de pression. Enfin, des mesures bidimensionnelles de distribution par  $PLIF - NO$  dans une flamme *méthane/air* stratifiée et swirlée ont été entreprises. Utilisée conjointement avec une mesure de  $PLIF - OH$  pour caractériser le front de flamme, les mesures couplées de  $NO$  et de  $OH$  ont permis d'étudier l'effet de la stratification et du swirl sur la production de  $NO$ . Une limite de détection inférieure à 10 ppm a été obtenue lors de ces mesures.
- Une étude préliminaire de la spectroscopie de la molécule  $CO$  a été réalisée. Des

spectres de fluorescence on été enregistrés dans une cellule optique d'analyse et à pression atmosphérique dans une flamme laminaire *méthane/air* stabilisée par un brûleur de type poreux (*McKenna*). Les mesures dans la cellule optique ont permis d'analyser la dépendance des signaux de fluorescence avec la pression, la température et l'énergie d'excitation. Des spectres de fluorescence simulés par notre code ont été calculés pour l'ensemble des conditions étudiées. La dépendance en pression des signaux de fluorescence simulés est en bonne adéquation avec les mesures. L'influence de l'énergie d'excitation est notable et montre la très grande sensibilité du *CO* au processus de photo-dissociation. Les mesures réalisées sur le brûleur *McKenna* ont permis d'évaluer la dépendance de la fluorescence du *CO* avec les hautes températures et la composition chimique du volume de mesure. Pour ce faire, les signaux de fluorescence ont été enregistrés pour différentes conditions de richesse. Les mesures en flamme semblent moins touchées par la fluorescence des sous-produits de photo-ionisation du *CO*. Enfin, des images de *PLIF – CO* étalonnées en concentration ont été enregistrées à pression atmosphérique pour différentes richesses de flamme. Cette étude préliminaire montre l'applicabilité de la *PLIF – CO* en condition réactive. Des travaux complémentaires restent à faire sur l'adéquation des évolutions des spectres de fluorescence avec la température et l'application de la *PLIF – CO* dans des écoulements réactifs à haute pression.

## 8.2 Perspectives

L'étude préliminaire sur la fluorescence de *CO* doit être poursuivie pour caractériser en détail la dépendance des signaux de fluorescence en pression, température et composition chimique. Des mesures complémentaires en flamme laminaire à pression atmosphérique sont nécessaires afin d'évaluer la prise en compte par le code de simulation des spectres de fluorescence de *CO* des changements de richesse en termes de température et de composition chimique dans le volume de mesure. De plus, des données spectroscopiques manquent pour quantifier les processus de désexcitation non radiative de *quenching*, de photo-ionisation et de transfert collisionnel de population vers des états de multiplicité de spin différente. La caractérisation expérimentale de ces différents processus est nécessaire. Pour étendre le domaine de validité de notre code

de simulation de  $CO$ , des mesures en flamme laminaire haute-pression sont nécessaires pour caractériser pleinement les effets de la pression dans un domaine de haute température. Suite à ces travaux, des mesures quantitatives de distribution 2D de  $NO$  et  $CO$  par  $PLIF - NO$  et  $PLIF - CO$  sont également programmées sur une installation fonctionnant avec des systèmes d'injection de carburant aéronautiques. Pour ce faire, la chambre de combustion HERON (High prEssuRe facility for aerO-eNginés combustion) sera utilisée. Cette chambre de combustion est conçue pour fonctionner dans les conditions élevées de pression, de température et de débit, propres aux turbines à gaz terrestre et aéronautique. Située dans les locaux du centre de Combustion Avancée pour l'Aéronautique du Futur (C-CAAF), l'installation permet d'atteindre une température d'injection de 900 K, une pression de 2,0 MPa avec un débit de  $300 \text{ g s}^{-1}$ , conditions reproductibles de celles rencontrées dans les moteurs aéronautiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] John W. Daily. Laser induced fluorescence spectroscopy in flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23(2) :133 – 199, 1997.
- [2] Jürgen Wolfrum. Lasers in combustion : From basic theory to practical devices. *Symposium (International) on Combustion*, 27(1) :1 – 41, 1998. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion Volume One.
- [3] Katharina Kohse-Höinghaus. Quantitative laser-induced fluorescence : Some recent developments in combustion diagnostics. *Applied Physics B*, 50(6) :455–461, 1990.
- [4] Katharina Kohse-Höinghaus, Robert S. Barlow, Marcus Aldén, and Jürgen Wolfrum. Combustion at the focus : laser diagnostics and control. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1) :89 – 123, 2005.
- [5] Marcus Aldén, Joakim Bood, Zhongshan Li, and Mattias Richter. Visualization and understanding of combustion processes using spatially and temporally resolved laser diagnostic techniques. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1) :69 – 97, 2011.
- [6] Wolfgang G. Bessler, Christof Schulz, Tonghun Lee, Jay B. Jeffries, and Ronald K. Hanson. Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. I.  $A - X$  excitation. *Appl. Opt.*, 41(18) :3547–3557, 2002.
- [7] Wolfgang G. Bessler, Christof Schulz, Tonghun Lee, Jay B. Jeffries, and Ronald K. Hanson. Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. II.  $A - X(0, 1)$  excitation. *Appl. Opt.*, 42(12) :2031–2042, 2003.

- [8] Wolfgang G. Bessler, Christof Schulz, Tonghun Lee, Jay B. Jeffries, and Ronald K. Hanson. Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. III. comparison of  $A - X$  excitation schemes. *Appl. Opt.*, 42(24) :4922–4936, 2003.
- [9] Avinash Singh, Markus Mann, Thilo Kissel, Jan Brübach, and Andreas Dreizler. Simultaneous measurements of temperature and  $CO$  concentration in stagnation stabilized flames. *Flow, Turbulence and Combustion*, 90(4) :723–739, 2013.
- [10] Joakim Rosell, Johan Sjöholm, Mattias Richter, and Marcus Aldén. Comparison of three schemes of two-photon laser-induced fluorescence for  $CO$  detection in flames. *Appl. Spectrosc.*, 67(3) :314–320, 2013.
- [11] Daniel R. Grieser and Russell H. Barnes. Nitric oxide measurements in a flame by laser fluorescence. *Appl. Opt.*, 19(5) :741–743, 1980.
- [12] R. L. McKenzie and K. P. Gross. Two-photon excitation of nitric oxide fluorescence as a temperature indicator in unsteady gasdynamic processes. *Appl. Opt.*, 20(12) :2153–2165, 1981.
- [13] K. P. Gross and R. L. McKenzie. Single-pulse gas thermometry at low temperatures using two-photon laser-induced fluorescence in  $NO - N_2$  mixtures. *Opt. Lett.*, 8(7) :368–370, Jul 1983.
- [14] Mau-Song Chou, Anthony M. Dean, and David Stern. Laser induced fluorescence and absorption measurements of  $NO$  in  $NH_3/O_2$  and  $CH_4/air$  flames. *The Journal of Chemical Physics*, 78(10) :5962–5970, 1983.
- [15] G. Kychakoff, K. Knapp, R. D. Howe, and R. K. Hanson. Flow visualization in combustion gases using nitric oxide fluorescence. *AIAA Journal*, 22(1) :153–154, jan 1984.
- [16] Marcus Aldén, Hans Edner, and Svante Wallin. Simultaneous spatially resolved  $NO$  and  $NO_2$  measurements using one- and two-photon laser-induced fluorescence. *Opt. Lett.*, 10(11) :529–531, Nov 1985.

- 
- [17] Jerry M. Seitzman, George Kychakoff, and Ronald K. Hanson. Instantaneous temperature field measurements using planar laser-induced fluorescence. *Opt. Lett.*, 10(9) :439–441, Sep 1985.
- [18] K. P. Gross and R. L. McKenzie. Measurements of fluctuating temperatures in a supersonic turbulent flow using laser-induced fluorescence. *AIAA Journal*, 23(12) :1932–1936, dec 1985.
- [19] A. M. Wodtke, H. Voges, L. Huwel, H. Schlüter, G. Meijer, and P. Andersen. High-sensitivity detection of NO in a flame using a tunable *ArF* laser. *Opt. Lett.*, 13(10) :910–912, Oct 1988.
- [20] R.J. Cattolica, J.A. Cavolowsky, and T.G. Mataga. Laser-fluorescence measurements of nitric oxide in low-pressure  $H_2/O_2/NO$  flames. *Symposium (International) on Combustion*, 22(1) :1165 – 1173, 1989.
- [21] P. H. Paul, M. P. Lee, and R. K. Hanson. Molecular velocity imaging of supersonic flows using pulsed planar laser-induced fluorescence of *NO*. *Opt. Lett.*, 14(9) :417–419, May 1989.
- [22] Peter Andresen, Gerard Meijer, Harald Schlüter, Heiner Voges, Andrea Koch, Werner Hentschel, Winfried Oppermann, and Erhard Rothe. Fluorescence imaging inside an internal combustion engine using tunable excimer lasers. *Appl. Opt.*, 29(16) :2392–2404, 1990.
- [23] Th.M. Brugman, R. Klein-Douwel, G. Huigen, E. van Walwijk, and J.J. ter Meulen. Laser-induced-fluorescence imaging of *NO* in an n-heptane- and Diesel-fuel-driven Diesel engine. *Applied Physics B*, 57(6) :405–410, 1993.
- [24] Christof Schulz, Brandon Yip, Volker Sick, and Jürgen Wolfrum. A laser-induced fluorescence scheme for imaging nitric oxide in engines. *Chemical Physics Letters*, 242(3) :259–264, 1995.
- [25] C. Schulz, V. Sick, J. Wolfrum, V. Drewes, M. Zahn, and R. Maly. Quantitative 2D single-shot imaging of *NO* concentrations and temperatures in a transparent *SI* engine. *Symposium (International) on Combustion*, 26(2) :2597 – 2604, 1996.

- [26] Michael Knapp, Andreas Luczak, Harald Schlüter, Volker Beushausen, Werner Hentschel, and Peter Andresen. Crank-angle-resolved laser-induced fluorescence imaging of *NO* in a spark-ignition engine at 248 nm and correlations to flame front propagation and pressure release. *Appl. Opt.*, 35(21) :4009–4017, 1996.
- [27] T.M. Brugman, G.G.M. Stoffels, N. Dam, W.L. Meerts, and J.J. ter Meulen. Imaging and post-processing of laser-induced fluorescence from *NO* in a Diesel engine. *Applied Physics B*, 64(6) :717–724, 1997.
- [28] J. Dec and R. Canaan. *PLIF* Imaging of *NO* Formation in a DI Diesel Engine. In *SAE Technical Paper Series*, number 980147, 1998.
- [29] Christof Schulz, Jürgen Wolfrum, and Volker Sick. Comparative study of experimental and numerical *NO* profiles in *SI* combustion. *Symposium (International) on Combustion*, 27(2) :2077 – 2084, 1998.
- [30] F. Hildenbrand, C. Schulz, V. Sick, and G. et al. Josefsson. Laser Spectroscopic Investigation of Flow Fields and *NO*-Formation in a Realistic *SI* Engine. In *SAE Technical Paper Series*, number 980148, 1998.
- [31] K. Akihama, T. Fujikawa, and Y. Hattori. Laser-Induced Fluorescence Imaging of *NO* in a Port-Fuel-Injected Stratified-Charge *SI* Engine-Correlations Between *NO* Formation Region and Stratified Fuel Distribution. In *SAE Technical Paper Series*, number 981430, 1998.
- [32] Frank Hildenbrand, Christof Schulz, Matthias Hartmann, Florian Puchner, and Günter Wawrschin. In-Cylinder *NO – LIF* Imaging in a Realistic *GDI* Engine Using *KrF* Excimer Laser Excitation. In *SAE Technical Paper Series*, number 1999-01-3545, 1999.
- [33] Frank Hildenbrand, Christof Schulz, Jürgen Wolfrum, Frank Keller, and Eberhard Wagner. Laser diagnostic analysis of *NO* formation in a direct injection Diesel engine with pump-line-nozzle and common rail injection systems. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(1) :1137 – 1143, 2000.
- [34] P. Jamette, V. Ricordeau, B. Deschamps, , and P. Desgroux. Laser Induced Fluorescence Detection of *NO* in the Combustion Chamber of an Optical *GDI*

- Engine with  $A - X(0, 1)$  Excitation. In *SAE Technical Paper Series*, number 2001-01-1926, 2001.
- [35] W. Bessler, C. Schulz, M. Hartmann, and M. Schenk. Quantitative In-Cylinder  $NO - LIF$  Imaging in a Direct-Injected Gasoline Engine with Exhaust Gas Recirculation. In *SAE Technical Paper Series*, number 2001-01-1978, 2001.
- [36] F. Hildenbrand, C. Schulz, F. Keller, and G. et al. König. Quantitative Laser Diagnostic Studies of the  $NO$  Distribution in a DI Diesel Engine with PLN and CR Injection Systems. In *SAE Technical Paper Series*, number 2001-01-3500, 2001.
- [37] G. Suck, Jakobs, J., S. Nicklitzsch, and T. et al. Lee.  $NO$  Laser-Induced Fluorescence Imaging in the Combustion Chamber of a Spray-Guided Direct-Injection Gasoline Engine. In *SAE Technical Paper Series*, number 2004-01-1918, 2004.
- [38] Michael P. Lee, Brian K. McMillin, and Ronald K. Hanson. Temperature measurements in gases by use of planar laser-induced fluorescence imaging of  $NO$ . *Appl. Opt.*, 32(27) :5379–5396, 1993.
- [39] W.G. Bessler and C. Schulz. Quantitative multi-line  $NO - LIF$  temperature imaging. *Applied Physics B*, 78(5) :519–533, 2004.
- [40] B. K. McMillin, J. M. Seitzman, and R. K. Hanson. Comparison of  $NO$  and  $OH$  planar fluorescence temperature measurements in *SCRAMJET* model flowfield. *AIAA Journal*, 32(10) :1945–1952, oct 1994.
- [41] Masayuki Tamura, Pamela A. Berg, Joel E. Harrington, Jorge Luque, Jay B. Jeffries, Gregory P. Smith, and David R. Crosley. Collisional quenching of  $CH(A)$ ,  $OH(A)$ , and  $NO(A)$  in low pressure hydrocarbon flames. *Combustion and Flame*, 114(3-4) :502 – 514, 1998.
- [42] Wolfgang G. Bessler, Frank Hildenbrand, and Christof Schulz. Two-line laser-induced fluorescence imaging of vibrational temperatures in a  $NO$ -seeded flame. *Appl. Opt.*, 40(6) :748–756, 2001.

- [43] B. McMillin, J. Palmer, J. Seitzman, and R. Hanson. Two-line instantaneous temperature imaging of *NO* in a *SCRAMJET* model flowfield. In *Aerospace Sciences Meetings*, number 93-0044. American Institute of Aeronautics and Astronautics, jan 1993.
- [44] Brian K. McMillin, Jennifer L. Palmer, and Ronald K. Hanson. Temporally resolved, two-line fluorescence imaging of *NO* temperature in a transverse jet in a supersonic cross flow. *Appl. Opt.*, 32(36) :7532–7545, 1993.
- [45] P.C. Palma, T.J. McIntyre, and A.F.P. Houwing. *PLIF* thermometry in shock tunnel flows using a raman-shifted tunable excimer laser. *Shock Waves*, 8(5) :275–284, 1998.
- [46] T. Dreier, A. Dreizler, and J. Wolfrum. The application of a Raman-shifted tunable *KrF* excimer laser for laser-induced fluorescence combustion diagnostics. *Applied Physics B*, 55(4) :381–387, 1992.
- [47] Sameer V. Naik, Waruna D. Kulatilaka, Krishna K. Venkatesan, and Robert P. Lucht. Pressure, temperature and velocity measurements in underexpanded free jets using laser-induced fluorescence imaging. *AIAA Journal*, 47(4) :839–849, apr 2009.
- [48] J. Palmer, B. McMillin, and R. Hanson. Planar laser-induced fluorescence imaging of velocity and temperature in shock tunnel free jet flow. In *Aerospace Sciences Meetings*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, jan 1992.
- [49] Brian McMillin, Jennifer Palmer, and Ronald Hanson. Two-dimensional temperature measurements of shock-tube flows using *PLIF* of nitric oxide. In *Fluid Dynamics and Co-located Conferences*, number 91-1670. American Institute of Aeronautics and Astronautics, jun 1991.
- [50] OmidM. Feroughi, Helmut Kronemayer, Thomas Dreier, and Christof Schulz. Effect of fluctuations on time-averaged multi-line *NO – LIF* thermometry measurements of the gas-phase temperature. *Applied Physics B*, 120(3) :429–440, 2015.

- 
- [51] Masafumi Yoroze, Yasuhiro Okada, and Akira Endo. Two dimensional rotational temperature measurement by multiline laser induced fluorescence of nitric oxide in combustion flame. *Optical Review*, 3 :293–298, 07-08 1996.
- [52] H. Kronmayer, W.G. Bessler, and C. Schulz. Gas-phase temperature imaging in spray systems using multi-line *NO – LIF* thermometry. *Applied Physics B*, 81(8) :1071–1074, 2005.
- [53] Tonghun Lee, Wolfgang G. Bessler, Helmut Kronmayer, Christof Schulz, and Jay B. Jeffries. Quantitative temperature measurements in high-pressure flames with multiline *NO – LIF* thermometry. *Appl. Opt.*, 44(31) :6718–6728, 2005.
- [54] A. Denisov, G. Colmegna, and P. Jansohn. Temperature measurements in sooting counterflow diffusion flames using laser-induced fluorescence of flame-produced nitric oxide. *Applied Physics B*, 116(2) :339–346, 2014.
- [55] D.Douglas Thomsen and Normand M Laurendeau. *LIF* measurements and modeling of nitric oxide concentration in atmospheric counterflow premixed flames. *Combustion and Flame*, 124(3) :350 – 369, 2001.
- [56] R. V. Ravikrishna, Sameer V. Naik, C. S. Cooper, and NORMAND M. Laurendeau. Quantitative laser-induced fluorescence measurements and modeling of nitric oxide in high-pressure (6 – 15 atm) counterflow diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 176(1) :1–21, jan 2004.
- [57] Volker Sick, Frank Hildenbrand, and Peter Lindstedt. Quantitative laser-based measurements and detailed chemical kinetic modeling of nitric oxide concentrations in methane-air counterflow diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion*, 27(1) :1401 – 1409, 1998.
- [58] R.V. Ravikrishna, D. Douglas Thomsen, and Normand M. Laurendeau. Laser-induced fluorescence measurements and modeling of nitric oxide in high-pressure counterflow diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 157(1) :243–261, aug 2000.
- [59] J. Joshua Driscoll, Volker Sick, Paul E. Schrader, and Roger L. Farrow. Measurements of *NO* distributions and fluorescence lifetimes in a non-premixed counter-

- flow  $CH_4$ /air flame using picosecond time-resolved laser-induced fluorescence. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(2) :2719 – 2726, 2002.
- [60] R.V Ravikrishna and Normand M Laurendeau. Laser-saturated fluorescence measurements of nitric oxide in laminar counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 113(3) :473 – 475, 1998.
- [61] D.Douglas Thomsen, F.Frank Kuligowski, and Normand M Laurendeau. Modeling of  $NO$  formation in premixed, high-pressure methane flames. *Combustion and Flame*, 119(3) :307 – 318, 1999.
- [62] D Charlston-Goch, B.L Chadwick, R.J.S Morrison, A Campisi, D.D Thomsen, and N.M Laurendeau. Laser-induced fluorescence measurements and modeling of nitric oxide in premixed flames of  $CO + H_2 + CH_4$  and air at high pressures : I. nitrogen fixation. *Combustion and Flame*, 125(1-2) :729 – 743, 2001.
- [63] John R. Reisel and Normand M. Laurendeau. Laser-induced fluorescence measurements and modeling of nitric oxide formation in high-pressure flames. *Combustion Science and Technology*, 98(1-3) :137–160, jun 1994.
- [64] John R. Reisel and Normand M. Laurendeau. Quantitative *LIF* measurements of nitric oxide in laminar high-temperature flames. *Energy & Fuels*, 8(5) :1115–1122, 1994.
- [65] John R. Reisel and Normand M. Laurendeau. Quantitative *LIF* measurements and modeling of nitric oxide in high-pressure  $C_2H_4/O_2/N_2$  flames. *Combustion and Flame*, 101(1-2) :141 – 152, 1995.
- [66] M. S. Klassen, D. D. Thomsen, J. R. Reisel, and N. M. Laurendeau. Laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide formation in high-pressure premixed methane flames. *Combustion Science and Technology*, 110-111(1) :229–247, dec 1995.
- [67] John R. Reisel, Campbell D. Carter, and Normand M. Laurendeau. Laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in laminar  $C_2H_6/O_2/N_2$  flames at high pressure. *Combustion and Flame*, 92(4) :485 – 489, 1993.

- [68] C. Schulz, J.B. Jeffries, D.F. Davidson, J.D. Koch, J. Wolfrum, and R.K. Hanson. Impact of UV absorption by  $CO_2$  and  $H_2O$  on  $NO - LIF$  in high-pressure combustion applications. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(2) :2735 – 2742, 2002.
- [69] Christof Schulz, Volker Sick, Ulrich E. Meier, Johannes Heinze, and Winfried Stricker. Quantification of  $NO A - X(0, 2)$  laser-induced fluorescence : investigation of calibration and collisional influences in high-pressure flames. *Appl. Opt.*, 38(9) :1434–1443, 1999.
- [70] Christof Schulz, Volker Sick, Johannes Heinze, and Winfried Stricker. Laser-induced-fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames with  $A - X(0, 2)$  excitation. *Appl. Opt.*, 36(15) :3227–3232, 1997.
- [71] F. Hildenbrand and C. Schulz. Measurements and simulation of in-cylinder uv-absorption in spark ignition and Diesel engines. *Applied Physics B*, 73(2) :173–180, 2001.
- [72] C. Schulz, J.D. Koch, D.F. Davidson, J.B. Jeffries, and R.K. Hanson. Ultraviolet absorption spectra of shock-heated carbon dioxide and water between 900 and 3050 K. *Chemical Physics Letters*, 355(1-2) :82 – 88, 2002.
- [73] John R. Reisel, William P. Partridge Jr, and Normand M. Laurendeau. Transportability of a laser-induced fluorescence calibration for  $NO$  at high pressure. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 53(2) :165 – 178, 1995.
- [74] William P. Partridge, Michael S. Klassen, D. Douglas Thomsen, and Normand M. Laurendeau. Experimental assessment of  $O_2$  interferences on laser-induced fluorescence measurements of  $NO$  in high-pressure, lean premixed flames by use of narrow-band and broadband detection. *Appl. Opt.*, 35(24) :4890–4904, 1996.
- [75] A. V. Mokhov, H. B. Levinsky, and C. E. van der Meij. Temperature dependence of laser-induced fluorescence of nitric oxide in laminar premixed atmospheric-pressure flames. *Appl. Opt.*, 36(15) :3233–3243, 1997.
- [76] D. Douglas Thomsen, F. Frank Kuligowski, and Normand M. Laurendeau. Background corrections for laser-induced-fluorescence measurements of nitric oxide in

- lean, high-pressure, premixed methane flames. *Appl. Opt.*, 36(15) :3244–3252, 1997.
- [77] Clayton S. Cooper and Normand M. Laurendeau. Quantitative measurements of nitric oxide in high-pressure ( $2 - 5 \text{ atm}$ ), swirl-stabilized spray flames via laser-induced fluorescence. *Combustion and Flame*, 123(1-2) :175 – 188, 2000.
- [78] Clayton S. Cooper and Normand M. Laurendeau. Parametric study of  $NO$  production via quantitative laser-induced fluorescence in high-pressure, swirl-stabilized spray flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(1) :287 – 293, 2000.
- [79] Tonghun Lee, Jay B. Jeffries, and Ronald K. Hanson. Experimental evaluation of strategies for quantitative laser-induced-fluorescence imaging of nitric oxide in high-pressure flames ( $1 - 60 \text{ bar}$ ). *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1) :757 – 764, 2007.
- [80] Paul H Krupenie. *The band spectrum of carbon monoxide*. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, D.C, 1966.
- [81] A. C. Le Floch. *Etude des couplages rotationnels et spin-orbite de l'état  $A^1\Pi$  de la molécule  $CO$* . PhD thesis, Université Paris-Sud, 1989.
- [82] S. Linow, A. Dreizler, J. Janicka, and E.P. Hassel. Comparison of two-photon excitation schemes for  $CO$  detection in flames. *Applied Physics B*, 71(5) :689–696, 2000.
- [83] S.V. Filseth, R. Wallenstein, and H. Zacharias. Two photon excitation of  $CO$  ( $A^1\Pi$ ) and  $N_2$  ( $a^1\Pi_g$ ). *Optics Communications*, 23(2) :231 – 235, 1977.
- [84] R.A. Bernheim, C. Kittrell, and D.K. Veirs. Two photon excitation of the vacuum ultraviolet fluorescence of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 51(2) :325 – 328, 1977.
- [85] M. Aldén, S. Wallin, and W. Wendt. Applications of two-photon absorption for detection of  $CO$  in combustion gases. *Applied Physics B*, 33(4) :205–208, 1984.

- [86] J. Haumann, J. M. Seitzman, and R. K. Hanson. Two-photon digital imaging of  $CO$  in combustion flows using planar laser-induced fluorescence. *Opt. Lett.*, 11(12) :776–778, Dec 1986.
- [87] Jerry M. Seitzman, Jurgen Haumann, and Ronald K. Hanson. Quantitative two-photon *LIF* imaging of carbon monoxide in combustion gases. *Appl. Opt.*, 26(14) :2892–2899, 1987.
- [88] A. V. Mokhov, H. B. Levinsky, C. E. van der Meij, and R. A. A. M. Jacobs. Analysis of laser-induced-fluorescence carbon monoxide measurements in turbulent nonpremixed flames. *Appl. Opt.*, 34(30) :7074–7082, 1995.
- [89] Nikola Georgiev and Marcus Alden. Two-dimensional imaging of flame species using two-photon laser-induced fluorescence. *Appl. Spectrosc.*, 51(8) :1229–1237, Aug 1997.
- [90] B.B Dally, A.R Masri, R.S Barlow, and G.J Fiechtner. Two-photon laser-induced fluorescence measurement of  $CO$  in turbulent non-premixed bluff body flames. *Combustion and Flame*, 132(1-2) :272 – 274, 2003.
- [91] M. Richter, Z. S. Li, and M. Aldén. Application of two-photon laser-induced fluorescence for single-shot visualization of carbon monoxide in a spark ignited engine. *Appl. Spectrosc.*, 61(1) :1–5, Jan 2007.
- [92] Duksang Kim, Isaac Ekoto, William F. Colban, and Paul C. Miles. In-cylinder  $CO$  and  $UHC$  imaging in a light-duty Diesel engine during *PPCI* low-temperature combustion. In *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, number 2008-01-1602, 06 2008.
- [93] M. Mosburger and V. Sick. Single laser detection of  $CO$  and  $OH$  via laser-induced fluorescence. *Applied Physics B*, 99(1-2) :1–6, 2010.
- [94] Christian Brackmann, Johan Sjöholm, Joakim Rosell, Mattias Richter, Joakim Bood, and Marcus Aldén. Picosecond excitation for reduction of photolytic effects in two-photon laser-induced fluorescence of  $CO$ . *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(2) :3541 – 3548, 2013.

- [95] J.E. Rehm and P.H. Paul. Reaction rate imaging. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2) :1775 – 1782, 2000.
- [96] D. L. Van Oostendorp, W. T. A. Borghols, and H. B. Levinsky. The influence of ambient air entrainment on partially premixed burner flames : *LIF* imaging of *CO* and *OH*. *Combustion Science and Technology*, 79(4-6) :195–206, oct 1991.
- [97] C.E. Van Der Meij, A.V. Mokhov, R.A.A.M. Jacobs, and H.B. Levinsky. On the effects of fuel leakage on *CO* production from household burners as revealed by *LIF* and *CARS*. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1) :243 – 250, 1994.
- [98] A.V. Mokhov, A.P. Nefedov, B.V. Rogov, V.A. Sinel'shchikov, A.D. Usachev, A.V. Zobnin, and H.B. Levinsky. *CO* behavior in laminar boundary layer of combustion product flow. *Combustion and Flame*, 119(1-2) :161 – 173, 1999.
- [99] Jonathan H. Frank, Sebastian A. Kaiser, and Marshall B. Long. Reaction-rate, mixture-fraction, and temperature imaging in turbulent methane/air jet flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(2) :2687 – 2694, 2002.
- [100] Giuliano Amantini, Jonathan H. Frank, and Alessandro Gomez. Experiments on standing and traveling edge flames around flame holes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1) :313 – 321, 2005.
- [101] M.J. Dunn, A.R. Masri, R.W. Bilger, R.S. Barlow, and G.-H. Wang. The compositional structure of highly turbulent piloted premixed flames issuing into a hot coflow. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2) :1779 – 1786, 2009.
- [102] R.S. Barlow, G.-H. Wang, P. Anselmo-Filho, M.S. Sweeney, and S. Hochgreb. Application of Raman/Rayleigh/*LIF* diagnostics in turbulent stratified flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1) :945 – 953, 2009.
- [103] Malin Jonsson, Andreas Ehn, Moah Christensen, Marcus Aldén, and Joakim Bood. Simultaneous one-dimensional fluorescence lifetime measurements of *OH* and *CO* in premixed flames. *Applied Physics B*, 115(1) :35–43, 2014.

- [104] W Meier, R.S Barlow, Y.-L Chen, and J.-Y Chen. *Raman/Rayleigh/LIF* measurements in a turbulent  $CH_4/H_2/N_2$  jet diffusion flame : experimental techniques and turbulence-chemistry interaction. *Combustion and Flame*, 123(3) :326 – 343, 2000.
- [105] Frederik Fuest, Robert S. Barlow, Jyh-Yuan Chen, and Andreas Dreizler. Raman/Rayleigh scattering and  $CO - LIF$  measurements in laminar and turbulent jet flames of dimethyl ether. *Combustion and Flame*, 159(8) :2533 – 2562, 2012.
- [106] Ronald K. Hanson and Patricia Kuntz Falcone. Temperature measurement technique for high-temperature gases using a tunable diode laser. *Appl. Opt.*, 17(16) :2477–2480, 1978.
- [107] Jian Wang, Mikhail Maiorov, Douglas S. Baer, Dmitri Z. Garbuzov, John C. Connolly, and Ronald K. Hanson. In situ combustion measurements of  $CO$  with diode-laser absorption near  $2,3\mu m$ . *Appl. Opt.*, 39(30) :5579–5589, 2000.
- [108] B. Rosier, P. Gicquel, D. Henry, and A. Coppalle. Carbon monoxide concentrations and temperature measurements in a low pressure  $CH_4 - O_2 - NH_3$  flame. *Appl. Opt.*, 27(2) :360–364, Jan 1988.
- [109] X Chao, J B Jeffries, and R K Hanson. Absorption sensor for  $CO$  in combustion gases using  $2.3\mu m$  tunable diode lasers. *Measurement Science and Technology*, 20(11) :115201, 2009.
- [110] Steven Wagner, Moritz Klein, Trupti Kathrotia, Uwe Riedel, Thilo Kissel, Andreas Dreizler, and Volker Ebert. Absolute, spatially resolved, in situ  $CO$  profiles in atmospheric laminar counter-flow diffusion flames using  $2,3\mu m$  TDLAS. *Applied Physics B*, 109(3) :533–540, 2012.
- [111] Xing Chao, Jay B. Jeffries, and Ronald K. Hanson. Real-time, in situ, continuous monitoring of  $CO$  in a pulverized-coal-fired power plant with a  $2,3\mu m$  laser absorption sensor. *Applied Physics B*, 110(3) :359–365, 2012.
- [112] Anup Sane, Aman Satija, Robert P. Lucht, and Jay P. Gore. Simultaneous  $CO$  concentration and temperature measurements using tunable diode laser absorption spectroscopy near  $2,3\mu m$ . *Applied Physics B*, 117(1) :7–18, 2014.

- [113] W. Ren, A. Farooq, D.F. Davidson, and R.K. Hanson. *CO* concentration and temperature sensor for combustion gases using quantum-cascade laser absorption near  $4,7\ \mu\text{m}$ . *Applied Physics B*, 107(3) :849–860, 2012.
- [114] R. M. Spearrin, C. S. Goldenstein, I. A. Schultz, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson. Simultaneous sensing of temperature, *CO*, and *CO*<sub>2</sub> in a *SCRAMJET* combustor using quantum cascade laser absorption spectroscopy. *Applied Physics B*, 117(2) :689–698, 2014.
- [115] Patrick Nau, Julia Koppmann, Alexander Lackner, Katharina Kohse-Höinghaus, and Andreas Brockhinke. Quantum cascade laser-based MIR spectrometer for the determination of *CO* and *CO*<sub>2</sub> concentrations and temperature in flames. *Applied Physics B*, 118(3) :361–368, 2015.
- [116] Kermit C. Smyth and Paul J. H. Tjossem. Signal detection efficiency in multiphoton ionization flame measurements. *Appl. Opt.*, 29(33) :4891–4898, 1990.
- [117] J. Baker, J.L. Lemaire, S. Couris, A. Vient, D. Malmasson, and F. Rostas. A  $2 + 1$  *REMPI* study of the  $E - X$  transition in *CO*. Indirect predissociations in the  $E^1\Pi$  state. *Chemical Physics*, 178(1) :569–579, 1993.
- [118] J. Patrick Looney, Joel E. Harrington, Kermit C. Smyth, Thomas R. O’Brian, and Thomas B. Lucatoro. Measurement of *CO* pressures in the ultrahigh vacuum regime using resonance-enhanced multiphoton-ionization time-of-flight mass spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 11(6) :3111–3120, 1993.
- [119] Larry A. Rahn, Ludwik J. Zych, and Peter L. Mattern. Background-free *CARS* studies of carbon monoxide in a flame. *Optics Communications*, 30(2) :249 – 252, 1979.
- [120] Markus C. Weikl, Thomas Seeger, Ruth Hierold, and Alfred 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.

- [121] Nikola Georgiev, Ulf Westblom, and Marcus Aldén. Detection of *CO* molecules using two-photon degenerate four-wave mixing (*DFWM*). *Optics Communications*, 94(1-3) :99 – 102, 1992.
- [122] Thomas B. Settersten, Brian D. Patterson, and Jeffrey A. Gray. Temperature- and species-dependent quenching of  $NOA^2\Sigma^+(v' = 0)$  probed by two-photon laser-induced fluorescence using a picosecond laser. *The Journal of Chemical Physics*, 124(23) :23408, 2006.
- [123] Gregory J Fiechtner and James R Gord. Absorption and the dimensionless overlap integral for two-photon excitation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 68(5) :543 – 557, 2001.
- [124] T. D. Varberg and K. M. Evenson. Accurate far-infrared rotational frequencies of carbon monoxide. *The Astrophysical Journal*, 385 :763–765, Feb 1992.
- [125] André Le Floch. Revised molecular constants for the ground state of *CO*. *Molecular Physics*, 72(1) :133–144, 1991.
- [126] Marcel Drabbels, W. Leo Meerts, and J. J. ter Meulen. Determination of electric dipole moments and transition probabilities of low-lying singlet states of *CO*. *The Journal of Chemical Physics*, 99(4) :2352–2358, 1993.
- [127] M. Eidelsberg, J.-Y. Roncin, A. Le Floch, F. Launay, C. Letzelter, and J. Rostas. Reinvestigation of the vacuum ultraviolet spectrum of *CO* and isotopic species : The  $B^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$  transition. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 121(2) :309 – 336, 1987.
- [128] G. Herzberg and K.P. Huber. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. : Constants of diatomic molecules*. Molecular Spectra and Molecular Structure. Van Nostrand Reinhold, 1979.
- [129] I. Kovács. *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*. American Elsevier Pub. Co., 1969.
- [130] Teresa Rytel. Analysis of the multiple perturbation arising in the  $b^3\Sigma^+(v = 0)$  state of the *CO* molecule. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 145(2) :420 – 428, 1991.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [131] C.V.V. Prasad, G.L. Bhale, and S.Paddi Reddy. The third positive ( $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi_r$ ) system of  $CO$  : Observation of the  $v = 2$  level of  $b^3\Sigma^+$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 121(2) :261 – 269, 1987.
- [132] Akira Wada and Hideto Kanamori. Submillimeter-wave spectroscopy of  $CO$  in the  $a^3\Pi$  state. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 200(2) :196 – 202, 2000.
- [133] R. Engleman Jr., P. E. Rouse, H. M. Peek, and V. D. Baiamonte. Beta and gamma band systems of nitric oxide. Technical Report LA-4364, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, July 1970.
- [134] R. Freedman and R.W. Nicholls. Molecular constants for the  $v'' = 0(X^2\Pi)$  and  $v' = 0, 1(A^2\Sigma^+)$  levels of the  $NO$  molecule and its isotopes. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 83(1) :223 – 227, 1980.
- [135] Michael D. Di Rosa and Roger L. Farrow. Two-photon excitation cross section of the  $B \leftarrow X(0,0)$  band of  $CO$  measured by direct absorption. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16(11) :1988–1994, Nov 1999.
- [136] J.B. Halpern, H. Zacharias, and R. Wallenstein. Rotational line strengths in two- and three-photon transitions in diatomic molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 79(1) :1 – 30, 1980.
- [137] Michael D.Di Rosa and Roger L Farrow. Temperature-dependent collisional broadening and shift of Q-branch transitions in the  $B \leftarrow X(0,0)$  band of  $CO$  perturbed by  $N_2$ ,  $CO_2$  and  $CO$ . *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 68(4) :363 – 375, 2001.
- [138] Paul J. H. Tjossem and Kermit C. Smyth. Multiphoton excitation spectroscopy of the  $B^1\Sigma^+$  and  $C^1\Sigma^+$  rydberg states of  $CO$ . *The Journal of Chemical Physics*, 91(4) :2041–2048, 1989.
- [139] M. Lino da Silva and M. Dudeck. Arrays of radiative transition probabilities for plasmas. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 102(3) :348 – 386, 2006.

- [140] T. B. Settersten, A. Dreizler, and R. L. Farrow. Temperature- and species-dependent quenching of  $CO B$  probed by two-photon laser-induced fluorescence using a picosecond laser. *The Journal of Chemical Physics*, 117(7) :3173–3179, 2002.
- [141] M. D. Di Rosa and R. L. Farrow. Cross sections of photoionization and ac stark shift measured from doppler-free  $B \leftarrow X(0,0)$  excitation spectra of  $CO$ . *J. Opt. Soc. Am. B*, 16(5) :861–870, May 1999.
- [142] J. B. Tatum. The Interpretation of Intensities in Diatomic Molecular Spectra. *The Astrophysical Journal Supp. Series*, 14 :21–55, Mar 1967.
- [143] A. Schadee. The formation of molecular lines in the solar spectrum (errata : 17 537). *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 17 :311–357, Mar 1964.
- [144] A.Y. Chang, M.D. DiRosa, and R.K. Hanson. Temperature dependence of collision broadening and shift in the  $NO A \leftarrow X(0,0)$  band in the presence of argon and nitrogen. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 47(5) :375 – 390, 1992.
- [145] M.D. Dirosa and R.K. Hanson. Collision-broadening and -shift of  $NO \gamma(0,0)$  absorption lines by  $H_2O$ ,  $O_2$ , and  $NO$  at 295k. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 164(1) :97 – 117, 1994.
- [146] Christophe O. Laux and Charles H. Kruger. Arrays of radiative transition probabilities for the  $N_2$  first and second positive,  $NO \beta$  and  $\gamma$ ,  $N_2^+$  first negative, and  $O_2$  schumann-runge band systems. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 48(1) :9 – 24, 1992.
- [147] Lester T. Earls. Intensities in  ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$  transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, 48 :423–424, Sep 1935.
- [148] P.H. Paul, J.A. Gray, Jr. Durant, J.L., and Jr. Thoman, J.W. A model for temperature-dependent collisional quenching of  $NO A^2\Sigma^+$ . *Applied Physics B*, 57(4) :249–259, 1993.

- [149] Florian Frat. *Étude de la fluorescence induite par laser du toluène excité à 248 nm et à 266 nm. Évaluation de l'approche FARLIF pour des mesures de richesse à pressions et températures élevées*. PhD thesis, Université de Rouen, November 2007.
- [150] Yi Wu. *Experimental investigation of laminar flame speeds of kerosene fuel and second generation biofuels in elevated conditions of pressure and preheat temperature*. PhD thesis, Normandie Université INSA de ROUEN, 2016.
- [151] Yi Wu, Vincent Modica, Bjorn Rossow, and Frédéric Grisch. Effects of pressure and preheating temperature on the laminar flame speed of methane/air and acetone/air mixtures. *Fuel*, 185 :577 – 588, 2016.
- [152] P. Anselmo-Filho, S. Hochgreb, R.S. Barlow, and R.S. Cant. Experimental measurements of geometric properties of turbulent stratified flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2) :1763 – 1770, 2009.
- [153] M.S. Sweeney, S. Hochgreb, and R.S. Barlow. The structure of premixed and stratified low turbulence flames. *Combustion and Flame*, 158(5) :935 – 948, 2011.
- [154] W. G. Bessler, C. Schulz, V. Sick., and J. W. Daily. A versatile modeling tool for nitric oxide lif spectra. *Proceedings of the Third Joint Meeting of the U.S. Sections of The Combustion Institute*, March 2003.
- [155] Udo Fissenewert, Volker Sick, and Helmut Pucher. Characterization of combustion and *NO* formation in a spray-guided gasoline direct-injection engine using chemiluminescence imaging, *NO – PLIF*, and fast *NO* exhaust gas analysis. In *SAE Technical Paper*, number 2005-01-2089. SAE International, 05 2005.
- [156] Robert J Kee, Joseph F Grcar, Mitchell D Smooke, JA Miller, and E Meeks. PREMIX : a Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames. *Sandia National Laboratories Report*, (SAND85-8249), 1985.
- [157] Ruigang Zhou, Saravanan Balusamy, Mark S. Sweeney, Robert S. Barlow, and Simone Hochgreb. Flow field measurements of a series of turbulent premixed and stratified methane/air flames. *Combustion and Flame*, 160(10) :2017 – 2028, 2013.

- [158] F. Grisch, B. Attal-Tretout, P. Bouchardy, V.R. Kattia, and W.M. Roquemore. A vortex-flame interaction study using four-wave mixing techniques. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 05(03) :505–526, 1996.
- [159] Mark S. Sweeney, Simone Hochgreb, Matthew J. Dunn, and Robert S. Barlow. The structure of turbulent stratified and premixed methane/air flames II : Swirling flows. *Combustion and Flame*, 159(9) :2912 – 2929, 2012.